



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
NÚCLEO DE DESENVOLVIMENTO AMAZÔNICO EM ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE BARRAGEM E GESTÃO
AMBIENTAL

MATHEUS CAVALCANTE SILVA

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS
PESADOS EM ÁREAS DE INFLUÊNCIA DE MINERAÇÃO EM UM ESTUÁRIO
TROPICAL NA AMAZÔNIA**

TUCURUÍ – PA
2024

MATHEUS CAVALCANTE SILVA

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS
PESADOS EM ÁREAS DE INFLUÊNCIA DE MINERAÇÃO EM UM ESTUÁRIO
TROPICAL NA AMAZÔNIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Barragens e Gestão Ambiental do Núcleo de Desenvolvimento Amazônico em Engenharia, da Universidade Federal do Pará, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Barragens e Gestão Ambiental.

Linha de Pesquisa: Planejamento e Gestão Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Júnior Hiroyuki Ishihara.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Christiane do Nascimento Monte.

TUCURUÍ – PA
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a)
autor(a)

S586a SILVA, MATHEUS CAVALCANTE.
ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO
ESPACIAL DE METAIS PESADOS EM ÁREAS DE
INFLUÊNCIA DE MINERAÇÃO EM UM ESTUÁRIO
TROPICAL NA AMAZÔNIA / MATHEUS CAVALCANTE
SILVA. — 2024.
200 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Junior Hiroyuki Ishihara
Coorientação: Prof^a. Dra. Christiane do Nascimento
Monte
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, ,
, Tucuruí, 2024.

1. Contaminação antropogênica. 2. Ressuspensão.
3. Biodisponibilidade. 4. Riscos ecológicos. 5. Índices de
contaminação. I. Título.

CDD 551.072

MATHEUS CAVALCANTE SILVA

**ANÁLISE DA CONTAMINAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DE METAIS
PESADOS EM ÁREAS DE INFLUÊNCIA DE MINERAÇÃO EM UM ESTUÁRIO
TROPICAL NA AMAZÔNIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Barragens e Gestão Ambiental do Núcleo de Desenvolvimento Amazônico em Engenharia, da Universidade Federal do Pará, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Barragens e Gestão Ambiental.

Data de aprovação: 19/02/2024

Conceito: APROVADO

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **Júnior Hiroyuki Ishihara**
Data: 22/02/2024 16:56:52 -0500
Verifique em: <https://verifica.ufpa.br>

Prof. Júnior Hiroyuki Ishihara, Dr. em Desenvolvimento Socioambiental
PEBGA/NDAE/UFPA - (Orientador)
Presidente da Banca Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **CHRISTIANE DO NASCIMENTO MONTE**
Data: 22/02/2024 21:32:26 -0500
Verifique em: <https://verifica.ufpa.br>

Profª. Christiane do Nascimento Monte, Drª. em Geoquímica Ambiental
PPGSTH/UFOPA - (Coorientadora)

Documento assinado digitalmente
 **RAYNER MENEZES LOPES**
Data: 22/02/2024 20:45:29 -0500
Verifique em: <https://verifica.ufpa.br>

Rayner Menezes Lopes, Dr. em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental
PEBGA/NDAE/UFPA - (Examinador Interno)

Documento assinado digitalmente
 **RICARDO GONÇALVES CESAR**
Data: 22/02/2024 17:43:21 -0500
Verifique em: <https://verifica.ufpa.br>

Ricardo Gonçalves Cesar, Dr. em Geoquímica Ambiental
PPGL/IGEO/UFRJ - (Examinador Externo)

À minha mãe, meu bem mais precioso, pelo
carinho, cuidado e amor infundo.

AGRADECIMENTOS

Neste momento, faço uma intensa reflexão sobre todo o percurso que tracei até a conclusão do mestrado, sobre os momentos árduos e sobre os momentos de felicidades ímpares, para que eu pudesse realizar o, até então, maior sonho que tive na vida. Hoje, concluo mais uma etapa gratificante, graças a todos aqueles que acreditaram em mim, que mandaram energias positivas e viveram este sonho junto a mim. Por isso, seria injusto não ser infinitamente grato a todos esses verdadeiros “anjos” presentes na minha vida.

À minha mãe, Lenir, sou agradecido por abdicar de tantas oportunidades para estar próximo de mim e poder me educar da melhor maneira possível, por acreditar no poder transformador da educação, e por crer veementemente que essa vitória seria possível, mesmo nos momentos em que eu temi não conseguir. Você é a minha força, jamais teria conseguido chegar até aqui sem os seus olhares, abraços e palavras sempre tão reconfortantes. Você é a minha maior inspiração e exemplo de vida. Essa conquista é por você e para você!

Ao meu pai, Werley, minha gratidão por todos esses anos de dedicação pela família, pelo esforço em formar os filhos e oferecer mais do que o necessário para nossa saúde, estadia e alimentação. Pai, obrigado por me ensinar a ser forte e corajoso, obrigado por acreditar nos meus sonhos e obrigado pelos momentos inesquecíveis que vivemos.

Ao meu irmão, Simeone, que tanto admiro, sou grato! Obrigado pelas palavras e ensinamentos sábios, por me ensinar a persistir, pela confiança depositada em mim, pelas brincadeiras e pelo seu senso de humor que sempre torna os meus dias mais divertidos e afasta a minha negatividade. Tenho muito orgulho de ver o ser humano, profissional e pai incrível que você se tornou. Eu te amo!

Ao mais precioso dom da vida, meu sobrinho Mathias que, com seu sutil e contagiante sorriso, tornou os meus dias mais leves e felizes. Obrigado por me ensinar o amor mais puro. Ter a sorte de te ver crescer é um prazer. Você é minha maior dádiva e meu maior processo de regeneração e cura. Sou muito grato pela sua vida e pela sua saúde e te amo para sempre.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Barragens e Gestão Ambiental da Universidade Federal do Oeste do Pará, demonstro gratidão a todo o corpo docente, todo o corpo técnico, colaboradores e colegas de turma, pelo acolhimento, pela experiência acadêmica, por tantos aprendizados e pelas oportunidades vividas.

Ao meu orientador, Professor Dr. Júnior Ishihara, agradeço por ter abraçado o projeto desta pesquisa, pelo empenho na obtenção de verbas para a realização da etapa de campo, pelo auxílio na coleta das amostras, pelos ensinamentos acadêmicos e contribuições incríveis.

À minha coorientadora e querida amiga, Professora Dr^a. Christiane, a “mamis” que a vida me deu, por me acompanhar ao longo da minha vida acadêmica, cuja parceria perdura desde a graduação. Obrigado por estar presente em (literalmente) todas as etapas desta pesquisa, no processo de formulação, aconselhamento técnico-científico, e por todas as contribuições teóricas. Conhecer você, a sua história e as suas conquistas me emocionam e me proporcionam aprendizados que o meio acadêmico jamais me proporcionaria. Guardo suas palavras e seus ensinamentos no meu coração. Toda a minha gratidão pelo cuidado e carinho que tens por mim.

Ao Professor Dr. Edinelson, meus agradecimentos pelo interesse nesta pesquisa desde o primeiro momento, por ter confiado em mim para realizar este estudo, pela disponibilidade, pelas nossas reuniões no Google Meet e por se fazer tão presente nas contribuições. É um prazer imenso aprender com você!

Ao Professor Dr. Ricardo, pela colaboração nesta pesquisa e pelas ideias brilhantes em relação a outros estudos. Obrigado por me permitir aprender com suas palavras e com seus estudos.

Ao Professor Dr. Raynner, por todas as contribuições, por todas as palavras de reconhecimento e carinho. Sou muito grato!

À Professora Dr^a. Débora, que tantas vezes me recebeu em sua sala para aconselhamento, concedendo dicas tão preciosas. Sou muito grato pela sua luz, pelo seu carinho e pelas suas palavras de motivação. Você é uma das gratas surpresas que tive ao longo desses dois anos. Obrigado por tudo!

À Professora Dr^a. Fernanda, pelas aulas incríveis sobre estruturas de barragens e legislação de barragens, e por me permitir utilizar o Laboratórios de Solos e Concretos, sou agradecido.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo, por ter me acolhido no Estágio Docente de modo tão positivo. Obrigado pela sua confiança, pelas suas orientações e recomendações que, certamente mudaram a minha trajetória no meio acadêmico e profissional.

Aos monitores, Eduardo e Marcos, por me auxiliarem em todos os procedimentos desenvolvidos no Laboratório e pelo cuidado com as minhas amostras. Minha gratidão a vocês!

Às bolsistas de iniciação científica e amigas, Ana Cristina e Jadelene Ramos, por acompanharem o desenvolvimento desta pesquisa, por me permitirem trocas de conhecimento e por serem tão carinhosas e prestativas.

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal do Pará, e à Professora Dr^a. Iracilda pelo apoio à pesquisa.

À Professora Dr^a Silvia Kawakami e ao técnico Dr. Ricardo, gratidão pelo empréstimo das sondas para obtenção dos parâmetros físico-químicos da água coletada. Nesse mesmo mote, agradeço ao Laboratório de Oceanografia Química e ao Laboratório de Qualidade da Água da Universidade Federal do Pará pela cedência do material.

À empresa Tapajós Soluções Ambientais e ao colega e colaborador Igor Costa, pela realização dos ensaios de granulometria, matéria orgânica e extração de metais (água e sedimento). Sou eternamente agradecido!

Agradeço ao Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia da Universidade Federal do Pará pela utilização dos equipamentos e suporte para a realização da caracterização mineralógica dos sedimentos.

Ao meu querido amigo de turma e irmão da vida, Carlos David, obrigado por todas as experiências acadêmicas e profissionais que passamos juntos, por todo o acolhimento e suporte emocional, pelas conversas motivacionais e pelo carinho. Seguramente, muito do meu crescimento profissional foi graças a você!

Agradeço aos meus amados familiares, Tia Edna e Tio Enoque, Tia Cely, Karina e Miguel, pelo acolhimento e hospedagem durante as etapas de coleta e traslado de amostras em Barcarena e Belém. Vocês são luz!

Aos meus amigos de coração e de alma, Marlon Braga, Luana Lima, Laiene Viana e Eva Colares, sou imensamente grato por tê-los em minha vida. Sem todo esse suporte emocional e pelas palavras de carinho e de amor de cada um de vocês eu não teria conseguido.

“A culpa é da mentalidade
criada sobre a região
Por que que tanta gente teme?
Norte não é com "M"
(...)
Por que ninguém nos leva a sério?
Só o nosso minério?”.

(Edmar Rocha)

RESUMO

Os estuários tropicais são frequentemente impactados por metais pesados, mas a distribuição espacial e a contaminação desses poluentes têm sido insuficientemente investigadas entre sedimentos e água na América do Sul, especialmente nas regiões pouco estudadas da Amazônia. Com o objetivo de contribuir para essa lacuna, este estudo investigou a distribuição espacial e a contaminação de metais pesados (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn) nas águas superficiais e nos sedimentos do Estuário do Rio Pará (PRE) (Pará, Brasil), que foi afetada por diversas atividades minerárias. Assim, foram integrados diferentes procedimentos, incluindo a revisão sistemática da literatura sobre os eventos de vazamentos de rejeitos e impactos derivados destes eventos, caracterização sedimentar e mineralógica, estimativa de matéria orgânica no sedimento, parâmetros físico-químicos da água, determinação de metais no sedimento e na água, índices de avaliação de contaminação e análises estatísticas. Os resultados demonstraram que os sistemas de armazenamento de rejeitos de caulim em Barcarena-PA são mais inseguros em relação aos sistemas alternativos de disposição relatados pela literatura, resultando em eventos de vazamentos de rejeitos de caulim em corpos hídricos regionais e áreas de espraiamento utilizadas para balneabilidade. Por outro lado, a disposição de rejeitos de bauxita na área prioriza sistemas alternativos, com maiores teores de sólidos, facilitando ações de controle. Além disso, os rejeitos de bauxita e caulim apresentaram predominância em frações siltosas e mineralogia marcada pela presença de hidróxidos de alumínio. Todas as amostras apresentaram baixa concentração de metais pesados nos sedimentos, sugerindo a ação da ressuspensão em uma área com predominância de sedimentos arenosos. Como exceção, o Cd apresentou altas concentrações em Murucupi e Furo do Arrozal, o que desencadeou altos níveis de contaminação nessas áreas. Todos os locais de amostragem indicaram que havia uma elevada concentração de metais pesados e um elevado grau de contaminação da água, exceto nas imediações de Vila do Conde. Outrossim, elevados riscos ecológicos estão associados aos metais presentes na água provenientes de atividades antrópicas, comprometendo a qualidade do ecossistema estuarino.

Palavras-chave: Contaminação antropogênica; Ressuspensão; Biodisponibilidade; Riscos ecológicos; Índices de contaminação.

ABSTRACT

Tropical estuaries are often impacted by heavy metals, but the spatial distribution and contamination of these pollutants have been insufficiently investigated between sediments and water in South America, especially in the little-studied regions of the Amazon. In order to contribute to this gap, this study investigated the spatial distribution and contamination of heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn and Zn) in the surface waters and sediments of the Pará River Estuary (PRE) (Pará, Brazil), which has been affected by various mining activities. Thus, different procedures were integrated, including a systematic review of the literature on tailings spill events and impacts derived from these events, sedimentary and mineralogical characterization, estimation of organic matter in the sediment, physical-chemical parameters of the water, determination of metals in the sediment and water, contamination assessment indices and statistical analyses. The results showed that the kaolin tailings storage systems in Barcarena-PA are more unsafe than the alternative disposal systems reported in the literature, resulting in kaolin tailings leaking into regional water bodies and spreading areas used for bathing. On the other hand, the disposal of bauxite tailings in the area prioritizes alternative systems with higher solids content, facilitating control actions. In addition, the bauxite and kaolin tailings had predominantly silty fractions and mineralogy marked by the presence of aluminum hydroxides. All the samples showed low concentrations of heavy metals in the sediments, suggesting the action of resuspension in an area with predominantly sandy sediments. As an exception, Cd showed high concentrations in Murucupi and Furo do Arrozal, which triggered high levels of contamination in these areas. All the sampling sites indicated that there was a high concentration of heavy metals and a high degree of contamination of the water, except in the vicinity of Vila do Conde. Furthermore, high ecological risks are associated with the metals present in the water from anthropogenic activities, compromising the quality of the estuarine ecosystem.

Keywords: Anthropogenic contamination; resuspension; Bioavailability; Ecological risks; Contamination indices.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Diagrama das etapas de tratamento de recursos minerais..... | 26 |
| Figura 2 - Diagrama de tratamento de caulim por via úmida..... | 28 |
| Figura 3 - Diagrama de tratamento de bauxita..... | 29 |
| Figura 4 - Variação granulométrica de distintos rejeitos de mineração de bauxita..... | 32 |
| Figura 5 - Métodos de alteamento de barragens de mineração..... | 37 |
| Figura 6 - Evolução temporal do número de incidentes e acidentes por RSB anuais.... | 40 |
| Figura 7 - Localização dos eventos (que foram registrados) no ano de 2021, com ênfase em A – Incidentes e B – Acidentes..... | 41 |
| Figura 8 - Diagrama de equilíbrio para estuários entre as taxas de modificação do nível do mar e do fluxo fluvial e sedimentação com entradas de sedimentos terrígenos e marítimos..... | 44 |
| Figura 9 - Box model representativo do comportamento geoquímico de metais pesados em estuários..... | 46 |
| Figura 10 - Área de estudo, com ênfase no município de Barcarena-PA e no Estuário do Rio Pará..... | 54 |
| Figura 11 - Infográfico representativo das etapas metodológicas da revisão sistemática deste estudo, baseado no modelo PRISMA..... | 66 |
| Figura 12 - Infográfico esquemático das etapas de desenvolvimento da pesquisa..... | 67 |
| Figura 13 - Mapa de localização da área de estudo, com ênfase no Estuário do Rio Pará, os empreendimentos minerários no seu entorno (A – Imerys Rio Capim Caulim; B – Norsk Hydro) e os pontos de coleta das amostras..... | 68 |
| Figura 14 - Procedimentos na etapa de coleta de água, enfatizando A - Garrafas plásticas sendo rinçadas; B - Água coletada em garrafa; C - Leitura de parâmetros físico-químicos pelas sondas e; D - Descrição dos parâmetros em caderneta de campo..... | 70 |
| Figura 15 - Procedimentos na etapa de coleta de sedimento de fundo, enfatizando A – Materiais de coleta; B – Deposição de sedimentos em bandeja de plástico e; C – Exemplo de amostra armazenada coletada..... | 71 |
| Figura 16 - Área de estudo, com ênfase na localização do município de Barcarena-PA e no Estuário do Rio Pará..... | 82 |

| | |
|--|-----|
| Figura 17 - Infográfico representativo das etapas metodológicas seguidas para a revisão sistemática | 84 |
| Figura 18 - Diagrama representativo das etapas típicas do tratamento de minério | 85 |
| Figura 19 - Diagrama simplificado de beneficiamento de caulim (via úmida)..... | 86 |
| Figura 20 - Área de estudo, com ênfase nos corpos hídricos impactados por eventos envolvendo barragens de rejeitos de mineração de caulim..... | 91 |
| Figura 21 - Infográfico representativo das etapas metodológicas seguidas para a revisão sistemática | 97 |
| Figura 22 - Diagrama representativo das etapas típicas do tratamento de minério | 98 |
| Figura 23 - Diagrama simplificado de beneficiamento de bauxita | 99 |
| Figura 24 - Variação granulométrica considerando distintos rejeitos de mineração de bauxita..... | 100 |
| Figura 25 - Map of study area and sampling sites | 109 |
| Figura 26 - Grain size (a) and Organic Matter (b) of the sediments in the study area .. | 115 |
| Figura 27 - Spatial distribution maps of the grain sizes and OM in surface sediments of Pará River Estuary | 117 |
| Figura 28 - Spatial distribution maps of the trace metals in surface sediments of Pará River Estuary (mg/Kg) | 118 |
| Figura 29 - Spatial distribution maps of the trace metals in surface water of Pará River Estuary (mg/L) and Degree of contamination (Cd) | 119 |
| Figura 30 - Plot of factor analysis results between (a) trace metals in water, physical-chemical parameters of water and OM in the sediment and (b) trace metals in sediment, OM in the sediment and physical-chemical parameters of water | 121 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| Quadro 1 - Granulometria rejeitos de caulim na Amazônia | 31 |
| Quadro 2 – Mineralogia de rejeitos de caulim na Amazônia | 32 |
| Quadro 3 - Granulometria de rejeitos de bauxita na Amazônia | 33 |
| Quadro 4 – Mineralogia de rejeitos de bauxita na Amazônia | 34 |
| Quadro 5 - Estuários contaminados por metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e impactos ecossistêmicos associados | 48 |
| Quadro 6 - Características técnicas dos Depósitos de Resíduos Sólidos (Norsk Hydro, Barcarena-PA)..... | 57 |
| Quadro 7 - Características técnicas das Barragens de Rejeitos de Mineração (Imerys Rio Capim Caulim, Barcarena-PA | 57 |
| Quadro 8 - Histórico de vazamentos de rejeitos de mineração no município de Barcarena-PA | 58 |
| Quadro 9 - Informações geográficas e descrições dos pontos amostrais | 68 |
| Quadro 10 - Valores de referência de metais no sedimento (mg/Kg) | 74 |
| Quadro 11 - Valores de referência de metais na água (mg/L)..... | 75 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1 - Características técnicas das barragens de mineração (Imerys Rio Capim Caulim, Barcarena-PA)..... | 87 |
| Tabela 2 - Histórico de vazamentos de rejeitos de Caulim no município de Barcarena-PA | 89 |
| Tabela 3 - Variação granulométrica em rejeitos de bauxita da Amazônia..... | 101 |
| Tabela 4 - Análises mineralógicas em rejeitos de bauxita da Amazônia..... | 101 |
| Tabela 5 - Características técnicas das barragens de mineração (Norsk Hydro, Paragominas-PA) | 104 |
| Tabela 6 - Características técnicas dos Depósitos de Resíduos Sólidos (Norsk Hydro, Barcarena-PA)..... | 104 |
| Tabela 7 - Physical–chemical parameters of surface water (Temperature, pH, TDS, EC and DO) of Pará River Estuary..... | 114 |
| Tabela 8 - Concentrations of trace metals in surface sediments (mg/Kg) | 116 |
| Tabela 9 - Concentrations of trace metals in surface water (mg/L) | 116 |
| Tabela 10 - Results of single factor pollution index (PI) and the Nemerow’s synthetic pollution index (PN) for trace metals in the sediment | 119 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|--------|---|
| CE | Condutividade Elétrica |
| DRS | Depósito de Resíduo Sólido |
| ERP | Estuário do Rio Pará |
| ICDD | International Center for Diffraction Data |
| MO | Matéria Orgânica |
| OD | Oxigênio Dissolvido |
| PDF | Powder Diffraction File |
| PNSB | Política Nacional de Segurança de Barragens |
| PRISMA | Principais Itens para Relatar Revisões Sistemáticas e Meta-análises |
| RSB | Relatório de Segurança de Barragens |
| STD | Sólidos Totais Dissolvidos |
| PRE | Pará River Estuary |
| TDS | Total Dissolved Solids |
| EC | Electrical conductivity |
| DO | Dissolved oxygen |
| OM | Organic matter |
| XRD | X-ray diffraction |
| IDW | Inverse Distance Weighting |
| PI | Single factor pollution index |
| PN | Nemerow's synthetic pollution index |
| Cd | Degree of contamination |
| ERL | Effect Range Low |
| ERM | Effect Range Medium |
| PCA | Principal Component Analysis |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|----------|---|
| ANM | Agência Nacional de Mineração |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| CPC | Centro de Perícias Científicas Renato Chaves |
| DEMA | Divisão Especializada em Meio Ambiente |
| EMBRAPA | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| IEC | Instituto Evandro Chagas |
| LAQUANAM | Laboratório de Química Analítica e Ambiental |
| MP/PA | Ministério Público do Pará |
| MS | Ministério da Saúde |
| PC/PA | Polícia Civil do Estado do Pará |
| SEMMA | Secretaria Municipal de Meio Ambiente |
| UFPA | Universidade Federal do Pará |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 20 |
| 1.1 Justificativa | 22 |
| 1.2 Objetivos | 23 |
| 1.2.1 Geral..... | 23 |
| 1.2.2 Específicos..... | 24 |
| 1.3 Estrutura da Dissertação | 24 |
| 2 REFERENCIAL TEÓRICO | 26 |
| 2.1 Mineração: etapas, produtos e desastres | 26 |
| 2.1.1 <i>Processo de beneficiamento mineral</i> | 26 |
| 2.1.1.1 Caulim: Mercado, Aplicações e Beneficiamento | 27 |
| 2.1.1.2 Bauxita: Mercado, Aplicações e Beneficiamento | 28 |
| 2.1.2 <i>Características de rejeitos de mineração</i> | 29 |
| 2.1.2.1 Rejeitos de Caulim..... | 31 |
| 2.1.2.2 Rejeitos de Bauxita..... | 32 |
| 2.1.3 <i>Armazenamento de rejeitos e resíduos de mineração</i> | 34 |
| 2.1.3.1 Barragens de armazenamento de rejeitos de mineração | 36 |
| 2.1.3.2 Sistemas alternativos de disposição de rejeitos de mineração | 37 |
| 2.1.3.3 Desastres em sistemas de armazenamento de rejeitos | 39 |
| 2.2 Estuários: características e processos | 41 |
| 2.2.1 <i>Características gerais</i> | 41 |
| 2.2.2 <i>Características granulométricas e mineralógicas</i> | 43 |
| 2.2.3 <i>Fontes, transportes e distribuição de metais pesados</i> | 45 |
| 2.2.4 <i>Contaminação de estuários por rejeitos de mineração</i> | 47 |
| 2.2.5 <i>Impactos dos metais à biota e à saúde humana</i> | 49 |
| 3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO | 52 |
| 3.1 Aspectos fisiográficos | 52 |
| 3.2 Estuário do Rio Pará | 54 |
| 3.3 Caracterização dos empreendimentos minerários | 56 |
| 3.4 Histórico de vazamento de rejeitos | 58 |
| 3.5 Detalhamento de ocorrências, causas e impactos socioambientais | 60 |
| 4 METODOLOGIA | 65 |
| 4.1 Revisão sistemática e Análise documental histórica | 65 |
| 4.2 Desenvolvimento da pesquisa | 67 |
| 4.3 Procedimentos de amostragem | 68 |
| 4.4 Análise granulométrica | 71 |
| 4.5 Estimativa de matéria orgânica (MO) | 73 |
| 4.6 Caracterização mineralógica | 73 |
| 4.7 Determinação dos metais pesados | 74 |
| 4.7.1 <i>Metais em sedimentos</i> | 74 |
| 4.7.2 <i>Metais na água</i> | 74 |
| 4.8 Índices de contaminação | 75 |
| 4.8.1 <i>Índice de Poluição de Fator Único (PI)</i> | 75 |
| 4.8.2 <i>Índice de Poluição Sintética de Nemerow (PN)</i> | 76 |
| 4.8.3 <i>Grau de contaminação (Cd)</i> | 76 |
| 4.9 Confecção de mapas de distribuição espacial | 77 |
| 4.10 Análise estatística | 77 |

| | |
|---|------------|
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 78 |
| 5.1 Segurança de barragens de rejeitos e impactos ambientais: Uma revisão sobre a mineração de caulim em uma região amazônica..... | 79 |
| 5.1.1 <i>Introdução.....</i> | 79 |
| 5.1.2 <i>Área de Estudo.....</i> | 81 |
| 5.1.3 <i>Metodologia.....</i> | 83 |
| 5.1.4 <i>Resultados e Discussão.....</i> | 84 |
| 5.1.5 <i>Conclusões.....</i> | 92 |
| 5.2 Análise das características de rejeitos de mineração de bauxita em uma região amazônica: Uma revisão da literatura | 93 |
| 5.2.1 <i>Introdução.....</i> | 94 |
| 5.2.2 <i>Materiais e Métodos.....</i> | 96 |
| 5.2.3 <i>Resultados e Discussão.....</i> | 97 |
| 5.2.4 <i>Conclusões.....</i> | 105 |
| 5.3 Distribution and contamination of trace metals in water and sediments from areas of mining influence in an amazon estuary: a preliminary study | 106 |
| 5.3.1 <i>Introduction.....</i> | 107 |
| 5.3.2 <i>Material and Methods.....</i> | 109 |
| 5.3.2.1 <i>Study area and sampling procedures.....</i> | 109 |
| 5.3.2.2 <i>Grain size and organic matter.....</i> | 110 |
| 5.3.2.3 <i>Mineralogy.....</i> | 111 |
| 5.3.2.4 <i>Determination of trace metals in water.....</i> | 111 |
| 5.3.2.5 <i>Determination of trace metals in the sediment.....</i> | 111 |
| 5.3.2.7 <i>Single Factor Pollution Index (PI) and Nemerow's Synthetic Pollution Index (PN).....</i> | 112 |
| 5.3.2.8 <i>Degree of contamination (Cd).....</i> | 113 |
| 5.3.3 <i>Results</i> 114 | |
| 5.3.3.1 <i>Physical-chemical parameters of water.....</i> | 114 |
| 5.3.3.2 <i>Grain size and organic matter.....</i> | 114 |
| 5.3.3.3 <i>Mineralogy.....</i> | 115 |
| 5.3.3.4 <i>Concentration of metals in sediment and water.....</i> | 115 |
| 5.3.3.5 <i>Spatial distribution.....</i> | 117 |
| 5.3.3.6 <i>PI, PN and Cd.....</i> | 119 |
| 5.3.3.7 <i>Statistical analysis.....</i> | 120 |
| 5.3.4 <i>Discussion.....</i> | 121 |
| 5.3.4.1 <i>Physico-chemical parameters of water.....</i> | 121 |
| 5.3.4.2 <i>Metals in water.....</i> | 122 |
| 5.3.4.3 <i>Metals in the sediment.....</i> | 126 |
| 5.3.5 <i>Conclusion.....</i> | 130 |
| 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS | 132 |
| REFERÊNCIAS..... | 134 |
| APÊNDICE I – ANÁLISE ESTATÍSTICA (CORRELAÇÃO DE PEARSON) | 178 |
| APÊNDICE II – TRADUÇÃO TEXTUAL (SUBITEM 5.3)..... | 179 |

1 INTRODUÇÃO

Os estuários ligam a terra ao oceano, configurando zonas transicionais complexas (HOSSAIN *et al.* 2019; SCANES *et al.*, 2020). Esses ambientes fornecem múltiplos e importantes serviços ecossistêmicos, como regulação climática, proteção da região costeira, reciclagem de nutrientes, armazenamento de carbono, etc. (MACHADO *et al.*, 2016; GUEN *et al.*, 2019; SCANES *et al.*, 2020). No entanto, as zonas estuarinas tendem a ser receptoras e sumidouros de poluentes antropogênicos, nutrientes e metais pesados (GUO *et al.*, 2020; BANTAN *et al.*, 2020). Certamente, a poluição por metais pesados tornou-se o foco principal dos estudos ambientais devido às suas características de abundância, persistência, bioacumulação, toxicidade ecológica e não biodegradação (KIM *et al.*, 2019; LAO *et al.*, 2019; VARDHAN *et al.*, 2019; TRUCHET *et al.*, 2021).

O avanço da urbanização nas áreas costeiras e o rápido desenvolvimento econômico de algumas regiões provocam o maior lançamento de efluentes contaminados por metais nos rios, e conseqüentemente, chegam aos estuários (WANG *et al.*, 2022). A mineração é uma das atividades humanas de maior impacto nos ecossistemas aquáticos (SARWAR *et al.*, 2017; ALI *et al.*, 2019), devido à liberação de contaminantes metálicos sujeitos à dispersão hídrica, cujos efeitos podem atingir escalas regionais (WU *et al.*, 2016; DALCORSO *et al.*, 2019). Assim, refletem riscos ao ecossistema (HE *et al.*, 2019), à biota e à saúde humana (AHMED *et al.*, 2019; PINZÓN-BEDOYA *et al.*, 2020).

Apesar de configurar-se como essencial ao desenvolvimento socioeconômico, a mineração constitui uma das atividades antrópicas mais impactantes nas propriedades físico-químicas em ecossistemas aquáticos, além de produzir grandes quantidades de rejeitos, os quais são armazenados em sistemas de armazenamento de rejeitos/resíduos e que, por sua vez, representam diversos problemas ecológicos em função da contenção de contaminantes tóxicos passíveis à dispersão hídrica, cujos efeitos podem atingir escalas regionais, refletindo riscos à saúde humana e à biota e comprometendo a qualidade da água e dos sedimentos (PRAVEENA; OMAR, 2017; FREITAS *et al.*, 2019; BANDEIRA, 2021; MEDEIROS; LIMA, 2021).

No Brasil, na última década, aconteceram dois grandes desastres ambientais envolvendo barragens de rejeitos de mineração no mundo. O acidente de Mariana (2015), no qual houve o rompimento da barragem de Fundão, que armazenava resíduos de

mineração de Fe, atingiu o rio Doce, e conseqüentemente o seu estuário na região sudeste do Brasil, sendo caracterizado como uma das maiores contaminações em estuários no mundo, decorrente da atividade mineradora (FELIZARDO *et al.*, 2021; SÁ *et al.*, 2021; QUEIROZ *et al.*, 2021).

Em 2019, ocorreu um novo desastre ambiental, envolvendo o rompimento de barragem de rejeitos de Fe na cidade de Brumadinho, esse acidente provocou a contaminação do rio Paraopeba por metais, como Fe e Al. O rio Paraopeba faz parte da bacia hidrográfica do rio São Francisco, sendo o principal rio da região nordeste brasileira, tendo múltiplos usos, inclusive abastecimento de água para os municípios da bacia e fiscalização de áreas agrícolas (ROTTA *et al.*, 2020).

O município de Barcarena está localizado na Amazônia brasileira, à margem do estuário do rio Pará. A cidade possui um grande Complexo Portuário Industrial de Vila do Conde (RODRIGUES E HAZEU, 2019), que escoia a produção do setor mineiro-metalúrgico para o exterior. No município há três grandes mineradoras de alumínio, incluindo a maior refinaria do mundo de alumina, além da maior planta de beneficiamento de caulim do mundo (RODRIGUES *et al.*, 2019; COSTA *et al.*, 2022). Além disso, esta região constitui o maior polo de beneficiamento mineral da Amazônia (STEINBRENNER *et al.*, 2020).

Nas últimas duas décadas, a região apresentou um extenso histórico de desastres ambientais envolvendo vazamentos de rejeitos de mineração, que atingiram diretamente o Estuário do Rio Pará (ERP), comprometendo a qualidade ecossistêmica (LEMOS E PIMENTEL, 2021; SILVA *et al.*, 2023), além de tributários, pontos turísticos e zonas urbanizadas nas suas imediações, como o rio Murucupi, rio das Cobras, rio Maricá, os igarapés Curuperé, Dendê e São João, e a praia de Vila do Conde (MINISTÉRIO PÚBLICO DO PARÁ 2016; 2018).

À nível global, por décadas, há uma forte inquietação em relação aos efeitos da degradação da qualidade dos corpos hídricos, especialmente sobre os impactos ocasionados por metais pesados em ambientes costeiros (LI *et al.*, 2022). Não obstante, as investigações sobre a distribuição de metais em estuários têm focado apenas em aspectos de qualidade da água, enquanto a qualidade dos sedimentos de fundo ainda é insuficientemente discutida, embora forneça informações valiosas sobre a poluição

histórica e recente dos arredores (RANJBAR JAFARABADI *et al.*, 2020) e seus impactos à níveis regionais e nacionais (ELSAGH *et al.*, 2021).

Ao longo dos últimos anos, os estudos realizados no ERP focaram, principalmente, na qualidade da água superficial (PIRATOBA *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2022), e a concentração de metais na água foi discutida apenas para dois importantes tributários contaminados por efluentes industriais (LIMA *et al.*, 2011). Entretanto, apesar da magnitude dos empreendimentos mineradores na região, não há estudo sobre a qualidade da água e de sedimentos e a distribuição espacial dos contaminantes em um estudo amazônico impactado por atividades de mineração.

Portanto, o presente estudo tem como objetivo avaliar a contaminação e a distribuição espacial de metais na água e em sedimentos estuarinos do rio Pará (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn) associada aos impactos ocasionados pelo setor minerário na região. A avaliação da distribuição de metais nas regiões desse estudo pode auxiliar na interpretação de hotspots, facilitando o direcionamento de iniciativas governamentais em uma área de grande importância econômica e sociocultural e fomentando pesquisas nessa região pouco científica da Amazônia.

As hipóteses consideradas do presente estudo foram: I) a granulometria e a mineralogia influenciando a biodisponibilidade de metais nos sedimentos, II) a concentração de metais na água deve ser menor em áreas com alto teor de matéria orgânica nos sedimentos; III) As concentrações de metais deverão ser maiores próximas da praia de Vila do Conde.

1.1 Justificativa

Há décadas perdura uma preocupação à nível global sobre a contaminação de estuários por contaminantes metálicos, seja sobre a sua concentração (PERIN *et al.*, 1997; NETHAJI *et al.*, 2017; WIJESIRI *et al.*, 2019) ou sobre a sua distribuição espacial (ROY; CRAWFORD, 1984; BAPTISTA NETO *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2019). Recentemente, alguns desses estudos têm focado na relação entre as atividades minerárias e a liberação de metais-traço em sistemas estuarinos receptores (BORDON *et al.*, 2020; KIM *et al.*, 2021; GAVHANE *et al.*, 2021).

Não obstante, pouco se tem discutido acerca da relação entre a contaminação de corpos hídricos na Amazônia brasileira e rejeitos de mineração (NUNES *et al.*, 2020;

GUIMARÃES, WALLNER-KERSANACH; CORREA, 2022), tampouco sobre a contaminação de ecossistemas estuarinos ou sua dispersão espacial. Diante desse cenário, fica evidente a necessidade da realização de pesquisas científicas com objetivo de estimar a dispersão geoquímica de contaminantes metálicos, bem como a disponibilidade ambiental e a tendência de acumulação desses elementos em estuários do bioma amazônico.

Nos últimos anos, o Pará tem recebido destaque na produção mineral à nível nacional. O município de Barcarena contempla o maior polo de beneficiamento mineral do estado, constituindo uma importante área de desenvolvimento econômico da Amazônia (STEINBRENNER *et al.*, 2020), sendo a localidade ideal para a realização desta análise, sobretudo por conta do histórico de desastres relacionados ao vazamento de rejeitos de mineração, além da insuficiência das medidas fiscalizadoras e da gestão ambiental frente aos desastres ambientais.

Nesse sentido, este estudo justifica-se pela necessidade de garantir a eficiência da gestão ambiental, especialmente no que tange à ecologia desse ecossistema estuarino, a fim de assegurar os usos múltiplos dos recursos hídricos, considerando a sua qualidade, às diversas populações que residem no entorno dos empreendimentos e utilizam de recursos naturais para subsistência e demais atividades. Essa medida é de fundamental importância, visto que a demanda por água de boa qualidade aumenta e gera desafios para usuários, entidades públicas e privadas na busca por soluções para o problema (ONU, 2019).

Ademais, por meio da localização de *hotspots* de contaminação, esta pesquisa servirá como uma ferramenta para auxílio na execução de ações preventivas dos recursos naturais, sendo essencial para prevenir gastos futuros em ações de remediações a um ecossistema amplamente contaminado. Portanto, este estudo possibilita o fomento de mecanismos técnicos para o entendimento sobre formas de integração de informações para práticas sustentáveis, que têm como função o apoio estratégico na tomada de decisões por parte de órgãos de fiscalização ambiental (MUNCK; TOMIOTTO, 2019).

1.2 Objetivos

1.2.1 Geral

Analisar a contaminação e a distribuição espacial de contaminantes metálicos (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn) na porção superficial do corpo hídrico e em sedimentos de fundo, a fim de avaliar a poluição e os riscos ecológicos no Estuário do Rio Pará (Pará, Brasil), afetado por um extenso histórico de vazamentos de rejeitos de mineração e pela presença de complexos portuários, considerando a carência de informações sobre o comportamento de metais pesados na interface sedimento-água em ecossistemas tropicais sensíveis na Amazônia.

1.2.2 Específicos

I – Elucidar as características de rejeitos de bauxita e caulim nesta área impactada, associando estas informações à segurança das barragens e ao histórico de vazamentos.

II – Caracterizar as frações granulométricas, analisar as fases mineralógicas e estimar a matéria orgânica (MO) presentes em sedimentos do ecossistema estuarino de Barcarena-PA.

III - Determinar a concentração de metais-traço (Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) na água superficial e em sedimentos de fundo do rio Pará, afim de comparar os resultados obtidos com os valores de referência da legislação.

IV – Avaliar os índices de contaminação dos sedimentos (Índice de poluição de fator único – PI e Índice de poluição sintética de Nemerow – PN) e da água (Grau de contaminação – Cd), visando estimar os impactos ecológicos neste ecossistema.

V – Examinar a distribuição espacial dos contaminantes metálicos na água e nos sedimentos do estuário do rio Pará, a fim de inferir sobre mecanismos e processos de remobilização de metais na área.

VI – Analisar as correlações estatísticas entre parâmetros físico-químicos da água, MO nos sedimentos e metais no sedimento e na água, objetivando a interpretação sobre possíveis fontes e dimensão de dados.

1.3 Estrutura da Dissertação

A dissertação encontra-se organizada em seis capítulos. O presente capítulo inclui uma breve exposição da relevância do tema em estudo, sintetiza os objetivos, gerais e

específicos, do trabalho de investigação e descreve a estrutura e conteúdos de cada capítulo deste documento.

No Capítulo 2 foi apresentada uma síntese da pesquisa bibliográfica para melhor compreender o estado de da arte sobre a temática. Em particular, referem-se a alguns conceitos base sobre o processo de beneficiamento mineral, características de rejeitos e armazenamento de rejeitos e resíduos de mineração. Além disso, foram enfatizadas características e processos decorridos em estuários.

O Capítulo 3 foi dedicado à exposição das características fundamentais da área de estudo, como os aspectos fisiográficos, peculiaridades do Estuário do Rio Pará, além da caracterização dos empreendimentos minerários e detalhamento de eventos de vazamentos de rejeitos na região.

No Capítulo 4 estão dispostas as informações metodológicas seguidas neste estudo, a exemplo de diferentes métodos de revisão, etapas de desenvolvimento, procedimentos de mensuração da poluição, de confecção de mapas e de análises estatísticas.

O Capítulo 5 consistiu em uma coposição de três distintos artigos, que expressam os produtos obtidos por meio da realização desta pesquisa, enfocando principalmente sobre características de rejeitos de mineração, segurança de barragens e a contaminação e distribuição de metais pesados no Estuário do Rio Pará.

Por fim, no Capítulo 6, estão apresentadas as principais conclusões decorrentes da análise dos resultados do trabalho de revisão e experimentação efetuado. Sugerem-se ainda alguns tópicos, considerados relevantes, a desenvolver em futuros trabalhos de investigação e que poderão constituir um contributo muito útil para o avanço do conhecimento científico sobre a compreensão de processos geoquímicos que possibilitam a dispersão de contaminantes metálicos em estuários amazônicos impactados pela mineração.

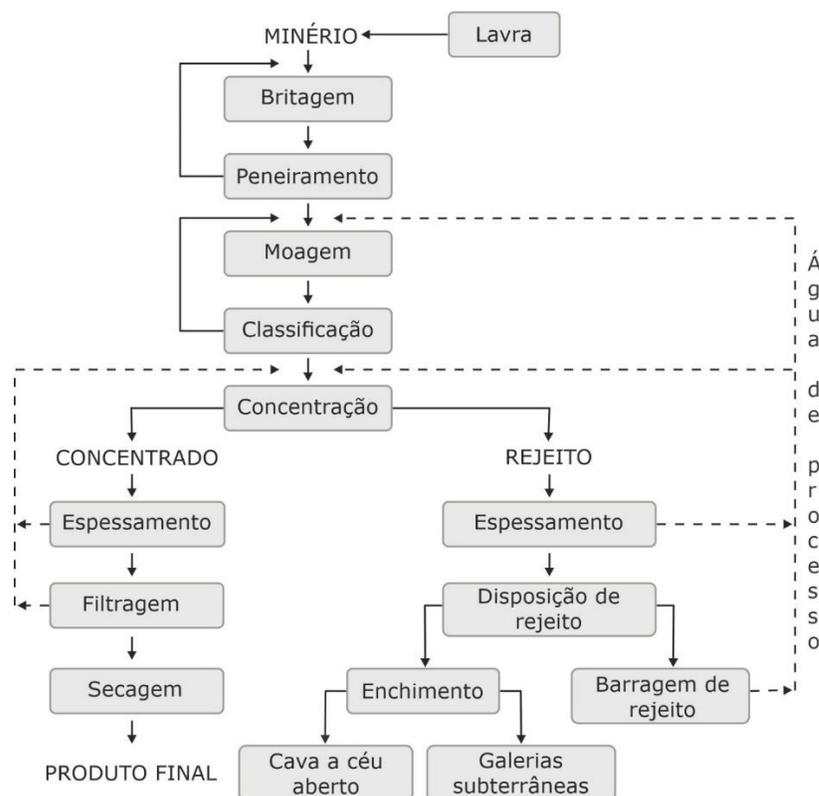
2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Mineração: etapas, produtos e desastres

2.1.1 Processo de beneficiamento mineral

A grande maioria dos minérios encontrados naturalmente necessitam de algum modo de beneficiamento visando a melhoria das suas propriedades físico-químicas. O beneficiamento de minérios consiste na separação física ou físico-química dos minerais com valor econômico dos sem valor econômico, para a obtenção de uma porção que contenha a maior parte dos minerais valiosos (LUZ; LINS, 2018). Esse processo induz a separação de maneira seletiva e controlada, possibilitando a distinção do concentrado e do rejeito (THOMÉ; PASSINI, 2018). Duas etapas são as responsáveis pelos produtos gerados, a extração/lavra e o beneficiamento/concentração (Figura 1).

Figura 1 - Diagrama das etapas de tratamento de recursos minerais



Fonte: Adaptado de Luz; Lins (2018).

O primeiro momento da fase de lavra é responsável pela produção de resíduos/escombros, compostos por material estéril proveniente da rocha extraída para obtenção de minério, sem aproveitamento imediato, sendo passível de reutilização em

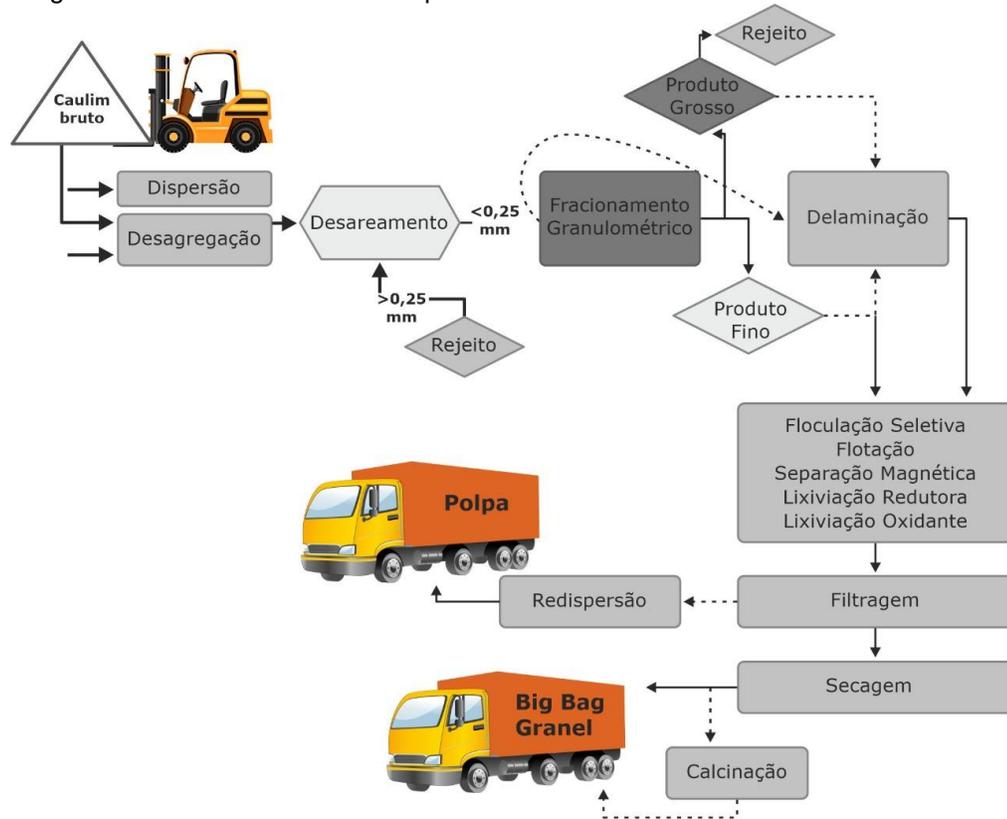
construções de barragens ou enchimento das galerias subterrâneas. Apenas no segundo momento origina-se o rejeito de minério, material proveniente da separação com o concentrado, sendo constituído por partículas muito finas e em alguns casos resíduos químicos oriundos do processo de beneficiamento mineral (IPEA, 2012).

2.1.1.1 Caulim: Mercado, Aplicações e Beneficiamento

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de caulim processados por indústria, com produção na ordem de 1,8 milhões de toneladas por ano (USGS, 2019; USGS, 2021a). Em se tratando da produção de caulim beneficiado, constatou-se um total de 1,77 Mt, das quais 90,6% estão representados pelo estado do Pará, com 1,6 Mt. As principais utilizações do caulim são revestimento e enchimento de papel (49%), produtos refratários (10%), tinta (8%) e outros (33%) (USGS, 2019; USGS, 2021a). No Brasil, as principais aplicações são como agente de enchimento no preparo de papel; como agente de cobertura para papel couché e na composição de pastas cerâmicas (GRISSOLIA *et al.*, 2021).

O beneficiamento do caulim é responsável pela remoção de fases minerais indesejadas, assegurando a melhoria das propriedades críticas da argila do produto, a exemplo da composição química, da distribuição granulométrica e do brilho, sendo destinada a diversos usos (RAMASWAMY; RAGHAVAN, 2010). Há duas possibilidades para o beneficiamento do caulim: via seca e via úmida. O primeiro método é destinado a caulins com alvura e granulometria adequadas ao mercado, enquanto o método por via úmida (Figura 2) compreende dispersão, desareamento, fracionamento, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtragem e secagem (GRISSOLIA *et al.*, 2021).

Figura 2 - Diagrama de tratamento de caulim por via úmida



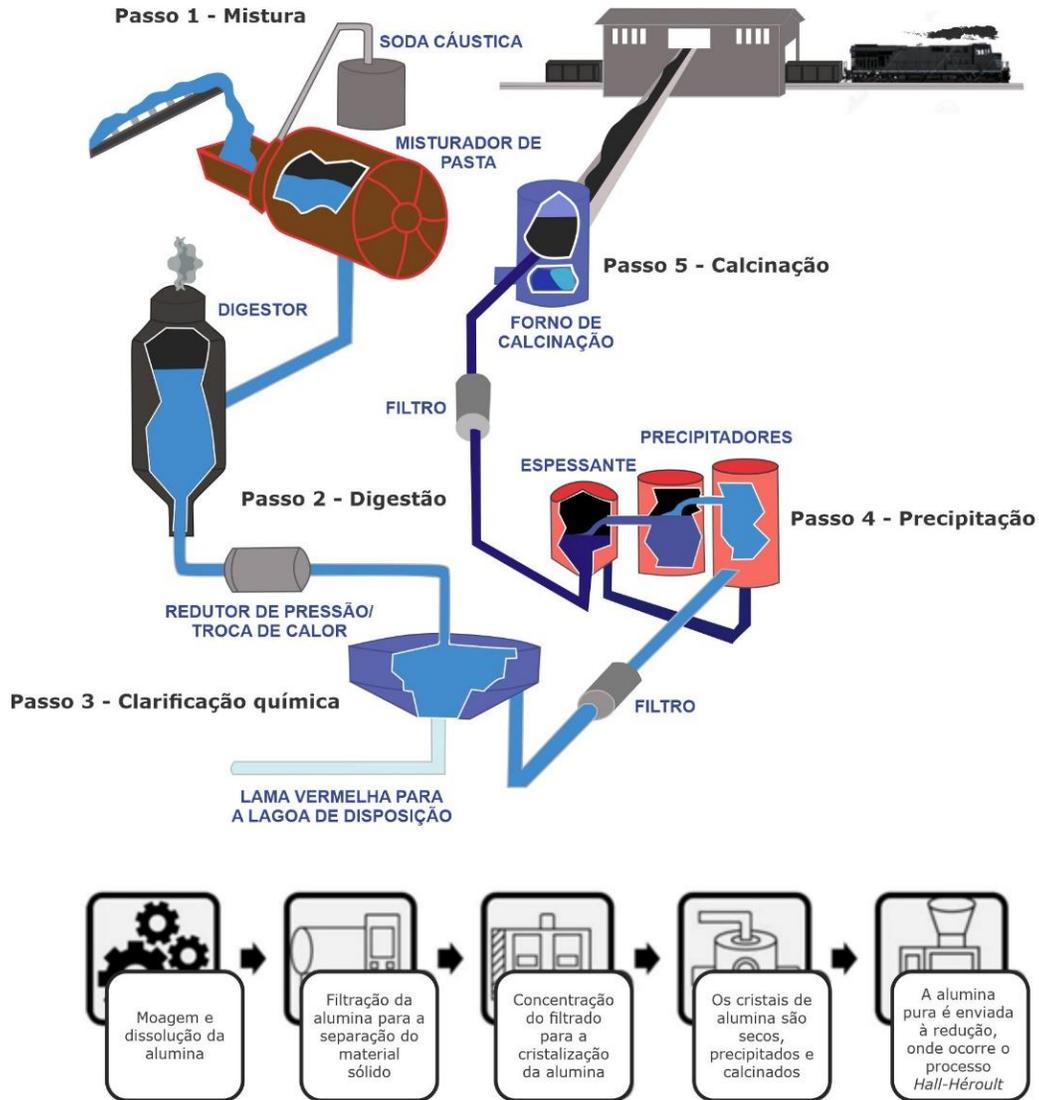
Fonte: Adaptado de Luz; Lins (2005); Grissolia *et al.* (2021).

2.1.1.2 Bauxita: Mercado, Aplicações e Beneficiamento

O Brasil elucida-se como quarto maior produtor de Bauxita em escala global, com uma reserva estimada em 2.700.000 milhões de toneladas, resultando em 9% da produção de todo o mundo, embora a produção anual tenha sido comprometida, devido a problemas técnicos em uma grande refinaria (USGS, 2021b; USGS 2022a). A bauxita pode receber aplicações comerciais como abrasivos, cimentos, produtos químicos, metalúrgicos, refratários e outros (USGS, 2022b).

É importante destacar que cerca de 85% da produção de bauxita é utilizada como fonte na etapa de fabricação de alumina, por meio de um método de lixiviação cáustica química úmida, conhecido como processo Bayer (Figura 3). Após isso, a maior parte da alumina gerada por esse processo de refino é, por sua vez, usada como matéria-prima na produção de alumínio metálico, que ocorre pela redução eletrolítica da alumina em um banho fundido de criolita natural ou sintética (Na_3AlF_6), por intermédio do processo Hall-Héroult (USGS, 2022b).

Figura 3 - Diagrama de tratamento de bauxita



Fonte: Adaptado de Tabereaux (2012); ABAL (2020).

2.1.2 Características de rejeitos de mineração

Conceitualmente, o rejeito da mineração é definido como a fração desprezada do mineral bruto no processo de beneficiamento dos minérios, a partir de processos mecânicos e/ou químicos. Por conseguinte, refere-se a um material excluído do aproveitamento econômico, considerando as condições vigentes no momento da sua geração, cujo armazenamento deve ser devidamente planejado devido às questões ambientais (BNDES, 2018).

Os rejeitos resultantes das etapas do beneficiamento – lavagem, peneiramento, deslamagem, concentração gravimétrica e magnética, flotação, lixiviação, e outras – são constituídos por gases, líquidos e sólidos (SOARES, 2010). Ao finalizar a etapa de concentração/beneficiamento, o rejeito encontra-se em polpa, que diz respeito a uma modalidade espessa e segregável, cujo percentual de líquido pode ser reduzido antes da destinação final (THOMÉ; PASSINI, 2018). Por conta disso, o estado do rejeito pode ser relacionado de acordo com a umidade, conforme descreve Ribeiro (2015):

Rejeito em polpa: baixas concentrações de sólidos ($30\% < C_w < 40\%$), sem espessamento e segregável, avultando-se como a concentração mais comum na saída dos rejeitos de usinas de beneficiamento no Brasil.

Rejeito espessado: concentrações de sólidos aumentada por meio de processos mecânicos de espessamento ($45\% < C_w < 65\%$), porém ainda segregável e bombeável por bombas centrífugas.

Rejeito em pasta: concentração de sólidos intermediária ($65\% < C_w < 70\%$), não segregável, somente bombeável com bombas de deslocamento positivo.

Rejeito em torta: alta concentração de sólidos, consistindo em uma massa de rejeito com baixa umidade transportável apenas através de esteiras ou caminhões (RIBEIRO, 2015, p. 14-15).

De modo geral, os rejeitos representam um material sedimentar de granulometria fina e de alta plasticidade, compostos de siltes e argilas, depositados sob forma de lamas; ou constituídos por materiais não plásticos (areias), os quais dispõem de granulometria mais grossa e são denominados rejeitos granulares (ESPÓSITO, 2000; LOZANO, 2006; DUARTE, 2008). Os rejeitos finos apresentam elevada compressibilidade e plasticidade, e são de difícil sedimentação, requerendo o uso de floclulantes ou polímeros para aumentar a velocidade de sedimentação (FRANÇA; TRAMPUS, 2018; LIU *et al.*, 2020). Por outro lado, os rejeitos granulares detêm elevada permeabilidade, baixa compressibilidade e resistência ao cisalhamento (RIBEIRO; ALBURQUERQUE FILHO, 2004; FRANÇA; TRAMPUS, 2018).

Decerto, as características dos rejeitos, a exemplo da sua granulometria e forma das partículas, variam de acordo com sua procedência, o tratamento aplicado na usina de beneficiamento, e com o próprio mineral de interesse (ESPÓSITO, 2000).

O comportamento geotécnico dos rejeitos está relacionado às características do material, à natureza do depósito e à forma como foi depositado. Nesse sentido, a granulometria é a característica predominante para a determinação do comportamento dos rejeitos (SOARES, 2010).

2.1.2.1 Rejeitos de Caulim

O caulim utilizado em etapas de beneficiamento mineral é constituído essencialmente por caulinitas extremamente finas, na ordem de 0,2 a 0,8 μm (ARRUDA JUNIOR; BARATA, 2022). Embora isso, há ainda uma variedade de classes granulométricas, que variam de partículas muito pequenas até partículas médias (avaliadas em micrometros - μm) (SANTOS *et al.*, 2013; GOLUBEVA *et al.*, 2020). O Quadro 1 demonstra a faixa de variação de rejeitos de caulim em localidades da Amazônia.

Quadro 1 - Granulometria rejeitos de caulim na Amazônia

| Autor (es) | Localidade | Faixa de variação |
|------------------------------------|--|---|
| Barata; Angélica (2012) | Rio Capim – PA e Rio Jari – AP | Diâmetro médio de 0,5 e 1,0 μm (Rio Jari) / Diâmetro médio de 5 e 15 μm , com 63% abaixo de 2,0 μm (Rio Capim) |
| Barbosa (2019) | Presidente Figueiredo e Itacoatiara – AM | 90% < 77,03 μm 50% < 10,60 μm 10% < 1,26 μm |
| Silva <i>et al.</i> (2021) | Almeirim – PA | 90% < 488,57 μm 50% < 277,78 μm 10% < 1,71 μm |
| Arruda Junior <i>et al.</i> (2021) | Ipixuna – PA | Diâmetro médio: 270 μm 90% < 7,52 μm 50% < 3,31 μm 10% < 0,958 μm |
| Arruda Junior; Barata (2022) | Vale médio do Rio Capim – PA | 90% < 7,52 μm 50% < 3,31 μm 10% < 0,958 μm |

Fonte: Autor (2023).

As composições química e mineralógica do caulim são heterogêneas, cujos tipos de minerais argilosos, bem como o conteúdo de caulinita e os minerais acessórios influenciam suas propriedades (ALUJAS *et al.*, 2015; ABUBAKAR *et al.*, 2020). O principal constituinte mineral do caulim é a caulinita, que apresenta a composição teórica de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O , enquanto o Ferro (Fe) e o Titânio (Ti) são contaminantes e podem estar presentes na forma de minerais como Goethita, Hematita, Magnetita, Pirita, Rutilo e Anatásio (ARAÚJO *et al.*, 2006). Considerando as especificidades regionais, o Quadro 2 demonstra as mineralogias identificadas em estudos realizados na Amazônia.

Quadro 2 – Mineralogia de rejeitos de caulim na Amazônia

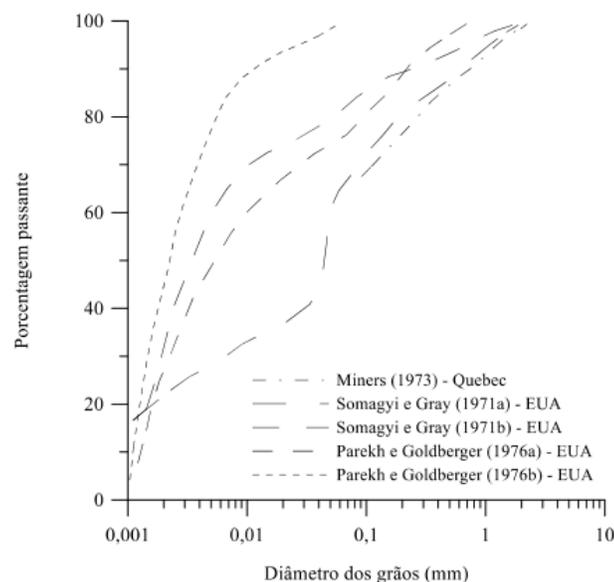
| Autor (es) | Localidade | Resultados Obtidos |
|------------------------------------|--|--|
| Götze <i>et al.</i> (2004) | Rio Capim – PA | Caulinita, Muscovita, Quartzo, Hematita, Goethita, Anatásio e Crandalita |
| Maia <i>et al.</i> (2008) | Amazônia | Caulinita, Anatásio, Muscovita e Quartzo |
| Barata; Angélica (2012) | Rio Capim – PA e Rio Jari – AP | Caulinita, Quartzo, Anatásio e Gibbsita |
| Silva (2018) | Rio Capim – PA | Caulinita |
| Barbosa (2019) | Presidente Figueiredo e Itacoatiara – AM | Caulinita e Quartzo |
| Silva <i>et al.</i> (2021) | Almeirim – PA | Caulinita e Quartzo |
| Arruda Junior <i>et al.</i> (2021) | Ipixuna – PA | Caulinita, Quartzo, Anatásio e Goethita |
| Rodrigues <i>et al.</i> (2021) | Barcarena – PA | Caulinita e Quartzo |
| Arruda Junior; Barata (2022) | Vale médio do Rio Capim – PA | Caulinita |

Fonte: Autor (2023).

2.1.2.2 Rejeitos de Bauxita

O rejeito da Bauxita apresenta uma distribuição granulométrica totalmente dependente e relacionada com a origem da rocha-mãe, ao processo de extração do minério, ao processamento e ao modo de deposição (VILLAR, 2002). Oboni e Oboni (2020) constataram a faixa de variação granulométrica, resumindo um apanhado de ensaios de caracterização granulométrica realizados em rejeitos de bauxita de mineradoras distintas, como ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Variação granulométrica de distintos rejeitos de mineração de bauxita



Fonte: Oboni; Oboni (2020).

De acordo com essa faixa de variação, é possível constatar uma tendência na ocorrência de partículas majoritariamente com diâmetros de siltes, embora ainda seja possível verificar partículas do tamanho de argilas e areias finas em menor quantidade. Apesar disso, é válido ressaltar que a maioria dos estudos realizados em rejeitos de bauxita são direcionados a materiais submetidos ao processo Bayer, logo, ao considerar outros métodos existentes, a literatura ainda é incipiente (BRUSCHI, 2020). O estudo de Nery (2013), por exemplo, analisou o resíduo de bauxita proveniente do processo Bayer desaguado por filtros prensa no município de Alumínio-SP, que constatou a faixa de silte em torno de 85 a 90%, enquanto a fração argila variou entre 1% e 3% nos ensaios com defloculante.

Segundo classificação sugerida por Oliveira e Rubio (2011), de modo geral, pode-se notar que a polpa de bauxita apresenta partículas finas (tamanho menor que 100 μm), presentes em maior quantidade na amostra de polpa e, secundariamente, ocorrem partículas muito finas e ultrafinas. Apesar disso, é preciso ainda considerar as especificidades climáticas, geológicas, pedológicas e regionais da Amazônia e sua influência nas características das diferentes bauxitas que recebem tratamento mineral e que influenciam a granulometria e a mineralogia dos seus rejeitos. Portanto, o Quadro 3 demonstra alguns resultados encontrados em estudos realizados em bauxitas da região amazônica.

Quadro 3 - Granulometria de rejeitos de bauxita na Amazônia

| Autor (es) | Localidade | Faixa de variação |
|--------------------------------|-------------------|--|
| Reis (2015) | Paragominas – PA | 50% das partículas é de aproximadamente 86 μm |
| Pinheiro <i>et al.</i> (2016) | Barcarena – PA | (Ponto 1: 98,47% < 100 μm) (Ponto 2: 94,57% < 100 μm) |
| Pinheiro <i>et al.</i> (2017) | Barcarena – PA | Predominância de partículas entre 2 e 60 μm (silte) |
| Santiago (2018) | Paragominas – PA | 98% < 1 μm e 2% em torno de 0,6 μm |
| Rodrigues <i>et al.</i> (2019) | Paragominas – PA | 90% < 500 μm e 10% < 5 μm |
| Santos <i>et al.</i> (2020) | Paragominas – PA | 90% < 48,6 μm |
| Silva <i>et al.</i> (2020) | Barcarena – PA | 90% < 22,5 μm 50% < 6,04 μm 10% < 1,65 μm |
| Araújo <i>et al.</i> (2020) | Barcarena – PA | 80% < 38 μm |
| Barreto; Costa (2021) | Rondon – PA | 93,34% de partículas entre 2 e 60 μm (silte) |

Fonte: Autor (2023).

As bauxitas são rochas formadas a partir de processos de lixiviação intensa em rochas subaéreas submetidas a altas temperaturas, como ocorre no Pará, resultando na elevação dos teores de ferro e/ou alumínio e diminuição dos teores de silício (KOTSCHOUBEY *et al.*, 2005). Em relação à mineralogia, de acordo com estudos de Sampaio *et al.* (2005) e Antoniassi (2010), a bauxita é composta principalmente pela Gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ e, dificilmente para climas tropicais, Boehmita $\gamma\text{AlO}(\text{OH})$ e/ou Diásporo $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, apresentando como principais impurezas a Caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, óxi-hidróxidos de ferro Hematita Fe_2O_3 e Goethita $\text{FeO}(\text{OH})$, além de óxidos de titânio (Rutilo e Anatásio – estrutura cristalina tetragonal) TiO_2 . Adicionalmente, óxidos de Vanádio, Gálio, Manganês, Magnésio, Zinco, Cromo e Nióbio podem estar presentes como elementos-traço (PRADHAN *et al.*, 1996). O Quadro 4 exibe os resultados de análises mineralógicas realizadas em bauxitas da Amazônia.

Quadro 4 – Mineralogia de rejeitos de bauxita na Amazônia

| Autor (es) | Localidade | Resultados obtidos |
|--------------------------------|-------------------|---|
| Reis (2015) | Paragominas – PA | Gibbsita, Goethita, Caulinita, Hematita, Anatásio. |
| Pinheiro <i>et al.</i> (2016) | Barcarena – PA | Gibbsita, Hematita, Anatásio, Goethita, Sodalita e Quartzo. |
| Pinheiro <i>et al.</i> (2017) | Barcarena – PA | Hematita, Sodalita, Goethita, Gibbsita e Anatásio. |
| Santiago (2018) | Paragominas-PA | Gibbsita, Hematita, Quartzo, Anatásio e Caulinita. |
| Rodrigues <i>et al.</i> (2019) | Paragominas-PA | Gibbsita, Goethita, Hematita, Caulinita e Anatásio. |
| Melo <i>et al.</i> (2019) | Paragominas – PA | Gibbsita, Caulinita, Hematita, Goethita e Anatásio |
| Santos <i>et al.</i> (2020) | Paragominas – PA | Gibbsita, Caulinita, Goethita e Hematita |
| Silva <i>et al.</i> (2020) | Barcarena – PA | Hematita, Anatásio, Sodalita, Gibbsita, Quartzo, Goethita |
| Araújo <i>et al.</i> (2020) | Barcarena – PA | Hematita, Goethita, Gibbsita, Sodalita, Anatásio, Quartzo e Calcita |
| Barreto; Costa (2021) | Rondon – PA | Gibbsita, Quartzo, Goethita e Anatásio |

Fonte: Autor (2023).

2.1.3 Armazenamento de rejeitos e resíduos de mineração

Uma grande preocupação em relação às indústrias minerais diz respeito à produção da elevada quantidade de rejeitos, os quais podem ser dispostos em diferentes tipos de estruturas (PAIXÃO; WILKEN, 2021; MEDEIROS; LIMA, 2021). A seleção da

metodologia de armazenamento varia de acordo com a natureza do processo minerário, as condições geológicas e topográficas do local, as propriedades mecânicas dos materiais, o impacto ambiental dos contaminantes dos rejeitos e a climatologia da região (IBRAM, 2016).

De acordo com Thomé e Passini (2018), o método mais comumente aplicado para o armazenamento dos rejeitos da indústria mineral é a sua disposição em lagoas de decantação, que são represados por barragens de rejeitos. A NBR 13.028 (ABNT, 2017) define barragem de rejeitos de mineração como:

3.4 Barragens de mineração

Barragens, barramentos, diques, reservatórios, cavas exauridas com barramentos construídos, associados às atividades desenvolvidas com base em direito minerário, utilizados para fins de contenção, acumulação ou decantação de rejeito de mineração ou descarga de sedimentos provenientes de atividades em mineração, com ou sem captação de água associada, compreendendo a estrutura do barramento e suas estruturas associadas (ABNT, 2017, p 02).

Já a Agência Nacional de Mineração (ANM), por meio da Resolução ANM nº 95/2022 (ANM, 2022), define as barragens de mineração de modo mais robusto, conceituando-as da seguinte maneira:

Art. 2º

IV – Barragem de Mineração:

a) barragens, barramentos, diques, cavas com barramentos construídos, associados às atividades desenvolvidas com base em direito minerário, construídos em cota superior à da topografia original do terreno, utilizados em caráter temporário ou definitivo para fins de contenção, acumulação, decantação ou descarga de rejeitos ou de sedimentos provenientes de atividades de mineração com ou sem captação de água associada, compreendendo a estrutura do barramento e suas estruturas associadas, excluindo-se deste conceito as barragens de contenção de resíduos industriais;

b) estruturas construídas por meio de disposição hidráulica de rejeitos, como um maciço permeável, dotado de sistema de drenagem de fundo, suscetíveis à liquefação (ANM, 2022, s/p).

De modo geral, as barragens têm como função criar um reservatório com finalidade de acumular líquidos para quaisquer usos, considerando a acumulação ou destinação final ou temporária de água, rejeito ou resíduos industriais (BRASIL, 2020), sendo necessário o enquadramento de pelo menos uma das especificações descritas a seguir:

Art. 1º

I - Altura do maciço, medida do encontro do pé do talude de jusante com o nível do solo até a crista de coroamento do barramento, maior ou igual a 15 (quinze) metros;

- II - Capacidade total do reservatório maior ou igual a 3.000.000m³ (três milhões de metros cúbicos);
- III - Reservatório que contenha resíduos perigosos conforme normas técnicas aplicáveis;
- IV - Categoria de dano potencial associado, médio ou alto, em termos econômicos, sociais, ambientais ou de perda de vidas humanas, conforme definido no art. 7º desta Lei;
- V – Categoria de risco alto, a critério do órgão fiscalizador, conforme definido no art. 7º desta Lei (BRASIL, 2020, art. 1º, s/p).

Nesse viés, averiguou-se que 56% das barragens submetidas à Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB), instituído pela Lei 12.334, de 20 de setembro de 2010, foram construídas em terra, 4% em concreto convencional e 5% em terra-enrocamento, sendo que 27% das barragens cadastradas não informam o material usado. Além disso, os maiores usos estão ligados à irrigação (34%), abastecimento humano (21%), hidrelétricas (14%) e contenção de rejeitos de mineração (8%) (ANA, 2021).

2.1.3.1 Barragens de armazenamento de rejeitos de mineração

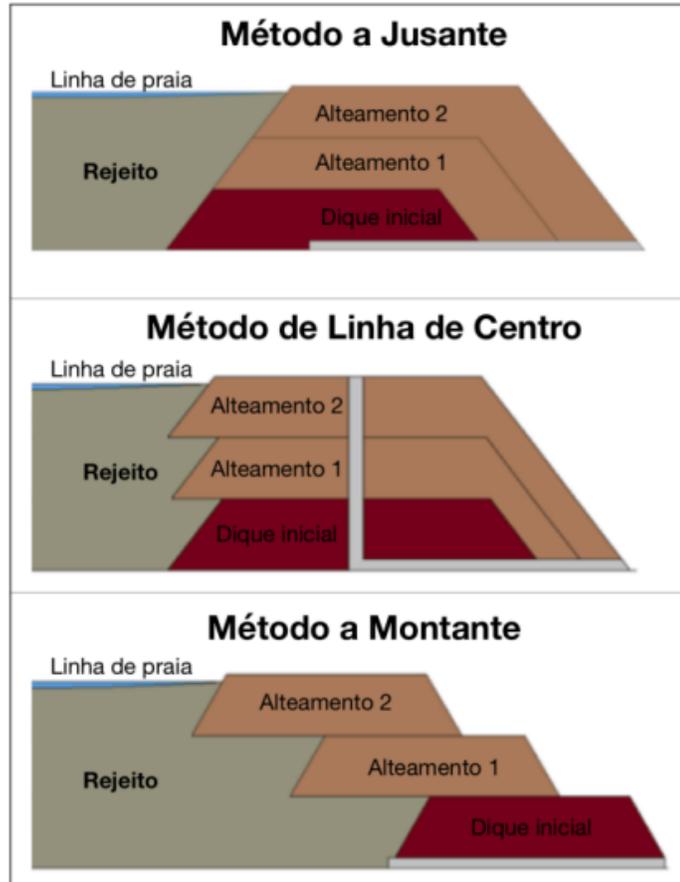
Segundo o IBAPE (2019), existem diferenças entre as barragens convencionais e as barragens de rejeito, dentre elas: a natureza do rejeito armazenado; a possibilidade de uso dos próprios rejeitos como materiais de construção, no caso das barragens de rejeito; e a possibilidade da ocorrência de alteamentos sucessivos, isto é, do aumento de altura da barragem de rejeito em etapas.

As barragens de armazenamento de rejeitos configuram barragens de aterro, podendo ser construídas de terra, enrocamento ou até mesmo com o próprio material da atividade minerária (SILVA; GANDRA; PORTO, 2021). As barragens de terra são divididas em duas faixas de acordo com a composição de seu material, sendo elas a homogênea (mesmo material do aterro) ou a zoneada (material distinto do aterro). Já as barragens de enrocamento são formadas por aglomerados de rochas compactas em camadas, com núcleo argiloso ou asfáltico compactado (ROMANINI, 2020).

O início das atividades em barragens de rejeito utiliza o dique de partida/dique inicial para o armazenamento dos rejeitos até a sua capacidade operacional ser atingida, o que exige a elevação do dique para aumentar sua capacidade de contenção de rejeito. Esse método é denominado como alteamento, o qual pode ser realizado por três

maneiras distintas: alteamento a jusante, alteamento de linha de centro e alteamento a montante (Figura 5) (ANA, 2020).

Figura 5 - Métodos de alteamento de barragens de mineração



Fonte: Cardozo; Ruver; Gehling (2020).

No método de alteamento a jusante são adicionados diques com alteamento de jusante do anterior. O método de alteamento de linha de centro faz uso do crescimento de sua crista, criando diques adicionais tanto a jusante, quanto a montante. Já o método a montante utiliza o próprio dique de rejeitos como fundação, construindo novos diques a montante do inicial (ANM, 2020), embora este método esteja proibido desde o ano de 2019, por meio da Resolução nº 4/2019, da Agência Nacional de Mineração (ANM).

2.1.3.2 Sistemas alternativos de disposição de rejeitos de mineração

Sob outra perspectiva, os sistemas alternativos de disposição de sedimentos, resíduos e rejeitos de mineração têm ocupado mais espaço no setor minerário e elucidam soluções para melhoria no nível de segurança estrutural, redução do potencial de dano

ao meio ambiente e aplicação de soluções tecnológicas (GUEDES; SCHNEIDER, 2018). Alternativamente, os produtos da mineração podem ser armazenados em minas subterrâneas, cavas exauridas de minas, por empilhamento drenado, por empilhamento a seco (*dry stacking*); por disposição de rejeitos espessados ou em pasta, por co-disposição de rejeitos e estéreis; e por disposição compartilhada de rejeitos e estéreis (IBRAM, 2016).

Nesse sentido, destaca-se o empilhamento a seco, ou *dry stacking/tailling dry backfill*, que consiste em um método responsável pelo empilhamento do resíduo de mineração após a separação do sólido da água, através de um sistema de filtragem, em um depósito de rejeitos (OLIVEIRA-FILHO; ABRÃO, 2015). No Brasil, alguns empreendimentos já aplicam esse método, no qual o rejeito perpassa pelas seguintes etapas: desaguamento por peneiras de alta frequência e filtragem em filtro prensa horizontal, resultando na produção de resíduos com menor teor de umidade, o que possibilita seu empilhamento, evitando a necessidade da disposição em barragens (BRANDAO; TOMI; SANTOS, 2016; BERGER, 2017).

O método do empilhamento a seco de é menos prejudicial ao meio ambiente devido à menor área de disposição e aumento da estabilidade física da disposição de resíduos, simplificando a gestão e recuperação geral da água e propiciando oportunidades completas de restauração devido ao acesso direto na superfície dos mesmos. Para a aplicação segura do método, são necessários desvio a montante, gerenciamento de contorno de superfície e testes geotécnicos detalhados acerca dos resíduos, tornando-o mais dispendioso operacionalmente (DIMITRIADIS, ZACHAREAS; GAZEA, 2022).

Estruturalmente, as barragens de rejeitos de mineração e os depósitos de resíduos sólidos apresentam diferenças. A barragem visa a contenção de água e sólidos livres e em suspensão, provenientes do beneficiamento do minério, cujas estruturas de portes e tamanhos variam de acordo com a topografia. Já os depósitos de resíduos sólidos apresentam inúmeras origens e formatos, sendo delimitados por diques de contenção ou dispostos em áreas livres e, dependendo do tratamento dado aos resíduos, podem ser filtrados com posterior empilhamento, com espessamento para sua disposição final em

pasta e por co-disposição com o estéril da mina, nos quais pode-se utilizar cavas exauridas ou áreas mineradas encerradas (STELA *et al.*, 2020).

2.1.3.3 Desastres em sistemas de armazenamento de rejeitos

Segundo o art. 2º da Resolução nº 144/2012 do CNRH, o termo acidente é interpretado como o comprometimento da integridade da estrutura de contenção com liberação incontrolável do conteúdo de um reservatório, desencadeado por um colapso parcial ou total da barragem ou de estrutura anexa. Por sua vez, um incidente se refere a qualquer ocorrência que afete o comportamento da barragem ou estrutura anexa que, se não for controlada, pode causar um acidente (BRASIL, 2012).

Do mesmo modo, a Resolução ANM nº 95/2022 (ANM, 2022) conceitua igualmente os termos acidentes e incidentes, cuja definição está intrinsecamente relacionada à ocorrência de desastres ambientais em sistemas de armazenamento de rejeitos de mineração, conforme o exposto:

Art. 2º

I - Acidente: comprometimento da integridade estrutural com liberação incontrolável do conteúdo do reservatório, ocasionado pelo colapso parcial ou total da barragem ou de estrutura anexa;

XIX - Desastre: resultado de evento adverso, de origem natural ou induzido pela ação humana, sobre ecossistemas e populações vulneráveis, que causa significativos danos humanos, materiais ou ambientais e prejuízos econômicos e sociais;

XXX - Incidente: ocorrência que afeta o comportamento da barragem ou de estrutura anexa que, se não controlada, pode causar um acidente (ANM, 2022, art. 2º, s/p).

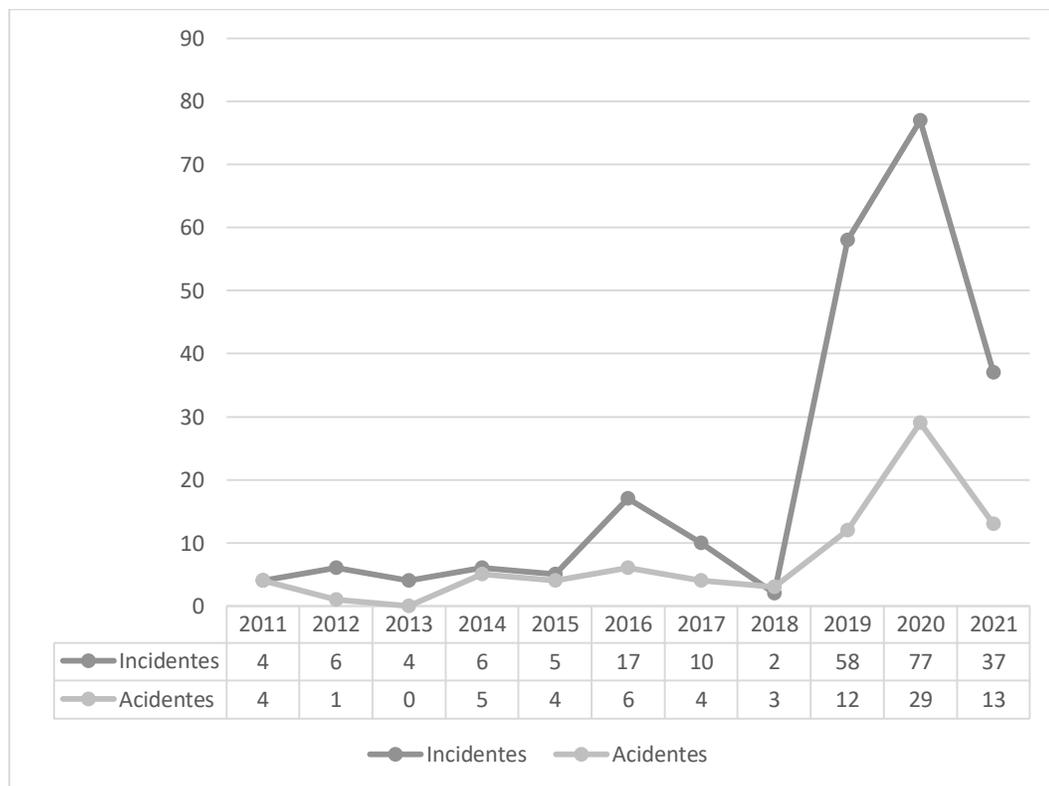
O primeiro grande acidente envolvendo barramentos no Brasil foi marcado pela ruptura da barragem de Orós, na bacia hidrográfica do rio Jaguaribe (FERREIRA, 2022). Então, somente no final da década de 1960 passou a ser atribuída maior ênfase a matérias como a segurança de barragens, cujo tópico voltou a ganhar destaque notório recentemente, sobretudo após os acidentes envolvendo barragens de rejeito de mineração, como a barragem de Fundão, na cidade de Mariana em 2015, e da Mina de Feijão, em Brumadinho, no início de 2019 (FERREIRA, *op. cit.*).

Em detrimento disso, o Governo tem se mobilizado no sentido de fomentar a segurança das barragens nacionais por meio de ações legislativas. Um exemplo disso foi a publicação do Decreto nº 11.310/2022, que regulamenta os dispositivos da Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010, para dispor sobre as atividades de fiscalização e

governança federal da Política Nacional de Segurança de Barragens – PNSB, a qual visa garantir o atendimento à legislação, às normas e aos padrões de segurança, para mitigar a probabilidade de ocorrência de incidentes, acidentes ou desastres e a amenizar suas consequências (BRASIL, 2022).

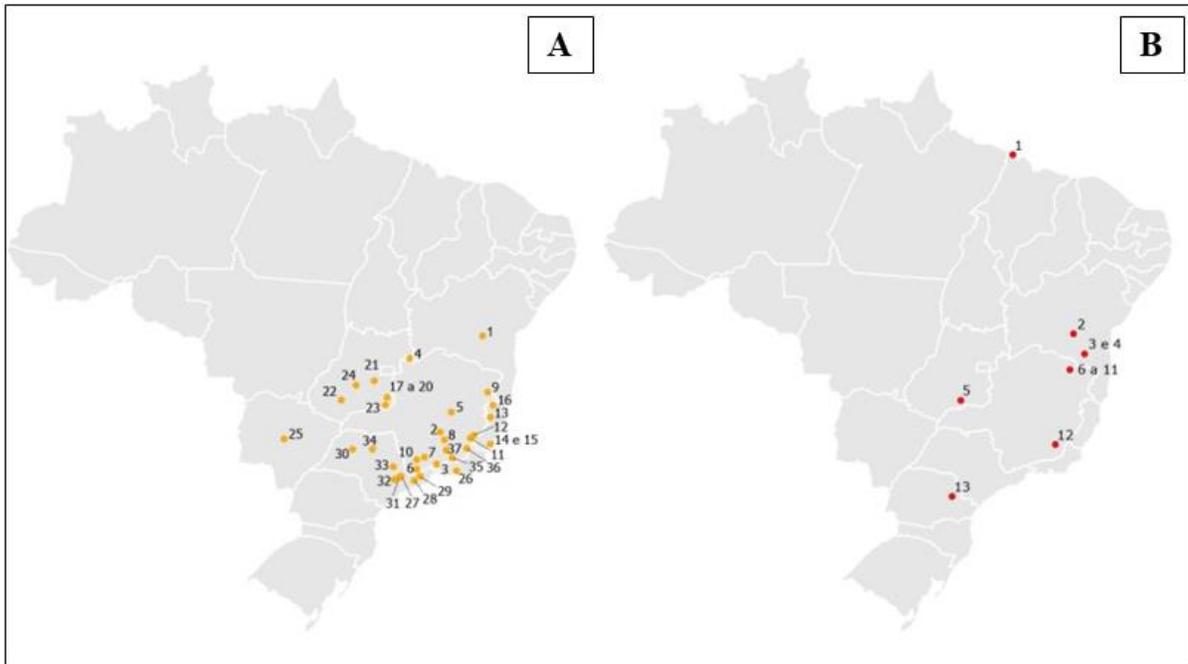
Conforme os Relatórios de Segurança de Barragens - RSB, foram reportados 226 incidentes e 81 acidentes nos últimos 10 anos (2011-2021) (Figura 6), sendo que somente no último ano foram registrados 37 incidentes e 13 acidentes, cujas principais causas estão relacionadas a anomalias estruturais que ocasionam erosões, deformações, fissuramentos e escoamentos descontrolados, além de buracos abertos por animais e crescimento excessivo da vegetação no entorno (SNISB/ANA, 2021; FLAMINI, 2022). A Figura 7 dispõe a localização dos incidentes e acidentes nacionais.

Figura 6 - Evolução temporal do número de incidentes e acidentes por RSB anuais



Fonte: SNISB/ANA (2021).

Figura 7 - Localização dos eventos (que foram registrados) no ano de 2021, com ênfase em A – Incidentes e B – Acidentes



Fonte: SNISB/ANA (2021).

É importante ressaltar que tais registros são feitos pelos respectivos órgãos fiscalizadores e, dessa forma, não refletem a completude e a realidade dos acontecimentos (SNISB/ANA, 2021). Na ótica de Silva *et al.* (2021), é preciso fomentar recursos federais e regionais a fim de reforçar a fiscalização e o acompanhamento, por meio da criação de mecanismos que incentivem a adoção do procedimento correto de comunicação da ocorrência de eventos em armazenamento de barragens, inclusive para a integração de informações e composição de um banco de dados mais confiável.

2.2 Estuários: características e processos

2.2.1 Características gerais

A palavra estuário deriva do adjetivo latino *aestuarium*, que significa maré ou onda de grande altura, fazendo alusão a um ambiente amplamente dinâmico e complexo, com mudanças constantes em resposta às forçantes naturais (MIRANDA *et al.*, 2002). A definição clássica para estuários, estabelecida para estuários situados em planícies costeiras, está relacionada à salinidade e conceitua esses ecossistemas como corpos d'água costeiros, semiconfinados, com livre conexão com o oceano, no interior dos quais

a água salina oriunda do oceano é mensuralmente diluída pela água doce proveniente da drenagem da porção continental (PRITCHARD, 1952; FAIRBRIDGE, 1980; HALLET *et al.*, 2016).

Historicamente, as regiões estuarinas foram os primeiros ambientes colonizados por ocupações humanas, regiões portuárias e pela implementação de grandes complexos industriais (PALERMO; HAYS, 2014; WANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020). Nesse sentido, os estuários também desempenham importante papel social e cultural (a exemplo do estabelecimento de cidades, do abastecimento de água, da execução de atividades recreativas e modalidades esportivas aquáticas, educação e pesquisa) e econômico (a exemplo da instalação de portos e indústrias no seu entorno e do transporte hidroviário, facilitando a logística de escoamento de produtos) (MILON; ALVAREZ, 2019; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Esses ambientes transicionais apresentam uma combinação única de características ecossistêmicas, tais como a alta produtividade biológica, resultante do grande aporte de nutrientes inorgânicos e matéria orgânica autóctone e alóctone oriundas das bacias de drenagem, o que lhes assegura grande relevância ecológica (HARRISON; WHITFIELD, 2006; TELESH; KHLEBOVICH, 2010). Conseqüente, são considerados um dos ecossistemas mais produtivos, expressando importante papel ambiental, agindo como berçário para várias espécies e sendo passíveis de inúmeros bens e serviços, tais como a sustentação do paisagismo e da pesca costeira (ORTEGA-CISNEROS *et al.*, 2014; SOARES-GOMES *et al.*, 2016).

Os estuários tropicais são mais produtivos e possuem maior biodiversidade em relação aos estuários temperados. Apesar disso, há pouco conhecimento sobre os processos dinâmicos de estuários tropicais (KITHEKA *et al.*, 2005; VIEILLARD *et al.*, 2020; BURFORD; FAGGOTTER, 2021). As dinâmicas dos estuários tropicais são variáveis de acordo com a estação, sendo que o estudo dessas variações é importante para o reconhecimento da riqueza de espécies (PASQUAUD *et al.*, 2015) e necessário para fomentar as políticas de gestão e conservação nesses ecossistemas (SHEAVES, 2017).

2.2.2 Características granulométricas e mineralógicas

A origem dos sedimentos que adentram no estuário é certamente variada, englobando desde a lixiviação que ocorre na bacia de drenagem à plataforma continental, à atmosfera, à própria erosão efetiva dentro deste ambiente e sedimentos provenientes de atividade biológica e, por isso, a natureza das fácies sedimentares é controlada pela quantidade e qualidade dos sedimentos disponíveis pela interação dos processos hidrodinâmicos e pela geomorfologia do fundo (MIRANDA *et al.*, 2002), além do gradiente de salinidade, condicionantes meteorológicos, fontes de sedimento, morfologia do estuário e fluxo de energia do ambiente (D'AGOSTINI, 2005).

O comportamento dos sedimentos nos estuários consiste num ciclo de processos geológicos básicos, a mencionar: erosão, transporte, deposição e posterior consolidação dos sedimentos neste ecossistema, os quais dependem diretamente das características de circulação estuarina e das propriedades morfoquímicas das partículas, tais como forma, tamanho, densidade e composição, que permitem a existência de diferenças notáveis entre as respostas dos sedimentos coesivos (lamas) e não coesivos (areias) (BONETTI, 1995) e que podem, inclusive, modificar perfis de praias adjacentes (SANTOS; NOLASCO, 2017).

O equilíbrio entre os sedimentos que entram e saem do ambiente estuarino depende das entradas de água dos rios ou da elevação do nível do mar (BELL *et al.*, 2000), conforme ilustra a Figura 8. Em regiões tropicais amazônicas, o balanço sedimentar tem sido afetado pela existência de atividades antropogênicas no entorno dos estuários, principalmente por ações que provocam o aumento da erosão/acresção e pela modificação dos padrões naturais do fluxo d'água (BELL *et al.*, 2000; NICHOLLS, 2002; SANTOS; NOLASCO, 2017). Outro fator relevante na zona costeira amazônica é a sazonalidade e sua influência nos processos sedimentares da região, que denotam a magnitude da energia local (GREGÓRIO; MENDES, 2009).

Figura 8 - Diagrama de equilíbrio para estuários entre as taxas de modificação do nível do mar e do fluxo fluvial e sedimentação com entradas de sedimentos terrígenos e marítimos



Fonte: Adaptado de Bell *et al.* (2000).

Em sua generalidade, os estuários possuem sedimentos ricos em matéria orgânica (MO) por serem ambientes transicionais e de significativa produtividade, gerando subsídios para a compreensão de processos físicos e biogeoquímicos que ocorrem no estuário (OLIVEIRA, 2014). A MO presente em sedimentos estuarinos é decorrente da degradação química e biológica de resíduos animais e vegetais e da atividade de síntese de microorganismos, podendo ser classificada em substâncias húmicas e substâncias não-húmicas, sendo que as substâncias não-húmicas são de natureza definida, tais como ácidos inorgânicos; enquanto as substâncias húmicas são quimicamente complexas, formando compostos heterogêneos (ROCHA *et al.*, 2004).

As substâncias húmicas controlam, em grande parte, as propriedades físico-químicas dos sedimentos e, a depender das condições do meio, apresentam características oxirredutoras, influenciando na redução de espécies metálicas, e atuando também como agentes complexantes, influenciando no transporte, acúmulo, toxicidade, biodisponibilidade de espécies metálicas e nutrientes para plantas e microorganismos da micro e macrofauna (ROCHA *op. cit.*).

Para os argilominerais, há duas possíveis origens que compõem as sequências sedimentares em ambientes estuarinos: detrital e autigênica, sendo que cerca de 90% em média, correspondem à origem detrital (MIOLA, 2013). Conforme Weaver (1989), a maioria dos argilominerais presentes em ambientes de sedimentação possui origem detrital, cuja estimativa aponta que cerca de 10 bilhões toneladas/ano de filossilicatos

atinge os oceanos, principalmente pelo transporte fluvial e, em menor escala, por contribuições atmosféricas.

Nos minerais de origem detrítal ocorre mistura de sedimentos marinhos, depositados nas áreas de menor altimetria, as quais sofrem influência das correntes de maré, e de sedimentos continentais transportados por vias hídrica e/ou eólica (HILLIER, 1995). Já os minerais autigênicos são formados a partir da precipitação de íons presentes em altas concentrações na solução (salinólise) ou da transformação de minerais precursores (CHAMLEY, 1989; HILLIER, 1995; PRADA-GAMERO *et al.*, 2004).

2.2.3 Fontes, transportes e distribuição de metais pesados

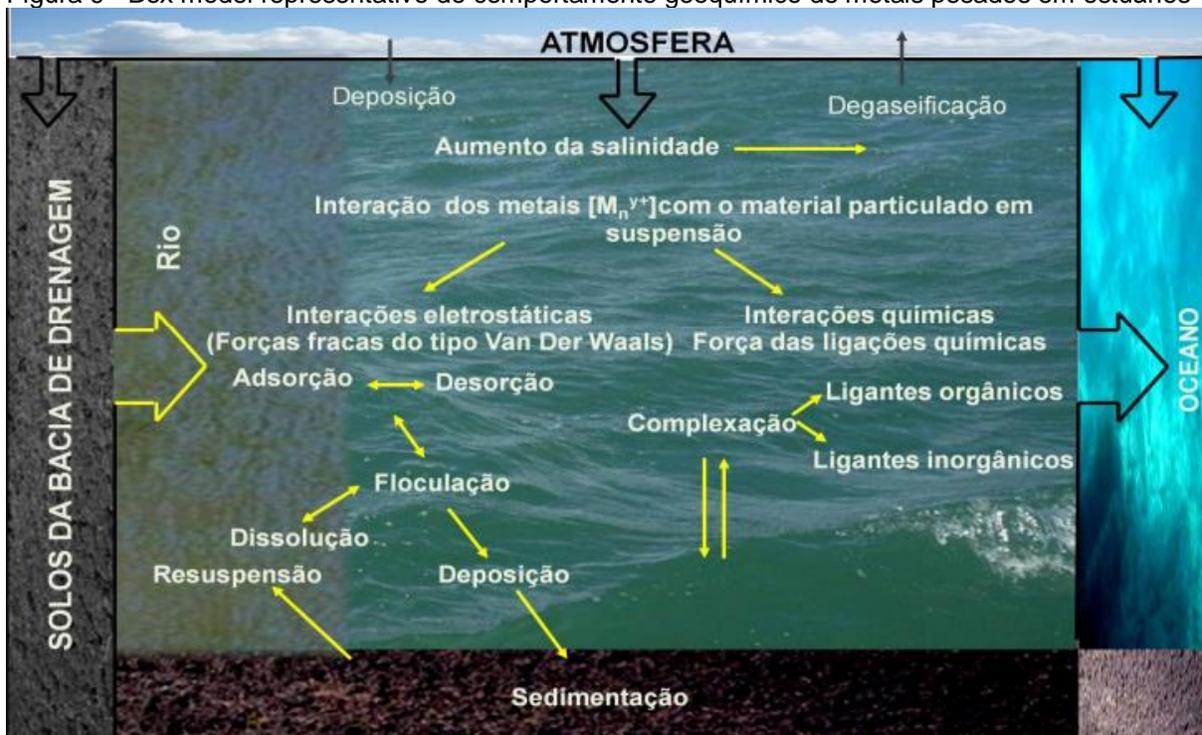
As origens potenciais de metais pesados podem apresentar fontes naturais, do intemperismo geoquímico do solo e das rochas; ou fontes induzidas pelo homem, principalmente pela atividade mineral e pela industrialização (VAN AEL *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2018; JIA *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2020). Em ambientes aquáticos, os contaminantes são introduzidos por meio de estações de tratamento de esgoto, por escoamento superficial e lixiviação, carreando produtos químicos de atividades urbanas, industriais e agrícolas, perfuração e atividades de mineração, por exemplo (CHAPMAN *et al.*, 1998; CHAPMAN; WANG, 2001; MUCHA *et al.*, 2003), afetando a qualidade ecológica e apresentando riscos aos organismos (AKHTA; RAI, 2019), cujos danos aceleraram após a revolução industrial (NAGARAJU *et al.*, 2016).

Esse ambiente com alta complexidade físico-química, devido à mistura de águas doce e salina e efeitos de maré, está sujeito ao aumento de cargas poluentes (KENNISH, 2017) e propicia gradientes verticais e laterais nos parâmetros hidroquímicos, tais como salinidade, temperatura, pH, material em suspensão e concentração de oxigênio dissolvido, sendo fundamentais para a dinâmica estuarina e, por conseguinte, para os processos de transporte e mistura em seu interior, controlando as reações biogeoquímicas dos metais (CABELO-GARCIA; PREGO, 2003).

Especificamente em estuários tropicais, há variação diurna e semi-diurna do regime das marés, sazonal – pelo regime pluviométrico, além de que a salinidade em período de maior precipitação pode variar entre 0 e 5 (característica de água doce), aumentando para até 38 durante os meses de estiagem (DIAS *et al.*, 2009). Logo, um

metal-traço, ao adentrar em um estuário a partir do aporte de águas doces, está sujeito a inúmeros processos físicos, químicos e biológicos controlados pela hidrodinâmica estuarina, que resultam na mudança da sua partição geoquímica, sendo passível de ocorrência na forma dissolvida na coluna d'água ou adsorvida, floculada, sedimentada e depositada em sedimentos (OLIVEIRA; MARINS, 2012), conforme enfatizado na Figura 9.

Figura 9 - Box model representativo do comportamento geoquímico de metais pesados em estuários



Fonte: Oliveira; Marins (2012).

Seguramente, a distribuição das espécies de contaminantes metálicos está correlacionada com as propriedades do sedimento devido à capacidade de absorção, adsorção e conectividade hidrológica como um forçamento externo (BANTAN *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020; JIA *et al.*, 2021).

De todo modo, há intenso dinamismo envolvendo os metais pesados, ambientes aquáticos, organismos e sedimentos, devido à coexistência de vários processos físico-químicos que asseguram estas interações, sendo que os sedimentos possuem uma grande capacidade de armazenamento de contaminantes metálicos, frequentemente atuando como reservatório e sumidouro, e apresentando capacidade de sequestro de metais-traço, seguido de potencial na liberação para a coluna d'água quando presentes

em corpos hídricos (YI *et al.*, 2011; XIE *et al.*, 2019; AHMAD *et al.*, 2020; XIAO *et al.*, 2021).

2.2.4 Contaminação de estuários por rejeitos de mineração

Os rejeitos de mineração despertam preocupações ambientais e socioeconômicas eminentes, tendo em vista que, para serem dispostos em barragens ou outros métodos de armazenamento, devem ser caracterizados do ponto de vista mineralógico e químico, a fim de avaliar os potenciais contaminantes. Em se tratando de processos que usam reagentes químicos, os rejeitos podem conter reagentes residuais e, do mesmo modo, devem ser mensurados os seus efeitos danosos aos ecossistemas (LUZ; LINS, 2018; FRANÇA; TRAMPUS, 2018).

As atividades de mineração estão associadas ao despejo de metais pesados em ecossistemas vulneráveis (ZHOU *et al.*, 2019). A poluição por contaminantes metálicos tem se destacado em estudos ambientais em relação a sua abundância, persistência, bioacumulação, toxicidade ecológica e não-biodegradação (MACHADO *et al.*, 2016; TRUCHET *et al.*, 2020). Por isso, as concentrações elevadas desses metais representam uma ameaça aos ecossistemas aquáticos (WAHEED *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2017), principalmente ao considerar o consumo de produtos aquáticos, os quais são fontes de proteínas e fibras vegetais com bioacumulação de metais-traço, que podem ocasionar danos latentes à saúde humana por meio da biomagnificação (VARDHAN *et al.*, 2019; NYAMBURA *et al.*, 2020).

No Brasil, os estudos em relação à contaminação de estuários associados a rejeitos de mineração evoluíram nas últimas décadas, sobretudo de modo restrito nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo, mais impactados devido aos dois grandes acidentes/desastres recentes. Em 2015, com o rompimento da barragem de Fundão, cerca de 50 milhões de m³ de lama contendo rejeitos de minério de Ferro, impactando o ecossistema estuarino do Rio Doce (FERNANDES *et al.*, 2016; BOTTINO *et al.*, 2017). No ano de 2019 ocorreu o rompimento da barragem de Brumadinho, desencadeando a liberação de cerca de 12 milhões de m³ neste mesmo ecossistema (PASSARINHO, 2020; VERGILIO *et al.*, 2020).

Em detrimento disso, muitos estudos foram realizados na área afetada, contudo abrangendo diversas abordagens, como a variação espacial e sazonal de metais pesados em sedimentos (PARENTE *et al.*, 2020); as concentrações de metais e efeitos biológicos (VERGILIO *et al.*, 2020) teores de metais pesados antes e após o rompimento das barragens (DUARTE *et al.*, 2021); desenvolvimento da sequência temporal de metais e metaloides após o rompimento (SÁ *et al.*, 2021); o contaminante Manganês e sua negligência em estudos geoquímicos (QUEIROZ *et al.*, 2021); a associação entre as fontes de matéria orgânica sedimentar e os teores de metais (FELIZARDO *et al.*, 2021), conforme exibe o Quadro 5.

Quadro 5 - Estuários contaminados por metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e impactos ecossistêmicos associados

| Autor (es) | Localidade | Contaminantes metálicos | Impactos ecossistêmicos |
|--------------------------------|---|--|--|
| Vergilio <i>et al.</i> (2020) | Estuário do Rio Paraopeba (MG) | Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Nd, Pb, Rb, Ti | Níveis acima do indicado pela legislação; Testes toxicológicos demonstraram a toxicidade da água e dos sedimentos desde algas a peixes |
| Parente <i>et al.</i> (2020) | Estuário do Rio Paraopeba (MG) | Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn | Elevada bioacumulação de Fe, Mn, Ni e Zn; Risco de bioacumulação a partir do consumo de pescado |
| Duarte <i>et al.</i> (2021) | Estuário do Rio Doce (MG/ES) | As, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn | Níveis de metais acima do estabelecido pela CONAMA; Formação de crosta ferruginosa e consequente impermeabilização da superfície |
| Sá <i>et al.</i> (2021) | Estuário do Rio Doce (ES) | Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn | Concentrações elevadas na fase crônica e aguda do evento na barragem; Ocorrência de metalóides na fase dissolvida em materiais finos; Acúmulo no aporte de rejeitos no leito do rio devido à sedimentação de longo período |
| Queiroz <i>et al.</i> (2021) | Estuário do Rio Doce (ES) | Fe e Mn | Aumento da concentração de metais no sedimento, na água e nos peixes; Aumento da biodisponibilidade na fase dissolvida |
| Felizardo <i>et al.</i> (2021) | Estuário do Rio Doce, Estuário do Rio São Mateus, Estuário do Rio Marricu, Estuário do Rio Reis Magos e Sistema | Fe, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Rb | Dispersão a longo prazo de rejeitos de mineração associados a altos níveis de metais após rompimento da barragem de Fundão; A chegada de rejeitos alterou a qualidade do sedimento, a toxicidade e a oxidação da MO. |

estuarino de
Piraquê-Açu e
Piraquê-Mirim
(ES)

Fonte: Autor (2023).

Na região amazônica, Hollister *et al.* (2022) avaliaram a distribuição de metais-traço (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb) no ERP, no Estuário do Rio Amazonas e na pluma de mistura formada por estes. É importante destacar que o estudo supracitado atribuiu a origem de metais pesados às atividades antropogênicas de modo generalista, não somente às atividades minerárias. Apesar disso, notou-se que o Rio Pará representa uma fonte importante e negligenciada de contaminantes metálicos para o Estuário do Rio Amazonas; os metais sofreram remoção da fase dissolvida durante a mistura estuarina, principalmente em regiões menos salinas, devido a processos de adsorção, formação de óxidos e hidróxidos e floculação coloidal (HOLLISTER *et al.*, 2022).

2.2.5 Impactos dos metais à biota e à saúde humana

A poluição dos ecossistemas estuarinos é um problema ambiental cada vez mais grave, especialmente à medida que introduzimos novos produtos químicos com relativamente pouca compreensão da sua potencial toxicidade (VIGNARDI *et al.*, 2020). Os estuários são importantes para a sociedade, pois fornecem muitos serviços ecossistêmicos, incluindo a reciclagem de nutrientes, habitat para espécies economicamente valiosas e a manutenção da biodiversidade (LENIHAN ET AL., 2001; NEEDLES *et al.*, 2015). Os estuários também sequestram e abrigam microrganismos que degradam contaminantes antropogênicos (KEHRIG *et al.*, 2003). Na sequência, serão abordadas informações sobre toxicidade e impacto dos metais selecionados para este estudo (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn).

As concentrações elevadas de Cd pode causar risco à biota e à saúde humana. A exposição a este metal altamente tóxico pode causar danos ao esqueleto, câncer, diarreia, perda de cabelo, danos renais, dermatite, disfunção renal, doença de Itaitai, depressão (KOKI *et al.*, 2015) ou danos à função muscular (NYAMBURA *et al.*, 2020). Frequentemente, altas concentrações de Cd estão atreladas a fontes antropogênicas, associadas às áreas industriais e atividades minero-metalúrgicas (HUY *et al.*, 2020; EL-

SHEIKH *et al.*, 2022), como a extração e beneficiamento de caulim (SILVA *et al.*, 2001) e de bauxita (ROHALIN E YAAKUB, 2021; YAAKUB E ROHALIN, 2022).

O acúmulo de Cu pode ser prejudicial à biota e ao ser humano, tendo sido associado a certas doenças genéticas, como a doença de Menkes e a doença de Alzheimer (PELGROM *et al.*, 1995; DE ROMAÑA *et al.*, 2011). Os metais pesados não se degradam; em vez disso, são assimilados ou absorvidos pelos sedimentos da água e pelos animais aquáticos, causando poluição por metais em seus corpos [45]. A forma do metal (iônico, complexado e precipitado), em associação com os fatores físico-químicos de diversos ambientes, afeta a biodisponibilidade do metal para a biota aquática, dando origem a condições de deficiência ou toxicidade do metal (FLEMING *et al.*, 1989).

Como nutriente, o Fe participa de muitos processos fisiológicos, atuando na função respiratória, fotossíntese e biossíntese de DNA (TEUTSONG *et al.*, 2021). Todavia, o teor excessivo de Fe ameaça a saúde humana (autor). A ingestão de água com alto teor de Fe leva ao envenenamento crônico e à hemocromatose (HEIKKINEN *et al.*, 2022) afetando a vida humana normal e a reprodução. Por outro lado, a oxidação do Fe torna a água turva e odorífera, e o teor excessivo de Fe nas águas subterrâneas também causa ferrugem nas tubulações e bloqueio de poços, resultando em novos problemas (XIA *et al.*, 2022).

Para todos os organismos vivos, o Mn é necessário em pequenas quantidades, desempenhando papéis importantes na manutenção de diferentes funções biológicas (ARNDT *et al.*, 2014). Por isso, o Mn muitas vezes passa despercebido como contaminante (PINSINO *et al.*, 2012; QUEIROZ *et al.*, 2021). Contudo, o consumo de altas concentrações de Mn pode causar efeitos adversos graves à saúde, como distúrbios neurodegenerativos (SANDILYAN E KATHIRESAN, 2014), toxicidade cardiovascular (JIANG E ZHENG, 2005) e danos no fígado (O'NEAL E ZHENG, 2015). Apesar disso, em ecossistemas marinhos costeiros, como estuários, poucos estudos relataram o Mn como um elemento potencialmente tóxico, visto que as concentrações são geralmente baixas (MCKINLEY *et al.*, 2019).

As fontes de Zinco podem ser provenientes de atividades humanas ou de intemperismo geológico de rochas, como fluxos de águas residuais industriais e domésticas e animais, sendo considerado vital para as respostas imunológicas

(SONONE *et al.*, 2020). Contudo, quando em concentrações elevadas, o zinco contribui para aumentar o risco de doenças cardiovasculares, pode causar hipertensão, náuseas e danos ao estômago. Além de resultados neurotóxicos na saúde humana, este elemento pode causar disfunções psíquicas quando empregado em abundância (KARIKARI *et al.*, 2020).

3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

3.1 Aspectos fisiográficos

O município de Barcarena integra a região nordeste do Estado do Pará, sendo componente da mesorregião metropolitana de Belém, dispendo de área territorial de 1.310.338 km², e população estimada de 129.333 pessoas (IBGE, 2021). A sede municipal apresenta as seguintes coordenadas geográficas: 01°30'24" de latitude Sul e 48°37'12" de longitude a Oeste de Greenwich (MARTINS; MENDES, 2011), e constitui zona limítrofe aos municípios de Acará, Moju, Abaetetuba e Belém, e à oeste pelo Rio Pará, Baía do Marajó e Baía do Guajará, cujo acesso por transporte urbano é feito a partir da capital Belém pelas rodovias estaduais (PA – 316, PA – 481 e PA – 483) ou por meio hidroviário (NEVES, 2002).

O clima da região é enquadrado na classificação de Köppen (1936) como tropical chuvoso (Afi) (A – clima tropical úmido, com temperatura média do mês mais frio superior a 18° C; fi – ocorrência de chuvas o ano todo), como clima de floresta tropical úmida, apresentando uma precipitação durante todo o ano, com média mensal superior a 60 mm e uma temperatura média de 26,3° C e umidade relativa em torno de 85% (SILVA, 2012). A variação térmica é mínima, e as precipitações totalizam mais de 2.500 mm por ano, ocorrendo maiores volumes nos primeiros seis meses do ano (IDESP, 2011). Essa variação sazonal é determinada pela posição da Zona de Convergência Intertropical de modo anual (FONTES, 2000; INMET, 2018).

Nesta região, ocorrem solos espessos e com alto teor de lixiviação, com boa drenagem e de baixa fertilidade natural, com predominância de Latossolos Amarelos distróficos e, secundariamente, notam-se Plintossolos háplicos distróficos, Plintossolos pétricos, Argissolos vermelho-amarelos e Neossolos quartzarênicos (JOÃO; TEIXEIRA; FONSECA, 2013). Nos rios há predominância, nos baixos cursos, de Gleissolos háplicos distróficos e eutróficos e, nos médios cursos, ocorrem Neossolos flúvicos eutróficos (JOÃO; TEIXEIRA; FONSECA, *op. cit.*).

A vegetação de Barcarena é constituída basicamente por florestas densas, vegetação em região de várzea e por florestas secundárias. O entorno dos cursos d'água e igarapés contempla florestas ciliares, sendo comum também a ocorrência da vegetação de manguezais margeando os rios e as ilhas adjacentes (IBGE, 2012). A constituição

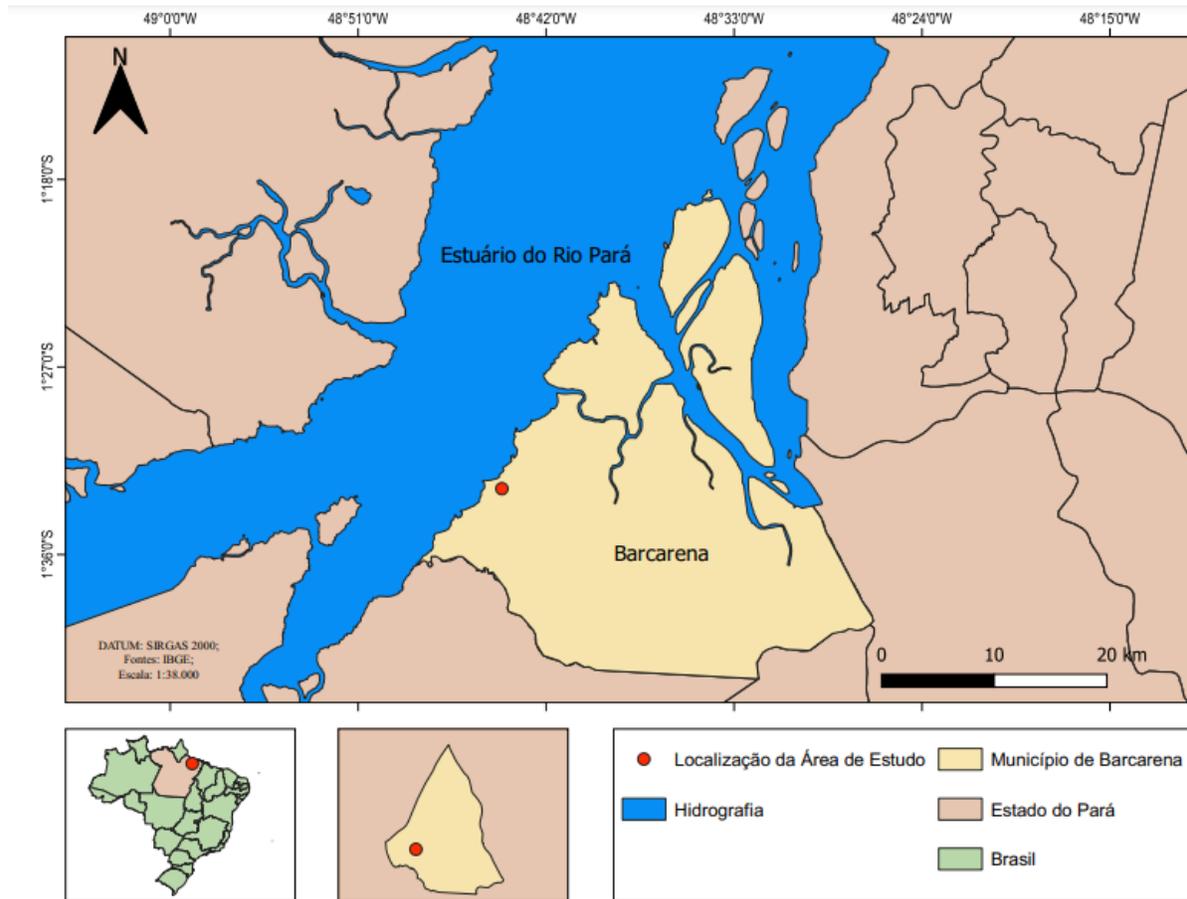
florística na terra firme remete à floresta primária (floresta densa dos baixos platôs Pará/Maranhão), com recorrência de capoeira em diferentes estágios, decorrentes da degradação pelo uso agrícola e posterior abandono (GUEDES, 1980).

Este município, adjacente à zona estuarina do rio Pará, está disposto sobre um espesso pacote sedimentar de idade Cenozoica, dispondo de estratigrafia pouco variável, cuja porção continental apresenta sedimentos do Paleoceno e Neógeno (Formação Barreiras) e nas margens dos rios estão os sedimentos do Quaternário (ROSSETTI, 2001; COSTA *et al.*, 2022). A formação Barreiras está exposta na maior parte do município e é composta por rochas sedimentares, tal como arenitos, siltitos e argilitos, de coloração cinza amarelada e espessura de até 100 metros, além de concreções lateríticas do Mioceno Superior (OLIVEIRA, 2013).

Em relação ao relevo, o município apresenta predominância de várzeas, na qual o terreno possui níveis topográficos pouco elevados, sendo relativamente plano e amplamente sujeito a inundações. Outrossim, dispõe de uma área de terra firme, com topografia um pouco mais elevada que a várzea, e que se encontra fora da influência das águas estuarinas (CDP, 2015). Na porção continental, a topografia é um pouco mais elevada, especialmente na sede, cuja altitude é de 14 metros acima do nível do mar (PORTO, 2009).

Em síntese, o município de Barcarena compreende uma importante porção geográfica do estado do Pará, oferecendo inúmeros serviços ecossistêmicos e sendo fundamental para a economia estadual e nacional, principalmente em decorrência do beneficiamento e escoamento de *commodities* e produtos minerais, possível devido à presença de uma malha hidrográfica regional privilegiada. A Figura 10 exhibe a área de estudo, enfatizando a localização geográfica de Barcarena e os recursos hídricos que estão localizados no entorno.

Figura 10 - Área de estudo, com ênfase no município de Barcarena-PA e no Estuário do Rio Pará



Fonte: Autor (2023).

3.2 Estuário do Rio Pará

O Estuário do Rio Pará (ERP) é um importante componente da Bacia Hidrográfica Amazônica, que constitui um sistema complexo e distinto com um corpo d'água que apresenta largas extensões (PRESTES *et al.*, 2017). O ERP está localizado na região amazônica, com início a sudeste da Ilha de Marajó, estendendo-se no sentido do Oceano Atlântico (CALLÈDE *et al.*, 2010). Este estuário configura um dos maiores estuários do Brasil, dispendo de uma boca com aproximadamente 60 Km de largura (ROSÁRIO *et al.*, 2016), sendo formado por diversos rios e baías (LIMA *et al.*, 2001), e detendo o maior cinturão contínuo de manguezais do planeta (SOUZA-FILHO, 2005).

O rio Pará é caracterizado como um corpo hídrico alongado na direção NNE-SSW, totalizando cerca de 300 km de extensão e uma média de 50 km de distância entre as margens NW e SE (SILVA JUNIOR *et al.*, 2022), figurando como segundo maior sistema

hidrológico da região norte brasileira (MASCARENHAS, 2019). A dinâmica da vazão fluvial recebe influência da sazonalidade regional, na qual Prestes *et al.* (2014) verificaram que a vazão desse rio, associada à energia das marés, atinge picos de 300.000 m³/s durante a vazante e 200.000 m³/s durante o período de cheia.

O supracitado corpo hídrico não dispõe de nascente própria e recebe o aporte fluvial do rio Amazonas, por meio de pequenos canais denominados de “Estreito de Breves” (COSTA, 2014). Todavia, o sistema de bacias hidrográficas dos rios Tocantins e Araguaia é considerado a principal fonte de aporte de águas para o rio Pará (MASCARENHAS, 2019), além do aporte dos afluentes Capim, Acará, Moju, Guamá, Anapu, Jacundá, Pacajás, Araticum, e tributários menores (LIMA *et al.*, 2001; TRINDADE; GORAYEB, 2005; PRESTES, 2016; FERREIRA *et al.*, 2022).

Na região do ERP, a maior descarga ocorre de janeiro a maio, e de agosto a novembro ocorre baixa descarga (ANA, 2015), sendo que a sazonalidade da descarga é afetada principalmente pela pluviosidade da região (BORBA; ROLLNIC, 2016). Associada a essa descarga sazonal, ocorre uma intrusão salina no ERP, que coincide com o período de baixa descarga (BALTAZAR *et al.*, 2011; BEZERRA *et al.*, 2011). As características morfológicas e fisiográficas do ERP têm intensa influência da dinâmica dos processos oceanográficos atuantes nesta região (BALTAZAR *et al.*, 2011; BEZERRA *et al.*, 2011; ROSÁRIO *et al.*, 2016).

Segundo Rosário *et al.* (2016) não existe salinidade no período de alta descarga na maior parte do estuário, assegurando predomínio na condição de água doce, enquanto no período de baixa descarga a intrusão salina pode alcançar até 130 km da boca do estuário, gerando condição de águas oligohalinas.

Esta zona costeira do Pará apresenta três unidades, descritas no mapa geomorfológico do estado. A primeira unidade “Tabuleiro Paraense” contempla os municípios de Colares, Belém e Barcarena, além das ilhas de Mosqueiro e Cotijuba, sendo caracterizada por formas de relevo de topo tabular, esculpidas por vales rasos a partir da dissecação de superfície de aplainamento. A segunda unidade, denominada “Litoral de Mangue e Rias”, ocorre na faixa estreita costeira, apresentando como características planícies flúvio-marinhas, canais fluviais, manguezais e cordões

arenosos. A terceira unidade, “Planícies aluviais”, é notável nas margens do Rio Guamá, dispondo de planícies e terraços aluviais (VASQUEZ *et al.*, 2008).

3.3 Caracterização dos empreendimentos minerários

O município de Barcarena-PA é marcado pela dinâmica econômica e desenvolvimentista global, via grandes projetos, cujo marco histórico está atrelado à inauguração do Complexo Portuário Industrial de Vila do Conde, no ano de 1985, sob administração da Companhia Docas do Pará, que objetivou atender e otimizar o escoamento de *commodities* e produtos das empresas de beneficiamento mineral (SILVA, 2012; RODRIGUES *et al.*, 2019).

A construção deste complexo portuário culminou em novos arranjos territoriais, viabilizados pela instauração de um transporte intermodal, articulando a porção continental, os rios, igarapés e as baías – que constituem o ERP – até o oceano Atlântico (LEMOS; PIMENTEL, 2021). Portanto, toda essa região influenciada pelas atividades minerárias recebe destaque pela infraestrutura e logística estabelecida em razão dos empreendimentos, além da sua proximidade geográfica com a capital do estado, Belém-PA, facilitando o processo de escoamento da produção para o mercado externo e tendo grande relevância para a balança comercial do estado do Pará (CAITANO; RIBEIRO; MORALES, 2021).

O complexo Alunorte/Albrás, coligado e subsidiário da empresa Norsk Hydro no município de Barcarena com 51% das ações, é concebido como a maior refinaria de alumina do mundo, sendo detentor de toda a tecnologia (técnica, científica, política e econômica) de extração, produção e distribuição desse minério. Esse processo envolve o domínio da cadeia produtiva do alumínio, a qual tem início na lavra da bauxita, perpassa pelo refinamento da alumina e resulta na transformação em alumínio primário e produtos laminados, até a sua exportação (MP/PA, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2019).

A empresa Hydro utiliza a metodologia *tailing dry backfill* para realizar empilhamento de resíduos secos com 78% de teor de sólidos, permitindo o empilhamento a seco por meio da disposição e compactação desses materiais (HYDRO, 2021). Atualmente, o empreendimento possui dois Depósitos de Resíduos Sólidos (DRS-1 e DRS-2), cujas características estão exibidas no Quadro 6.

Quadro 6 - Características técnicas dos Depósitos de Resíduos Sólidos (Norsk Hydro, Barcarena-PA)

| Depósito | Capacidade de armazenamento | Volume armazenado | Altura da crista |
|----------|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| DRS-1 | 51,70Mm ³ | 47,90Mm ³ | Até 27m* ¹ |
| DRS-2 | 27Mm ³ | 0,6Mm ³ | Até 80m* ² |

*¹Considerando a estrutura com a maior elevação máxima (célula sul) dentre as outras (célula leste 1 – CL1, célula leste 2 – CL2, célula leste 3 – CL3, reservatórios, canais de contorno e outras).

*²Considerando a estrutura com a maior elevação máxima (pilha de resíduo) dentre as outras (célula de emergência, bacias de controle, canal de controle interno, canal de controle externo, diques e fingers).

Fonte: HYDRO (2022a,b).

Em relação à extração e beneficiamento do caulim no estado do Pará, recebem destaque as empresas Imerys Rio Capim Caulim e Pará Pigmentos. Em operação no Pará desde 1996, a Imerys adquiriu em 2010 a Pará Pigmentos, que anteriormente pertencia ao Grupo Vale, consolidando-se como a mineradora detentora da maior planta de beneficiamento de caulim do mundo, totalizando 71% de participação na produção de caulim do país (IRCC, 2018).

De acordo com a Agência Nacional de Mineração (ANM), a Imerys armazena o rejeito da mineração de caulim em barragens de rejeitos de mineração, totalizando 12 estruturas, sendo que 11 destas estão inseridas na Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB) e 1 está em processo de comissionamento (ANM, 2022), conforme descreve o Quadro 7.

Quadro 7 - Características técnicas das Barragens de Rejeitos de Mineração (Imerys Rio Capim Caulim, Barcarena-PA)

| Barragem | Atendimento à PNSB | Área do reservatório | Comprimento da crista |
|--------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| Bacia B1 | Sim | 21.000m ² | 540,00m |
| Bacia 2 | Sim | 139.000m ² | 1.280,00m |
| Bacia 1 A | Sim | 100.000m ² | 1.177,40m |
| Bacia 3 | Sim | 85.000m ² | 1.050,00m |
| Bacia 5 A | Sim | 59.000m ² | 977,20m |
| Bacia 5 C | Sim | 93.000m ² | 1.180,00m |
| Bacia B 4 | Sim | 21.000m ² | 535,00m |
| Bacia 1 B | Sim | 64.000m ² | 540,00m |
| Bacia 5 B | Sim | 28.000m ² | 780,00m |
| Bacia 6 A | Sim | 46.992m ² | 1.314,00m |
| Bacia de segurança | Sim | 5.340m ² | 597,00m |

Bacia 6 B

Não

*1D.I

*1D.I

*1D.I: Dado indisponível, visto que a barragem ainda está em construção.

Fonte: ANM, 2022.

3.4 Histórico de vazamento de rejeitos

O município de Barcarena-PA, caracterizado pela implantação de grandes projetos, tem sido um cenário recorrente de desastres ambientais registrados na Amazônia, sobretudo pelos diversos casos de vazamentos de rejeitos derivados do beneficiamento dos minérios de Bauxita e Caulim. Nesse sentido, desde o ano de 2003, existem identificação, registro e descrição de desastres envolvendo vazamentos de rejeitos, que podem ser verificados em inquéritos da Divisão Especializada em Meio Ambiente (DEMA), da Polícia Civil do estado do Pará (PC/PA); laudos do Instituto de Criminalística do Centro de Perícias Científicas Renato Chaves (CPC); relatórios do Instituto Evandro Chagas, do Ministério da Saúde (IEC/MS); e relatórios do Laboratório de Química Analítica e Ambiental, da Universidade Federal do Pará (LAQUANAM/UFGPA) (LEMOS; PIMENTEL, 2021), conforme atesta o Quadro 8.

Quadro 8 - Histórico de vazamentos de rejeitos de mineração no município de Barcarena-PA

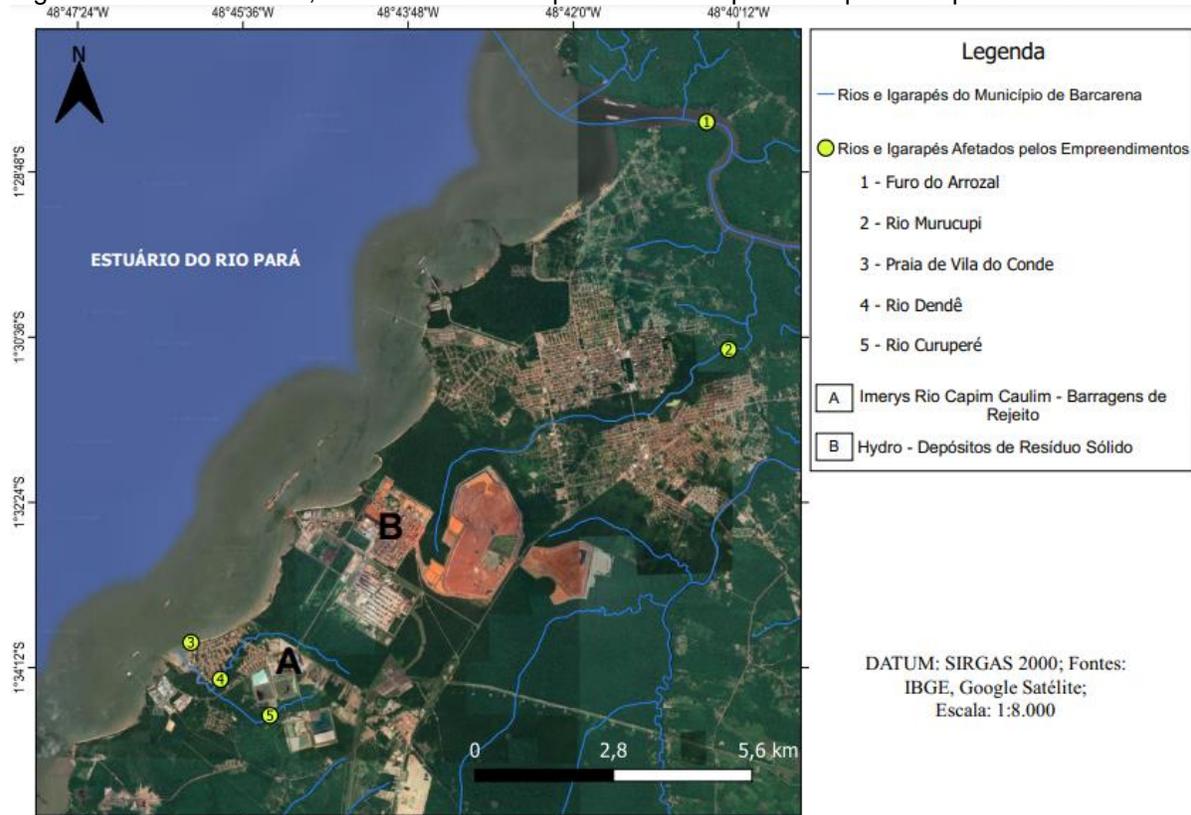
| Ano | Evento | Indicadores Ambientais | Resultado de análises e conclusão de investigações |
|-----------------|---|---|--|
| 2003 (Abril) | Desarticulação da tubulação de concreto (Hydro/Alunorte). | Alteração da cor, odor e sabor das águas do rio Murucupi. Morte de peixes, crustáceos e poluição da agricultura de várzea. | Poluição no rio Murucupi e igarapé Pramajozinho pelo vazamento de efluentes alcalinos (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2003 (Maio) | Vazamento de lama vermelha sobre os taludes das bacias de contenção de rejeitos (Hydro/Alunorte). | Comprometimento do lençol freático pela presença de Al e Na às proximidades das bacias de rejeitos. | Dano ambiental. Lama vermelha na floresta e nascentes do rio Murucupi e igarapé Pramajozinho (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2003 (Junho) | Aumento da vazão de licor cáustico por falha na válvula de alimentação da terceira caldeira, contaminando o condensado descartado no rio Pará (Hydro/Alunorte). | Descaracterização de corpos hídricos em decorrência do extravasamento de parte do condensado com valores de pH e temperatura acima do estabelecido na legislação vigente. | Morte de peixes. Hemorragia sem coagulação e necrose de coagulação, compatível por compostos álcalis, pelo lançamento de efluentes líquidos (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2004 (Junho) | Falta de manutenção dos equipamentos (Imerys). | Alteração da cor, cheiro e sabor da água | Poluição da água e do solo (Indiciamento dos responsáveis). |

| | | | |
|---------------------|---|--|--|
| | | e mortandade de peixes. | |
| 2006 (Julho) | Infiltração e vazamento na bacia de rejeitos n.º 03 (Imerys). | Alteração da cor da água dos poços de captação. | Poluição da água e solo (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2007 (Junho) | Fissuras e vazamento em bacia de rejeitos de caulim (Imerys). | Alteração da cor da água dos poços de captação. | Poluição da água e solo. (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2008 (Março) | Vazamento de caulim no rio das Cobras e nos igarapés Curuperé, Dendê e São João (Imerys). | Alteração da cor da água dos poços de captação. | Poluição da água e solo. |
| 2009 (Abril) | Transbordamento da bacia de contenção de rejeitos e canal de drenagem da área do depósito de rejeitos sólidos (Hydro/Alunorte). | Mortandade de peixes. Turbidez e alterações na cor e espuma nas águas do rio Murucupi. | Efluentes de lama vermelha com alterações físicas e químicas no rio Murucupi, com risco a saúde pública (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2011 (Novembro) | Rompimento de mineroduto e vazamento de polpa de caulim (Imerys). | Alteração da coloração da água do igarapé Maricá. | Poluição da água e solo (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2012 (Julho) | Vazamento de material da bacia de rejeitos pelo duto da empresa (Imerys). | Alteração de coloração da água do igarapé Maricá e rio Dendê. | Poluição da água e solo (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2013 (Agosto) | Substituição de mineroduto e vazamento de caulim (Imerys). | Alteração da coloração da água do igarapé Curuperé. | Poluição da água e solo (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2014 (Maio) | Vazamento de rejeitos de caulim (Imerys). | Contaminação dos igarapés Curuperé e Dendê. | Poluição da água e solo. |
| 2016 (Outubro) | Vazamento de polpa de caulim da tubulação de saída do evaporador 6 (Imerys). | Alteração da coloração da água do Estuário do Rio Pará (Baía do Marajó). | Poluição pelo lançamento de caulim no solo, na praia e no rio Pará (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2018 (Fevereiro) | Lançamentos de efluentes líquidos para o meio ambiente (Hydro/Alunorte). | Alteração da coloração do rio Murucupi. | Poluição da água e solo (Remessa do inquérito da Polícia Civil para a Justiça Federal). |
| 2022 (Novembro) | Vazamento do minério caulim (Imerys) | Alteração da coloração do rio Murucupi até a praia do Conde, no distrito de Vila do Conde. | Poluição de recursos hídricos (Boletins de ocorrência registrados na Polícia Civil do município). |

Fonte: Adaptado de Polícia Civil do Pará (PC/PA, 2003-2018); Ministério Público do Estado do Pará (MP/PA, 2016; 2018a,b); STEINBRENNER *et al.* (2020); LEMOS; PIMENTEL (2021); G1 Pará (2022).

A Figura 16 ilustra a localização dos empreendimentos, os corpos hídricos impactados e a proximidade com o Estuário do Rio Pará.

Figura 1 - Área de estudo, com ênfase nos corpos hídricos impactados pelos empreendimentos minerários



Fonte: Autor (2023).

3.5 Detalhamento de ocorrências, causas e impactos socioambientais

Ainda em Abril de 2003, as águas do rio Murucupi passaram a apresentar coloração avermelhada e escura, seguida da morte de pescado e impactos diretos e indiretos nas populações ribeirinhas, que relataram desde a instalação do empreendimento mudanças na qualidade da água e do sabor dos peixes (LEMOS; PIMENTEL, 2021). Neste ponto, já havia registro de uma tubulação que havia provocado o vazamento (PC/PA, 2003a), enquanto outros estudos constataram contaminação do rio Murucupi por efluentes sem tratamento prévio, cujo pH analisado foi de 10,30 – alcalino (CPC, 2003).

Em Maio de 2003, constatou-se o transbordamento do material lixiviado das células de contenção dos DRS's, causado por fortes chuvas que, devido à inclinação do terreno, teriam possibilitado a contaminação do rio Murucupi (IEC/MS, 2003a),

propiciando a mortandade de cerca de 1000 kg de pescado (PC/PA, 2003b). Além disso, verificaram-se também danos à fauna, à flora e ao solo no entorno da área do vazamento (CPC, 2003).

De modo consecutivo, em Junho do ano de 2003, averiguaram-se modificações nas características dos efluentes lançados no rio Pará, com pH em torno de 12 e temperatura a cerca de 45°C, decorridas por conta de uma falha no processo de produção de alumina, a qual teria ocasionado a morte de pescados na praia de Itupanema, cerca de 1 km do local do vazamento, 1 ou 2 dias depois deste evento (IEC/MS, 2003b; PC/PA, 2003c). Em interpretação ao acontecimento, a condensadora C, que estava sendo implementada, apresentou uma falha precisamente na válvula de vazão do licor, contaminando o condensado, que atingiu o rio Pará (PC/PA, 2003c).

Em Junho de 2004 ocorreu o transbordamento da pilha de caulim para o rio Dendê, em função da bomba do sistema de comporta implantado pela mineradora não ter suportado a quantidade de água gerada pela elevada precipitação, tendo sido concluída a poluição ambiental pelo descarte de material com coloração esbranquiçada semelhante a caulim no rio Dendê e no igarapé Curuperé; disposição de efluentes líquidos com pH = 2 (ácido) e de pH = 4 (ácido) (CPC, 2004). Em reforço às constatações, alguns moradores relataram a coloração branca e pastosa nos rios, ocasionando problemas de saúde e a mortandade de pescado sempre que há chuvas torrenciais (PC/PA, 2004).

No ano de 2006 houve relatos de coloração esbranquiçada na água obtida a partir dos poços de captação de água para consumo humano, tendo a diretoria da mineradora Imerys declarado que houve infiltração na bacia de rejeitos nº 3, migração de água e caulim para alguns poços, que apresentaram águas turvas, característica da presença de material em suspensão semelhante ao caulim (CPC, 2007b). Devido a isso, esta mineradora implantou um novo sistema de abastecimento de água, juntamente à Companhia de Águas de Barcarena (PC/PA, 2007c). Como resultado, detectaram-se, alterações em algumas características físico-químicas naturais desses cursos d'água, provocando o aumento da acidez (IEC/MS, 2007).

Em 2007, representantes da Imerys constataram microfissuras na bacia de rejeitos nº 3, que apresentou vazamento de caulim no igarapé Curuperé e no rio Dendê (PC/PA, 2007). Em razão do evento contaminador, expediu-se um relatório com as providências

adotadas no município (CBM, 2007). Este vazamento contaminou os rios e poços analisados por Bário e Alumínio, confirmado pelos altos teores encontrados destes elementos no efluente analisado (LAQUANAM/UFPA, 2007). Este evento comprometeu a pesca de subsistência e as famílias do entorno, em área de risco químico e físico, tendo sido requerida a remoção com urgência, visto o comprometimento da qualidade das águas para consumo (IEC/MS, 2007), com risco à integridade física de seus moradores e possíveis óbitos (CPC, 2007a).

No ano de 2008, as águas do rio das Cobras e igarapés Cureperé, Dendê e São João, além da praia de Vila do Conde, apresentaram coloração branca e forte odor, caracterizando mais um evento de vazamento envolvendo a empresa Imerys, que teria ocorrido durante chuvas torrenciais (EcoDebate, 2008). Este acontecimento gerou ainda um Requerimento s/n juntamente à Câmara Legislativa, tendo como pauta a contaminação ambiental por caulim (BRASIL, 2008).

Um transbordamento da bacia de contenção de rejeitos e canal de drenagem da Alunorte em 2009, ocorreu em razão de chuvas torrenciais, impactando comunidades das suas margens e do Furo do Arrozal, por efluentes com alterações físico-químicas, com danos no meio ambiente e riscos à saúde pública (PC/PA, 2009). Constatou-se elevado pH e modificações na estrutura das comunidades bióticas locais, representando situação de risco para os ecossistemas aquáticos e para a saúde da população ribeirinha (IEC/MS, 2009). Este evento foi responsável pela redução do Oxigênio Dissolvido - OD e morte dos peixes em corpos hídricos próximos ao local do vazamento, devido à presença de resíduo perigoso da classe I, com propriedades corrosivas e metais pesados na sua constituição, o que foi comprovado pelo uso de cloreto como parâmetro de indicação de poluição (LAQUANAM/UFPA, 2009).

A causa do evento do ano de 2009 estaria relacionada ao extravasamento de rejeitos pela parte superior (crista) do barramento – galgamento de um DRS da Hydro/Alunorte, decorrido pelo subdimensionamento dos extravasores e da altura da borda livre, que foram dimensionados para altura de chuva crítica de 119 mm, enquanto o nível atingido no dia do evento foi de 176,5 mm (CPC, 2009a). Tal vazamento teria infringido a Resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, gerando desconformidade dos padrões físico-químicos do referido corpo hídrico para

padrões de água da classe II, infringindo também a Resolução 274/2000 do CONAMA, no que tange ao uso primário do rio (CPC, 2009b).

Em novembro de 2011 houve vazamento de caulim Imerys, que atingiu o solo, a vegetação e o igarapé Maricá, que recebe influência de maré que vem do rio Dendê e Baía do Marajó (PC/PA, 2012a). Neste acontecimento, ocorreu poluição ambiental pelo vazamento de polpa de caulim para o meio ambiente (CPC, 2012a), impactando o igarapé Curuperé e o rio Dendê, conforme as análises de turbidez realizadas no local, sendo atestada a necessidade da troca do material dos minerodutos, compostos por Polietileno de Alta Densidade - PEAD (LAQUANAM/UFGA, 2011).

No ano de 2012 ocorreu o vazamento de caulim do mineroduto da empresa Imerys, decorrente de uma falha na subestação da própria empresa, a qual ocasionou o fechamento de uma válvula que cessou o recebimento do caulim e continuou bombeando para a planta, ocasionando o aumento da pressão interna na tubulação que transporta o minério, causando seu rompimento (PC/PA, 2012b). Devido à maré vazante, os efluentes desceram pelo rio Dendê em direção à praia da Vila do Conde, impactando as comunidades de Ilha São João, Maricá e ribeirinhos da margem direita do rio Dendê (PC/PA, 2012b), resultando também em poluição ambiental no ecossistema do igarapé Maricá (nascente, vegetação aquática e solo) (CPC, 2012b).

Na troca do material do mineroduto de PEAD para Aço Inox (mais resistente), no ano de 2013, ocorreu um novo vazamento de água e caulim da bacia 5b (PC/PA, 2016a). A poluição ambiental desencadeada pelo vazamento de caulim afetou o igarapé Curuperé (CPC, 2013).

Em 2014, um novo vazamento ocorreu, desta vez envolvendo a bacia 5c, em decorrência de chuvas torrenciais que possibilitaram o evento, o qual foi potencializado em razão do excesso de chuvas e da declividade da área, propiciando a contaminação do igarapé Curuperé (PC/PA, 2016b). Foi comprovada a poluição ambiental em virtude das evidências encontradas (CPC, 2014).

No ano de 2016 houve fissuramento na tubulação de saída do evaporador 6 (que remove água da polpa), ocasionando vazamento da polpa de caulim, que alcançou as canaletas de coleta de águas pluviais, sendo lançada no rio Pará e areias da praia de Vila do Conde, e atingindo o solo e a mata ciliar no entorno desse percurso (PC/PA,

2017). A responsabilização da poluição do Rio Pará, praias, solos e florestas recaiu sobre a empresa Imerys (CPC, 2019a).

Em 2018, chuvas torrenciais atingiram o município de Barcarena, tendo sido encontradas uma tubulação clandestina e evidências de lançamento de efluentes por comportas antigas, que já não eram mais usadas pela mineradora, ocasionando a coloração vermelha do rio Murucupi e presença de espuma branca, o que também atingiu poços de abastecimento de água, conforme afirmam moradores das comunidades do entorno (PC/PA, 2018). Diante disso, o MPF entrou com um pedido liminar contra a empresa Alunorte, dentre outros motivos, pelo galgamento do DRS-2 (que estava em atividade, mesmo sem a Licença de Operação – LO), existência de tubulação clandestina, inexistência de proteção entre os DRS's e a comunidade no entorno e ausência de Plano de Ação Emergencial - PAE para assegurar a proteção das comunidades, caracterizando a violação da Lei de Segurança de Barragens (MPF, 2018a,b).

Ainda sobre o acontecimento do ano de 2018, por meio do requerimento do Ministério Público Estadual – MPE e Ministério Público Federal – MPF, o relatório técnico apontou alterações nas águas superficiais que comprometeram a sua qualidade, segundo a Resolução CONAMA 357/05 (IEC/MS, 2018a). Os pesquisadores concluíram que estas localidades foram impactadas por concentrações de metais tóxicos, em níveis acima do permitido pela Resolução supracitada, com elevados teores de Chumbo, Alumínio, Sódio e outras substâncias (IEC/MS, 2018b).

O caso mais recente de vazamento, em novembro de 2022, atingiu o igarapé Curuperé e o rio Murucupi até a praia do Conde, no distrito de Vila do Conde, tornando as águas esbranquiçadas e turvas (G1 Pará, 2022). A mineradora Imerys confirmou o escapamento de água usada na limpeza de tubulações, que continham quantidades de caulim, possibilitando a articulação do Ministério Público Federal (MPF) com o Instituto Evandro Chagas (IEC/MS) e a Secretaria Municipal de Meio Ambiente (SEMMA) de Barcarena para coleta e análise da qualidade da água (G1 Pará, *op. cit.*).

4 METODOLOGIA

A presente pesquisa é definida como exploratória, de natureza quali-quantitativa. O método de abordagem adotado foi o hipotético-dedutivo, ratificando a hipótese de que a concentração e a dispersão espacial de metais pesados nas águas e sedimentos do rio Pará possuem influência de atividades antropogênicas e processos geoquímicos atuantes neste corpo estuarino e impactam a qualidade ecológica deste ecossistema.

4.1 Revisão sistemática e Análise documental histórica

Na etapa de revisão sistemática, foram buscados dados na plataforma *Scholar Google* e na plataforma Periódicos CAPES, sendo considerados artigos de alta relevância científica, inseridos em periódicos revisados por pares e indexados, cujo recorte temporal correspondeu a um período de 10 anos (2014-2023), embora tenham sido priorizados os dados mais atuais (2019-2023), além de bibliografias clássicas. Também foram consideradas dissertações de mestrado e teses de doutorado em segundo plano.

Na estratégia de busca, foram utilizados os seguintes descritores (*strings*) isolados ou combinados para cada capítulo, além de seus correspondentes na língua inglesa:

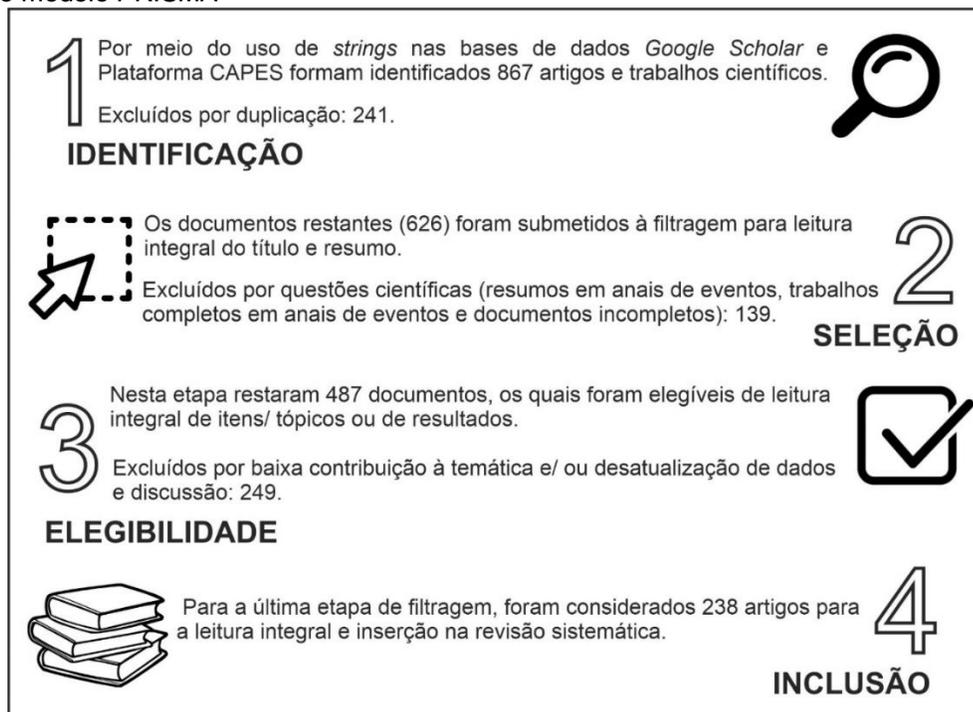
I – Ambientes Estuarinos; Características de estuários; Estuários Tropicais; Sedimentos estuarinos; Tamanho de grãos em estuários; Sedimentação em estuários; Dinâmica de sedimentos em estuários; Distribuição granulométrica em estuários; Mineralogia de estuários; Aspectos mineralógicos de sedimentos estuarinos; Fontes de metais pesados em estuários; Transporte de metais pesados para estuários; Distribuição/Acumulação de metais pesados em sedimentos estuarinos; Contaminação de estuários; Rejeitos de mineração em estuários da América Latina.

II – Beneficiamento mineral; Tratamento de minérios; Beneficiamento de caulim; Beneficiamento de Bauxita/Alumina; Rejeitos de mineração; Características mecânicas de rejeitos de mineração; Rejeitos de Caulim; Rejeitos de Bauxita/Alumina; Armazenamento de resíduos de mineração; Armazenamento de rejeitos de mineração; Barragens de rejeitos de mineração; Classificação de Barragens; Métodos construtivos de barragens de mineração; Alteamentos de Barragens; Diferenças estruturais entre barragens e depósitos.

III – Acidentes e Incidentes de mineração; Histórico de acidentes de barragens no Brasil; Legislação de segurança de barragens; Relatórios de segurança de barragens; Localização de acidentes e incidentes de barragens no Brasil; Relação entre métodos construtivos em barragens e acidentes; Acidentes e evolução de acidentes em barragens de mineração na América do Sul; Histórico de desastres ambientais em Barcarena; Vazamento de rejeito de mineração em Barcarena.

Para tanto, na sistematização foram incluídas bibliografias clássicas e atualizadas, a fim de abranger artigos de alto impacto e relevância para a temática. Os documentos que não apresentaram o texto completo disponível e aqueles que não dispuseram relação com os objetivos propostos pelo estudo foram excluídos. Inicialmente, as bibliografias foram agrupadas e, posteriormente, seguiram etapas de filtragem: 1 - Identificação (por meio das *strings* em bases de dados, priorizando documentos mais atuais); 2 - Seleção (leitura do título e resumo e exclusão de documentos duplicados e resumos de eventos); 3 - Elegibilidade (leitura parcial de itens/tópicos inteiros) e 4 - Inclusão (inserção no trabalho), tendo por base o modelo de Principais Itens para Relatar Revisões Sistemáticas e Meta-análises (PRISMA), conforme ilustra a Figura 11.

Figura 11 - Infográfico representativo das etapas metodológicas da revisão sistemática deste estudo, baseado no modelo PRISMA



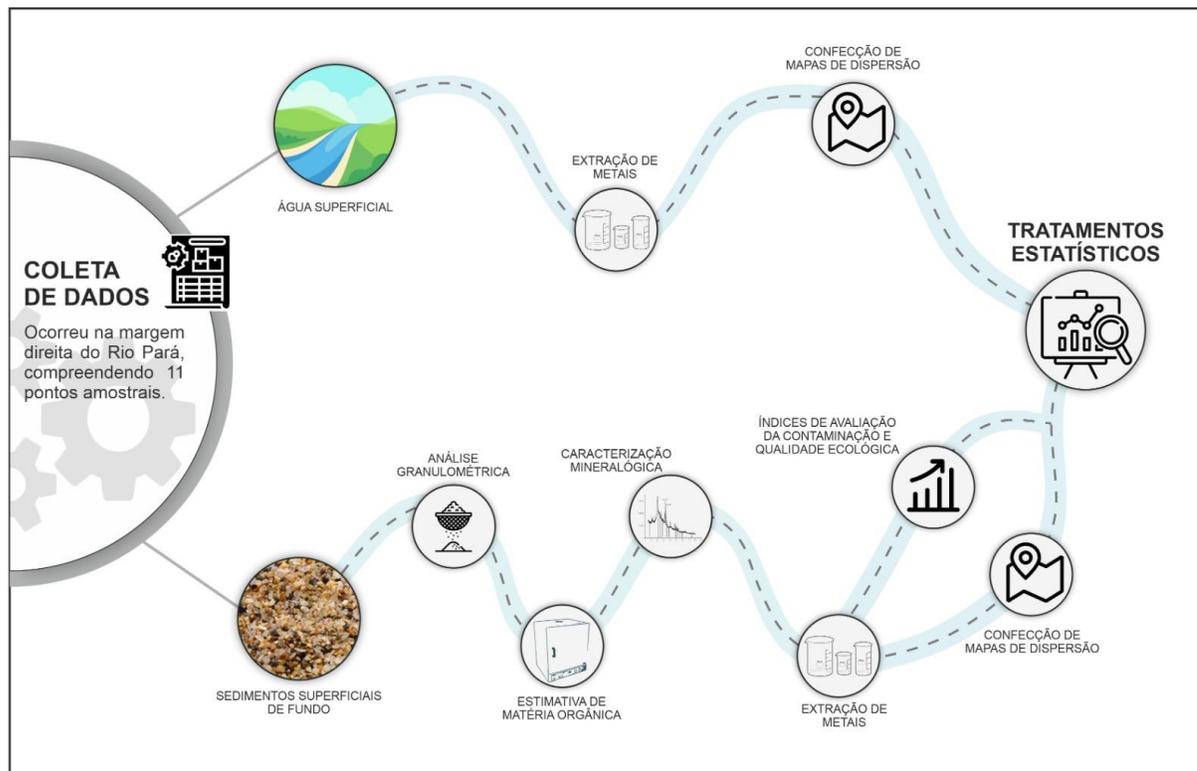
Fonte: Autor (2023).

Para verificar o histórico de vazamento de rejeitos de mineração com maior nível de detalhamento, aplicou-se uma análise documental histórica. O procedimento de análise documental histórica é aquele em que o pesquisador não participa diretamente da construção das informações e dos dados analisados no decorrer da pesquisa, contudo com o dever de ponderar os arquivos considerados como documentos e as abordagens metodológicas, cabendo ainda a análise interpretativa ao final da apuração dos dados obtidos (CELLARD, 2012; GRAZZIOTIN *et al.*, 2022).

4.2 Desenvolvimento da pesquisa

Os procedimentos seguidos por esta pesquisa contemplaram etapas de campo, etapas laboratoriais e etapas de tratamento de dados, cuja visão geral esquemática sobre as diversas etapas do desenvolvimento do trabalho, desde a etapa de coleta até a etapa de tratamento de dados, encontra-se detalhada na Figura 12.

Figura 12 - Infográfico esquemático das etapas de desenvolvimento da pesquisa

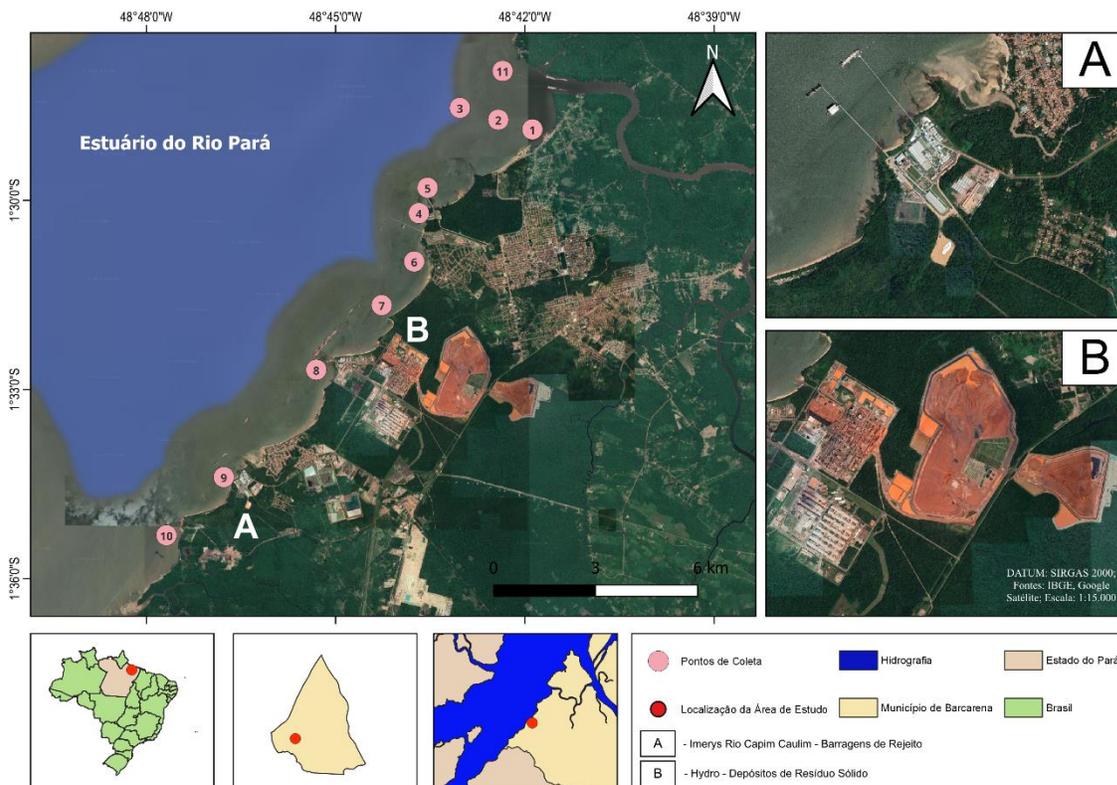


Fonte: Autor (2023).

4.3 Procedimentos de amostragem

A coleta de sedimentos e de água foi realizada no ERP, na margem direita do município de Barcarena-Pará. Para tanto, esta análise avaliou um conjunto de pontos amostrais, totalizando 11 pontos, situados estrategicamente no entorno dos dois grandes empreendimentos minerários da região (Figura 13). A realização desta etapa ocorreu em novembro do ano de 2022, contemplando o fim do período de estação seca, visando analisar o risco ambiental decorrente da dispersão de contaminantes metálicos em um ecossistema costeiro sensível. As informações geográficas e a descrição dos pontos amostrais estão dispostas no Quadro 9.

Figura 13 - Mapa de localização da área de estudo, com ênfase no Estuário do Rio Pará, os empreendimentos minerários no seu entorno (A – Imerys Rio Capim Caulim; B – Norsk Hydro) e os pontos de coleta das amostras



Fonte: Autor (2023).

Quadro 9 - Informações geográficas e descrições dos pontos amostrais

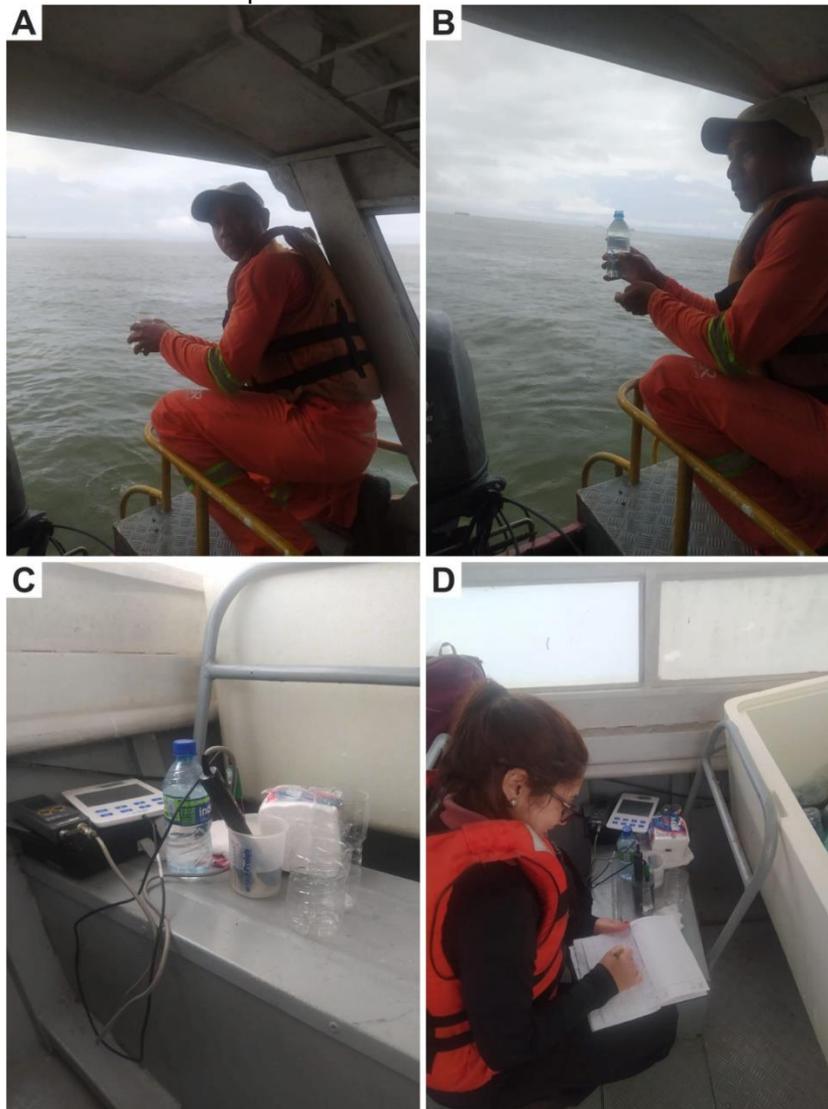
| Ponto Amostral | Coordenadas Geográficas | Descrição do Ponto |
|----------------|--|--|
| 01 | Latitude 1°28'52,48" S Longitude 48°41'52,92" W | Coleta em momento de chuvas torrenciais. Antes da Praia da Fazendinha. |

| | | |
|----|---|---|
| 02 | Latitude 1°28'43,24" S Longitude 48°42'25,38" W | Coleta em momento de chuvas torrenciais. Em frente à Praia da Fazendinha. |
| 03 | Latitude 1°29'32,80" S Longitude 48°43'01,93" W | Coleta em momento de chuvas torrenciais. Entre a Praia das Sereias e Praia do Caripi. |
| 04 | Latitude 1° 29'44,14" S Longitude 48°43'21,99 W | Coleta em momento de chuvas torrenciais. Em frente à Praia do Caripi. |
| 05 | Latitude 1° 29'48,00" S Longitude 48°43'32,64" W | Coleta em momento de chuvas torrenciais. Entre a Praia do Caripi e Unitapajós. |
| 06 | Latitude 1°30'58,19" S Longitude 48°43'45,38" W | Coleta em momento de chuvas torrenciais. Entre Itupanema e Vila do Conde. |
| 07 | Latitude 1°31'39,70" S Longitude 48°44'16,29" W | Coleta em momento de chuvas torrenciais. Em frente à Vila do Conde. |
| 08 | Latitude 1°32'41,24" S Longitude 48°45'18,53" W | Coleta em momento de chuvas torrenciais. Entre Vila do Conde e Murucupi. |
| 09 | Latitude 1°34'23,35" S Longitude 48°46'46,47" W | Coleta em tempo nublado. Entre Murucupi e Montanha. |
| 10 | Latitude 1°35'18,70" S Longitude 48°47'41,04" W | Coleta em tempo nublado. Em Montanha, acima do empreendimento da Imerys Rio Capim Caulim. |
| 11 | Latitude 1°27'56,87" S Longitude 48°42'21,21" W | Coleta em tempo nublado. No centro da desembocadura do Furo do Arrozal. |

Fonte: Autor (2023).

A coleta de água (Figura 14) consistiu no armazenamento da água superficial em garrafas de plástico, que foram rinçadas, a fim de ambientar o recipiente às condições das amostras, as quais foram devidamente acondicionadas a um isopor resfriado, com temperatura < 6° C para preservação. Além disso, ainda na coleta de água, um pequeno tubo plástico foi rinçado e submetido à leitura das sondas HANNA HI991301 e HANNA HI764080, para obtenção das seguintes informações: Temperatura, Ph, Sólidos Totais Dissolvidos – STD, Condutividade Elétrica – CE e Oxigênio Dissolvido – OD.

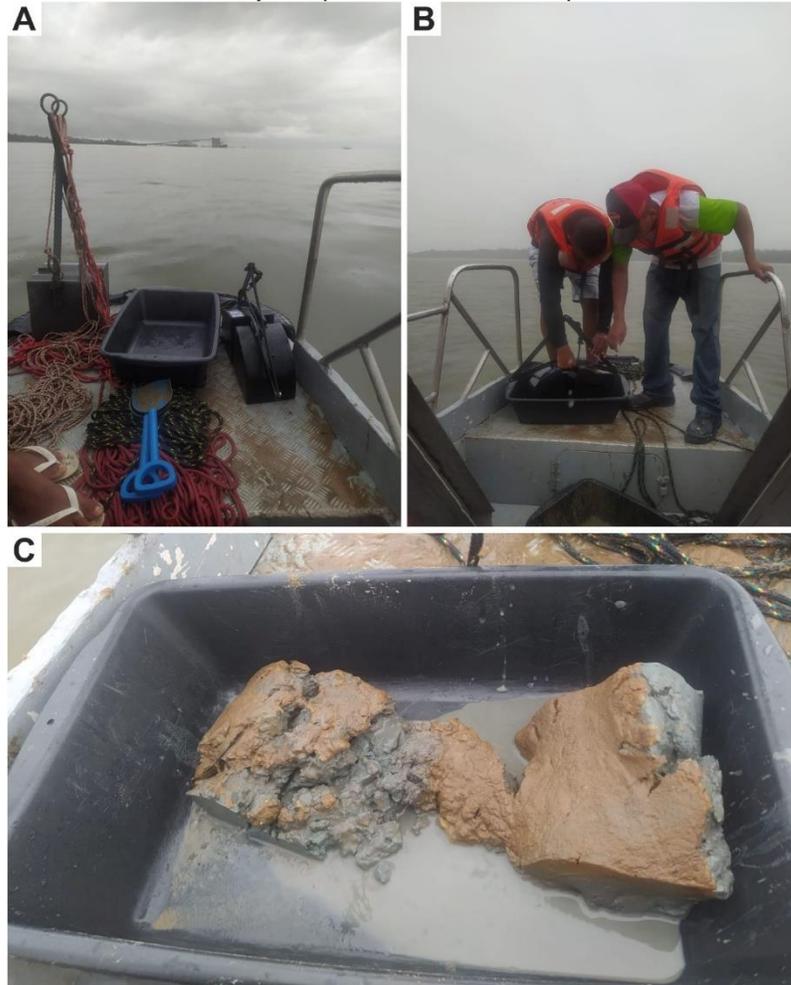
Figura 14 - Procedimentos na etapa de coleta de água, enfatizando A - Garrafas plásticas sendo rinçadas; B - Água coletada em garrafa; C - Leitura de parâmetros físico-químicos pelas sondas e; D - Descrição dos parâmetros em caderneta de campo



Fonte: Autor (2023).

Para a coleta de sedimentos superficiais de fundo (Figura 15), foi utilizado o equipamento draga tipo van veen. Os sedimentos retirados foram depositados, inicialmente, em bandejas plásticas, nas quais eram retirados cascalhos e, posteriormente, o material sedimentar foi transferido das bandejas para as sacolas de disposição (20 L) por meio do uso de colheres de plástico. Nessa etapa, as coletas foram realizadas com 2 réplicas verdadeiras de cada ponto, com pesos aproximados entre 4 e 7kg, a depender da predominância da textura do material sedimentar.

Figura 15 - Procedimentos na etapa de coleta de sedimento de fundo, enfatizando A – Materiais de coleta; B – Deposição de sedimentos em bandeja de plástico e; C – Exemplo de amostra armazenada coletada



Fonte: Autor (2023).

4.4 Análise granulométrica

A caracterização granulométrica realizada por este estudo foi baseada no Manual de Métodos de Análise de Solo da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (2017), com realização das etapas metodológicas na empresa Tapajós Soluções Ambientais. O procedimento aplicado visou a ruptura dos agregados e a individualização das partículas, combinando energia química e mecânica juntamente à formação de uma suspensão estabilizada, para posterior quantificação após separação de frações, cujos procedimentos foram descritos por Donagemma *et al.*, (2017).

Primeiramente, foi realizado o procedimento de dispersão das amostras, utilizando 20g de cada amostra, 100mL de água deionizada, 10mL de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ e um agitador tipo Wagner, com agitação por 16 horas a 50 rpm.

Após isso, aplicou-se o procedimento de separação de areia, que consiste no uso de uma peneira de malha 0,053mm e posterior secagem em estufa a 105° C, pelo período de 24 horas. Em seguida, a areia total deve ser peneirada em uma malha de 0,212mm, de forma a separar a areia grossa (retida na peneira) e areia fina (recolhida na bandeja de fundo).

Posteriormente, a separação das frações silte e argila foram realizadas pelo método da pipeta, que compreende a preparação de uma prova controle, por meio da adição de 10 mL de solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹ e água deionizada até completar 1 L, seguida de coleta de 25 mL da solução para um béquer, que foi encaminhado à estufa por 105° C por 24 horas. As amostras foram ser agitadas vigorosamente por 1 minuto e depois pipetadas 25 mL da suspensão silte + argila, tendo sido transferidas para um béquer e novamente submetidas à secagem em estufa a 105° C por 24 horas. Após a sedimentação da fração silte, foi inserida uma pipeta a 5 cm de profundidade e pipetada 25 mL da solução de argila, a qual foi acondicionada em béquer e seca na estufa a 105° C por 24 horas. Então, os resíduos secos foram pesados em balança com precisão de 0,001g.

Os cálculos realizados para a obtenção das massas e concentrações das frações granulométricas estão explicitados nas equações 1, 2, 3, 4:

$$\text{Teor de argila} = [\text{Arg.} + \text{Disp.}] - \text{Disp.} \times 1000 \quad (1)$$

Na qual: *Arg* é a massa de argila (em g); *Disp.* é a massa do dispersante (em g).

$$\text{Teor de areia fina} = \text{Af} \times 50 \quad (2)$$

Em que: *Af* é a massa de areia fina (em g).

$$\text{Teor de areia grossa} = [\text{Af} + \text{Ag}] - \text{Af} \times 50 \quad (3)$$

Sendo que: *Af* é a massa de areia fina (em g); *Ag* é a massa de areia grossa (em g).

$$\text{Teor de silte} = 1000 - [\text{Arg.} + \text{Af} + \text{Ag}] \quad (4)$$

Na qual: *Arg* é a massa de argila (em g); *Af* é a massa de areia fina (em g); *Ag* é a massa de areia grossa (em g).

4.5 Estimativa de matéria orgânica (MO)

A estimativa de MO seguiu o Manual de Métodos de Análise de Solo, da EMBRAPA (2017), cujos procedimentos foram realizados nos laboratórios da empresa Tapajós Soluções Ambientais. Para isso, a quantificação pela via seca em mufla por meio de incineração possibilita a determinação total da matéria orgânica (PEREIRA *et al.*, 2006). Desse modo, as amostras foram submetidas ao processo de combustão com aquecimento programado e perda de massa por incineração. Na incineração foram utilizados 5g de cada amostra, que seguiram etapas de maceração e peneiramento (80 mesh), sendo submetidas à estufa a 65° C por 24 horas e devidamente pesadas após esta etapa. Posteriormente, as amostras foram levadas à mufla sob temperatura de 600° C por 6 horas, tendo sido pesadas ao fim do processo, de acordo com as orientações de Fontana (2017). Então, o teor de MO foi quantificado pela diferença entre a massa do solo seco em estufa e a massa do resíduo obtido após a incineração em mufla, conforme demonstra a equação 5:

$$MO = \frac{(M_s - M_r)}{M_s} \cdot 1000 \quad (5)$$

Em que: *MO* é a concentração de matéria orgânica (g kg⁻¹); *M_s* representa a massa do sedimento seco em estufa a 65° C (em g); e *M_r* é a massa do resíduo após mufla a 600° C (em g).

4.6 Caracterização mineralógica

A difração de raios X foi realizada pelo método do pó, cujos procedimentos foram acometidos no Laboratório de Difração de raios X, Análises térmicas e dielétricas (PPGF/UFGA). O equipamento Difratorômetro Bruker (D8 *Advance*) com geometria Bragg-Brentano e detector *LynxEye* operou com a radiação Cu (K α 1=1,540598 Å), faixa angular (°2 θ) = 5-110°, voltagem do tubo = 40 kV, corrente do tubo = 40 mA, fenda divergente =

0,6mm, fenda Soller = 2,5°, e filtro $K\beta$ de Ni. Os parâmetros de coleta padrão do laboratório são: faixa angular (2θ) = 5-110°; passo angular de 0,02°, e tempo por passo 0,1s.

Na etapa de interpretação das fases mineralógicas, baseada nos procedimentos realizados por Correa (2006), os difratogramas foram interpretados por intermédio do software *Philips X' Pert High Score* e com as fixas de *Powder Diffraction File* (PDF) e do *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

4.7 Determinação dos metais pesados

4.7.1 Metais em sedimentos

A etapa de extração de metais de sedimentos baseou-se no Manual de Métodos de Análise de Solo, da EMBRAPA (2017), cujos procedimentos foram realizados nos laboratórios da empresa Tapajós Soluções Ambientais. Os elementos Fe e Mn foram extraídos por ácido sulfúrico. Por sua vez, os elementos Cu, Cd e Zn foram extraídos como microelementos por soluções padrão. Ambos procedimentos seguiram as recomendações de Teixeira *et al.*, 2017.

Realizadas as análises, as concentrações obtidas foram comparadas com a Resolução CONAMA 454/12, a qual: “Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional” (BRASIL, 2012). Nessa resolução, especificamente no Art. 10, na seção II, item a, que se refere à limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota. Os valores de referência estão apresentados no Quadro 10.

Quadro 10 - Valores de referência de metais no sedimento (mg/Kg)

| Cd | Cu | Fe | Mn | Zn |
|-----|----|-------|-------|-----|
| 1,2 | 34 | n.a.* | n.a.* | 410 |

*não aplicável
Fonte: Brasil (2012).

4.7.2 Metais na água

As amostras foram analisadas pela aplicação da técnica de espectrometria de absorção atômica por chama, de acordo com a metodologia recomendada pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* para a determinação dos metais Cd, Cu, Fe, Mn e Zn. Esta metodologia consistiu na digestão de 50 ml da amostra em 5

ml de ácido nítrico concentrado em forno micro-ondas a uma temperatura de 160°C por 10 minutos, e após arrefecimento aquecido por mais 10 minutos a uma temperatura de 170°C para leitura (CLESCERI *et al.*, 1998).

Após as análises, as concentrações foram confrontadas com a Resolução CONAMA 357/05, que: “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” (BRASIL, 2005). Especificamente, a seção II das águas, que abrange o Art. 15, o qual contempla as águas doces de classe 2. Para isso, utilizou-se os valores de referência indicados no Quadro 11.

Quadro 11 - Valores de referência de metais na água (mg/L)

| Cd | Cu | Fe | Mn | Zn |
|-------|-------|-----|-----|------|
| 0,005 | 0,005 | 0,3 | 0,1 | 0,09 |

Fonte: Brasil (2005).

4.8 Índices de contaminação

4.8.1 Índice de Poluição de Fator Único (PI)

O PI foi aplicado para avaliar o nível abrangente de cada metal pesado em todas as amostras do estudo (Tomlinson *et al.*, 1980) e foi definido da seguinte forma:

$$PI = \frac{Ci}{Si} \quad (6)$$

onde:

PI é o índice de poluição de fator único de metal no sedimento; Ci é a concentração do metal i na amostra; e Si é o valor padrão do metal específico. Foram utilizados os valores de referência estabelecidos na Resolução CONAMA 454/2012 (Brasil, 2012), que se baseiam no Effect Range Low (ERL) e Effect Range Medium (ERM) desenvolvidos por Long *et al.* (1995).

As categorias usadas para representar a poluição por metais traço no sedimento com base no PI são as seguintes: <1 sem contaminação, 1,0 < PI < 2,0 nível baixo de contaminação, 2,0 < PI < 3,0 nível moderado de contaminação, 3,0 < PI < 5,0 nível forte de contaminação, IP > 5,0 Nível de contaminação muito forte (Tomlinson *et al.*, 1980).

4.8.2 Índice de Poluição Sintética de Nemerow (PN)

O índice de poluição sintética de Nemerow (PN) foi aplicado para avaliar a contaminação por metais pesados causada por todos os metais pesados em cada ponto de amostragem do estudo e foi calculado usando a seguinte fórmula (Chen et al., 1999; Zheng et al., 2006; Cheng e outros, 2007):

$$PN = \frac{\sqrt{P^2max + P^2ave}}{2} \quad (7)$$

onde:

PN é o índice de poluição sintética de Nemerow para todas as amostras avaliadas; P^2max é o índice máximo de poluição entre os índices de poluição de fator único para todas as amostras; P^2ave representa a média aritmética dos índices de poluição de fator único para cada amostra.

As categorias usadas para representar a poluição por metais traço no sedimento com base em PN são as seguintes: $<0,7$ seguro, $0,7 < PN < 1,0$ alerta de poluição, $1,0 < PN < 2,0$ poluição leve, $2,0 < PN < 3,0$ poluição moderada, $PN > 3,0$ poluição pesada (Zheng et al., 2006; Cheng et al., 2007).

4.8.3 Grau de contaminação (Cd)

O índice Cd indica o impacto prejudicial coletivo de metais traço na superfície da água (Backman et al., 1998) e é determinado como:

$$Cd = \sum_{i=1}^n Cfi \quad (8)$$

$$Cfi = \frac{M_i}{MAC_i} - 1 \quad (9)$$

onde:

Cfi é o fator de contaminação para o i -ésimo metal traço; M_i é o valor analítico da i -ésima componente; e MAC_i é a concentração máxima admissível do i -ésimo metal traço.

As categorias usadas para representar a poluição por metais pesados com base no Cd são as seguintes: <1 baixa, 1-3 moderada e >3 alta poluição por metais no corpo de água superficial (Backman et al., 1998).

4.9 Confeção de mapas de distribuição espacial

A distribuição espacial das frações granulométricas, MO no sedimento e contaminantes metálicos na água e no sedimento foram mapeadas usando o software Qgis (3.22.9). O método Inverse Distance Weighting (IDW) foi usado como método de interpolação, que calcula os valores das células para o local não medido calculando a média dos dados amostrados ao redor de cada célula de processamento (Watson e Philip, 1985), conforme aplicado por Kim e Choi (2019) e Zhang et al. (2023) em sistemas estuarinos.

4.10 Análise estatística

A análise estatística foi realizada utilizando o software STATISTICA (7.0). Primeiramente foi aplicado o teste de normalidade Shapiro-Wilk ($p < 0,05$). As amostras foram classificadas como normais de acordo com os testes estatísticos. A correlação de Pearson foi então testada ($p < 0,05$) para verificar as possíveis relações entre MO, metais no sedimento e metais na água (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn).

Para verificar informações sobre a fonte, foi realizado teste t de Student ($p < 0,05$) entre metais no sedimento e na água (Cu, Fe, Mn e Zn). Por fim, para identificar as dimensões dos dados, aplicou-se a Análise de Componentes Principais (PCA) ($p < 0,05$) em duas etapas: I) entre metais na água, MO no sedimento e parâmetros físico-químicos da água e II) entre metais no sedimento, MO no sedimento e parâmetros físico-químicos da água.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a aplicação das etapas metodológicas teóricas e das etapas de desenvolvimento da pesquisa, englobando amostragem, etapas laboratoriais e tratamentos de dados, os produtos originados desta pesquisa foram organizados em três distintos artigos, cujos enfoques serão apresentados neste tópico e, em seguida, estarão apresentados na íntegra, conforme a submissão aos respectivos periódicos.

O subtópico 5.1 corresponde ao artigo intitulado “Segurança de barragens de rejeitos e impactos ambientais: Uma revisão sobre a mineração de caulim em uma região amazônica”, o qual foi submetido em 13 de novembro de 2023 e aceito em 18 de dezembro de 2023 pela Revista Multidebates (Qualis B1, conforme a Classificação de Periódicos Quadriênio 2017-2020). Este artigo foi produto direto dos dados secundários obtidos a partir da revisão sistemática e documental sobre aspectos de segurança de barragens de caulim, características dos rejeitos e impactos ambientais no entorno de empreendimentos minerários de caulim na região de Barcarena-PA.

O subtópico 5.2 apresenta o artigo intitulado “Análise das características de rejeitos de mineração de bauxita em uma região amazônica: Uma revisão da literatura”, que foi submetido em 30 de outubro de 2023 à Revista Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental (Qualis B2, conforme a Classificação de Periódicos Quadriênio 2017-2020) e encontra-se atualmente em fase de revisão. Tal artigo consiste no produto de dados secundários obtidos a partir da revisão sistemática sobre aspectos de segurança de barragens de bauxita, características dos rejeitos, fazendo uma analogia entre a mineração deste recurso mineral em Barcarena-PA e Paragominas-PA, tendo ainda como enfoque a discussão sobre metodologias alternativas de disposição de rejeitos.

O subtópico 5.3 corresponde ao artigo intitulado “Distribution and contamination of trace metals in water and sediments from areas of mining influence in an amazon estuary: A preliminar study”, cuja submissão foi realizada em 10 de fevereiro de 2024 ao periódico Marine Bulletin Pollution (Qualis A1, conforme a Classificação de Periódicos Quadriênio 2017-2020; Impact Factor: 5.8). Este artigo corresponde ao desenvolvimento da pesquisa, considerando as etapas de amostragem e tratamento analítico de dados. O

objetivo desta pesquisa consistiu em contribuir para a compreensão de lacunas do conhecimento sobre a concentração e a distribuição de metais pesados na água e nos sedimentos de ecossistemas estuarinos amazônicos sensíveis e impactados por atividades de mineração.

5.1 Segurança de barragens de rejeitos e impactos ambientais: Uma revisão sobre a mineração de caulim em uma região amazônica

RESUMO

No Brasil, o estado do Pará tem recebido destaque, sobretudo pela produção e beneficiamento de caulim. Em contrapartida, a demanda por tais insumos minerais acarretou no crescimento da produção de rejeitos que, representa riscos, os quais podem ser evidenciados nos últimos desastres envolvendo barragens de mineração. Este estudo consiste em uma revisão bibliográfica sistemática e objetivou a discussão correlata de métodos de beneficiamento, armazenamento de caulim e inúmeros incidentes envolvendo vazamentos de rejeitos, a fim de subsidiar ações na detecção de áreas mais impactadas. Os resultados demonstraram que o beneficiamento do minério de caulim na área de estudo é realizado por via úmida. Os sistemas de armazenamento de rejeitos de caulim em Barcarena-PA são mais inseguros em relação aos sistemas alternativos de disposição, resultando em eventos de vazamentos de rejeitos de caulim em corpos hídricos regionais e áreas de espraiamento utilizadas para balneabilidade.

Palavras-chaves: Beneficiamento mineral. Rejeitos de caulim. Gestão Ambiental. Amazônia.

ABSTRACT

In Brazil, the state of Pará has received attention, especially for the production and processing of kaolin. On the other hand, the demand for such mineral inputs has led to the growth of tailings production, which represents risks, which can be evidenced in recent disasters involving mining dams. This study consists of a systematic bibliographical review and aimed at discussing related methods of processing, kaolin storage and numerous incidents involving waste leaks, in order to support actions to detect the most impacted areas. The results demonstrated that the processing of kaolin ore in the study area is carried out via the wet process. Kaolin tailings storage systems in Barcarena-PA are more unsafe in relation to alternative disposal systems, resulting in events of kaolin tailings leaking into regional water bodies and spreading areas used for bathing.

Keywords: Mineral processing. Kaolin tailings. Environmental management. Amazon.

5.1.1 Introdução

A mineração constitui uma das mais antigas atividades da humanidade, cuja importância para a economia brasileira tornou-se perceptível desde o período colonial,

marcado pelas incursões de bandeirantes em busca de metais preciosos, até aos mais recentes conhecimentos geológicos, descobertas de depósitos minerais e adequações nos processos industriais, subsidiando o desenvolvimento socioeconômico nacional e, principalmente, nos estados de Minas Gerais e Pará (IBRAM, 2016; ANM, 2021).

O estado do Pará possui grande potencial para se tornar um dos maiores centros mineradores mundiais, principalmente considerando que mais de 80% do total de exportações estaduais estão relacionadas às indústrias de mineração e de transformação mineral, que totalizam bilhões de reais (SIMINERAL, 2019), com destaque para o processamento de caulim beneficiado, com participação de 90,6% da produção nacional total, contribuindo com 1,6 Mt em um total de 1,77 Mt (USGS, 2019; USGS, 2021).

Em contrapartida, desde a Revolução Industrial, a demanda por insumos minerais cresceu de modo acentuado, ocasionando uma crescente geração de rejeitos, sendo estes resultantes dos processos de extração e produção de minérios (IBRAM, 2016). Tais rejeitos possuem métodos distintos de disposição e armazenamento, incluindo diferentes tipos de estruturas, tais como: cavas exauridas, minas subterrâneas, pilhas, depósitos, ou barragens de rejeitos (MEDEIROS E LIMA, 2021). Apesar disso, o armazenamento de rejeitos sempre pode apresentar riscos relacionados à contaminação pela presença de metais/metaloídeos passíveis à dispersão (FONSECA *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, o Brasil vivenciou os maiores desastres envolvendo barragens de rejeitos de mineração, que constantemente apresentaram ineficiência na contenção da contaminação, conforme destacam Batista *et al.* (2008) e Martins *et al.* (2014). Nos anos de 2015 e 2019, em Mariana e em Brumadinho, respectivamente, os eventos foram responsáveis por diversos danos ecológicos, socioeconômicos e mortes humanas (SÁ *et al.*, 2021; QUEIROZ *et al.*, 2021; FELIZARDO *et al.*, 2021). Em detrimento disso, o Governo tem se mobilizado por meio de ações legislativas, para garantir padrões de segurança, a fim de mitigar a probabilidade de ocorrência de incidentes, acidentes ou desastres, amenizando suas consequências, tal como exemplifica o Decreto nº 11.310/2022 (BRASIL, 2022).

Esta pesquisa considerou um importante município da Amazônia paraense, sendo ele: Barcarena-PA. A escolha deste município justifica-se pela instalação de grandes empresas do setor minero-metalúrgico na região, formado por empresas como a Pará

Pigmentos S.A e Imerys Rio Capim Caulim S.A. (maior planta de beneficiamento de caulim do mundo), as quais utilizam o estuário do Rio Pará como via de escoamento logístico de recursos minerais para o oceano Atlântico (RODRIGUES *et al.*, 2019; COSTA *et al.*, 2022). Além disso, este município apresenta um extenso histórico de registros de impactos ambientais nas últimas décadas, sobretudo de acidentes por vazamentos de rejeitos de mineração de caulim (STEINBRENNER *et al.*, 2020).

Pressupõe-se que os eventos decorrem por conta de lacunas no controle de estruturas de armazenamento de rejeitos de mineração, os quais ocasionam diversos impactos ambientais que podem perdurar por décadas. Diante disto, esta revisão de literatura objetiva identificar pesquisas que discutam: I) os métodos de tratamento de minérios de caulim na região, II) métodos de armazenamento de rejeitos de caulim e a classificação das estruturas segundo a Agência Nacional de Mineração (ANM) e III) sumarizar o histórico de desastres ocorridos nas últimas décadas, como subsídio à gestão ambiental de um ecossistema impactado da Amazônia.

5.1.2 Área de Estudo

O município de Barcarena integra a região nordeste do Estado do Pará, sendo componente da mesorregião metropolitana de Belém, dispondo de área territorial de 1.310.338 km², e população estimada de 129.333 pessoas (IBGE, 2021). A sede municipal apresenta as seguintes coordenadas geográficas: 01°30'24" de latitude Sul e 48°37'12" de longitude a Oeste de Greenwich (MARTINS; MENDES, 2011), e constitui zona limítrofe aos municípios de Acará, Moju, Abaetetuba e Belém, e à oeste pelo Rio Pará, Baía do Marajó e Baía do Guajará, cujo acesso por transporte urbano é feito a partir da capital Belém pelas rodovias estaduais (PA – 316, PA – 481 e PA – 483) ou por meio hidroviário (NEVES, 2002).

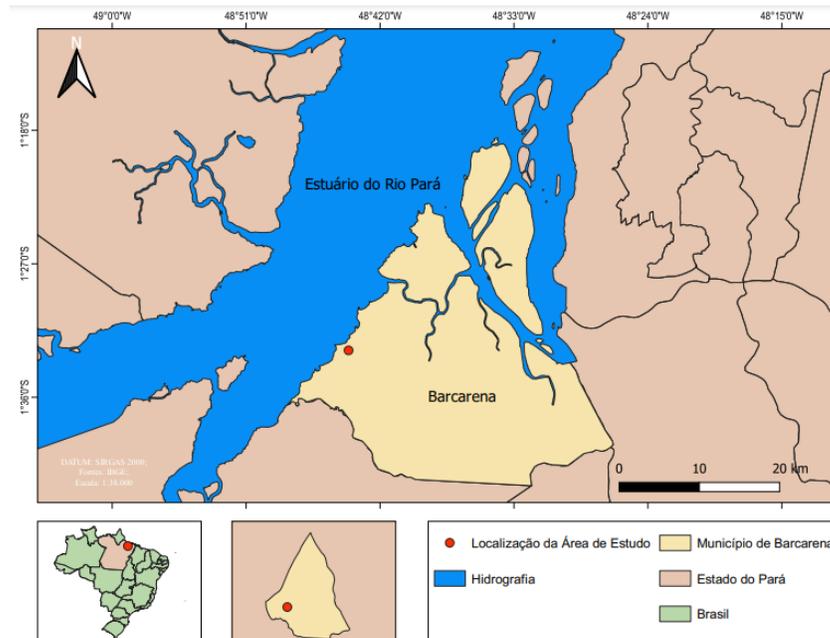
O clima da região é enquadrado na classificação de Köppen (1936) como tropical chuvoso (Afi) (A – clima tropical úmido, com temperatura média do mês mais frio superior a 18° C; fi – ocorrência de chuvas o ano todo), como clima de floresta tropical úmida, apresentando uma precipitação durante todo o ano, com média mensal superior a 60 mm e uma temperatura média de 26,3° C e umidade relativa em torno de 85% (SILVA, 2012). A variação térmica é mínima, e as precipitações totalizam mais de 2.500 mm por ano, ocorrendo maiores volumes nos primeiros seis meses do ano (IDESP, 2011). Essa

variação sazonal é determinada pela posição da Zona de Convergência Intertropical de modo anual (INMET, 2018).

Este município, adjacente à zona estuarina do rio Pará, está disposto sobre um espesso pacote sedimentar de idade Cenozoica, dispondo de estratigrafia pouco variável, cuja porção continental apresenta sedimentos do Paleoceno e Neógeno (Formação Barreiras) e nas margens dos rios estão os sedimentos do Quaternário (COSTA *et al.*, 2022). A formação Barreiras está exposta na maior parte do município e é composta por rochas sedimentares, tais como arenitos, siltitos e argilitos, de coloração cinza amarelada e espessura de até 100 metros, além de concreções lateríticas do Mioceno Superior (OLIVEIRA, 2013).

Em síntese, o município de Barcarena compreende uma importante porção geográfica do estado do Pará, oferecendo inúmeros serviços ecossistêmicos e sendo fundamental para a economia estadual e nacional, principalmente em decorrência do escoamento de *commodities* e produtos minerais, possível devido à presença de uma malha hidrográfica regional privilegiada, responsável por interligar o Estuário do Rio Pará ao Oceano Atlântico (Figura 16).

Figura 16 - Área de estudo, com ênfase na localização do município de Barcarena-PA e no Estuário do Rio Pará.



Fonte: Autores, 2023.

5.1.3 Metodologia

Na etapa de revisão sistemática, foram pesquisados dados na plataforma *Scholar Google*, sendo considerados artigos de alta relevância científica, inseridos em periódicos revisados por pares e indexados, cujo recorte temporal correspondeu a um período de 10 anos (2014-2023). De modo complementar, também foram consideradas dissertações de mestrado e teses de doutorado. Além disso, sucedeu-se uma etapa de pesquisa documental, considerando dados obtidos na Polícia Civil do Pará (PC/PA) e do Ministério Público do Pará (MP/PA), a fim de verificar o histórico de vazamento de rejeitos de mineração de caulim em Barcarena-PA.

Na estratégia de busca, foram utilizados os seguintes descritores isolados ou combinados, além de seus correspondentes na língua inglesa: Beneficiamento mineral/Mineral processing; Tratamento de minérios/Ore treatment; Beneficiamento de caulim/Kaolin processing; Armazenamento de rejeitos de mineração/Mining tailings storage; Barragens de rejeitos de mineração/Mining tailings dams; Segurança de barragens/ Dam safety; Classificação de Barragens/Dam's classification; Métodos construtivos de barragens de mineração/Mining dam construction methods; Acidentes e Incidentes de mineração/Mining Accidents and Incidents.

Os documentos que não apresentaram o texto completo disponível e aqueles que não dispuseram relação com os objetivos propostos pelo estudo foram excluídos. Posteriormente, os estudos agrupados seguiram etapas de filtragem (Figura 17): 1 - Identificação; 2 - Seleção; 3 - Elegibilidade e 4 - Inclusão, tendo por base o modelo de Principais Itens para Relatar Revisões Sistemáticas e Meta-análises (PRISMA).

Figura 17 - Infográfico representativo das etapas metodológicas seguidas para a revisão sistemática



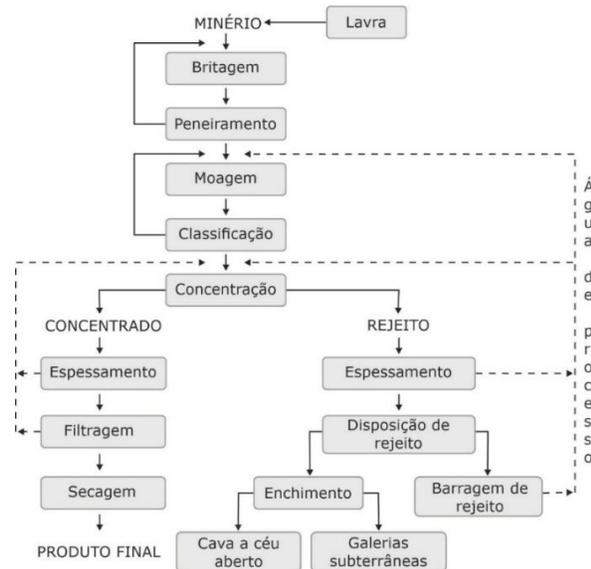
Fonte: Autores, 2023.

5.1.4 Resultados e Discussão

A grande maioria dos minérios encontrados naturalmente necessitam de algum modo de beneficiamento visando a melhoria das suas propriedades físico-químicas. O beneficiamento de minérios consiste na separação física ou físico-química dos minerais, a fim de separar os minerais com valor econômico para a obtenção de uma porção que contenha a maior parte dos minerais valiosos (LUZ E LINS, 2018). Esse processo induz a separação de maneira seletiva e controlada, possibilitando a distinção do concentrado e do rejeito (THOMÉ E PASSINI, 2018). Duas etapas são as responsáveis pelos produtos gerados, a extração/lavra e o beneficiamento/concentração.

O primeiro momento da fase de lavra é responsável pela produção de resíduos/escombros, compostos por material estéril proveniente da rocha extraída para obtenção de minério, sem aproveitamento imediato, sendo passível de reutilização em construções de barragens ou sistemas alternativos de disposição de rejeitos, além do enchimento das galerias subterrâneas. Apenas no segundo momento origina-se o, então, rejeito de minério (Figura 18), o qual representa um material proveniente da separação com o concentrado, sendo geralmente constituído por partículas muito finas do processo de beneficiamento mineral, como areia fina, silte e argila (IPEA, 2012).

Figura 18 - Diagrama representativo das etapas típicas do tratamento de minério

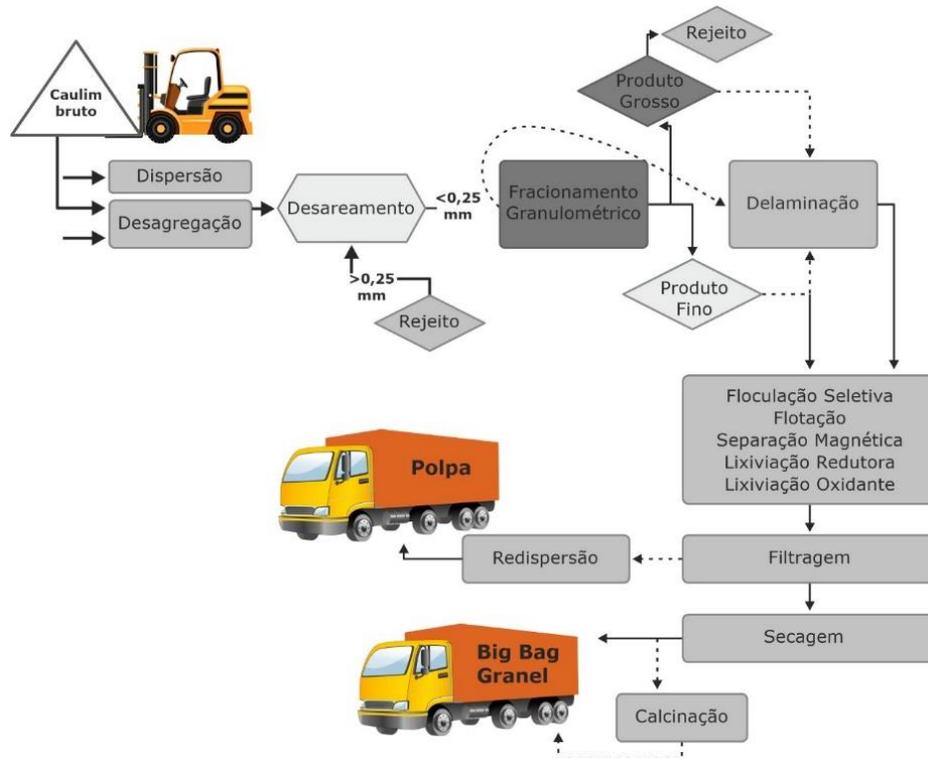


Fonte: Adaptado de Luz e Lins, 2018

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de caulim processados por indústria, com produção na ordem de 1,8 milhões de toneladas por ano (USGS, 2019; USGS, 2021). No Brasil, as principais aplicações são como agente de enchimento no preparo de papel; como agente de cobertura para papel couché e na composição de pastas cerâmicas (GRISSOLIA *et al.*, 2021).

O beneficiamento do caulim é responsável pela remoção de fases minerais indesejadas, assegurando a melhoria das propriedades críticas da argila do produto, a exemplo da composição química, da distribuição granulométrica e do brilho, sendo destinada a diversos usos (RAMASWAMY E RAGHAVAN, 2010). Há duas possibilidades para o beneficiamento do caulim: via seca e via úmida. O primeiro método é destinado a caulins com alvura e granulometria adequadas ao mercado, enquanto o método por via úmida (Figura 19) compreende dispersão, desareamento, fracionamento, separação magnética, floculação seletiva, alveamento químico, filtragem e secagem (GRISSOLIA *et al.*, 2021).

Figura 19 - Diagrama simplificado de beneficiamento de caulim (via úmida)



Fonte: Adaptado de Luz e Lins, 2005; Grissolia *et al.*, 2021

Uma grande preocupação em relação às indústrias minerais diz respeito à produção da elevada quantidade de rejeitos, os quais podem ser dispostos em diferentes tipos de estruturas (PAIXÃO E WILKEN, 2021; MEDEIROS E LIMA, 2021). A seleção da metodologia de armazenamento varia de acordo com a natureza do processo mineral, as condições geológicas e topográficas do local, as propriedades mecânicas dos materiais, o impacto ambiental dos contaminantes dos rejeitos e a climatologia da região (IBRAM, 2016).

De acordo com Thomé e Passini (2018), o método mais comumente aplicado para o armazenamento dos rejeitos da indústria mineral é a sua disposição em lagoas de decantação, que são represados por barragens de rejeitos. A Agência Nacional de Mineração (ANM), por meio da Resolução ANM nº 95/2022 (ANM, 2022), define as barragens de mineração, conceituando-as da seguinte maneira:

Art. 2º

IV – Barragem de Mineração:

a) barragens, barramentos, diques, cavas com barramentos construídos, associados às atividades desenvolvidas com base em direito mineral, construídos em cota superior à da topografia original do terreno, utilizados em caráter temporário ou definitivo para fins de contenção, acumulação, decantação

ou descarga de rejeitos ou de sedimentos provenientes de atividades de mineração com ou sem captação de água associada, compreendendo a estrutura do barramento e suas estruturas associadas, excluindo-se deste conceito as barragens de contenção de resíduos industriais;

b) estruturas construídas por meio de disposição hidráulica de rejeitos, como um maciço permeável, dotado de sistema de drenagem de fundo, suscetíveis à liquefação (ANM, 2022, p. 2).

Além disso, a legislação considera ainda dois critérios para o enquadramento das barragens sob jurisdição nacional, o Critério de Risco (CRI) e o Dano Potencial Associado (DPA). O CRI representa uma “classificação da barragem de acordo com os aspectos que possam influenciar na possibilidade de ocorrência de acidente ou desastre”, a qual considera características técnicas e outros fatores (ANM, 2022, p. 3).

Por outro lado, o Dano Potencial Associado (DPA), refere-se a um “dano que pode ocorrer devido ao rompimento, vazamento, (...) ou mau funcionamento de uma barragem, independentemente da sua probabilidade de ocorrência” e que pode ocasionar impactos de diferentes naturezas (ANM, 2022, p. 4). De todo modo, ambos os critérios supracitados auxiliam os empreendedores e os órgãos nacionais quanto à periodicidade de monitoramento e, primordialmente, ao atendimento à legislação, às normas e aos padrões de segurança (ANM, 2022).

De acordo com a Agência Nacional de Mineração (ANM), a Imerys Rio Capim Caulim armazena o rejeito da mineração de caulim em barragens de rejeitos de mineração, totalizando 11 estruturas, sendo que todas elas estão inseridas na Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB) (ANM, 2023). As características técnicas das barragens estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características técnicas das barragens de mineração (Imerys Rio Capim Caulim, Barcarena-PA)

| Barragem | Área do reservatório | Comprimento da crista | Categoria de Risco - CRI | Dano Potencial Associado - DPA |
|-----------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Bacia 2 | 139.000m ² | 1.280,00m | Baixa | Alto |
| Bacia 1 A | 100.000m ² | 1.177,40m | Baixa | Alto |
| Bacia 3 | 85.000m ² | 1.050,00m | Baixa | Alto |
| Bacia 5 A | 59.000m ² | 977,20m | Baixa | Alto |
| Bacia 5 C | 93.000m ² | 1.180,00m | Baixa | Alto |
| Bacia B 4 | 21.000m ² | 535,00m | Baixa | Alto |
| Bacia 1 B | 64.000m ² | 540,00m | Baixa | Alto |

| | | | | |
|-----------------------|-----------------------|-----------|-------|------|
| Bacia 5 B | 28.000m ² | 780,00m | Baixa | Alto |
| Bacia 6 A | 46.992m ² | 1.314,00m | Baixa | Alto |
| Bacia de segurança | 5.340m ² | 597,00m | Baixa | Alto |
| Bacia 6 B | 129.000m ² | 1.700,00m | Baixa | Alto |

Fonte: ANM, 2023

É importante destacar que, apesar de todas as barragens estarem classificadas com CRI baixa, este critério tem sido questionado desde o desastre em Brumadinho, envolvendo a barragem I da Mina Córrego do Feijão, a qual constava como CRI médio até o momento do seu rompimento, em 2019 (DOMINGOS E CASTILHOS, 2019). Além disso, é importante destacar que os casos de vazamentos de rejeitos na área de estudo têm sido encarados como incidentes isolados por parte de órgãos fiscalizadores, apesar de claras evidências da existência de tubulações e outras estruturas clandestinas no entorno da mineradora responsável (STEINBRENNER *et al.*, 2020).

Para o Conselho Nacional do Meio Ambiente (1986), impacto ambiental é:

Qualquer **alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente**, causada por qualquer forma de matéria e energia **resultante das atividades humanas** que, direta ou indiretamente, afetam a saúde, a segurança, o bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais (CONAMA, 1986, p. 1, grifo nosso).

Nesse viés, a Constituição Brasileira possui leis específicas que visam regulamentar a atividade mineradora e ações potencialmente poluidoras. O artigo 225 da Constituição Federal dispõe que:

Todos têm direito ao **meio ambiente ecologicamente equilibrado**, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-la e preservá-la para as presentes e futuras gerações (BRASIL, 1988, art. 214, s/p, grifo nosso).

Apesar disso, o município de Barcarena-PA, caracterizado pela implantação de grandes projetos, tem sido um cenário recorrente de desastres ambientais registrados na Amazônia, sobretudo pelos diversos casos de vazamentos de rejeitos derivados do beneficiamento dos minérios de caulim. Nesse sentido, desde o ano de 2004, existem identificação, registro e descrição de impactos envolvendo vazamentos de rejeitos, que podem ser verificados em inquéritos da Divisão Especializada em Meio Ambiente (DEMA), da Polícia Civil do estado do Pará (PC/PA); laudos do Instituto de Criminalística

do Centro de Perícias Científicas Renato Chaves (CPC); relatórios do Instituto Evandro Chagas, do Ministério da Saúde (IEC/MS) (LEMOS, PIMENTEL, 2021), conforme atesta a Tabela 2.

Tabela 2 - Histórico de vazamentos de rejeitos de Caulim no município de Barcarena-PA

| Ano | Evento | Indicadores Ambientais | Resultado de análises e conclusão de investigações |
|--------------------|--|--|---|
| 2004 (Junho) | Falta de manutenção dos equipamentos. | Alteração da cor, cheiro e sabor da água e mortandade de peixes. | Poluição da água e do solo (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2006 (Julho) | Infiltração e vazamento na bacia de rejeitos n.º 03. | Alteração da cor da água dos poços de captação. | Poluição da água e solo (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2007 (Junho) | Fissuras e vazamento em bacia de rejeitos de caulim. | Alteração da cor da água dos poços de captação. | Poluição da água e solo. (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2008 (Março) | Vazamento de caulim no rio das Cobras e nos igarapés Curuperé, Dendê e São João. | Alteração da cor da água dos poços de captação. | Poluição da água e solo. |
| 2011 (Novembro) | Rompimento de mineroduto e vazamento de polpa de caulim. | Alteração da coloração da água do igarapé Maricá. | Poluição da água e solo (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2012 (Julho) | Vazamento de material da bacia de rejeitos pelo duto da empresa. | Alteração de coloração da água do igarapé Maricá e rio Dendê. | Poluição da água e solo (Indiciamento dos responsáveis). |

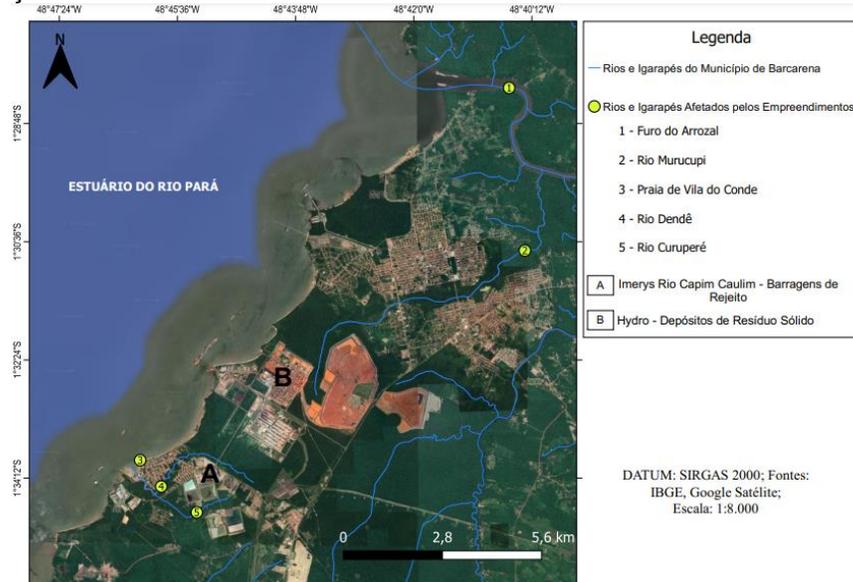
| | | | |
|--------------------|---|--|---|
| 2013 (Agosto) | Substituição de mineroduto e vazamento de caulim. | Alteração da coloração da água do igarapé Curuperé. | Poluição da água e solo (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2014 (Maio) | Vazamento de rejeitos de caulim. | Contaminação dos igarapés Curuperé e Dendê. | Poluição da água e solo. |
| 2016 (Outubro) | Vazamento de polpa de caulim da tubulação de saída do evaporador 6. | Alteração da coloração da água do Estuário do Rio Pará (Baía do Marajó). | Poluição pelo lançamento de caulim no solo, na praia e no rio Pará (Indiciamento dos responsáveis). |
| 2022 (Novembro) | Vazamento do minério caulim. | Alteração da coloração do rio Murucupi até a praia do Conde, no distrito de Vila do Conde. | Poluição de recursos hídricos (Boletins de ocorrência registrados na Polícia Civil do município). |

Fonte: Adaptado de PC/PA, 2004; 2006; 2007; 2012a,b; 2016a,b; 2017; MP/PA, 2016; STEINBRENNER *et al.*, 2020; LEMOS, PIMENTEL, 2021; G1 Pará, 2022

Sob essa perspectiva, destaca-se ainda que a maioria dos eventos envolvendo os vazamentos de rejeitos de caulim no entorno desse empreendimento atingiu diretamente a principal hidrografia da área, o estuário do Rio Pará, seja de modo direto, ou indiretamente por meio de seus pequenos tributários locais, conforme relatado pelas principais bibliografias.

Vieira e Vieira (2019) destacam a importância dos Sistemas de Informações Geográficas (SIG's), visto que possibilitam o manuseio de grande volume de dados, fornecem estratégias para as tomadas de decisão, e contribuem na elaboração de produtos úteis para auxílio do planejamento territorial. Considerando a existência de uma relação espacial entre os corpos hídricos impactados e a proximidade destes com as barragens de rejeitos, um mapa temático enfatizando as principais áreas atingidas foi confeccionado (Figura 20), a fim de subsidiar a gestão ambiental da área por parte dos órgãos competentes.

Figura 20 - Área de estudo, com ênfase nos corpos hídricos impactados por eventos envolvendo barragens de rejeitos de mineração de caulim.



Fonte: Autores, 2023.

É válido ressaltar que estes corpos hídricos estão em áreas urbanizadas situadas nos arredores de áreas portuárias de Barcarena-PA. As zonas portuárias possuem papel importante, tanto do ponto de vista econômico quanto geográfico, com localização próxima aos polos industriais e facilitam o escoamento de diversos produtos (BEBIANNO *et al.*, 2015). Apesar disso, estas localidades estão frequentemente associadas a impactos ambientais, sobretudo à poluição da água (ZOBBI, 2017), emissão de águas residuais, despejos acidentais e outras atividades antrópicas (BOCCHETTI *et al.*, 2008). Tais atividades podem desencadear diversos danos ecológicos, a exemplo da eutrofização e mortandade de peixes (SMITH *et al.*, 2017).

Em regra geral, a perda de qualidade das águas nos estuários se elucida como uma forma de poluição da água (KARYDIS E KITSIOU, 2013). Considerando que a água é um bem natural indispensável para a sobrevivência humana e essencial para o desenvolvimento da maioria das atividades humanas (Organização Mundial da Saúde, 2014), o panorama ambiental apresentado por esta pesquisa representa um risco potencial ao uso múltiplo das águas, especialmente em uma região com intenso pluralismo sociocultural e de grande importância econômica.

5.1.5 Conclusões

Neste estudo foram discutidos aspectos importantes sobre o controle de estruturas de disposição/armazenamento de rejeitos de mineração de caulim, por meio de vertentes como os eventos de vazamentos de rejeitos de caulim e a ocorrência de desastres ambientais em uma importante área para o desenvolvimento econômico da Amazônia, principalmente considerando os desastres em barragens de mineração nacionais recentes e o atual panorama de reforço legislativo a fim de reforçar a segurança das estruturas e dos seus entornos.

O processo de beneficiamento de caulim na área de estudo é realizado por via úmida, sendo mais complexo e com diversas etapas. Os métodos de armazenamento de rejeitos de caulim em Barcarena ainda possuem grande relação com o histórico método de contenção de rejeitos com teores de líquidos em barragens de mineração e, apesar de apresentarem categoria de risco baixa, ainda requerem cuidados periódicos devido, sobretudo, ao histórico de desastres. Por outro lado, fica evidente a necessidade de considerar investimentos para a disposição de rejeitos com maiores teores de sólidos, demonstrando aderência às formas alternativas e mais seguras de disposição de produtos indesejados da mineração.

Os dez eventos de vazamentos de rejeitos de caulim ocorridos em Barcarena-PA elucidam uma fatídica realidade vivenciada nas duas últimas décadas e que, culturalmente, foram estabelecidos devido à ineficiência da segurança das estruturas, bem como da gestão ambiental em áreas do entorno. Posto isso, percebeu-se que as principais áreas atingidas foram os corpos hídricos da área (Furo do Arrozal, Rio Murucupi, Rio Dendê e Rio Curuperé), além de áreas históricas e turísticas utilizadas para a balneabilidade, tais como a Praia de Vila do Conde e demais espriamentos em suas imediações.

Por fim, enfatiza-se ainda, como sugestão aos estudos futuros, a necessidade de pesquisas que enfoquem em análise da dispersão espacial de contaminantes em sedimento e na água da região, considerando também as especificidades climáticas da região amazônica e suas peculiaridades em relação à sazonalidade, profundidade dos corpos hídricos e fluxos hidrodinâmicos, fazendo-se valer de aspectos legislativos do

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA e embasamentos técnico-científicos a fim de salvaguardar a integridade ambiental no entorno de empreendimentos minerários.

5.2 Análise das características de rejeitos de mineração de bauxita em uma região amazônica: Uma revisão da literatura

RESUMO

As atividades de mineração possuem grande relevância no cenário mundial, contribuindo para o desenvolvimento socioeconômico e na produção de bens e serviços. No Brasil, o estado do Pará tem recebido destaque, sobretudo pela produção, beneficiamento e comercialização de Bauxita. Não obstante, a demanda por tais insumos minerais acarretou no aumento da produção de rejeitos que, apesar de apresentarem métodos de disposição distintos, sempre representam riscos, os quais podem ser evidenciados nos últimos desastres envolvendo barragens de mineração sob jurisdição nacional. Posto isso, este estudo objetivou a discussão de métodos de beneficiamento de bauxita, variações granulométricas e mineralógicas e métodos de armazenamento de rejeitos em áreas estratégicas da Amazônia, visando subsidiar ações de controle de riscos em sistemas de disposição de rejeitos de bauxita. Para tanto, o estudo constituiu uma revisão bibliográfica sistemática, priorizando os artigos mais relevantes e atuais sobre a temática, cujos descritores foram utilizados em base de dados confiável. Os resultados demonstraram que o beneficiamento do minério de bauxita necessita de dois processos para a transformação deste insumo em alumínio metálico; As variações granulométricas foram mais evidentes no município de Paragominas-PA, enquanto em Barcarena-PA houve predominância de silte; A mineralogia enfatizou maiores teores de hidróxidos de alumínio em Paragominas-PA em relação à Barcarena-PA; Os sistemas de armazenamento de rejeitos de bauxita em Paragominas-PA ainda são mais inseguros em relação aos aplicados em Barcarena-PA, que priorizam sistemas alternativos com maiores teores de sólidos e, conseqüentemente, facilitam as ações de controle.

Palavras-chaves: Beneficiamento mineral; Rejeitos de bauxita; Amazônia.

ABSTRACT

Mining activities have great relevance on the world stage, contributing to socioeconomic development and the production of goods and services. In Brazil, the state of Pará has received attention, especially for the production, processing and commercialization of Bauxite. However, the demand for such mineral inputs has led to an increase in the production of tailings which, despite having different disposal methods, always represent risks, which can be evidenced in the latest disasters involving mining dams under national jurisdiction. Thus, this study aimed to discuss bauxite processing methods, granulometric and mineralogical variations and tailings storage methods in strategic areas of the Amazon, aiming to support risk control actions in bauxite tailings disposal systems. To this end, the study constituted a systematic bibliographic review, prioritizing the most relevant and current articles on the topic, whose descriptors were used reliable database. The results demonstrated that the processing of bauxite ore requires two processes to transform this input into metallic aluminum; Granulometric variations were more evident

in the municipality of Paragominas-PA, while in Barcarena-PA there was a predominance of silt; Mineralogy emphasized higher levels of aluminum hydroxides in Paragominas-PA compared to Barcarena-PA; The storage systems for bauxite tailings in Paragominas-PA are even more unsafe compared to those applied in Barcarena-PA, which prioritize alternative systems with higher solids contents and, consequently, facilitate control actions.

Keywords: Mineral processing; Bauxite tailings; Amazon.

5.2.1 Introdução

A mineração é uma atividade econômica importante para o Brasil, e sua importância pode ser notada desde o período colonial, quando bandeirantes realizavam incursões em busca de metais preciosos, até os dias atuais, com avanços significativos na compreensão geológica, descobertas de depósitos minerais e melhorias nos processos industriais. Dados do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), apontam que o setor da indústria extrativa mineral, em 2017, representou 1,4% de todo o PIB brasileiro, sendo também um importante fomentadora da indústria nacional, pois é o segmento fornecedor de matéria-prima para todos os tipos de indústrias existentes no país (IBRAM, 2019). Essa atividade tem sido um fator essencial para o desenvolvimento socioeconômico do Brasil, com destaque especial para os estados de Minas Gerais e Pará (IBRAM, 2016; ANM, 2021).

O estado do Pará possui grande potencial para se tornar um dos maiores centros mineradores mundiais, principalmente considerando que mais de 80% do total de exportações estaduais estão relacionadas às indústrias de mineração e de transformação mineral, que totalizam bilhões de reais (SIMINERAL, 2019), com destaque, dentre outras substâncias minerais, como principal estado nacional na produção bruta, beneficiada e comercializada de Alumínio (Bauxita) (ANM, 2022).

Contudo, as operações de mineração geram uma considerável quantidade de resíduos sólidos. Os mais volumosos entre eles são os decorrentes das fases de extração (chamados de estéreis) e do processo de beneficiamento (os rejeitos). Os procedimentos de beneficiamento de minério têm como objetivo principal extrair os elementos de valor econômico, ou seja, um produto final. Para Paixão e Wilken (2021), esses procedimentos envolvem a padronização do tamanho das partículas, a remoção de minerais que não

têm valor econômico e o aprimoramento da qualidade, pureza ou concentração do produto final.

Segundo o Instituto de Pesquisa Avançada (IPEA, 2012), os métodos empregados variam amplamente, dependendo do tipo e qualidade do minério a ser extraído. A utilização frequente de água nos processos de beneficiamento, especialmente na concentração do minério, resulta na produção de rejeitos úmidos, e a gestão adequada e disposição desses resíduos no ambiente representam desafios significativos para as empresas responsáveis. Esses resíduos podem ser armazenados de diversas maneiras, incluindo cavas exauridas, minas subterrâneas, pilhas, depósitos ou barragens de rejeitos (MEDEIROS E LIMA, 2021). É importante notar que o armazenamento de rejeitos sempre carrega consigo riscos potenciais. Como exemplo desses riscos, cita-se um dos piores desastres relacionados a barragens de rejeitos de mineração, ocorrido no Brasil, em Mariana (2015) e Brumadinho (2019) (NORONHA, 2021), esses eventos resultaram em extensos danos ambientais, impactos socioeconômicos significativos e perda de vidas humanas (SÁ *et al.*, 2021; QUEIROZ *et al.*, 2021; FELIZARDO *et al.*, 2021).

Os riscos de desastres no século XXI possuem causas complexas, perpassando por descaso técnico, que conduz à ruptura da barragem de rejeito, bem como pela modificação do ambiente, o uso dos recursos e dos territórios (NOGUEIRA E MOURA, 2022). Em resposta a esses incidentes, o governo tem agido através de medidas legislativas, com o propósito de estabelecer padrões de segurança destinados a reduzir a probabilidade de ocorrência de incidentes, acidentes ou desastres e atenuar seus efeitos, conforme exemplificado no Decreto nº 11.310/2022 (BRASIL, 2022).

Esta análise concentrou-se em dois municípios essenciais na região amazônica do Pará, a saber: Barcarena-PA e Paragominas-PA. A escolha dessas localidades se justifica devido à estreita relação entre elas nos processos de tratamento e armazenamento dos rejeitos e resíduos de minério de bauxita. Paragominas-PA desempenha um papel crucial na mineração, abrigando a mina de bauxita da empresa Hydro, cujos minerais extraídos são triturados e transportados até Barcarena-PA (HYDRO, 2023a, b). Por sua vez, Barcarena-PA abriga um setor minero-metalúrgico significativo, com empresas renomadas como Alumínio Brasileiro S.A. (Albrás), Alumina

do Norte do Brasil S.A. (Hydro Alunorte, a maior refinaria de alumina do mundo) e Alumínios de Barcarena S.A. (Alubar) (RODRIGUES *et al.*, 2019; COSTA *et al.*, 2022).

Este estudo parte do pressuposto de que a ocorrência de desastres está, em grande parte, relacionada a deficiências no controle das estruturas de armazenamento de rejeitos de mineração, principalmente devido a lacunas no entendimento do comportamento desses rejeitos, para garantir a segurança durante toda sua vida útil e após seu fechamento. Diante do exposto, esta análise objetiva realizar um levantamento de dados que visam identificar pesquisas que discutam: I) os métodos de tratamento de minérios de bauxita, II) características e variações sobre a granulometria e a mineralogia e III) métodos de armazenamento de rejeitos de bauxita em áreas estratégicas da região amazônica, visando sintetizar um arcabouço técnico-científico atual para subsidiar ações de gestão e controle de estruturas de contenção de rejeitos.

5.2.2 Materiais e Métodos

Na etapa de revisão sistemática, foram pesquisados dados na plataforma *Scholar Google*, sendo considerados artigos de alta relevância científica, inseridos em periódicos revisados por pares e indexados, cujo recorte temporal correspondeu a um período de 10 anos (2014-2023). De modo complementar, foram considerados arquivos documentais clássicos e, secundariamente, também foram consideradas dissertações de mestrado e teses de doutorado.

Na estratégia de busca, foram utilizados os seguintes descritores isolados ou combinados, além de seus correspondentes na língua inglesa: Beneficiamento mineral/Mineral processing; Tratamento de minérios/Ore treatment; Beneficiamento de Bauxita/Bauxite processing; Rejeitos de mineração/Mining wastes; Características de rejeitos de mineração/Characteristics of mining wastes; Rejeitos de Bauxita/ Bauxite wastes; Granulometria de rejeitos de bauxita/Grain size of bauxite tailings; Mineralogia de rejeitos de bauxita; Armazenamento de resíduos de mineração/Mining waste storage; Armazenamento de rejeitos de mineração/Mining tailings storage; Barragens de rejeitos de mineração/ Mining tailings dams; Segurança de barragens/Dam safety.

Os documentos que não apresentaram o texto completo disponível e aqueles que não dispuseram relação com os objetivos propostos pelo estudo foram excluídos.

Posteriormente, os estudos agrupados seguiram etapas de filtragem (Figura 21): 1 - Identificação; 2 - Seleção; 3 - Elegibilidade e 4 - Inclusão, tendo por base o modelo de Principais Itens para Relatar Revisões Sistemáticas e Meta-análises (PRISMA).

Figura 21 - Infográfico representativo das etapas metodológicas seguidas para a revisão sistemática



Fonte: Autores (2023).

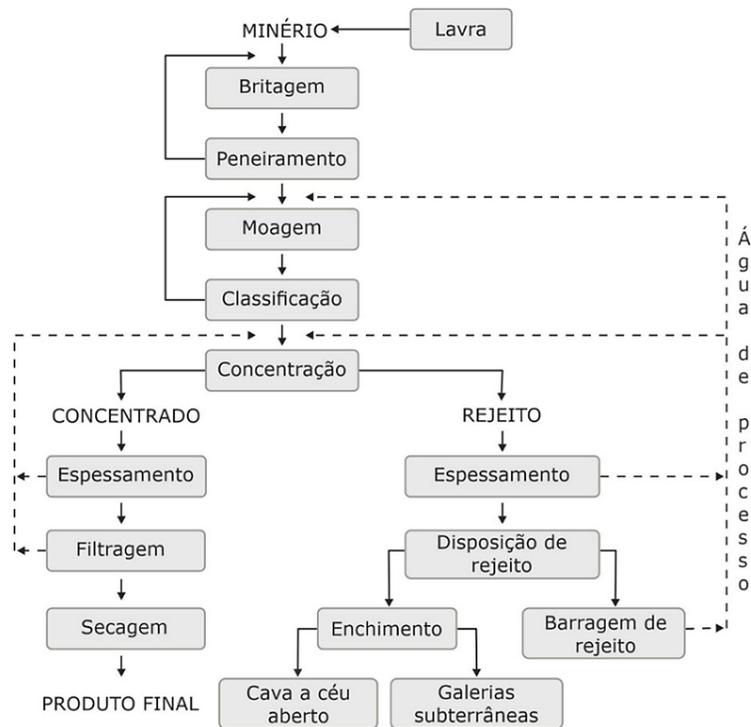
5.2.3 Resultados e Discussão

A maioria dos minérios naturais precisa passar por algum tipo de processo de melhoria de suas características físicas e químicas. Isso envolve separar os minerais valiosos daqueles que não têm valor econômico, de modo a obter uma parte que contenha a maior quantidade dos minerais valiosos (LUZ E LINS, 2018). Esse processo induz a separação de maneira seletiva e controlada, possibilitando a distinção do concentrado e do rejeito (THOMÉ E PASSINI, 2018). Duas etapas são as responsáveis pelos produtos gerados, a extração/lavra e o beneficiamento/concentração.

Segundo Souza, Moreira e Heineck (2018), a elevada produção de resíduos minerais provenientes do processo de beneficiamento de minério torna viável a construção de diques para armazenar esse material, criando assim, as barragens de rejeitos. No entanto, quando construídas ou planejadas de maneira inadequada, essas estruturas representam um grande risco para a sociedade, o meio ambiente e também a economia.

Na mineração, é encontrado dois principais tipos de resíduos sólidos: os estéreis e os rejeitos. De acordo com o IPEA (2012), os estéreis referem-se aos materiais escavados durante a extração da mina, não possuindo valor econômico, e geralmente são dispostos em pilhas. Por outro lado, os rejeitos são os resíduos que surgem dos processos de beneficiamento aplicados às substâncias minerais. Esses resíduos não têm aplicação imediata, mas podem ser reutilizados na construção de barragens ou em sistemas alternativos para descarte de rejeitos, além de serem usados para preencher galerias subterrâneas. Somente em uma etapa posterior, é criado o que chamamos de "rejeito de minério" (Figura 22). Esse rejeito é formado principalmente por partículas muito pequenas resultantes do processo de beneficiamento mineral, como areia fina, silte e argila (IPEA, 2012).

Figura 22 - Diagrama representativo das etapas típicas do tratamento de minério

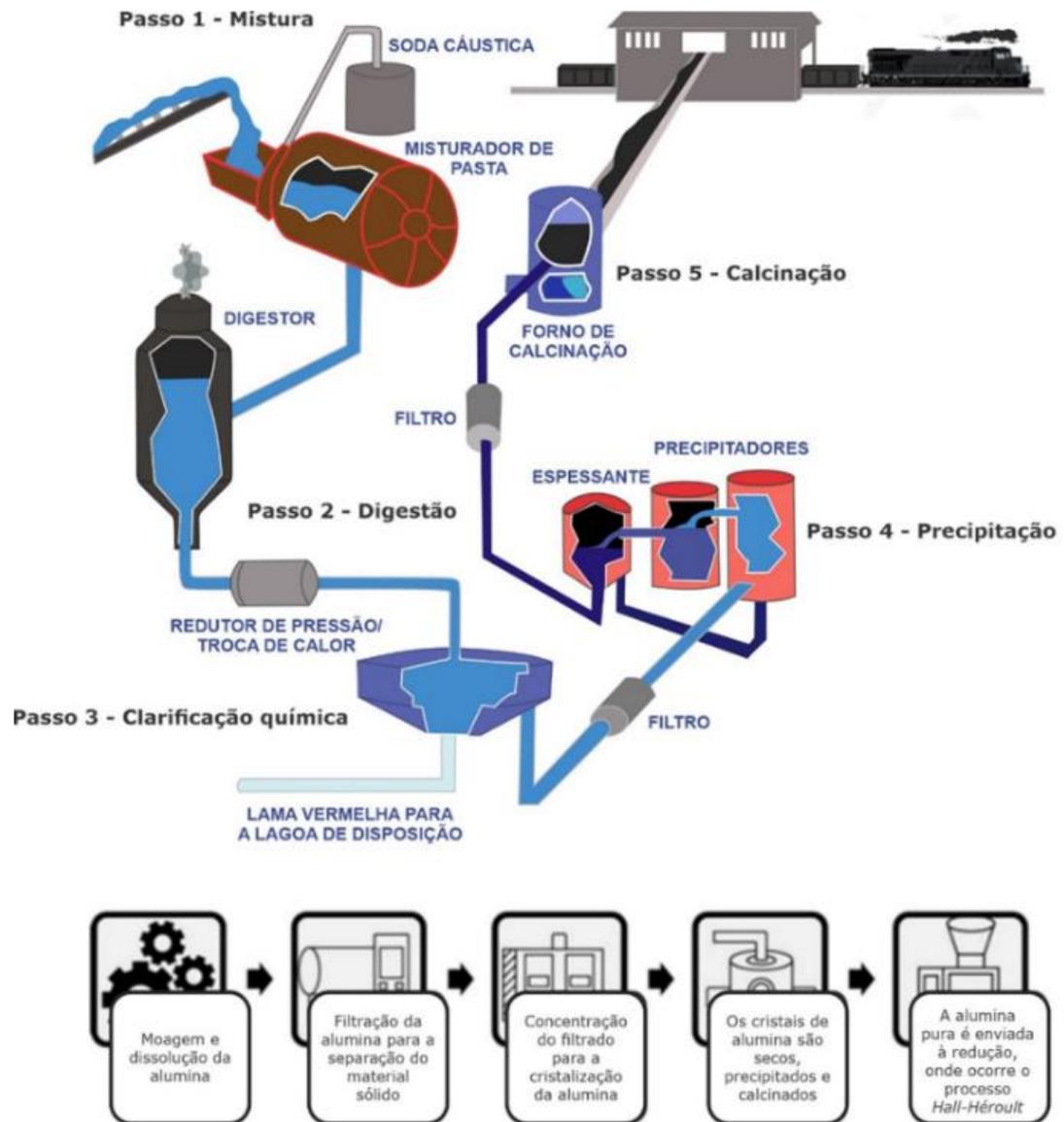


Fonte: Adaptado de Luz e Lins (2018).

É importante destacar que aproximadamente 85% da produção de bauxita é direcionada para a fabricação de alumina, um processo que envolve a lixiviação cáustica química úmida, conhecido como o processo Bayer (Figura 23). Posteriormente, a maior parte da alumina produzida por esse refinamento é utilizada como matéria-prima na

fabricação de alumínio metálico. Isso acontece por meio de um método que envolve a redução eletrolítica da alumina em um banho fundido contendo criolita, que pode ser de origem natural ou sintética (Na_3AlF_6). Esse processo é conhecido como o processo Hall-Hérault (USGS, 2019).

Figura 23 - Diagrama simplificado de beneficiamento de bauxita

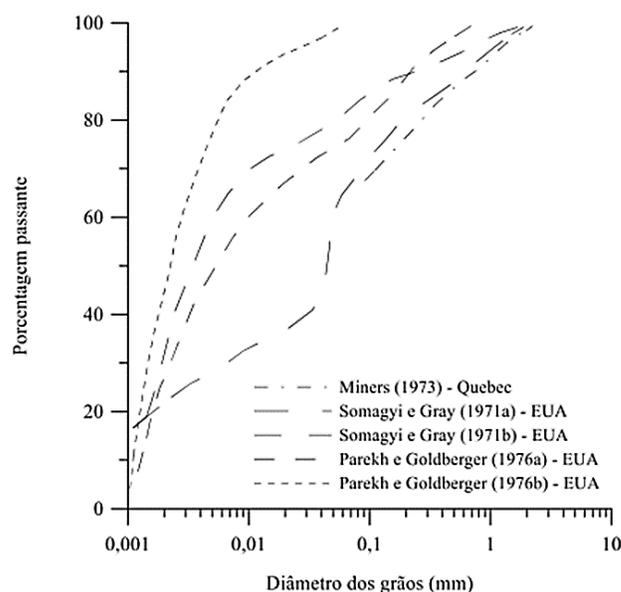


Fonte: Adaptado de Tabereaux (2012); ABAL (2020).

O rejeito do minério de bauxita apresenta uma distribuição granulométrica totalmente dependente e relacionada com: a origem da rocha-mãe (a rocha exposta às intempéries da subsuperfície), ao processo de extração e beneficiamento do minério, ao

processamento e ao modo de deposição e armazenamento (VILLAR, 2002). Em relação a isso, Oboni e Oboni (2020) constataram a faixa de variação granulométrica, resumizando um apanhado de ensaios de caracterização granulométrica realizados ao longo dos anos em rejeitos de bauxita de mineradoras distintas nos Estados Unidos (Figura 24).

Figura 24 - Variação granulométrica considerando distintos rejeitos de mineração de bauxita



Fonte: Oboni e Oboni (2020).

De acordo com essa faixa de variação, é possível constatar uma tendência na ocorrência de partículas majoritariamente com diâmetros de siltes, embora ainda seja possível verificar partículas do tamanho de argilas e areias finas em menor quantidade. Apesar disso, é válido ressaltar que a maioria dos estudos realizados em rejeitos de bauxita são direcionados a materiais geológicos submetidos ao processo Bayer, logo, ao considerar outros métodos existentes, a literatura ainda é incipiente (BRUSCHI, 2020).

De acordo com a classificação proposta por Oliveira e Rubio (2011), de uma forma geral, observamos que a polpa de bauxita contém partículas de tamanho fino, com menos de 100 μm , sendo mais prevalentes na amostra de polpa. Além disso, há também partículas muito finas e ultrafinas, embora em menor quantidade. No entanto, é importante levar em conta que as condições climáticas, geológicas, pedológicas e regionais específicas da região amazônica exercem influência sobre as características

das diferentes bauxitas que passam pelo processo de tratamento mineral, afetando a granulometria e a mineralogia de seus rejeitos. A tabela 3 apresenta alguns dos resultados encontrados em estudos realizados com bauxitas na região amazônica.

Tabela 3 - Variação granulométrica em rejeitos de bauxita da Amazônia

| Autor (es) | Localidade | Faixa de variação |
|--------------------------------|-------------------|--|
| Reis (2015) | Paragominas – PA | 50% das partículas é de aproximadamente 86 μm |
| Pinheiro <i>et al.</i> (2016) | Barcarena – PA | (Ponto 1: 98,47% < 100 μm) (Ponto 2: 94,57% < 100 μm) |
| Pinheiro <i>et al.</i> (2017) | Barcarena – PA | Predominância de partículas entre 2 e 60 μm (silte) |
| Santiago (2018) | Paragominas – PA | 98% < 1 μm e 2% em torno de 0,6 μm |
| Rodrigues <i>et al.</i> (2019) | Paragominas – PA | 90% < 500 μm e 10% < 5 μm |
| Santos <i>et al.</i> (2020) | Paragominas – PA | 90% < 48,6 μm |
| Silva <i>et al.</i> (2020) | Barcarena – PA | 90% < 22,5 μm 50% < 6,04 μm 10% < 1,65 μm |
| Araújo <i>et al.</i> (2020) | Barcarena – PA | 80% < 38 μm |

Fonte: Autores (2023).

Em relação à mineralogia, de acordo com estudos de Sampaio *et al.* (2005), a bauxita é composta principalmente pela Gibbsita [$\text{Al}(\text{OH})_3$] e, dificilmente para climas tropicais, Boehmita [$\gamma\text{AlO}(\text{OH})$] e/ou Diásporo [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$], apresentando como principais impurezas a Caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, óxi-hidróxidos de ferro, a exemplo da Hematita [Fe_2O_3] e Goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$], além de óxidos de titânio (Rutilo e Anatásio – estrutura cristalina tetragonal) [TiO_2]. A Tabela 4 exhibe os resultados de análises mineralógicas realizadas em bauxitas da Amazônia.

Tabela 4 - Análises mineralógicas em rejeitos de bauxita da Amazônia

| Autor (es) | Localidade | Resultados obtidos |
|--------------------------------|-------------------|---|
| Reis (2015) | Paragominas - PA | Gibbsita, Goethita, Caulinita, Hematita, Anatásio. |
| Pinheiro <i>et al.</i> (2016) | Barcarena – PA | Gibbsita, Hematita, Anatásio, Goethita, Sodalita e Quartzo. |
| Pinheiro <i>et al.</i> (2017) | Barcarena – PA | Hematita, Sodalita, Goethita, Gibbsita e Anatásio. |
| Santiago (2018) | Paragominas-PA | Gibbsita, Hematita, Quartzo, Anatásio e Caulinita. |
| Rodrigues <i>et al.</i> (2019) | Paragominas-PA | Gibbsita, Goethita, Hematita, Caulinita e Anatásio. |
| Melo <i>et al.</i> (2019) | Paragominas – PA | Gibbsita, Caulinita, Hematita, Goethita e Anatásio |

| | | |
|-----------------------------|------------------|---|
| Santos <i>et al.</i> (2020) | Paragominas – PA | Gibbsita, Caulinita, Goethita e Hematita |
| Silva <i>et al.</i> (2020) | Barcarena – PA | Hematita, Anatásio, Sodalita, Gibbsita, Quartzo, Goethita |
| Araújo <i>et al.</i> (2020) | Barcarena – PA | Hematita, Goethita, Gibbsita, Sodalita, Anatásio, Quartzo e Calcita |

Fonte: Autores (2023).

Uma grande preocupação em relação às indústrias minerais diz respeito à produção da elevada quantidade de rejeitos, os quais podem ser dispostos em diferentes tipos de estruturas (PAIXÃO, WILKEN, 2021; MEDEIROS E LIMA, 2021). A escolha do método de armazenamento depende de fatores como: a natureza do processo minerário, as condições geológicas e topográficas do local, as propriedades mecânicas dos materiais, o impacto ambiental dos contaminantes dos rejeitos e a climatologia da região (IBRAM, 2016).

De acordo com Thomé e Passini (2018), o método mais comumente aplicado para o armazenamento dos rejeitos da indústria mineral é a sua disposição em lagoas de decantação, que são represados por barragens de rejeitos. A Agência Nacional de Mineração (ANM), por meio da Resolução ANM nº 95/2022 (ANM, 2022), define as barragens de mineração, conceituando-as da seguinte maneira:

Art. 2º

IV – Barragem de Mineração:

a) barragens, barramentos, diques, cavas com barramentos construídos, associados às atividades desenvolvidas com base em direito minerário, construídos em cota superior à da topografia original do terreno, utilizados em caráter temporário ou definitivo para fins de contenção, acumulação, decantação ou descarga de rejeitos ou de sedimentos provenientes de atividades de mineração com ou sem captação de água associada, compreendendo a estrutura do barramento e suas estruturas associadas, excluindo-se deste conceito as barragens de contenção de resíduos industriais;

b) estruturas construídas por meio de disposição hidráulica de rejeitos, como um maciço permeável, dotado de sistema de drenagem de fundo, suscetíveis à liquefação (ANM, 2022, p. 2).

Além disso, a regulamentação também leva em conta dois critérios para determinar se uma barragem está sob a jurisdição nacional: o Critério de Risco (CRI) e o Dano Potencial Associado (DPA). O CRI é uma forma de classificar a barragem com base em fatores que possam afetar a probabilidade de ocorrência de acidentes ou desastres. Ele leva em consideração aspectos técnicos e outros elementos (ANM, 2022, p. 3). Por outro lado, o Dano Potencial Associado (DPA) se refere ao dano que poderia ocorrer devido a um rompimento, vazamento ou mau funcionamento de uma barragem,

independentemente de quão provável seja que isso aconteça. Esse dano pode ter diversos tipos de impactos (ANM, 2022, p. 4). De qualquer forma, ambos os critérios mencionados ajudam os empreendedores e as autoridades nacionais a determinar a frequência de monitoramento e, acima de tudo, a garantir a conformidade com as leis, regulamentos e padrões de segurança (ANM, 2022).

Sob outra perspectiva, os sistemas alternativos de disposição de sedimentos, resíduos e rejeitos de mineração têm ocupado mais espaço no setor minerário e elucidam soluções para melhoria no nível de segurança estrutural, redução do potencial de dano ao meio ambiente e aplicação de soluções tecnológicas (GUEDES E SCHNEIDER, 2018). Nesse sentido, destaca-se o empilhamento a seco, ou *dry stacking/tailing dry backfill*, que consiste em um método responsável pelo empilhamento do resíduo de mineração após a separação do sólido da água, através de um sistema de filtragem, em um depósito de rejeitos (OLIVEIRA-FILHO E ABRÃO, 2015). No Brasil, alguns empreendimentos já aplicam esse método, no qual o rejeito perpassa pelas seguintes etapas: desaguamento por peneiras de alta frequência e filtragem em filtro prensa horizontal, resultando na produção de resíduos com menor teor de umidade, o que possibilita seu empilhamento, evitando a necessidade da disposição em barragens (BRANDÃO, TOMI E SANTOS, 2016; BERGER, 2017).

Do ponto de vista estrutural, existem diferenças fundamentais entre as barragens de rejeitos da mineração e os depósitos de resíduos sólidos. As barragens são projetadas para conter água e partículas sólidas, tanto em suspensão quanto em estado livre, resultantes do processamento do minério. A escala e o tamanho das barragens variam dependendo da topografia da região. Por outro lado, os depósitos de resíduos sólidos podem ter diversas origens e formatos. Eles são delimitados por diques de contenção ou localizados em áreas abertas. A forma como os resíduos são tratados pode envolver a filtragem com posterior empilhamento, espessamento para a criação de uma pasta mais densa, ou até mesmo a co-disposição com o material estéril da mina. Isso pode ser realizado em cavas exauridas ou áreas de mineração já encerradas (STELA, DUARTE E PEREIRA, 2020).

No município de Paragominas-PA, a empresa Hydro realiza a disposição de rejeitos ainda em polpa, com teor de líquidos, em quatro barragens de mineração

devidamente cadastradas na Agência Nacional de Mineração (ANM), sendo elas a B1, RP1, B6 e B5 (HYDRO, 2023c; ANM, 2023), cujas características encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 - Características técnicas das barragens de mineração (Norsk Hydro, Paragominas-PA)

| Barragem de mineração | Categoria de Risco - CRI | Dano Potencial Associado - DPA | Área do reservatório | Comprimento da crista |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| B1 | Baixa | Alto | 1.528.111,00m ² | 1.580,00m |
| RP1 | Baixa | Alto | 3.063.663,00m ² | 8.534,50m |
| B6 | Baixa | Alto | 402.289,00m ² | 568,00m |
| B5 | Baixa | Baixo | 2.519.612,00m ² | 1.359,00m |

Fonte: ANM (2023).

Já em Barcarena-PA, a empresa Hydro utiliza a metodologia *tailing dry backfill* para realizar empilhamento de resíduos secos com 78% de teor de sólidos, permitindo o empilhamento a seco por meio da disposição e compactação desses materiais (HYDRO, 2023d). Atualmente, o empreendimento possui dois Depósitos de Resíduos Sólidos (DRS-1 e DRS-2), conforme expõe a tabela 6.

Tabela 6 - Características técnicas dos Depósitos de Resíduos Sólidos (Norsk Hydro, Barcarena-PA)

| Depósito | Capacidade de armazenamento | Volume armazenado | Altura da crista |
|----------|-----------------------------|----------------------|----------------------|
| DRS-1 | 51,70Mm ³ | 47,90Mm ³ | Até 27m ^a |
| DRS-2 | 27Mm ³ | 0,6Mm ³ | Até 80m ^b |

^aConsiderando a estrutura com a maior elevação máxima (célula sul) dentre as outras (célula leste 1 – CL1, célula leste 2 – CL2, célula leste 3 – CL3, reservatórios, canais de contorno e outras).

^bConsiderando a estrutura com a maior elevação máxima (pilha de resíduo) dentre as outras (célula de emergência, bacias de controle, canal de controle interno, canal de controle externo, diques e fingers).

Fonte: HYDRO (2022a,b).

Apesar da disposição de rejeitos secos, em forma de resíduos sólidos, ser mais eficiente e produtiva, tal como ocorre em Barcarena, Faria *et al.* (2021) atentam para o fato de que este método de armazenamento gera uma maior quantidade de volumes de rejeitos sólidos e que necessitam de uma destinação para se evitar seu acúmulo. Ainda de acordo com estes autores, substâncias como o Alumínio (Bauxita) ainda são pouco aproveitadas na forma de rejeito, cuja justificativa pode estar atrelada a questões

econômicas, como valor agregado e o produto a ser beneficiado. Segundo Carmo, Lanchotti e Kamino (2021), ainda há relativa escassez sobre o aproveitamento de rejeitos minerais, o que pode dificultar a execução de projetos viáveis e aplicáveis.

Ainda assim, a disposição de resíduos sólidos de bauxita permite um importante viés sustentável e em crescimento no setor da mineração nacional, sobretudo pelas diversas formas de aproveitamento em várias áreas e setores como, por exemplo, na construção civil (cimento e materiais cerâmicos), na indústria química (catalisadores, reagentes fotodegradadores), na metalurgia (extração de óxidos para a produção de tintas, corantes, cosméticos), na indústria aeroespacial (ligas de titânio), na indústria nuclear (imobilizador de rejeitos nucleares), conforme enfatiza Shinomiya, Gomes e Alves (2019).

5.2.4 Conclusões

Neste estudo, foram abordados aspectos cruciais relativos à gestão e ao controle das instalações de descarte e armazenamento de resíduos de mineração de bauxita. Foram explorados temas como o processamento da bauxita, as variações em sua granulometria e mineralogia em regiões essenciais para o crescimento socioeconômico da Amazônia. Isso ganha maior relevância, considerando os recentes desastres em barragens de mineração no Brasil e as atuais mudanças na legislação visando a prevenção de tais acidentes.

O processo de beneficiamento da bauxita compreende duas etapas fundamentais: a primeira etapa converte a bauxita em alumina, seguindo o Processo Bayer, enquanto a segunda transforma a alumina em alumínio metálico, por meio do Processo Hall-Héroult.

A granulometria demonstrou ampla faixa de variação em Paragominas-PA, com variações de 90% entre $<48,6 \mu\text{m}$ e $<500 \mu\text{m}$, e uma ocorrência de 98% $< 1 \mu\text{m}$, indicando que tais intervalos correspondem a grãos de distintos tamanhos, como argila, silte e areia. Já em Barcarena-PA, há uma predominância de partículas de silte, com baixas variações granulométricas, verificadas em 80% $<38 \mu\text{m}$ e 90% $<22,5 \mu\text{m}$.

A mineralogia em Paragominas-PA demonstrou-se amplamente uniforme, com predominância absoluta em Gibbsita e, secundariamente em Hematita, Goethita, Caulinita, Anatósio e Quartzo, evidenciando a predominância de hidróxidos de alumínio. Em Barcarena-PA, apesar de grandes variações quanto à predominância de alguns

minerais, notou-se uma predominância de Hematita e, secundariamente, de Gibbsita, Sodalita, Anatásio, Goethita, Calcita e Quartzito que permite inferir um teor muito maior de óxidos de ferro e titânio em relação aos hidróxidos ricos em alumínio e silicatos.

Os métodos de armazenamento de rejeitos de mineração de bauxita em Paragominas possuem grande relação com o histórico método de contenção de rejeitos com teores de líquidos em barragens de mineração e, apesar de apresentarem categoria de risco baixa, ainda requerem cuidados periódicos devido a altos danos potenciais associados em três delas. Por outro lado, a preocupação da empresa Norsk Hydro com o monitoramento de tais estruturas fica evidente ao considerar os altos investimentos para disposição de resíduos sólidos de mineração em depósitos com altos teores de sólidos, demonstrando aderência às formas alternativas e mais seguras de disposição de produtos residuais da mineração, que podem ainda ser aproveitados futuramente.

Posto isso, enfatiza-se ainda, como sugestão aos estudos futuros, a necessidade de estudos de revisão que integram os conhecimentos desta análise ao comportamento geotécnico e geomecânico dos rejeitos de bauxita, considerando também as especificidades climáticas da região amazônica e suas peculiaridades pluviométricas, fazendo-se valer de medidas legislativas e embasamentos técnico-científicos, a fim de assegurar a segurança das estruturas de contenção.

5.3 Distribution and contamination of trace metals in water and sediments from areas of mining influence in an amazon estuary: a preliminary study

ABSTRACT

Tropical estuaries are frequently impacted by heavy metals, but the spatial distribution and contamination of these pollutants have been insufficiently investigated between sediments and water in the South America, especially in the Amazon. With the aim of contributing to this gap, this is the first study to investigate the spatial distribution and contamination of heavy metals (Cd, Cu, Fe, Mn and Zn) in surface waters and sediments of the Pará River Estuary (PRE) (Pará, Brazil), which was affected by several mining activities. Thus, different procedures were integrated, including sediment and mineralogy characterization, estimation of organic matter in the sediment, physicochemical parameters of the water, determination of metals in the sediment and water, contamination assessment indices, and statistical analyses. All samples indicated that there was a low concentration of heavy metals in the sediments, with the exception of Cd in S10 and S11, which triggered high levels of contamination in these areas. All the sampling sites

indicated that there was a high concentration of heavy metals and a high degree of contamination of water apart from S5. Moreover, high ecological risks are associated with metals in the water from anthropogenic activities, compromising the quality of the estuarine ecosystem. Therefore, this research should provide an overview of the dynamics of heavy metals in estuaries impacted by mining activities in the Amazon.

Keywords: Anthropogenic contamination, Resuspension, Bioavailability, Ecological risks, Contamination indices

5.3.1 Introduction

Estuaries connect the land to the ocean, forming complex transitional zones (Hossain et al. 2019; Scanes et al., 2020). These environments provide multiple and important ecosystem services, such as climate regulation, protection of the coastal region, nutrient recycling, and carbon storage. (Machado et al., 2016; Guen et al., 2019; Scanes et al., 2020). However, estuarine zones tend to receive and sink anthropogenic pollutants, nutrients, and heavy metals (Guo et al. 2020; Bantan et al. 2020). Heavy metal pollution has become a prime focus of environmental studies because of its abundance, persistence, bioaccumulation, ecological toxicity, and non-biodegradability (Kim et al., 2019; Lao et al., 2019; Vardhan et al., 2019; Truchet et al., 2021).

The advancement of urbanization in coastal areas and the rapid economic development of some regions have led to increased discharge of metal-contaminated effluents into rivers, and consequently into estuaries (Wang et al., 2022). Mining is one of the most impactful human activities in aquatic ecosystems (Sarwar et al., 2017; Ali et al., 2019) due to the release of metallic contaminants subject to water dispersion, the effects of which can reach regional scales (Wu et al., 2016; Dalcorsio et al., 2019). Thus, they reflect the risks to the ecosystem (He et al., 2019), biota, and human health (Ahmed et al., 2019; Pinzón-Bedoya et al., 2020).

In Brazil, the last decade has seen two major environmental disasters involving mining tailings dams. The Mariana accident (2015), in which the Fundão dam, which stored Fe mining tailings, collapsed, affected the Doce River and consequently its estuary in the southeastern region of Brazil, and is characterized as one of the largest contaminations in estuaries in the world, resulting from mining activity (Felizardo et al., 2021; Sá et al., 2021; Queiroz et al., 2021).

In 2019, a new environmental disaster occurred, involving the rupture of an Fe tailings dam in the city of Brumadinho, which caused contamination of the Paraopeba River by metals such as Fe and Al. The Paraopeba River is part of the São Francisco River basin and is the main river in northeastern Brazil. It has multiple uses, including water supply for municipalities in the basin and irrigation of agricultural areas (Rotta et al., 2020).

The municipality of Barcarena is located in the Brazilian Amazon on the banks of the Pará River Estuary. The city has a large Vila do Conde Industrial Port Complex (Rodrigues and Hazeu, 2019), which sends the production of the mining and metallurgical sectors abroad. The municipality is home to three major aluminum mining companies, including the world's largest alumina refinery and the world's largest kaolin processing plant (Rodrigues et al., 2019; Costa et al., 2022). In addition, this region is the largest mineral processing center in the Amazon (Steinbrenner et al., 2020).

Over the last two decades, the region has had an extensive history of environmental disasters involving mining tailing spills, which have directly affected the PRE and compromise its ecosystem quality (Lemos and Pimentel, 2021; Silva et al., 2023), as well as tributaries, tourist attractions, and urbanized areas in its vicinity, such as the Murucupi River, Cobras River, Maricá River, Curuperé, Dendê and São João streams, and Vila do Conde beach (Ministério Público do Pará 2016; 2018).

Over the last few years, studies conducted in the PRE have focused mainly on surface water quality (Piratoba et al., 2017; Ferreira et al., 2022), and the concentration of metals in the water has only been discussed for two important tributaries contaminated by industrial effluents (Lima et al., 2011). However, despite the magnitude of mining projects in the region, there have been no studies on water and sediment quality and the spatial distribution of contaminants in an Amazon estuary impacted by mining activities.

Therefore, this was the first study to evaluate the contamination and spatial distribution of trace metals (Cd, Cu, Fe, Mn and Zn) in water and estuarine sediments of the PRE. Evaluating the distribution of metals in the regions of this estuary can help interpret hotspots, facilitate the development of government initiatives in an area of great economic and socio-cultural importance, and encourage research in this little-studied region of the Amazon. The hypotheses considered in this study were: I) granulometry and

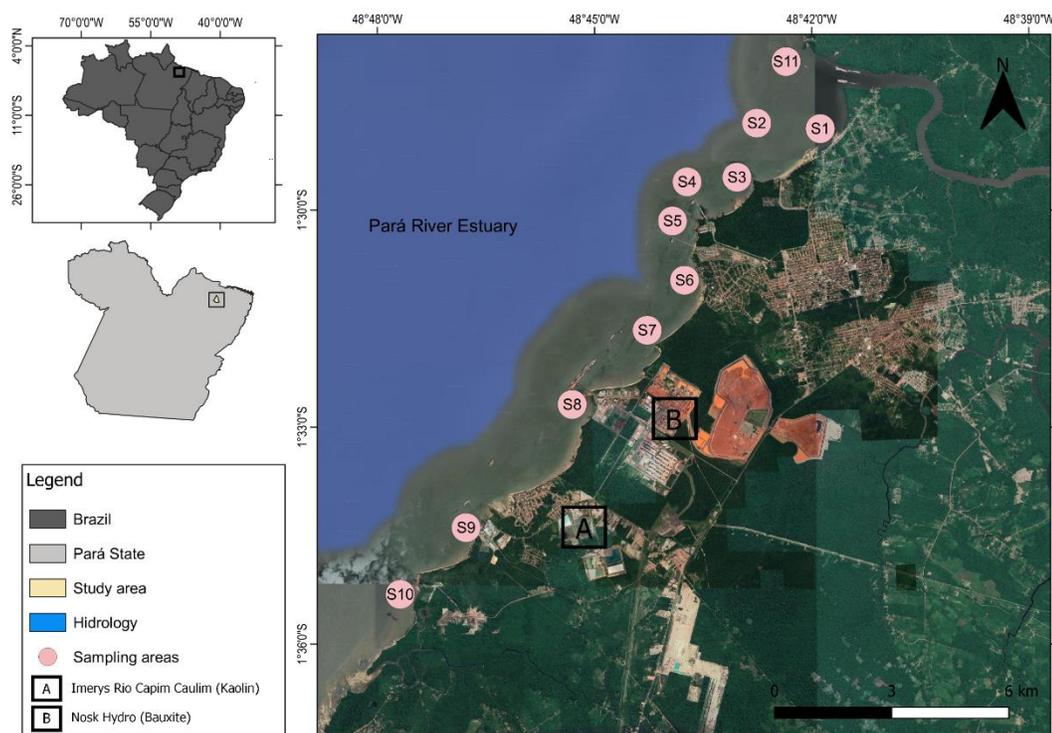
mineralogy influence the bioavailability of trace metals in the sediments; II) the concentration of metals in the water should be lower in areas with a high content of organic matter in the sediments; III) the concentrations of Cu and Zn will be the highest in the sediment and water due to anthropogenic sources.

5.3.2 Material and Methods

5.3.2.1 Study area and sampling procedures

The PRE (Figura 25) is an important component of the Amazon River Basin and the second largest hydrological system in the northern region of Brazil (Mascarenhas, 2019). It constitutes a complex and distinct system with a body of water characterized as elongated in the NNE-SSW direction and presenting wide extensions, totaling approximately 300 km in length and an average of 50 km between the NW and SE banks (Prestes et al., 2017; Silva Junior et al., 2022).

Figura 25 - Map of study area and sampling sites



Fonte: Autores (2024).

The Pará River estuary is located in the Amazon region, starting southeast of Marajó Island and extending towards the Atlantic Ocean (Callède et al., 2010). It is one of

the largest estuaries in Brazil, with a mouth approximately 60 km wide (Rosário et al., 2016), and the largest continuous belt of mangroves on the planet (Souza-Filho, 2005). The PRE comprises several rivers and bays (Lima et al., 2015), with no source of its own, receiving fluvial input from the Amazon River through small channels called the "Breves Strait" (Costa, 2014). Despite this, the Tocantins and Araguaia River basin system is considered the main water source for the Pará River (Mascarenhas, 2019), as well as contributions from the important tributaries Capim, Acará, Moju, Guamá, Anapu, Jacundá, Pacajás, Araticum, and smaller regional tributaries (Trindade and Gorayeb, 2005; Prestes et al., 2017; Ferreira et al., 2022).

In the PRE region, the highest discharge occurred from January to May, whereas from August to November, there was low discharge (ANA, 2015). According to Rosário et al. (2016), there is no salinity during the high discharge period, ensuring freshwater conditions, whereas in the low discharge period, saline intrusion can reach up to 130 km from the mouth of the estuary. The morphological and physiographic characteristics of the PRE have an intense influence on the dynamics of oceanographic processes operating in this region (Baltazar et al., 2011; Bezerra et al., 2011).

The sampling campaign was carried out during the dry season, covering a set of 11 sampling points located on the right bank of the PRE, around the region's two large mining projects, and in areas affected by mining tailings spills (Figura 25), from which surface water and bottom sediments were collected. Surface sediments were collected using a Van Veen-type sampler.

Some of the physicochemical parameters of the water (temperature, pH, total dissolved solids (TDS), electrical conductivity (EC), and dissolved oxygen (DO) were measured in situ using HANNA HI991301 and HANNA HI764080 equipment.

5.3.2.2 Grain size and organic matter

For grain size, the procedure aimed to break up the aggregates and individualize the particles, combining chemical and mechanical energy to form a stabilized suspension for subsequent quantification after separating the fractions into sand, silt, and clay, as described by Donagemma et al. (2017).

Organic matter (OM) was quantified by drying in a muffle furnace using calcination at 450°C for 4 h (Morelle et al. 2020; Monte et al., 2023). The OM was obtained by comparing the mass values before and after calcination (Heiri et al. 2001; Morelle et al., 2020).

5.3.2.3 Mineralogy

For mineralogical analysis, the sediments were sieved according to the size of the laser analyzer. After preparation, the pulverized material was subjected to X-ray diffraction (XRD) using a Bruker diffractometer (D8 Advance) with Bragg-Brentano geometry and a LynxEye detector. Philips X' Pert High Score software (Bobos et al. (2006) was used to interpret the mineralogical phases.

5.3.2.4 Determination of trace metals in water

The extraction of metals in the water followed the procedures of the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012), which consisted of digesting 50 ml of the sample in 5 ml of concentrated nitric acid in a microwave oven at a temperature of 160°C for 10 min, followed by heating for another 10 minutes to a temperature of 170°C for reading (Clesceri et al., 1998). The results obtained were compared with CONAMA Resolution 357/2005, in which the water resource was classified as Class 1 Brackish Water (Brasil, 2005).

5.3.2.5 Determination of trace metals in the sediment

In the extraction of metals in bottom sediments, the elements Fe and Mn were extracted by sulfuric acid, according to the recommendations of Teixeira et al., 2017a,b., while the elements Cu, Cd and Zn were extracted as microelements by standard solutions, according to the procedures of Campos and Teixeira (2017).

5.3.2.6 Spatial distribution maps

The spatial distribution of grain size fractions, OM in the sediment and metal contaminants in the water and sediment were mapped using Qgis software (3.22.9). The Inverse Distance Weighting (IDW) method was used as the interpolation method, wich

calculates the cell values for the unmeasured site by averaging the sampled data surrounding every processing cell (Watson and Philip, 1985), as applied by Kim and Choi (2019) and Zhang et al. (2023) in estuaries.

5.3.2.7 Single Factor Pollution Index (PI) and Nemerow's Synthetic Pollution Index (PN)

The single factor pollution index (PI) and the Nemerow's synthetic pollution index (PN) were applied to assess the degree of pollution of metals in the sediment. The PI was applied to assess the comprehensive level of each heavy metal in all the samples in the study (Tomlinson et al., 1980) and was defined as follows:

$$PI = \frac{C_i}{S_i} \quad (10)$$

where:

PI The single factor pollution index of metal in the sediment; C_i is the concentration of metal i in the sample and S_i is the standard value of metal i . The reference values established in CONAMA Resolution 454/2012 were used (Brazil, 2012), which are based on the Effect Range Low (ERL) and Effect Range Medium (ERM) developed by Long et al. (1995). The categories used to represent trace metals pollution in the sediment based on PI are as follows: <1 no contamination, $1.0 < PI < 2.0$ low level of contamination, $2.0 < PI < 3.0$ moderate level of contamination, $3.0 < PI < 5.0$ strong level of contamination, $PI > 5.0$ Very strong level of contamination (Tomlinson et al., 1980).

The Nemerow synthetic pollution index (PN) was applied to assess heavy metal contamination caused by all heavy metals at each sampling point in the study and was calculated using the following formula (Chen et al., 1999; Zheng et al., 2006; Cheng et al., 2007):

$$PN = \frac{\sqrt{P^2_{max} + P^2_{ave}}}{2} \quad (11)$$

where:

PN is the Nemerow synthetic pollution index for all samples assessed; P_{max} is the maximum pollution index among single-factor pollution indices for all samples; P_{ave}

represents the arithmetic mean of the single-factor pollution indices for each sample. The categories used to represent trace metals pollution in the sediment based on PN are as follows: <0.7 safety, $0.7 < PN \leq 1.0$ warning line of pollution, $1.0 < PN \leq 2.0$ slight pollution, $2.0 < PN \leq 3.0$ moderate pollution, $PN > 3.0$ heavy pollution (Zheng *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2007).

5.3.2.8 Degree of contamination (Cd)

The Cd index indicates the collective harmful impact of trace metals on the water surface (Backman *et al.*, 1998) and is determined as:

$$Cd = \sum_{i=1}^n Cf_i \quad (12)$$

$$Cf_i = \frac{M_i}{MAC_i} - 1 \quad (13)$$

where:

Cf_i is the contamination factor for the i -th trace metal; M_i is the analytical value for the i -th component; and MAC_i is the maximum admissible concentration of the i -th trace metal. The categories used to represent trace metals pollution based on Cd are as follows: <1 low, $1-3$ moderate, and >3 high pollution of trace metals in the surface water body (Backman *et al.*, 1998).

5.3.2.9 Statistical analysis

Statistical analysis was performed using STATISTICA software (7.0). First, the Shapiro-Wilk normality test was applied ($p < 0.05$). The samples were classified as normal according to the statistical tests. Pearson's correlation was then tested ($p < 0.05$) to verify the possible relationships between OM, metals in the sediment, and metals in the water (Cd, Cu, Fe, Mn, and Zn). To verify information on the source, a Student's t -test ($p < 0.05$) was performed between metals in the sediment and in the water (Cu, Fe, Mn, and Zn). Finally, to identify the dimensions of the data, Principal Component Analysis (PCA) was applied ($p < 0.05$) in two stages: I) between metals in the water, OM in the sediment and

physicochemical parameters of the water and II) between metals in the sediment, OM in the sediment and physicochemical parameters of the water.

5.3.3 Results

5.3.3.1 Physical-chemical parameters of water

The physical-chemical parameters (Tabela 7) showed that the water temperature did not show great variations, with a minimum value of 27.7° C at Praia das Sereias (S3), a maximum of 28.6° C in the inter-beach region, and Unitapajós (S2 and S5) and an average of 28.2° C. The TDS (Tabela 7) showed minimum values of 0.002 ppt (S9, S10, and S11) at Montanha and the mouth of Furo do Arrozal, whereas the maximum value was 0.004 ppt (S1) at Praia das Sereias, with an average of 0.02 ppt. EC recorded a minimum value of 0.04 mS/cm at the mouth of Furo do Arrozal (S11), maximum values of 0.07 mS/cm at Praia da Fazendinha and Murucupi (S1 and S8) and an average of 0.05 mS/cm. The lowest DO concentration was 4.5 mg/L at Praia do Caripi (S4), while the highest value was 5.3 mg/L at Montanha (S10).

Tabela 7 - Physical-chemical parameters of surface water (Temperature, pH, TDS, EC and DO) of Pará River Estuary

| Samples | Temperature (° C) | pH | TDS (ppt) | EC (mS/cm) | DO (mg/L) |
|---------|-------------------|-----|-----------|------------|-----------|
| S1 | 28.5 | 5.9 | 0.04 | 0.07 | 4.6 |
| S2 | 28.6 | 6.3 | 0.03 | 0.06 | 4.7 |
| S3 | 27.7 | 7.1 | 0.03 | 0.06 | 4.9 |
| S4 | 28.4 | 7.1 | 0.03 | 0.06 | 4.5 |
| S5 | 28.6 | 6.9 | 0.03 | 0.05 | 4.7 |
| S6 | 28.1 | 6.9 | 0.03 | 0.06 | 5.0 |
| S7 | 28.4 | 6.7 | 0.03 | 0.06 | 5.0 |
| S8 | 28.1 | 6.6 | 0.03 | 0.07 | 5.2 |
| S9 | 28.2 | 6.8 | 0.02 | 0.05 | 4.8 |
| S10 | 28.1 | 6.8 | 0.02 | 0.05 | 5.3 |
| S11 | 28.3 | 7.0 | 0.02 | 0.04 | 5.2 |
| Average | 28.2 | 6.7 | 0.02 | 0.05 | 4.9 |

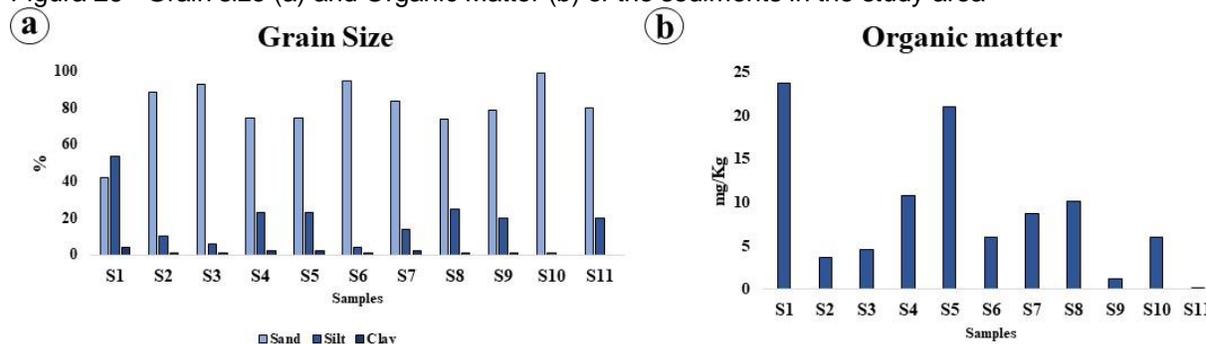
Fonte: Autores (2024).

5.3.3.2 Grain size and organic matter

The sediments in the study area (Figura 26a) were mainly composed of the sandy fraction, with percentages exceeding 70% in most samples. Only S1 showed a

predominance of silt fractions with percentages above 50%. Samples S10 and S11 have no clay content. However, sample S10 had a silt content of < 10%. OM in the sediment (Figura 26b) showed a minimum concentration of 0.01 mg/Kg (S11) and a maximum of 23.68 mg/Kg (S1).

Figura 26 - Grain size (a) and Organic Matter (b) of the sediments in the study area



Fonte: Autores (2024).

5.3.3.3 Mineralogy

Mineralogical analysis revealed the existence of three distinct groups: one consisting solely of quartz (S9), one consisting of quartz and kaolinite (S1, S2, S4, S6, S7, S8, S10, and S11), and a final group marked by the presence of quartz and accessory minerals such as chlorite, smectite, mica, kaolinite, and feldspars (S3 and S5). The mineralogy of the area indicates a great affinity with the size of the sediments, suggesting different degrees of resistance to weathering and relationships with the hydrodynamics of the area.

5.3.3.4 Concentration of metals in sediment and water

The concentrations of metals in the sediment were compared with the ERL and ERM values (Long et al., 1995), which correspond to Levels 1 and 2 of the Brazilian legislation for dredging (CONAMA 454/12; Tabela 8). The average concentrations of the metals in the sediment followed the descending order: Fe>Mn>Cd>Cu>Zn. The concentrations of Cu, Fe, Mn, and Zn were below the reference values in all samples. However, Cd exceeded the reference values in two samples, where in S10 the concentration exceeded the ERL by two times, while in S11 the concentrations exceeded the ERM by 3.5 times.

Tabela 8 - Concentrations of trace metals in surface sediments (mg/Kg)

| Samples | Cd | Cu | Fe | Mn | Zn |
|---|--------------|------|--------|-------|------|
| S1 | 0.25 | 4.90 | 452.20 | 43.20 | 1.65 |
| S2 | 0.10 | 2.65 | 347.70 | 30.30 | 1.20 |
| S3 | 0.15 | 2.65 | 265.20 | 18.00 | 0.85 |
| S4 | <0.001 | 4.05 | 547.00 | 23.30 | 1.45 |
| S5 | 0.50 | 5.20 | 628.20 | 25.75 | 1.75 |
| S6 | <0.001 | 3.20 | 232.20 | 14.25 | 0.90 |
| S7 | <0.001 | 2.65 | 237.70 | 17.55 | 1.60 |
| S8 | <0.001 | 4.65 | 611.70 | 64.20 | 2.55 |
| S9 | <0.001 | 2.10 | <0.001 | 8.90 | 0.95 |
| S10 | 2.40 | 0.05 | <0.001 | 10.30 | 0.60 |
| S11 | 34.05 | 4.05 | 0.60 | 30.00 | 1.30 |
| Average | 3.4 | 3.28 | 302.04 | 25.97 | 1.34 |
| ERL ^a / CONAMA 454 (2012) ^b | 1.2 | 34 | n.a.* | n.a.* | 150 |
| ERM ^c | 9.6 | 270 | n.a.* | n.a.* | 410 |

^aEffect Range Low - Long *et al.* (1995)

^bReference values - Brasil (2012)

^cEffect Range Median – Long *et al.* (1995)

Contents in bold indicate that the concentration exceeded the reference values (ERL or ERM)

*not applicable

Fonte: Autores (2024).

The concentrations of metals in the water were compared with the Brazilian legislation on water use and quality, CONAMA Resolution 357/2005 (Tabela 9). The average concentrations of the metals in the water followed the order Zn>Fe>Cu>Cd>Mn. The Zn concentrations were above the reference values, with the highest levels (S6, S8, and S9) exceeding the reference values by 2.8 times. The highest concentration of Cu (S6) exceeded the reference values by 26.6 times. The Cd levels showed that only one sample was below the reference value and the highest concentrations (S7 and S11) exceeded the reference values by up to 11.6 times. Fe and Mn showed concentrations 0.5 and 0.1 times below the reference values, respectively.

Tabela 9 - Concentrations of trace metals in surface water (mg/L)

| Samples | Cd | Cu | Fe | Mn | Zn |
|---------|--------------|--------------|-------|--------|--------------|
| S1 | 0.045 | <0.001 | 0.040 | 0.015 | 0.230 |
| S2 | 0.032 | 0.089 | 0.070 | 0.006 | 0.230 |
| S3 | 0.038 | <0.001 | 0.070 | <0.001 | 0.250 |
| S4 | 0.045 | <0.001 | 0.090 | 0.005 | 0.250 |

| | | | | | |
|---------------------------------|--------------|--------------|-------|--------|--------------|
| S5 | <0.001 | <0.001 | 0.080 | 0.005 | 0.250 |
| S6 | 0.051 | 0.133 | 0.070 | 0.020 | 0.260 |
| S7 | 0.058 | <0.001 | 0.050 | 0.018 | 0.240 |
| S8 | 0.012 | 0.044 | 0.080 | <0.001 | 0.260 |
| S9 | 0.012 | 0.089 | 0.170 | 0.020 | 0.260 |
| S10 | 0.051 | 0.044 | 0.090 | 0.003 | 0.240 |
| S11 | 0.058 | 0.044 | 0.120 | 0.003 | 0.250 |
| Average | 0.036 | 0.04 | 0.084 | 0.008 | 0.247 |
| CONAMA 357/2005 ^a | 0.005 | 0.005 | 0.3 | 0.1 | 0.09 |

^aReference values – Brasil (2005)

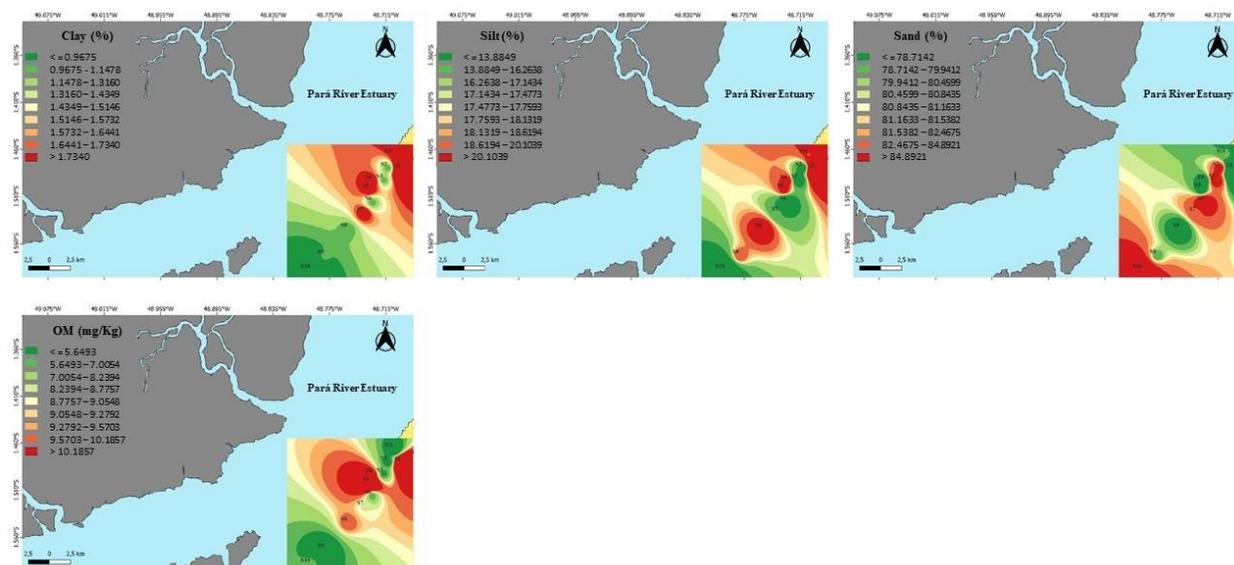
Contents in bold indicates that the concentration exceed the reference values (CONAMA 357/2005)

Fonte: Autores (2024).

5.3.3.5 Spatial distribution

The spatial distribution of the sediments (Figura 27) shows that the sand content is more evident at local spreading points, mainly in the Inter-beach Region (S2), Praia das Sereias (S3), and Vila de Itupanema (S6), and at the furthest upstream point, Montanha (S10). It can be seen that silt showed an inverse relationship with the spatialization of sand in practically the entire study area. This pattern was observed in some clay, silt, and OM samples (Figura 27), Fazendinha Beach (S1), Caripi Beach (S4), and Unitapajós (S5).

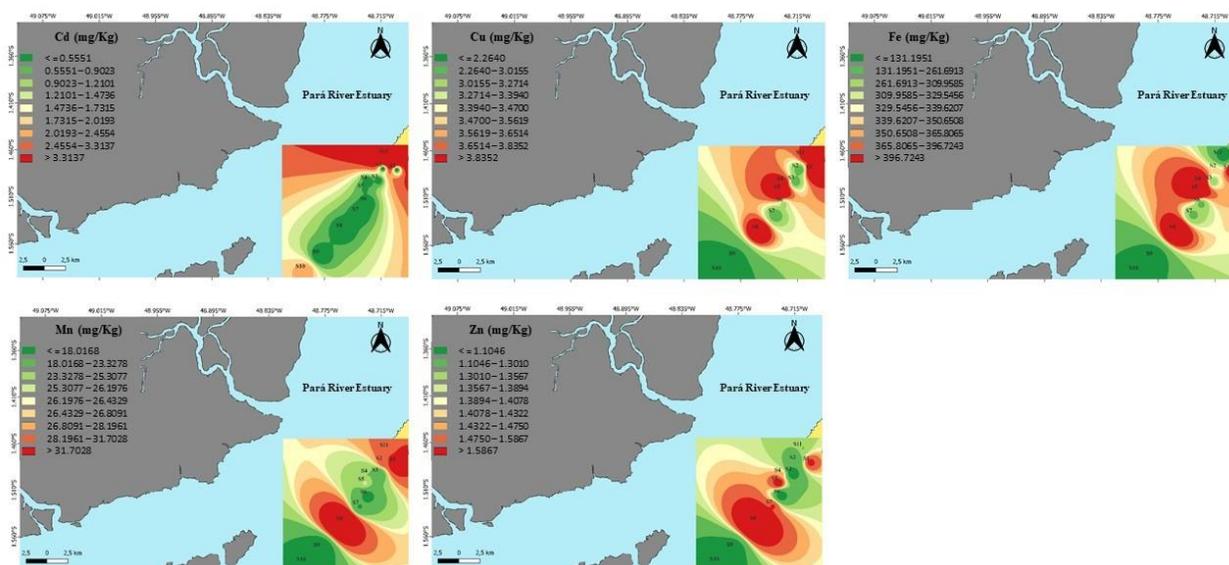
Figura 27 - Spatial distribution maps of the grain sizes and OM in surface sediments of Pará River Estuary



Fonte: Autores (2024).

The spatial distribution of Cd in the sediment (Figura 28) showed a different distribution pattern from that of the other metals, with the critical point located in the Furo do Arrozal area (S11). The concentrations of the other trace metals in the sediments, such as Cu, Fe, Mn and Zn showed critical points around Murucupi (S8). In addition, important nucleations occurred in port areas near Praia de Caripi and Unitapajós (S4 and S5), suggesting similarities between the spatialization of OM, silt, and clay. Most metals showed higher concentrations near Fazendinha Beach (S1) and lower concentrations upstream in the Montanha region (S9 and S10).

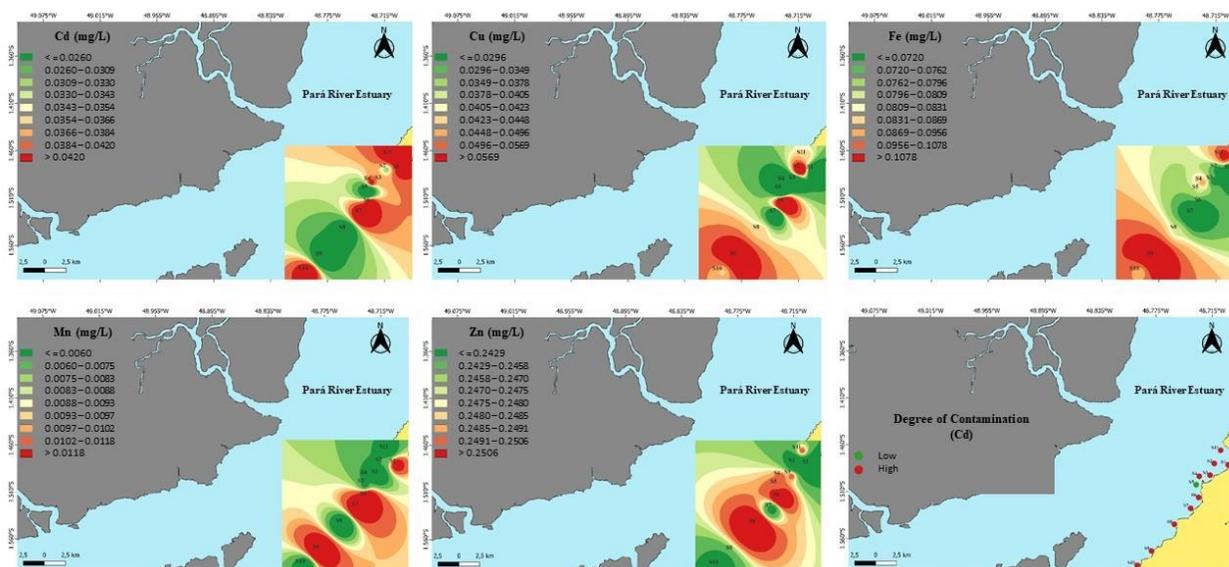
Figura 28 - Spatial distribution maps of the trace metals in surface sediments of Pará River Estuary (mg/Kg)



Fonte: Autores (2024).

The spatial distribution of trace metals in the water (Figura 29) indicates that the spatialization of Cd and Mn shows large nucleation between Vila de Itupanema and Vila do Conde (S6 and S7). In addition, Cu and Fe showed similarities upstream of the estuary in the Montanha region (S9 and S10). Most metals have some nucleation at the mouth of Furo do Arrozal, with the exception of Mn. Except for Fe, the other metals showed significant nucleation in the village of Itupanema (S6).

Figura 29 - Spatial distribution maps of the trace metals in surface water of Pará River Estuary (mg/L) and Degree of contamination (Cd)



Fonte: Autores (2024).

5.3.3.6 PI, PN and Cd

The PI and PN were only calculated for Cd, Cu, and Zn (Tabela 10). Regarding the average PI values, the metals were classified in the following descending order: Cd>Cu>Zn. All PI values for Cu and Zn were < 1.0, indicating that the samples were not contaminated. On the other hand, for Cd, sample S10 showed a moderate level of contamination, whereas sample S11 showed a very strong level of contamination.

According to the average PN values, the samples could be classified in the following descending order: S11>S10>S5>S1>S8>S3>S4>S2>S6>S7>S9. The sample points showed pollution at safe levels, except for two points, one of which showed a light level of pollution (S10), and the other was characterized by a heavy level of pollution (S11).

Cd.

Tabela 10 - Results of single factor pollution index (PI) and the Nemerow's synthetic pollution index (PN) for trace metals in the sediment

| Samples | PI | | | PN |
|---------|------|------|------|------|
| | Cd | Cu | Zn | |
| S1 | 0.2 | 0.14 | 0.01 | 0.16 |
| S2 | 0.08 | 0.07 | 0 | 0.07 |
| S3 | 0.12 | 0.07 | 0 | 0.09 |
| S4 | 0 | 0.11 | 0 | 0.08 |
| S5 | 0.41 | 0.15 | 0.01 | 0.31 |

| | | | | |
|---------|--------------|------|-------|--------------|
| S6 | 0 | 0.09 | 0 | 0.06 |
| S7 | 0 | 0.07 | 0.01 | 0.05 |
| S8 | 0 | 0.13 | 0.01 | 0.09 |
| S9 | 0 | 0.06 | 0 | 0.04 |
| S10 | 2 | 0 | 0 | 1.49 |
| S11 | 28.37 | 0.11 | 0 | 21.15 |
| Average | 2.83 | 0.09 | 0.002 | 2.86 |

Fonte: Autores (2024).

The Cd analysis showed a great extent of metal contamination in the surface water (Figura 29). The range and average values of Cd in the surface water samples were 0.0-35.0 and 14.1, respectively. In addition, 54.5% of the samples had below-average values. Even so, practically all the samples were > 3 , exceeding this value between 2.5 times (S3) and 11.6 times (S6), which shows high contamination of the surface water. Only S5 showed values < 1 , indicating low contamination.

5.3.3.7 Statistical analysis

In the Pearson correlation ($p < 0.05$) (Apêndice I), OM in the sediment showed a positive correlation with Cu and Fe in the sediment. The metals in the sediment showed a positive correlation between Cu and Fe, Cu and Mn, Cu and Zn, Fe and Mn, Fe and Zn and Mn and Zn. These correlations suggest that Fe and Mn hydroxides are bound to the metals. Only Cd showed no correlation with OM or the other metals.

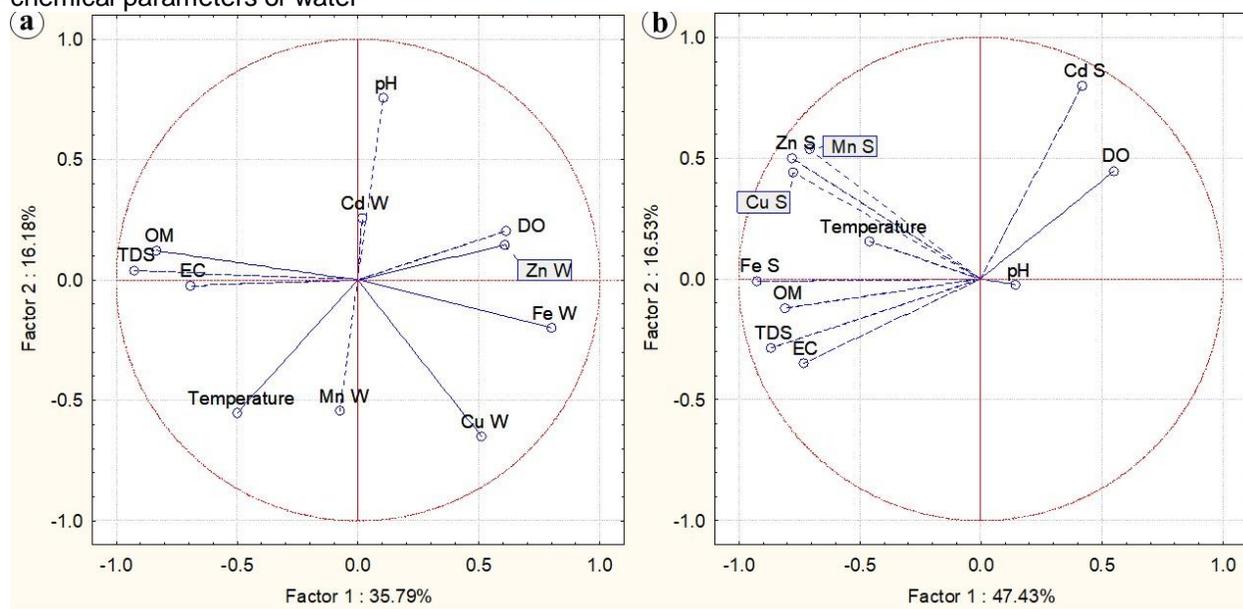
In the water, the metals did not correlate with each other, with the metals in the sediment, or with OM in the sediment (Apêndice I). This may indicate that trace metals in the water were influenced by more recent anthropogenic sources. The results of the t-test suggested that the metals in the water and sediment, except for Cd, did not have the same provenance (Cu; $t = 7.19$; $p < 0.05$; $n = 11$), (Fe; $t = 4.19$; $p < 0.05$; $n = 11$), (Mn; $t = 5.33$; $p < 0.05$; $n = 11$), and Zn ($t = 6.69$; $p < 0.05$; $n = 11$), which corroborates the results of the Pearson correlations.

PCA-A (Figura 30a) was used to verify the interrelationships between the metals in the water, OM in the sediment, and physicochemical parameters of the water. PCA-A explained approximately 52% of the cumulative variance in the data (factors 1 and 2). The data show a relationship between TDS and EC, which suggests inverse DO behavior, indicating that in the presence of salts, DO decreases, which may be linked to effluent

discharge. According to this PCA, pH showed a strong relationship with Cd, suggesting that this parameter acts as a metal concentration controller. In addition, the similarity between DO and Zn indicated a strong relationship, suggesting that the concentration of DO influences the concentration of Zn.

PCA-B (Figura 30b) was conducted to assess the interrelationships between metals in the sediment, OM in the sediment, and physicochemical parameters of the water. PCA-B explained approximately 64% of the cumulative variance in the data (factors 1 and 2). The results suggest a relationship between Mn, Fe and OM as complexing agents for Cu and Zn in the sediment, indicating adsorption mechanisms between the metals and Fe and Mn oxides and hydroxides. In addition, Cd showed different behaviors, which may indicate different sources between this metal and the others.

Figura 30 - Plot of factor analysis results between (a) trace metals in water, physical-chemical parameters of water and OM in the sediment and (b) trace metals in sediment, OM in the sediment and physical-chemical parameters of water



Fonte: Autores (2024).

5.3.4 Discussion

5.3.4.1 Physico-chemical parameters of water

The pH results found in this study corroborate the values identified by Vilhena et al. (2021), who reported that the PRE is mainly influenced by local rivers, has a water pH between 5.8 and 7.7, and is influenced by the influx of marine water during the dry season. The water temperature showed relative thermal homogeneity. In the PRE, Ferreira et al.

(2022) found that the water temperature varies between 30.30°C and 28.32°C annually, confirming the thermal homogeneity of tropical waters and corroborating the results of this study.

According to the PCA-A, EC and TDS are related. Wang et al. (2019) also observed this relationship in estuarine areas of Lake Wuli and Lake Taihu (China). For the PRE, high levels of these parameters are associated with hydrodynamic conditions under tidal influences, pollution by domestic sewage, and the discharge of industrial effluents (Piratoba et al. (2017), decreasing the quantity of DO and compromising the quality of estuarine water and aquatic life (Ferreira et al., 2022). Reza and Singh (2010) also document a strong correlation between dissolved salts and EC-TDS in the Miri Estuary (Malaysia)

In the Mahandi River Estuary (India), Panda et al. (2006) found that anthropogenic pollution sources justify the high levels of dissolved organic matter, facilitating high DO consumption. This could explain the inverse relationship between DO and EC-TDS due to the input of dissolved organic matter and salts associated with saline intrusion into the PRE.

5.3.4.2 Metals in water

The concentrations of the metals Cd, Cu and Zn were relatively similar or higher than the levels reported by Shree et al. (2019) in the Maharashtra Estuary (India) and by Takarina et al. (2021) in the Blanakan River Estuary (Indonesia). High concentrations warn of imminent ecological risks, considering that heavy metals in the water column are considered more toxic than those in sediments due to their easy absorption by organisms (Jahan and Strezov, 2018; Jia et al., 2021). However, Fe and Mn showed lower concentrations than the reference values and those obtained by Islam et al. (2021) on the Bengal coast (Bangladesh).

High concentrations of Cd pose a risk to biota and human health. Exposure to this highly toxic metal can cause skeletal damage, cancer, diarrhea, hair loss, kidney damage, dermatitis, kidney dysfunction, Itaiitai disease, depression (Koki et al., 2015) or damage to muscle function (Nyambura et al., 2020). High concentrations of Cd are often linked to anthropogenic sources, associated with industrial areas and mining and metallurgical

activities (Huy et al., 2020; El-sheikh et al., 2022), such as the extraction and processing of kaolin (Silva et al., 2001) and bauxite (Rohalin and Yaakub, 2021; Yaakub and Rohalin, 2022), which can be attributed as the main sources in this study.

The behavior of heavy metals and the cycling between water and sediment are affected by several processes, including adsorption-desorption, precipitation-dissolution, chemical variations (salinity, dissolved oxygen, pH, temperature, etc.), and resuspension (Liu et al., 2019; Jaiswal and Pandey, 2020). Relatively high levels of heavy metals in estuarine surface waters may indicate internal sources of release, in addition to runoff (Jia et al., 2021). Resuspension processes are forms of secondary release that lead to the release of metals from sediments into the water column, which can increase the potential risk to biota (Ip et al., 2007; Bancon-Montigny et al., 2019; Monte et al., 2019).

Resuspension events have often been associated with the occurrence of waves and tides (Mulligan et al., 2019; Takasu et al., 2020), the movement of ships in port areas, and dredging processes (Monte et al., 2018; Freitas et al., 2019). In the present study, the estuary is located in a mesomaré area (Ribeiro & Valadão, 2021), and there is a port complex with a constant passage of large draft ships, which causes frequent natural and induced resuspension.

In a tropical Brazilian estuary, Monte et al. (2015) discussed the effects of dredging on the resuspension of metals, such as Cd and Zn, and found that more than 50% of the concentrations of these metals were potentially remobilized to the bioavailable fractions. Similar studies by Monte et al. (2019) and Freitas et al. (2019) investigated the resuspension of metals such as Cd, Cu, and Zn in the Iguaçú River Estuary and Sepetiba Bay.

According to Ha et al. (2020), sediment resuspension depends on tides along the tidal channel. In the present study, high tides occurred during the collection period, causing the sediment to be resuspended. In addition, salinity can greatly affect the distribution, dispersion, recirculation, exchange, and partitioning of heavy metals (Zhou et al., 2020; Uurasjarvi et al., 2021). According to Jia et al. (2021), the exchange of heavy metals across the sediment-water interface is constantly induced by the intrusion of saline water, enabling the exchange of heavy metals in the water.

Considering that saline intrusion can reach up to 130 km from the mouth of the PRE between August and November (Rosário et al., 2016), it is likely that this is a factor in controlling metals in surface waters during the dry season. In line with this, the previous study by Hollister et al. (2022) in PRE found that in less saline regions the metals were removed from the dissolved phase. Desorption induced by increasing salinity may be the main contributor to the distribution of Cd in the water column (Zhao et al., 2013). As verified by Ragnvaldsson et al. (2022), the increase in chloride ion (Cl⁻) concentrations associated with saline intrusion results in a reduced sedimentation rate for Cu and Zn.

The largest distribution patterns for Cu, Fe, and Mn were observed in Murucupi (S8), whereas Zn showed the main nucleation in Montanha (S9). These patterns show a spatial relationship with the bauxite and kaolin processing activities. A similar scenario was noticed by Mahanta and Mahananda (2020) in the Mahanadi Estuary, in which various industries and refineries, including mining ventures, impacted estuarine waters due to the release of heavy metals.

Another distribution pattern was observed in Vila de Itupanema (S6) and Vila do Conde (S7) for Cd and Mn, and large nucleations of Cu and Zn were also observed in Vila de Itupanema (S6). This suggests that these spatial patterns are related to the port activities in the area. The influence of port area on the distribution of dissolved metals was also observed by Mahanta and Mahananda (2020) near Paradeep Port in the Mahanadi Estuary and by Guo et al. (2022) around Jinzhou Port and Yingkou Port in Liaodong Bay.

In addition, Cd distribution patterns were found in Praia da Fazendinha (S1), Montanha (S10), and Furo do Arrozal (S11). This suggests a strong relationship between the interaction of the tributaries in the PRE. According to Feng et al. (2017), heavy metals from sediments can be released into the water column when the marine current interacts strongly with river flow. Jiang et al. (2012) found that the highest concentrations of dissolved metals occurred mainly in the northern, northwestern and western parts (Meiliang Bay, Zushan Bay and West Taihu) in Taihu Lake, especially in areas with river entrances, in which particulate materials have been contaminated by multiple anthropogenic sources.

The metals in the water showed no statistically significant differences, indicating that they originated from different sources. Frequently, the origins of these heavy metals

in estuarine environments are associated with several recent anthropogenic sources, including the discharge of hazardous chemicals, domestic sewage discharge, effluents generated by agriculture, drainage from coastal businesses, and port activities (Fan et al., 2020; Bai et al., 2019). In this study, the municipality of Barcarena had no sewage treatment, and domestic and industrial effluents were discharged into the region's main water bodies, such as the Furo do Arrozal and the PRE. In addition, the region has experienced several incidents of leakage from the mining complex. The day before collection, there was a large leak of kaolin tailings, which carried the tailings into some boreholes and the PRE.

Positive relationships were found between DO and Zn, pH, and Cd, whereas an inverse relationship was noted between pH and Mn in the PCA. According to Johnson et al. (2019), metals, such as Zn, respond to DO concentrations, as OM consumption and remobilization of Fe/Mn hydr(oxides) are associated with oxygen availability. EITurk et al. (2019) observed a negative correlation between pH and Mn, suggesting that under low-pH conditions, the metal is more mobile. In a study of metals in sediment, Cheng et al. (2019) showed a negative correlation between pH and Cd, suggesting that the pH of the water influences the deposition of Cd in sediment and the mobility of the metal in the water column. In the present study, there was a positive correlation between dissolved Cd and water pH, suggesting that pH also regulates the mobility of metals in water in tropical environments.

With regard to the water contamination indices, Cd concentrations were classified as heavily contaminated at some points (>3). However, only one sample was slightly contaminated (S5; <1). Compared with the study by Liu et al. (2020a), in surface waters impacted by coal mining (China), the results were similar to those of the present study at most points, indicating a high degree of contamination (>3). This suggests a relationship between acid drainage from mining companies and leaching of metal-containing waste into water bodies (Phenrat, 2020).

In a study of coastal rivers and lakes in Greece, Karaouzas et al. (2021) obtained high levels of contamination (>3). Despite gradual deindustrialization processes and more restricted mining and industrial activities in the area, the area still suffers from mining impacts from previous years. In addition, these authors found slightly (<1) to moderately

contaminated sample points (1-3), the results of which were attributed to the predominance of anthropogenic activities, such as agriculture, the application of agrochemicals, and the discharge of agro-industrial wastewater.

5.3.4.3 Metals in the sediment

In terms of grain size, most points may be influenced by a high-energy environment, which leads to a predominance of sandy sediments. In line with this, Martins and Mendes (2011) emphasized that in the PRE, the size of the superficial bottom sediments varies from clay to very coarse sand with gravel, with a predominance of sandy sediments, typical of high-energy areas. In a tropical estuary in Rio de Janeiro, Teixeira et al., 2022 observed that the grain size fluctuated according to hydrodynamic conditions, with the most energetic sector consisting predominantly of sand. Sandy sediments have a small surface area for metal adsorption, which can cause contaminants to be released into the water column (Monte et al., 2022).

The grain size variation of sample S1 was influenced by the morphology of the estuary and the regional geology of the area. Martins and Mendes (2011) observed predominantly silty sediments in the region of sample S1 to the northeast of Enseada da Espera. The authors attributed this to the possible presence of outcrops in the clay facies of the Barreira Group. In addition, the cove features tend to reduce hydrodynamic forces, inducing the deposition of fine sediments. A study by Monte et al. (2023) also showed a predominance of fine sediments in the northwestern area of Guanabara Bay, which allows the action of waves and tides to be reduced.

The concentration of OM is constantly associated with the texture of the sediment and the complexation of metals. In this study, the highest concentrations were found in samples with the highest levels of fine sediment (S1, S4, S5, and S8). OM is characterized by a high affinity for fine grains and tends to deposit along with muddy particles (Bastami et al., 2015; Monte et al., 2018). On the other hand, the lowest levels were determined in sandy sectors (S2, S3, S9, and S11), as identified by Martins and Mendes (2011) in these areas of the PRE.

Mineralogy showed a predominance of quartz at all sampling points in the area, as well as feldspars and clay minerals. Quartz and feldspar are more resistant to weathering

and are related to the sand fractions (Windom et al., 1989; Unda-Calvo et al., 2019). Kaolinite, a clay mineral resistant to weathering, is preferentially deposited in high-energy environments with high attraction to sand particles (Stanley and Liyanage, 1986; Won et al., 2020). Vilhena et al. (2021) found a predominance of quartz in the PRE, suggesting that grain size may influence mineralogy in this area dominated by sandbars.

On the other hand, the other clay minerals, such as smectite and chlorite, are easily weathered and influenced by hydrodynamic factors, favoring fine sediment fractions (Windom et al., 1989; Sun et al., 2018; Aknaf et al., 2021), indicating less energetic environments. The differential sedimentation between kaolinite and other clay minerals can be explained by the crystalline habit of the clay minerals and the energetic conditions during deposition (Nasnodkar and Nayak, 2019), which affect the distribution of clay minerals in the PRE.

Several estuaries around the world have shown high concentrations of trace metals in sediment, which is an important compartment for storing contaminants (Carvalho Aguiar et al., 2016; Richir et al., 2020). In contrast, this study showed lower concentrations of Cu, Fe, Mn, and Zn when compared to the shallower estuarine sediments of Sepetiba Bay (Brazil) (Vicente et al., 2023), the sediments of the Yangtze River Estuary (China) (Wang, Liu, and Zhang, 2020), and the estuarine sediments of Santos Bay (Brazil) (Netto et al., 2022). Considering that these environments are affected by mining activities, the predominance of silty particles and low-energy environments could explain the differences in the contaminant dynamics in the PRE.

According to Teixeira et al. (2022), in a study on a tropical urban estuary, Tijuca Lagoon (Brazil), the concentrations of metals in the sediments were higher in the muddy sector than in the sandy sector because their distribution is strongly associated with the content of fine particles and organic matter. In addition, it is important to note that resuspension events can result in the release of metals from the sediment into the water column (Cotou et al., 2005; Freitas et al., 2019).

With regard to spatial distribution, sand showed an inverse pattern to silt particles. Kim et al. (2021) in the Kangryong River Estuary in Korea also found the same pattern. According to these authors, these granulometric characteristics reflect the grain distribution patterns commonly observed in the tidal flats. In addition, the distribution of

heavy metals can vary depending on hydrodynamic force and sediment deposition (Liang et al., 2019; Zhu et al., 2019).

The main distribution patterns for the metals Cu, Fe, Mn and Zn occurred at Praia da Fazendinha (S1) and Murucupi (S8), associated with fluvial influence and the main silt distribution pattern, respectively. Important regional tributaries, historically impacted by mining tailing spills, domestic sewage, and industrial effluents, flow into the PRE through the Arrozal Hole (S1) (Lemos and Pimentel, 2021; Ferreira et al., 2022). Rivers have often been reported to be important transportation routes for heavy metals in estuaries (Mugade and Sapkale, 2017; Zhao et al., 2018).

The spatial distribution of silt showed an affinity with the distribution of Cu, Fe, Mn, and Zn, particularly in sample S8. Previous studies have also detected relationships between the distribution of heavy metals and silty sediments in areas affected by anthropogenic activity in China (Liang et al., 2019; Wang et al., 2021). Another important distribution pattern was observed between Cu, Fe, Zn, and OM in S4 and S5. This pattern was expected because OM is an important factor in the distribution of heavy metals in sediments via adsorption and complexation mechanisms (Zhou et al., 2013; Fremion et al., 2016). The presence of OM in the PRE may be related to the discharge of domestic sewage into more urbanized areas (Piratoba et al., 2017; Ferreira et al., 2022).

The correlations found between Cu and Zn and the metals Fe and Mn in the sediment may indicate similar transport and deposition processes. Fe and Mn are generally related to clay minerals and are considered natural weathering products (Zhao et al., 2020). According to Zhu et al. (2019), correlation with other metals may reflect seasonal changes in the behavior of metals in the sediment. Considering that the collection was carried out in the dry season, this season favors the desiccation of the sediments, facilitating the formation of Fe/Mn hydr(oxides), especially for Cu and Zn, and increasing their accumulation in the sediments (Zhang and Zhou, 2021).

In addition, mining tailings have consistently been reported as potential sources of heavy metals in estuarine ecosystems (Gavhane et al., 2021). Given the extensive history of mining dam failures, tailings have contributed to the distribution, enrichment, and bioavailability of metals in the sediments (Aguiar et al., 2020; Gabriel et al., 2020). Other sources of metals may be associated with potential local anthropogenic inputs, including

shipyard activities, use of antifouling paints, presence of domestic sewage, and agricultural activities (Shree et al., 2019; Araújo et al., 2019).

Cd concentrations in the sediment were similar to those reported in several densely urbanized estuaries in Brazil (Monte et al., 2018; Vilhena et al., 2021) and around the world (Zhao et al., 2018; Zhang and Zhou, 2021). Even so, the contents of samples S10 and S11 were higher than those reported in previous studies. The Test T results suggest that the contaminant originated from a different source. In this sense, mining activities and the release of industrial wastewater around the PRE can be considered potential sources of this metal, as such activities affect the concentration and distribution of Cd in sediment (Salgado, Filla and Carvalho-Neto, 2020; Liu et al., 2020b).

According to Miranda et al. (2021), quartz can positively influence Cd adsorption since this metal is vulnerable to competition for sorption sites and tends to attach itself to less competitive bonding positions on quartz surfaces. As reported by Taqvi et al. (2007), the terminal oxygen atoms present in the quartz structure are neutralized by hydration, which justifies the preferential interactions of Cd with quartz, considering the large hydration sphere presented by this metal compared to other metals. In addition, Cd may be associated with the retention of Fe and Al oxides coated on quartz, or present as part of the tetrahedral mineral structure (Asçı et al., 2010).

The distribution pattern of Cd was different from that of the other metals, especially in the marginal sandbars. Jia et al. (2021) in Modaomen Estuary (China) observed similar distribution patterns. The authors suggested that there is a relationship between high levels of Cd in sandbars and regional hydrodynamic processes. According to Ip et al. (2007) and Hu et al. (2011), it is possible that the water velocity declines at the mouth of the widened channel, transporting metals in suspended particles that are deposited in sandy areas. In addition, a study by Niu et al. (2021) in the Modaomen Estuary in China found the possibility of changes in Cd distribution associated with the mobilization of sandbars.

Regarding sediment quality, the PI showed levels of contamination only for Cd at two sampling points, while the PN revealed that higher degrees of pollution resulted from the influence of Cd in these areas. According to Pan et al. (2016), high degrees of pollution are possibly linked to areas dominated by chemical industries, such as mining and

smelting industries. Zhang et al. (2013) also found high levels of pollution in areas surrounding Pb-Zn mining processing plants, the worst-case contamination scenario of which was attributed to Cd.

Comparing the PN results obtained for PRE with those published by Pereira et al. (2015) for the Paraguaçu Estuary in Brazil, it is clear that the surroundings of Paraguaçu show greater contamination than PRE. In addition, the high concentrations of metals in dredged sediments or sewage sludge require special attention for their use in soils (Duan et al., 2017; Zhang et al., 2020), especially considering Cd contamination, as this metal can be easily absorbed by plants and enter the food chain (Redjala et al. 2009).

5.3.5 Conclusion

The concentration of metals in the sediments indicates that the contaminants are fundamentally regulated by the grain size, OM content, and mineralogy. In particular, Cd in the sediment shows different transport and deposition behaviors, involving regional hydrodynamic processes and adsorption by quartz in the sandy plains. According to the results presented, the high concentrations of Cd in the sediment and water suggest a link with the dumping of mining tailings in the PRE region. This was reflected in the high levels of sediment contamination at some points.

Cu and Zn did not show any ecological risk in the sediment. However, these metals are mainly associated with domestic sewage, which is a major concern in the area, as Amazonian cities do not have sewage treatment facilities and are in the process of urban expansion. However, the ecological risk in the sediment is linked to Cd, which is a metal mainly linked to industrial effluent and mining tailings.

The high concentrations of metals in the PRE water are related to anthropogenic sources and internal metal release processes, and are not influenced by the amount of OM in the sediment. According to the results, the areas with the highest concentrations of OM in the sediment also had high concentrations of metals, suggesting that this is not the main process regulating the bioavailability of metals to the water column in the region, and that sediment remobilization processes act as the main regulators of metals in the water column. Resuspension processes are possibly linked to tides and port activities, which result in the release of metals from sediment to the surface of the water column.

Practically, all sites showed high levels of contamination in the water, representing a high ecological risk linked to the bioavailability of metals in this estuarine ecosystem, which can affect the aquatic community.

The development of additional studies in tropical estuaries in the Amazon, with a focus on the spatiotemporal variation of resuspension processes, particulate matter, and ecotoxicology, should contribute to expanding the knowledge of the remobilization of heavy metals and the influence of this process on the increased bioavailability of metal contaminants in the Amazon environment.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As características granulométricas de rejeitos de bauxita demonstram uma predominância de partículas de silte, com baixas variações granulométricas, verificadas em 80% <38 μm e 90% <22,5 μm . Já a granulometria dos rejeitos de caulim demonstrou mais variações, contudo, também apresentou predominância em frações siltosas, notadas em 50% <3,31 μm e 90% <7,52 μm . Por outro lado, a mineralogia dos rejeitos de bauxita foi composta principalmente por Hematita, Gibbsita, Anatásio e Sodalita, enquanto os rejeitos de caulim apresentaram predominância nas fases mineralógicas correspondentes à Caulinita e Quartzo.

Os métodos de armazenamento de rejeitos de caulim em Barcarena ainda possuem grande relação com o método de contenção de rejeitos com teores de líquidos em barragens de mineração e, apesar de apresentarem categoria de risco baixa, requerem cuidados periódicos devido, sobretudo, ao histórico de desastres. Por outro lado, a preocupação da empresa Norsk Hydro com o monitoramento de tais estruturas fica evidente ao considerar os altos investimentos para disposição de resíduos de mineração em depósitos com altos teores de sólidos, demonstrando aderência às formas alternativas e mais seguras de disposição de produtos residuais da mineração, que podem ainda ser aproveitados futuramente.

Os resultados analíticos permitiram notar que a concentração de metais nos sedimentos indica que os contaminantes são fundamentalmente regulados pelo tamanho do grão, teor de MO e mineralogia. Em particular, o Cd no sedimento apresenta diferentes comportamentos de transporte e deposição, envolvendo processos hidrodinâmicos regionais e adsorção por quartzo nas planícies arenosas. De acordo com os resultados apresentados, as altas concentrações de Cd no sedimento e na água sugerem uma ligação com o despejo de rejeitos de mineração na região do ERP. Isto se refletiu nos altos níveis de contaminação de sedimentos em dois dos onze pontos.

Os metais Cu e Zn não apresentaram risco ecológico no sedimento. Porém, esses metais estão associados principalmente ao esgoto doméstico, o que é uma grande preocupação na região, uma vez que várias cidades amazônicas não possuem estações de tratamento de esgoto e estão em processo de expansão urbana. No entanto, o risco

ecológico no sedimento está ligado ao Cd, que é um metal ligado principalmente a efluentes industriais e rejeitos de mineração.

As altas concentrações de metais na água do ERP estão relacionadas a fontes antrópicas e processos internos de liberação de metais, e não são influenciadas pela quantidade de MO no sedimento. De acordo com os resultados, as áreas com maiores concentrações de MO no sedimento também apresentaram altas concentrações de metais, sugerindo que este não é o principal processo regulador da biodisponibilidade de metais para a coluna d'água da região, e que processos de remobilização de sedimentos atuam como principais reguladores de metais na coluna d'água. Os processos de ressuspensão possivelmente estão ligados às marés e às atividades portuárias, que resultam na liberação de metais dos sedimentos para a superfície da coluna d'água. Praticamente todos os locais apresentaram elevados níveis de contaminação da água, representando um elevado risco ecológico ligado a biodisponibilidade de metais neste ecossistema estuarino, o que pode afetar a comunidade aquática.

O desenvolvimento de estudos adicionais em estuários tropicais da Amazônia, com foco em: 1) variação espaço-temporal dos processos de ressuspensão, 2) presença de material particulado e 3) ecotoxicologia, deverá contribuir para ampliar o conhecimento sobre a remobilização de metais pesados e a influência desse processo no aumento biodisponibilidade de contaminantes metálicos no ambiente amazônico.

REFERÊNCIAS

ABOUBAKAR, A.; DOUAÏK, A.; MEWOOU, Y. C. M.; MADONG, R. C. B. A.; DAHCHOUR, A.; EL HAJJAJI, S. **Determination of background values and assessment of pollution and ecological risk of heavy metals in urban agricultural soils of Yaoundé, Cameroon**. Journal of Soils and Sediments, 21, p. 1437-1454, 2021.

ABUBAKAR, M.; MUTHURAJA, A.; RAJAK, D. K.; AHMAD, N.; PRUNCU, C. I.; LAMBERTI, L.; KUMAR, A. **Influence of firing temperature on the physical, thermal and microstructural properties of kankara kaolin clay: A preliminary investigation**. Materials, 13 (8), p. 1872, 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO – ANA. **HidroWeb – Sistema de Informações Hidrológicas**. 2015. Disponível em: <http://hidroweb.ana.gov.br/HidroWeb/HidroWeb.asp>. Acesso em: 03 de outubro de 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO – ANA. **Relatório de Segurança de Barragens – 2020**. Disponível em: <https://www.snisb.gov.br/134íptera134134-anual-de-seguranca-de-barragem/anteriores/2020/RSB-2020>. Acesso em: 17 ago. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO – ANA. **Relatório de Segurança de Barragens – 2021**. Disponível em: <https://www.snisb.gov.br/134íptera134134-anual-de-seguranca-de-barragem/2021>. Acesso em: 17 ago. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO – ANM. **Sistema Integrado de Gestão de Barragens de Mineração – SIGBM**. Disponível em: <https://app.anm.gov.br/SIGBM/Publico/GerenciarPublico>. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Resolução nº 13, de 8 de agosto de 2019**. Estabelece medidas regulatórias objetivando assegurar a estabilidade de barragens de mineração, notadamente aquelas construídas ou alteadas pelo método denominado “a montante” ou por método declarado como desconhecido e dá outras providências. Disponível em: https://www.snisb.gov.br/Entenda_Mais/134íptera134134-aplicada/anm-resolucao-13-2019.pdf. Acesso em: 31 de dez. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Resolução nº 4, de 15 de fevereiro de 2019**. Estabelece medidas regulatórias cautelares objetivando assegurar a estabilidade de barragens de mineração, notadamente aquelas construídas ou alteadas pelo método denominado “a montante” ou por método declarado como desconhecido. Disponível em: https://www.dnpm-pe.gov.br/Legisla/Res_4_19.htm. Acesso em: 31 de dez. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Resolução nº 95, de 07 de fevereiro de 2022**. Consolida os atos normativos que dispõem sobre segurança de barragens de mineração. Disponível em: <https://www.in.gov.br/na/web/dou/-/135íptera135135-n-95-de-7-de-fevereiro-de-2022-380760962>. Acesso em: 16 de Abril de 2022.

AGUIAR, V.M. DE C., NETO, J.A.B., QUARESMA, V. DA S., BASTOS, A.C., ATHAYDE, J.P.M. de, 2020. **Bioavailability and ecological risks of trace metals in bottom sediments from Doce river continental shelf before and after the biggest environmental disaster in Brazil: the collapse of the Fundão dam**. J. Environ. Manag. 272

AHMAD, K.; MUHAMMAD, S.; ALI, W.; JADOON, I.; RASOOL, A. **Occurrence, source identification and potential risk evaluation of heavy metals in sediments of the Hunza River and its tributaries, Gilgit-Baltistan**. Environmental Technology & Innovation 18, 100700, 2020.

AHMED, A. S., RAHMAN, M., SULTANA, S., BABU, S. O. F., SARKER, M. S. I. **Bioaccumulation and heavy metal concentration in tissues of some commercial fishes from the Meghna River Estuary in Bangladesh and human health implications**. Marine Pollution Bulletin, 145, p. 436-447, 2019.

AKHTAR, N.; RAI, S.P. **Heavy Metals Concentrations in Drinking Water and Their Effect on Public Health around Moth Block of Jhansi District, Uttar Pradesh, India**. Indian J. Environ. Prot., 39, p. 945–953, 2019.

AKHTAR, N.; SYAKIR ISHAK, M. I.; BHAWANI, S. A.; UMAR, K. **Various natural and anthropogenic factors responsible for water quality degradation: A review**. Water, 13(19), 2660, 2021.

AKNAF, A., AKODAD, M., LAYACHI, M., BAGHOUR, M., OUDRA, B., & VASCONCELOS, V. (2022). **The chemical characterization and its relationship with heavy metals contamination in surface sediment of Marchica Mediterranean Lagoon (North of Morocco)**. Environmental Science and Pollution Research, 29, 4159-4169.

ALI, H., KHAN, E., ILAHI, I. **Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation**. Journal of chemistry, 2019.

ALI, M. M.; ALI, M. L.; ISLAM, M. S.; RAHMAN, M. Z. **Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh**. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 5, p. 27-35, 2016.

ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MARTIRENA, F. **Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration**. Applied Clay Science, 108, p. 94-101, 2015.

AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. **Assessment of ANTONIASSEI, J.L. A difração de raios x com o método rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas – PA.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo. São Paulo – SP., 129p., 2010.

ARAÚJO, D. F., PONZEVERA, E., BRIANT, N., KNOERY, J., SIREAU, T., MOJTAHID, M., ... & BRACH-PAPA, C. (2019). **Assessment of the metal contamination evolution in the Loire estuary using Cu and Zn stable isotopes and geochemical data in sediments.** *Marine Pollution Bulletin*, 143, 12-23.

ARAÚJO, J.C.D.; ASSIS, J.T.D.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L.C. **Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios x.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, 11, p. 361-371, 2006.

ARAÚJO, P.F.M.; SILVA, P.M.P.; CARMO, A.L.V.D.; GOMES, F.G.; SANTOS, A.M.D.; COSTA, R.V.D., MELO, C.C.A.D.; LUCHETA, A.R.; MONTINI, M. **Bayer process towards the circular economy—Metal recovery from bauxite residue.** In *Light Metals 2020* (p. 98-106). Springer, Cham., 2020.

ARDUINO, E.; BARBERIS, E.; MARSAN, F.A.; ZANINI, E.; FRANCHINI, M. **Iron oxides and clay minerals within profiles as indicators of soil age in Northern Italy.** *Geoderma* 37, p. 45–55, 1986.

ARNDT, A., BORELLA, M.I., ESPÓSITO, B.P., 2014. **Toxicity of manganese metallodrugs toward *Danio rerio*.** *Chemosphere* 96, 46–50.

ARRUDA JUNIOR, E. S.; BARATA, M. S.; SALES BRAGA, N. T.; JESUS, C. F.; CARVALHO, E. S.; COSTA NETO, V. J. **Caracterização e avaliação do índice de atividade Pozolânica do resíduo do beneficiamento do caulim para produção de cimentos de baixo impacto ambiental.** *Brazilian Journal of Development*, 7(10), p. 98678-98696, 2021.

ARRUDA JUNIOR, E.S.; BARATA, M.S. **Cimento de baixo impacto ambiental a partir dos resíduos caulínicos da Amazônia.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 27, n. 01, 2022.

AS_ÇI, Y., NURBAS_., M., AÇIKEL, Y.S., 2010. **Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant.** *J. Environ. Manage.* 91 (3), 724–731.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ALUMÍNIO - ABAL. **Trabalho da CBA de restauração florestal em áreas mineradas é destaque internacional.** 2020. Disponível em: abal.org.br. Acesso em: 10 jan. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE MECÂNICA DE SOLOS E ENGENHARIA GEOTÉCNICA (ABMS). **Luis Valenzuela fala sobre segurança de barragens.** Acesso em: <https://www.abms.com.br/noticia/luis-valenzuela-fala-sobre-seguranca-de-barragens>. Disponível em: 30 de dez. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13028: Mineração — Elaboração e apresentação de projeto de barragens para disposição de rejeitos, contenção de sedimentos e reservação de água — Requisitos**. Rio de Janeiro, 16 p., 2017.

BACKMAN, B., BODIŠ, D., LAHERMO, P., RAPANT, S., & TARVAINEN, T. (1998). **Application of a groundwater contamination index in Finland and Slovakia**. *Environmental geology*, 36, 55-64.

BAI, J., ZHAO, Q., WANG, W., WANG, X., JIA, J., CUI, B., et al. (2019). **Arsenic and heavy metals pollution along a salinity gradient in drained coastal wetland soils: Depth distributions, sources and toxic risks**. *Ecological Indicators*, 96, 91–98.

BALTAZAR L. R. S.; MENEZES M. O. B.; ROLLNIC M. **Contributions to the understanding of physical oceanographic processes of the Marajó Bay – PA, North Brazil**. *Journal of Coastal Research*, v. 64, p. 1443-1447, 2011.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL – BNDES. **Sustentabilidade Socioambiental da Mineração**. BNDES Setorial 47, p. 333-390. 2018.

BANCON-MONTIGNY, C., GONZALEZ, C., DELPOUX, S., AVENZAC, M., SPINELLI, S., MHADHBI, T., MEJRI, K., HLAILI, A. S., & PRINGAULT, O. (2019). **Seasonal changes of chemical contamination in coastal waters during sediment resuspension**. *Chemosphere*, 235, 651-661.

BANDEIRA, O.A. **Estudo experimental da translocação, percolação e lixiviação dos metais presentes no rejeito de mineração: rompimento de barragem em Mariana**. Tese (Doutorado em Ciências) – USP. Ribeirão Preto – SP, 2021.

BANTAN, R., AL-DUBAI, T., AL-ZUBIERI, A. **Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia**. *Marine Pollution Bulletin*. 161, 111721, 2020.

BANTAN, R.; AL-DUBAI, T.; AL-ZUBIERI, A. **Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia**. *Mar. Pollut. Bull.* 161, 111721, 2020.

BAPTISTA NETO, J. A., BARRETO, C. F., VILELA, C. G., DA FONSECA, E. M., MELO, G. V., BARTH, O. M. **Environmental change in Guanabara Bay, SE Brazil, based in microfaunal, pollen and geochemical proxies in sedimentary cores**. *Ocean & Coastal Management*, 143, p. 4-15, 2017.

BAPTISTA NETO, J.; GINGELE, F.; LEIPE, T.; BREHME, I. **Spatial Distribution of Heavy Metals in Surficial Sediments from Guanabara Bay**. *Environ Geol* 49:1051-1063, 2006.

BARATA, M.S.; ANGÉLICA, R.S. **Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da 138íptera138 como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade.** Cerâmica, v. 58, p. 36-42, 2012.

BARAUD, F., LELEYTER, L., LEMOINE, M., HAMDOUN, H. **Cr in dredged marine sediments: anthropogenic enrichment, bioavailability and potential adverse effects.** Marine Pollution Bulletin, 120, p. 303–308, 2017.

BARBOSA, E.P. **Estudo da produção e caracterização de Metacaulinita para utilização como material cimentício suplementar.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Amazonas. Manaus – AM., 102p., 2019.

BARBOSA, F. G. P.; FILHO, H. R. F.; SOUZA, F. M. **Porto de Vila do Conde/PA: Um panorama dos seus principais modais de acesso.** Contribuciones a las Ciencias Sociales, 13p., 2018.

BARLETTA, M.; COSTA, M. F.; DANTAS, D. V. **Ecology of microplastics contamination within food webs of estuarine and coastal ecosystems.** MethodsX, 100861, 2020.

BARLETTA, M.; LIMA, A. R. A.; COSTA, M. F. **Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries.** Science of The Total Environment, 651, p. 1199–1218, 2019.

BARRETO, I.A.R.; COSTA, M. L. **Use of the clayey cover of bauxite deposits of the Amazon region for geopolymer synthesis and its application in red ceramics.** Construction and Building Materials, v. 300, p. 124318, 2021.

BARROSO, G. C.; MOLISANI, M. M. **Pequenos estuários alimentados por pequenas bacias hidrográficas: estudo de caso dos estuários dos rios Macaé e das Ostras (RJ).** Engenharia e Ciências ambientais: contribuições à gestão ecossistêmica no estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Essentia, 26 p., 2019.

BASTAMI KD, NEYESTANI MR, SHEMIRANI F, SOLTANI F, HAGHPARAST S, AKBARI A (2015) **Heavy metal pollution assessment in relation to sediment properties in the coastal sediments of the southern Caspian Sea.** Mar Pollut Bull 92(102):237–243.

BELL, R.; GREEN, M.; HUME, T.; GORMAN, R. **What Regulates Sedimentation in Estuaries.** Water & Atmosphere, 2000, 8(4):13-16.

BERBEL, G. B. B.; HORTELLANI, M. A.; DE SOUZA SARKIS, J. E.; CHIOZZINI, V. G.; FÁVARO, D. I. T.; SUTTI, B. O.; SAKAZAKI, N.C.; DE SANTIS BRAGA, E. **Emerging contaminants (Rh, Pd, and Pt) in surface sediments from a Brazilian subtropical**

estuary influenced by anthropogenic activities. Marine Pollution Bulletin, 163, 111929, 2021.

BERGER, K. C. **Study of Tailings Management Technologies.** Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Project, 2017.

BERTHELSEN, A. *et al.* **Relationships in ecological health between connected stream and estuary ecosystems.** Ecological Indicators, [s.l.], v. 115, p. 1-13p. 2020.

BEZERRA, M. O.; MEDEIROS, C.; KRELLING, A. P. M.; ROSÁRIO, R. P.; ROLLNIC, M. **Physical oceanographic behavior at the Guama/Acara-Moju and the Paracauari river mouths, Amazon coast Brazil.** Journal of Coastal Research, v. 64, p. 1448-1452, 2011.

BI, S.; YANG, Y.; XU, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, X. **Distribution of heavy metals and environmental assessment of surface sediment of typical estuaries in eastern China.** Mar. Pollut. Bull. 121, p. 357–366, 2017.

BOBOS, I., DURÃES, N., NORONHA, F. **Mineralogy and geochemistry of mill tailings impoundments from Algaes (Aljustrel), Portugal: Implications for acid sulfate mine waters formation.** Journal of Geochemical Exploration, 88(1-3), p.1-5, 2006.

BONETTI, C. **Associações de foraminíferos e tecamebas indicadores de subambientes da zona estuarina do Rio Itapitanguí Cananéia/SP-150 F.** Dissertação de Mestrado em Oceanografia Biológica- USP, 150p., 1995.

BORBA, T. A. C.; ROLLNIC, M. **Runoff quantification on Amazonian Estuary based on hydrodynamic model.** Journal of Coastal Research, 75, p. 43-47, 2016.

BORDON, I.C.; JOVIANO, W.R.; MEDEIROS, A.M.Z.; CAMPOS, B.G.; ARAUJO, G.S.; GUSSO-CHOUERI, P.K.; PRETO, M.F.; FAVARO, D.I.T.; ABESSA, D.M.S. **Heavy Metals in Tissues of Blue Crabs *Callinectes danae* from a Subtropical Protected Estuary Influenced by Mining Residues.** Bulletin of environmental contamination and toxicology, v. 104, p. 418-422, 2020.

BOTTINO, F.; MILAN, J.A.M.; CUNHA-SANTINO, M.B.; BIANCHINI, I. **Influência do resíduo de uma barragem de mineração de ferro no crescimento de duas espécies de macrófitas.** Chemosphere 186, p. 488-494, 2017.

BRANDAO, R.; TOMI, G. DE; SANTOS, P. **Iron ore tailings dry stacking in Pau Branco mine, Brazil.** Integrative Medicine Research, v. 5, n. 4, p. 339–344, 2016.

BRASIL. **Constituição Federal da República Federativa do Brasil de 1988.** Brasília – DF. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/constituicao/constituicao.htm. Acesso em: 06 de jan. de 2023.

BRASIL. **Decreto nº 11.310, de 26 de dezembro de 2022.** Regulamenta dispositivos da Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010, para dispor sobre as atividades de fiscalização e a governança federal da Política Nacional de Segurança de Barragens, institui o Comitê Interministerial de Segurança de Barragens e altera o Decreto nº 10.000, de 3 de setembro de 2019. Brasília, 2022. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/decreto-n-11.310-de-26-de-dezembro-de-2022-453739170>. Acesso em: 07 de jan. de 2023.

BRASIL. **Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010.** Estabelece a Política Nacional de Segurança de Barragens e cria o Sistema Nacional de Informações sobre Segurança de Barragens. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12334.htm. Acesso em: 17 set. 2022.

BRASIL. **Lei nº 14.066, de 30 de setembro de 2020.** Altera a Política Nacional de Segurança de Barragens (PNSB), a lei que cria o Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA), a Política Nacional de Recursos Hídricos e o Código de Mineração. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/L14066.htm. Acesso em: 17 set. 2022.

BRASIL. **Resolução CNRH nº 144, de 10 de julho de 2012.** Estabelece diretrizes para implementação da Política Nacional de Segurança de Barragens, aplicação de seus instrumentos e atuação do Sistema Nacional de Informações sobre Segurança de Barragens, em atendimento ao art. 20 da Lei nº 12.334, de 20 de setembro de 2010, que alterou o art. 35 da Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Brasília, 2012. Disponível em: https://sistemas.anm.gov.br/140iptera140140140/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7234. Acesso em: 31 de dez. 2022.

BRASIL. **Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005.** Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rfcda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf. Acesso em: 31 ago. de 2022.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 454, de 1 de novembro de 2012.** Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=128537>. Acesso em: 31 jan. 2023.

BRASIL. **Resolução s/n de 2008.** Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/140iptera140140/140iptera140140-permanentes/cindra/imagens/TMP20080415145909.pdf>. Acesso em: 04 de jan. de 2023.

BRAUNGARDT, C.B.; HOWELL, K.A.; TAPPIN, A.D.; ACHTERBERG, E.P. **Temporal variability in dynamic and colloidal metal fractions determined by high resolution in situ measurements in a UK estuary**. *Chemosphere* 2011, 84, 423–431.

BRUSCHI, G.J. **Estabilização de rejeitos de mineração de bauxita por meio de um sistema ligante álcali-ativado de cinza do bagaço de cana-de-açúcar e cal de carbureto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS., 185p., 2020.

BURFORD, M. A.; FAGGOTTER, S. J. **Comparing the importance of freshwater flows driving primary production in three tropical estuaries**. *Marine Pollution Bulletin*, v. 169, p. 112565, 2021.

CABELO-GARCIA, A.; PREGO, R. **Land inputs, behaviour and contamination levels of copper in a ria estuary (NW Spain)**. *Marine Environmental Research*. v. 56, p. 403-422, 2003.

CAITANO, T. B. S.; RIBEIRO, M. M.; MORALES, G. P. **Análise da distribuição de royalties minerais aos municípios afetados pela atividade de mineração: Implicações no desenvolvimento socioeconômico de Barcarena, Pará, Brasil**. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 9, p. 1-12, 2021.

CALLÈDE, J., COCHONNEAU, G., RONCHAIL, J., ALVEZ, F. V., GUYOT, J. L., GUIMARES, V. S.; DE OLIVEIRA, E. **Les apports en eau de l'Amazone a l'océan Atlantique**. *Journal of Water Science*, 23(2), p. 247-273, 2010.

CAMERON, W.M.; PRITCHARD, D.W. **Estuaries**. In: HILL, M. N. (Ed). *The Sea: Ideas and Observations on Progress in the Study of the Seas*. New York: Interscience, p. 306-324, 1963.

CARDOZO, F. A. C.; RUYER, C. A.; GEHLING, W. Y. Y. **Considerações a riscos geotécnicos em barragens de rejeito**. *Tecno-Lógica*, v. 24, n. 1, p. 01-14, 2020.
 CARVALHO AGUIAR, V.M.; LIMA, M.N.; ABUCHACRA, R.C.; ABUCHACRA, P.F.; NETO, J.A.; BORGES, H.V.; OLIVEIRA, V.C.; **Ecological risks of trace metals in Guanabara bay, Rio de Janeiro, Brazil: na index analysis approach**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133, p. 306-315, 2016.

CASTRO, E. **Estratégias de expansão territorial de empresas minerais na Amazônia, desastres socioambientais e “zonas de sacrifício”**. In: Castro E., Carmo E. (Org.). *Dossiê desastres e crimes da mineração em Barcarena*. Belém: NAEA; 2019. P.19-34.

CBM – CORPO DE BOMBEIROS MILITAR (2007). *Coordenadoria Estadual de Defesa Civil. Relatório de atividades da defesa civil. Vazamento de caulim*. Belém/Pa.

CELLARD, A. (2012). **A análise documental**. In J. Poupart. *A pesquisa qualitativa: enfoques epistemológicos e metodológicos* (pp. 295-316). Vozes.

CHAMLEY, H. **Clay sedimentology**. Berlin: Springer-Verlag, 623 p., 1989.

CHAPMAN, P. M.; WANG, F. **Assessing sediment contamination in estuaries**. *Environmental Toxicology and Chemistry*, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 3–22, 2001.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F. **Assessing sediment contamination in estuaries**. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 3 -22, 2001.

CHAPMAN, P.M.; WANG, F.; JANSSEN, C.; PERSOONE, G.; ALLEN, H.E. **Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: Binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation**. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55(10), p. 2221 -2243, 1998.

CHEN, C.F., JU, Y.R., CHEN, C.W., DONG, C.D. **Vertical profile, contamination assessment, and source apportionment of heavy metals in sediment cores of Kaohsiung Harbor, Taiwan**. *Chemosphere*, 165, p. 67-79, 2016.

CHEN, H.M., ZHENG, C.R., TU, C., ZHU, Y.G. **Heavy metal pollution in soils in China status and countermeasures**. *R Swed Acad Sci* 28: p. 130–134, 1999.

CHEN, Y., LIU, R., SUN, C., ZHANG, P., FENG, C., SHEN, Z. **Spatial and temporal variations in nitrogen and phosphorous nutrients in the Yangtze River Estuary**. *Marine Pollution Bulletin*, 64(10), p. 2083-2089, 2012.

CHENG, J., SHI, Z., ZHU, Y. **Assessment and mapping of environmental quality in agricultural soils of Zhejiang Province, China**. *J Environ Sci* 19: p. 50–54, 2007.

CHENG, Q., ZHOU, W., ZHANG, J., SHI, L., XIE, Y., & LI, X. (2019). **Spatial variations of arsenic and heavy metal pollutants before and after the water-sediment regulation in the wetland sediments of the Yellow River Estuary, China**. *Marine pollution bulletin*, 145, 138-147.

CISZEWSKI, D.; GRYGAR, T.M. **A review of flood-related storage and remobilization of heavy metal pollutants in river systems**. *Water, Air, & Soil Pollution* 227 (7), 239, 2016.

CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., EATON, A.D. **Standard Methods for the Examination of water and waste water**. 20rd. Joint Editorial Board, 2671p., 1998.

COMPANHIA DOCAS DO PARÁ – CDP. **Plano de Desenvolvimento e Zoneamento Portuário**. 2015. Disponível em: <
<https://www.cdp.com.br/documents/10180/44712137/PDZ+-+2015+DO+PORTO+DE+VILA+DO+CONDE.pdf/1fd232e0-19b5-4ac4-b5a8-2056670c9ac0>>. Acesso em: 18 de outubro de 2022.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Nº 001, de 23 de janeiro de 1986**. Publicado no D. O. U. de 17/2/86. IBAMA. Disponível em: http://www.cprh.pe.gov.br/ARQUIVOS_ANEXO/resolu%C3%A7%C3%A3o%20conama%200186;1505;20100818.pdf. Acesso em: 06 de jan. de 2023.

CORREA, E.S. **Síntese e caracterização de analcina obtida a partir de rejeito caulim com aplicação em adsorção**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Belém – Pará, 135p., 2006.

COSTA, I.J.L.; SILVA, C.N.; FLORES, M.S.A.; SANTO, L.S. **Atividade portuária em Barcarena (Pará): Caracterização e análise ambiental de seus efeitos no desenvolvimento local da vila de Itupanema**. Revista Brasileira de Geografia Física, v.15, n. 03, p. 1639-1653, 2022.

COSTA, M. S. **Aporte hídrico e do material particulado em suspensão para a baía do Marajó: influência dos rios Amazonas e Tocantins**. Dissertação (Mestrado em Geologia) – UFPA. Belém – PA, 2014.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2003). **Laudo Pericial n.º 012/03**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2004). **Laudo Pericial n.º 017/04**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2007^a). **Laudo Pericial n.º 009/07**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2007^b). **Laudo Pericial n.º 019/07**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2009^a). **Laudo Pericial n.º 043/09**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2009^b). **Laudo Pericial n.º 048/09**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2012^a). **Laudo Pericial n.º 13/2012**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2012^b). **Laudo Pericial n.º 54/2012**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2013). **Laudo Pericial n.º 90/2013**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2014). **Laudo Pericial n.º 83/2014**. Belém/Pa.

CPC – CENTRO DE PERÍCIAS CIENTÍFICAS RENATO CHAVES (2019^a). **Laudo Pericial n.º 2019.01.000128-AMB**. Belém/Pa.

D'AGOSTINI, D. P. **Fácies Sedimentares Associadas ao Sistema Estuarino na Baía de Vitória (ES)**. 2005. 64 f. Monografia (Trabalho de Graduação em Oceanografia). Departamento de Oceanografia e Ecologia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.

DALCORSO, G., FASANI, E., MANARA, A., VISIOLI, G., FURINI, A. **Heavy metal pollutions: state of the art and innovation in phytoremediation**. International Journal of Molecular Sciences, 20(14), 3412, 2019.

DALRYMPLE, R.W.; ZAITLIN, B.B.; BOYD, R. **A Conceptual Model of Estuarine Sedimentation**. Journal of Sedimentary Petrology, v.62, p. 1130-1146, 1992.

DANCEY, C. P.; REIDY, J. **Estatística sem matemática para psicologia**. Artmed, 3^a ed., 2006.

DE ROMAÑA, D.L.; OLIVARES, M.; UAUY, R.; ARAYA, M. **Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis**. J. Trace Elements Med. Boil. 2011, 25, 3–13.

DELGADO, J.; BARBA-BRIOSO, C.; NIETO, J.M.; BOSKI, T. **Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. surficial sediments**. Sci. Total Environ. 409, p. 3666–3679, 2011.

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. **Hydrology of a well-mixed estuary at the Semi-arid Northeastern Brazilian coast**. Acta Limnológica Brasiliensia, v. 21, p. 377–385, 2009.

DIMITRIADIS, D.; ZACHAREAS, E.; GAZEA, V. **Upgrading of a Tailings Management Facility for the Disposal of Dry Stack Tailings**. Materials Proceedings, v. 5, n. 1, p. 132, 2022.

DING, X. YE, S.; LAWS, E.A.; MOZDZER, T.J.; YUAN, H.; ZHAO, G.; YANG, S.; HE, L.; WANG, J. **The concentration distribution and pollution assessment of heavy metals in surface sediments of the Bohai Bay, China**. Marine Pollution Bulletin, 149, 2019.

DONAGEMMA, G.K.; VIANA, J.H.M.; ALMEIDA, B.G.; RUIZ, H.A.; KLEIN, V.A.; DECHEN, S.C.F.; FERNANDES, R.B.A. **Análise granulométrica**. In: TEIXEIRA, P.C. *et al.* Manual de métodos de análise de solo. Embrapa: 3^a ed., 577p., 2017.

DU, Y.X.; MENG, F.P.; FU, W.C.; WANG, Z.F. **Distribution, speciation and bioaccumulation of Hg and As in mariculture sediments from Dongshan Bay, China**. Soil Sediment Contam. 25, p. 489–504, 2016.

DUAN, B., ZHANG, W., ZHENG, H., WU, C., ZHANG, Q., & BU, Y. (2017). **Disposal situation of sewage sludge from municipal wastewater treatment plants (WWTPs) and assessment of the ecological risk of heavy metals for its land use in Shanxi, China.** International Journal of Environmental Research and Public Health, 14(7), 823.

DUARTE, A.P. **Classificação das barragens de contenção de rejeitos de mineração e de resíduos industriais no Estado de Minas Gerais em relação ao potencial de risco.** Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 130p., 2008.

DUARTE, E. B.; NEVES, M. A.; OLIVEIRA, F. B.; MARTINS, M. E.; 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, 262, 127879, 2021.

DYER, K.R. **Tides in Estuaries.** In: DYER, K.R. (Ed.). A Physical Introduction. 2ª Ed. New York: John Wiley & Sons Ltd, p. 31-40, 1997.

ECODEBATE. **Vazamento de caulim em Barcarena, PA: Ação quer interditar bacias da Imerys.** Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2008/03/05/vazamento-de-caulim-em-barcarena-pa-acao-quer-interditar-bacias-da-imerys/>. Acesso em: 04 de jan. de 2023. e-estados/pa/145iptera145145.html. Acesso em: 17 de outubro de 2022.

ELSAGH, A.; JALILIAN, H.; ASLSHABESTARI, M. G. **Evaluation of heavy metal pollution in coastal sediments of Bandar Abbas, the Persian Gulf, Iran: Mercury pollution and environmental geochemical indices.** Marine Pollution Bulletin, v. 167, p. 112314, 2021.

EL-SHEIKH, A. H., ABU-DGHAM, H. K., SUNJUK, M. S., & AL-HASHIMI, N. N. (2022). **Effect of co-presence of NSAIDs with cadmium: i) evaluation of NSAID-bearing water for washing Cd from soil, ii) Cd removal from NSAID-bearing water using magnetic graphene oxide.** Emerging Contaminants, 8, 151-161.

ESPÓSITO, T.D.J. **Metodologia probabilística e observacional aplicada a barragens de rejeitos construídas por aterro hidráulico.** Tese (Doutorado em Geotecnia) – Universidade de Brasília. Brasília – DF., 363p., 2000.

FAIRBRIDGE, R.W. **The Estuary: Its Definition and Geodynamic Cycle.** In: OLAUSSON, E.; CATO, I. (Eds.). Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. New York: Wiley, 1980. p. 1-35.

FAN, H., CHEN, S., LI, Z., LIU, P., XU, C., & YANG, X. (2020). **Assessment of heavy metals in water, sediment and shellfish organisms in typical areas of the Yangtze River Estuary, China.** Marine pollution bulletin, 151, 110864.

FELIZARDO, J. P., MUNIZ, M. C., VEZZONE, M., CARDOSO, R. P., WASSERMAN, J., PADILLA, R., MIGLIORI, A., ANJOS, R. M. **Sources of sedimentary organic matter and assessment of heavy-metal levels in estuarine sediments after Fundão dam breach.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 261, 107507, 2021.

FENG, C., GUO, X., YIN, S., TIAN, C., LI, Y., SHEN, Z., 2017. **Heavy metal partitioning of suspended particulate matter–water and sediment–water in the Yangtze Estuary.** *Chemosphere* 185, 717–725.

FENG, C.; ZHAO, S.; WANG, D.; NIU, J.; SHEN, Z. **Sedimentary records of metal speciation in the Yangtze estuary: role of hydrological events.** *Chemosphere* 107, p. 415-422, 2014.

FENG, W.L.; GUO, Z.H.; PENG, C.; XIAO, X.Y.; SHI, L.; HAN, X.Q. **Modelling mass balance of cadmium in paddy soils under long term control scenarios.** *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 20, p. 1158–1166, 2018.

FERNANDES, G.W.; GOULART, F.F.; RANIERI, B.D.; COELHO, M.S.; DALES, K.; BOESCHE, N.; BUSTAMANTE, M.; CARVALHO, F.A.; CARVALHO, D.C.; DIRZO, R.; FERNANDES, S.; GALETTI, P.M.; MILLAN, V.E.G.; MIELKE, C.; RAMIREZ, J.L.; NEVES, A.; ROGASS, C.; RIBEIRO, S.P.; SCARIOT, A.; SOARES-FILHO, B. **No fundo da lama: ecológico e impactos socioeconômicos do rompimento da barragem em Mariana, Brasil.** *Nat. Conserva* 14, p. 35-45, 2016.

FERREIRA, A.F. **Avaliação dos Planos de Segurança de Barragens e sua Efetividade em Relação à Prevenção de Acidentes.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Florianópolis – SC., 128p, 2022.

FERREIRA, D. P. M., CARNEIRO, B. S., MARQUES, L. C. A., & MAÂMAR, E. R. (2022). **Qualidade das águas estuarinas do rio Pará na zona portuária de Vila do Conde (Município de Barcarena/Pará).** *Geografia*, 47(1), 1-27.

FILELLA, M. **Colloidal Properties of Submicron Particles in Natural Waters.** In *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*; Wilkinson, K.J., Lead, J.R., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2007; pp. 6, 17–93, ISBN 9780470024539.

FLAMINI, S. H. **INCIDENTES, ACIDENTES OU CRIMES: O que está por trás dos eventos envolvendo barragens no Brasil?.** *Guia Universitário de Informações Ambientais*, v. 3, n. 1, p. 43-46, 2022.

FLEMMING, C.A.; TREVORS, J.T. **Copper toxicity and chemistry in the environment: A review.** *Water Air Soil Pollut.* 1989, 44, 143–158.

FONTANA, A. **Matéria orgânica.** In: TEIXEIRA, P.C. *et al.* Manual de métodos de análise de solo. Embrapa: 3ª ed., 577p., 2017.

FONTES, C.R.F. **Estudo Numérico da Circulação na Plataforma Continental Amazônica (ACS)**. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo. 176p., 2000.

FÖRSTNER, U. *et al.* **Biogedynamics of pollutants in soils and sediments**. Berlin: Editora, 1995.

FRANÇA, S. C. A.; TRAMPUS, B. C. **Desaguamento de rejeitos minerais para aplicação de métodos de disposição alternativos às barragens de rejeito convencionais**. CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CTEM, Série Tecnologia Ambiental, 102. Rio de Janeiro – RJ., 60p., 2018.

FRANÇA, S. C. A.; TRAMPUS, B. C. **Desaguamento de rejeitos minerais para aplicação de métodos de disposição alternativos às barragens de rejeito convencionais**. CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CTEM, Série Tecnologia Ambiental, 102. Rio de Janeiro – RJ., 60p., 2018.

FREITAS, C.M.; BARCELLOS, C.; ASMUS, C.I.R.F.; SILVA, M.A.; XAVIER, D.R. **Da Samarco em Mariana à Vale em Brumadinho: desastres em barragens de mineração e saúde coletiva**. Caderno de Saúde Pública, v.35, n.5, 2019.

FREMION, F., BORDAS, F., MOURIER, B., LENAIN, J., KESTENS, T., COURTIN-NOMADE, A., 2016. **Influence of dams on sediment continuity: a study case of a natural metallic contamination**. Sci. Total Environ. 547, 282–294.

G1 Pará. **Moradores denunciam contaminação de rios e igarapés pelo minério caulim no Pará; empresa confirma ‘escapamento’**. 2022. Disponível em: <https://g1.globo.com/pa/para/noticia/2022/11/07/moradores-denunciam-contaminacao-de-rios-e-igarapes-pelo-minerio-caulim-no-para-empresa-confirma-escapamento.ghtml>. Acesso em: 02 de jan. 2023.

GABRIEL, F.A., SILVA, A.G., QUEIROZ, H.M., FERREIRA, T.O., HAUSER-DAVIS, R.A., BERNARDINO, A.F., 2020. **Ecological risks of metal and metalloid contamination in the Rio Doce Estuary**. Integr. Environ. Assess. Manag. 00, 1–6.

GAO, J.J.; SHI, H.H.; DAI, Z.J.; MEI, X.F.; ZONG, H.B.; YANG, H.W.; HU, L.L.; LI, S.S. **Linkages between the spatial toxicity of sediments and sediment dynamics in the Yangtze River Estuary and neighboring East China Sea**. Environ. Pollut. 233, p. 1138-1146, 2018.

GARMENDIA, M.; VALLEJUELO, S. F. O.; LINERO, O.; GREDILLA, A.; ARANA, G.; SOTO, M.; DIEGO, A. **Long term monitoring of metal pollution in sediments as a tool to investigate the effects of engineering works in estuaries. A case study, the Nerbioi-Ibaizabal estuary (Bilbao, Basque Country)**. Marine pollution bulletin, 145, P. 555-563, 2019.

GAVHANE, S.K.; SAPKALE, J.B.; SUSWARE, N.K.; SAPKALE, S.J. **Impact of Heavy Metals in Riverine and Estuarine Environment: A review.** Research Journal of Chemistry and Environment, v. 25 (5), p. 226-233, 2021.

GHASEMI, S.; MOGHADDAM, S.S.; RAHIMI, A.; DAMALAS, C.A.; NAJI, A. **Ecological risk assessment of coastal 148iptera148148148: the case of mangrove forests in Hormozgan province, Iran.** Chemosphere, 191, p. 417-426, 2018.

GOLUBEVA O. Y., ALIKINA Y. A., KALASHNIKOVA T. A. **Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures.** Applied Clay Science, Volume 199, 2020.

GOMES, C.F. (Ed). **Argilas. O que são e para que servem.** Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457 p., 1988.

GÖTZE, J.; KLEEBERG, R.; WIEDEMANN, P.; PLÖTZE, M.; ANGÉLICA, R.S. **Mineralogical characterization of Kaolin from the Capim Region, Pará State (Brazil).** Applied Mineralogy, Pechio *et al.* (eds) ICAM-BR, São Paulo, p. 685-688, 2004.

GRAZZIOTIN, L. S., KLAUS, V., & PEREIRA, A. P. M. (2022). **Pesquisa documental histórica e pesquisa bibliográfica: focos de estudo e percursos metodológicos.** Pro-Posições, 33, e20200141.

GREGÓRIO, A.M.S.; MENDES, A.C. **Batimetria e sedimentologia da Baía de guajará, Belém, estado do Pará, Brasil.** Amazônia: Ciência & Desenvolvimento, 5(9), p. 53-72, 2009.

GRISSOLIA, E.M.; CORREIA JÚNIOR, F.C.; SARDOU FILHO, R.; WOSNIAK, R.; SILVA, G.A.; CHIBA, B.F.F.; PEREIRA, L.F.; ALMEIDA, R.C.; FERREIRA, M; MENEZES, R.G. **Projeto de reavaliação do patrimônio mineral, área caulim do Rio Capim: Estado do Pará.** SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – CPRM: Série províncias minerais do Brasil, 30. Brasília – DF, 288p., 2021.

GUEDES, G. B.; SCHNEIDER, C. L. **Disposição de rejeitos de mineração: as opções tecnológicas para a redução dos riscos em barragens.** CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CTEM. Rio de Janeiro – RJ., 28p., 2018.

GUEDES, J. **Plano urbanístico de Barcarena, análise.** São Paulo, p. 62, 1980.
GUEN, C., TECCHIO, S., DAUVIN, J., ROTON, G., LOBRY, J., LEPAGE, M., MORIN, J., LASSALLE, G., RAOUX, A., NIQUIL, N. **Assessing the ecological status of an estuarine ecosystem: linking biodiversity and food-web indicators.** Estuarine Coastal and Shelf Science. 228, 106339, 2019.

GUIMARÃES, R.H.E.; WALLNER-KERSANACH, M.; CORREA, J.A.M. **Assessment of anthropogenic metals in shipyard sediment in the Amazon delta estuary in northern Brazil.** Environmental Science and Pollution Research, 2022.

GUNAWARDANA, C. T. K. **Influence of physical and chemical properties of solids on heavy metal adsorption** (Doctoral dissertation, Queensland University of Technology, Brisbane), 2011.

GUO, C.; CHEN, Y.; XIA, W.; QU, X.; YUAN, H.; XIE, S.; LIN, L. **Eutrophication and heavy metal pollution patterns in the water supplying lakes of China's south-to-north water diversion project.** Sci. Total Environ. 711, 134543, 2020.

GUO, W., ZOU, J., LIU, S., CHEN, X., KONG, X., ZHANG, H., & XU, T. (2022). **Seasonal and spatial variation in dissolved heavy metals in Liaodong Bay, China.** International Journal of Environmental Research and Public Health, 19(1), 608.

HA, H. J., KIM, H., KWON, B. O., KHIM, J. S., & HA, H. K. (2020). **Influence of tidal forcings on microphytobenthic resuspension dynamics and sediment fluxes in a disturbed coastal environment.** Environment International, 139, 105743.

HAKANSON L. **An ecological risk index aquatic pollution control. A sedimentological approach.** Water Research, 14:975-1001, 1980.

HALLETT, C. S.; VALESINI, F.; ELLIOTT, M. **A review of Australian approaches for monitoring, assessing and reporting estuarine condition: I. International context and evaluation criteria.** Environmental Science & Policy, 66, 260–269p., 2016.

HAMDOUN, H., VAN-VEEN, E., BASSET, B., LEMOINE, M., COGGAN, J., LELEYTER, L., BARAUD, F. **Characterization of harbor sediments from the English Channel: assessment of heavy metal enrichment, biological effect and mobility.** Marine Pollution Bulletin, 90(1-2), p. 273-280, 2015.

HARRISON, T. D.; WHITFIELD, A. K. **Temperature and salinity as primary determinants influencing the biogeography of fishes in South African estuaries.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, 66(1–2), 335–345p., 2006.

HAZIN, C. A. **Avaliação da biodisponibilidade de metais em sedimentos de manguezais da área do Complexo Estuarino de Suape-PE.** Scientia Plena, v. 9, n. 8, p. 1-8, 2013.

HE, Z., LI, F., DOMINECH, S., WEN, X., YANG, S. **Heavy metals of surface sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary: Distribution, speciation and environmental risks.** Journal of Geochemical Exploration, 198, p. 18-28, 2019.

HEIKKINEN, K.; SAARI, M.; HEINO, J.; RONKANEN, A.; KORTELAINEN, P.; JOENSUU, S. **Iron in boreal river catchments: Biogeochemical, ecological and management implications.** Sci. Total Environ. 2022, 805, 150256.

HEIRI O, LOTTER AF, LEMCKE G (2001) **Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results.** J. Paleolimnol 25 101–110.
<https://doi.org/10.1023/A:1008119611481>

HERDENDORF, S.E. **Great lakes estuaries.** Estuaries, v.13, p. 493-503, 1990.

HILLIER, S. **Erosion, sedimentation and sedimentary origin of clays.** In: VELDE, B. (Ed.) Origin and mineralogy of clays: clays and de environment. Berlin: (4), p.162-214, 1995.

HOLLISTER, A., KOSCHINSKY, A., & GLEDHILL, M. (2022). **Distribution and Flux of Trace Metals (Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb and U) in the Amazon and Pará River Estuary and Mixing Plume.** Authorea Preprints.

HOSSAIN, M. B., SHANTA, T. B., AHMED, A. S., HOSSAIN, M. K., SEMME, S. A. **Baseline study of heavy metal contamination in the Sangu River estuary, Chattogram, Bangladesh.** Marine Pollution Bulletin, 140, p. 255-261, 2019.

HOSSAIN, M. B.; RAHMAN, M. A.; HOSSAIN, M. K.; NUR, A. A. U.; SULTANA, S.; SEMME, S.; ALBESHR, M. F.; ARAI, T.; YU, J. **Contamination status and associated ecological risk assessment of heavy metals in different wetland sediments from an urbanized estuarine ecosystem.** Marine Pollution Bulletin, 185, 114246, 2022.

HU, J., LI, S., GENG, B., 2011. **Modeling the mass flux budgets of water and suspended sediments for the river network and estuary in the Pearl River Delta, China.** J. Mar. Syst. 88 (2), 252–266.

HUANG, B.; GUO, Z.; XIAO, X.; ZENG, P.; PENG, C. **Changes in chemical fractions and ecological risk prediction of heavy metals in estuarine sediments of Chunfeng Lake estuary, China.** Marine pollution bulletin, 138, p. 575-583, 2019.

HUANG, F.; XU, Y.; TAN, Z.; WU, Z.; XU, H.; SHEN, L.; XU, X.; HAN, Q.; GUO, H.; HU, Z. **Assessment of pollutions and identification of sources of heavy metals in sediments from west coast of Shenzhen, China.** Environ. Sci. Pollut. Res. 25, p. 3647-3656, 2018.

HUY, D. H., SEELEN, E., & LIEM-NGUYEN, V. (2020). **Removal mechanisms of cadmium and lead ions in contaminated water by stainless steel slag obtained from scrap metal recycling.** Journal of Water Process Engineering, 36, 101369.

HYDRO. **Depósitos de resíduos sólidos.** 2021. Disponível em: <https://www.hydro.com/pt-BR/sobre-a-hydro/a-hydro-no-mundo/north-america/brasil/150iptera150150/150iptera150/deposito-de-residuos-solidos/>. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

HYDRO. **Plano de Ação de Emergência (PAE) – Estruturas geotécnicas do Depósito de Resíduos Sólidos 1 – DRS1**. 2022a. Disponível em: <https://www.hydro.com/Document/Doc/PAE%20DRS%201.pdf?docId=583296>. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

HYDRO. **Plano de Ação de Emergência (PAE) – Estruturas geotécnicas do Depósito de Resíduos Sólidos 2 – DRS2 Fase 1**. 2022b. Disponível em: <https://www.hydro.com/Document/Doc/PAE%20DRS%202.pdf?docId=583297>. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

IEC – INSTITUTO EVANDRO CHAGAS/MINISTÉRIO DA SAÚDE – MS (2003^a). **Avaliação do Impacto no rio Murucupi em decorrência do Transbordo de Efluentes da Bacia de Rejeitos Sólidos da Alunorte no Município de Barcarena-Pa**. Belém-Pa.

IEC – INSTITUTO EVANDRO CHAGAS/MINISTÉRIO DA SAÚDE – MS (2003^b). **Avaliação técnica sobre o Fenômeno da Mortandade de Peixes Ocorrido no dia 23/06/03 na Praia de Itupanema no Município de Barcarena, Estado do Pará**. Belém-Pa.

IEC – INSTITUTO EVANDRO CHAGAS/MINISTÉRIO DA SAÚDE – MS (2007). **Relatório IEC-SEMAM 005/2007: Atividades industriais no município de Barcarena, Pará. Os impactos ambientais nos igarapés Curuperé e Dendê a partir do lançamento de efluentes ácidos do processo de beneficiamento do caulim e avaliação das águas de consumo das comunidades do bairro industrial e ilha São João**. Belém/Pa.

IEC – INSTITUTO EVANDRO CHAGAS/MINISTÉRIO DA SAÚDE – MS (2009). **Relatório SAMAM 01/2009. Caracterização Preliminar dos Impactos Ambientais, Danos ao Ecossistema e Riscos à Saúde Decorrentes do Lançamento no Rio Murucupi de Efluentes do Processo de Beneficiamento de Bauxita, Barcarena-Pará**. Belém-Pa

IEC – INSTITUTO EVANDRO CHAGAS/MINISTÉRIO DA SAÚDE – MS (2018^a). **Relatório Técnico SAMAM-IEC 02/2018**. Belém-Pa.

IEC – INSTITUTO EVANDRO CHAGAS-MINISTÉRIO DA SAÚDE – MS (2018^b). **Relatório Técnico SAMAM-IEC 03/2018**. Belém-Pa.

IGLESIAS, I.; ALMEIDA, C. M. R.; TEIXEIRA, C.; MUCHA, A. P.; MAGALHÃES, A., BIO, A.; BASTOS, L. **Linking contaminant distribution to hydrodynamic patterns in an urban estuary: The Douro estuary test case**. Science of The Total Environment, 707, 135792, 2020.

IMERYYS RIO CAPIM CAULIM – IRCC. **Imerys no Pará**. 2018. Disponível em: http://www.imerysno para.com.br/pagina/?id=1&id_categoria=21. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE AVALIAÇÕES E PERÍCIAS DE ENGENHARIA – IBAPE. **Barragens de terra e rejeito: A importância da inspeção e manutenção.** Seminário Nacional de Inspeção de Obras em Engenharia. São Paulo, 2019. Disponível em: <https://ibape-nacional.com.br/biblioteca/wp-content/uploads/2019/04/Barragens-de-Rejeito-%E2%80%93-A-Import%C3%A2ncia-da-Inspe%C3%A7%C3%A3o-e-Manuten%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em: 19 ago. 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Cidades e Estados: Barcarena.** 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades->

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Indicadores de Desenvolvimento Sustentável.** Rio de Janeiro: Estudos & Pesquisa – Informação Geográfica, 2012. Disponível em: ftp://geoftp.ibge.gov.br/documentos/recursos_naturais/indicadores_desenvolvimento_sustentavel/2012/ids2012.pdf. Acesso em: 18 de outubro de 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO – IBRAM. **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração.** 1ª ed. Brasília, 2016. Disponível em: <https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2021/02/Gestao-e-Manejo-de-Rejeitos-da-Mineracao-2016.pdf>. Acesso em 20 set. 2022.

INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO, SOCIAL E AMBIENTAL DO PARÁ – IDESP. **Estatística Municipal – Barcarena.** 2011.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA – IPEA. **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração de Substâncias Não Energéticas.** Brasília: IPEA, 2012. Disponível em: http://repositorio.ipea.gov.br/bitstream/11058/7702/1/RP_Diagn%C3%B3stico_2012.pdf. Acesso em: 23 set. 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. **Arquivos climáticos.** Brasília-DF: 2018. Disponível em: <https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>. Acesso em: 03 de outubro de 2022.

IP, C.C.M., LI, X.-D., ZHANG, G., WAI, O.W.H., LI, Y.-S., 2007. **Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China.** Environ. Pollut. 147 (2), 311–323.

ISLAM, M. S., IDRIS, A. M., ISLAM, A. R. M. T., ALI, M. M., & RAKIB, M. R. J. (2021). **Hydrological distribution of physicochemical parameters and heavy metals in surface water and their ecotoxicological implications in the Bay of Bengal coast of Bangladesh.** Environmental science and pollution research, 28, 68585-68599.

ISLAM, M.S.; HOSSAIN, M.B.; MATIN, A.; SARKER, M.S.I. **Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni river estuary, Bangladesh.** Chemosphere, 202, p. 25-32, 2018.

JAFARABADI, A.R., MITRA, S., RAUDONYTE-SVIRBUTAVICIENE E., RIYAH BAKHTIARI, A. **Large-scale evaluation of deposition, bioavailability and ecological risks of the potentially toxic metals in the sediment cores of the hotspot coral reef ecosystems (Persian Gulf, Iran).** J. Hazard. Mater. 400, 122988, 2020.

JAHAN, S., & STREZOV, V. (2018). **Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metals in the sediments of seaports of NSW, Australia.** Marine pollution bulletin, 128, 295-306.

JAISWAL, D., PANDEY, J., 2020. **Benthic hypoxia in anthropogenically-impacted rivers provides positive feedback enhancing the level of bioavailable metals at sedimentwater interface.** Environ. Pollut. 258, 113643.

JESUS, M.S.S. *et al.* **Reconstruction of the palaeo-ecological quality status in an impacted estuary using benthic foraminifera: the Santos estuary (São Paulo state, se Brazil).** Marine Environmental Research, 162: 105- 121p., 2020.

JIA, X.; FU, T.; HU, B.; SHI, Z.; ZHOU, L.; ZHU, Y. **Identification of the potential risk areas for soil heavy metal pollution based on the source-sink theory.** J. Hazard Mater. 393, 122424, 2020.

JIA, Z., LI, S., LIU, Q., JIANG, F., & HU, J. (2021). **Distribution and partitioning of heavy metals in water and sediments of a typical estuary (Modaomen, South China): the effect of water density stratification associated with salinity.** Environmental Pollution, 287, 117277.

JIA, Z.; LI, S.; LIU, Q.; JIANG, F.; HU, J. **Distribution and partitioning of heavy metals in water and sediments of a typical estuary (Modaomen, South China): the effect of water density stratification associated with salinity.** Environ. Pollut. 287, 117277, 2021.

JIANG, X., WANG, W., WANG, S., ZHANG, B., & HU, J. (2012). **Initial identification of heavy metals contamination in Taihu Lake, a eutrophic lake in China.** Journal of Environmental Sciences, 24(9), 1539-1548.

JIANG, Y., ZHENG, W., 2005. **Cardiovascular Toxicities Upon Manganese Exposure.** Cardiovasc. Toxicol. 5, 345–354.

JOÃO, X.S.J.; TEIXEIRA, S.G.; FONSECA, D.D.F. (Org.). **Geodiversidade do estado do Pará.** Belém: CPRM, 2013. 256 p.: il. 30 cm + 1 DVD-ROM. Programa Geologia do Brasil. Levantamento da Geodiversidade.

JOHNSON, G. M., SUTHERLAND, D. A., ROERING, J. J., MATHABANE, N., & GAVIN, D. G. (2019). **Estuarine dissolved oxygen history inferred from sedimentary trace metal and organic matter preservation.** Estuaries and Coasts, 42, 1211-1225.

KARAOUZAS, I., KAPETANAKI, N., MENTZAFΟΥ, A., KANELLOPOULOS, T. D., & SKOULIKIDIS, N. (2021). **Heavy metal contamination status in Greek surface waters: A review with application and evaluation of pollution indices.** *Chemosphere*, 263, 128192.

KARBASSI, A.R.; HEIDARI, M. **An investigation on role of salinity, pH and DO on heavy metals elimination throughout estuarial mixture.** *Global J. Environ. Sci. Manage* 1 (1), p. 41-46, 2015.

KARIKARI, A.Y.; ASMAH, R.; ANKU, W.W.; AMISAH, S.; AGBO, N.W.; TELFER, T.C.; ROSS, L.G. **Heavy metal concentrations and sediment quality of a cage farm on Lake Volta, Ghana.** *Aquaculture Research* 2020, 51, 2041-2051.

KASEMODEL, M. C.; PAPA, T. B. R.; SÍGLIO, J. B.; RODRIGUES, V. G. S. **Assessment of the mobility, bioaccessibility, and ecological risk of Pb and Zn on a dirt road located in a former mining área (Ribeira Valley, Brazil).** *Environ Monit Assess*, 191:101, 2019.

KEHRIG, H. A., PINTO, F. N., MOREIRA, I., & MALM, O. (2003). **Heavy metals and methylmercury in a tropical coastal estuary and a mangrove in Brazil.** *Organic Geochemistry*, 34(5), 661-669.

KENNISH, M. J. **Practical handbook of estuarine and marine pollution.** CRC press, 544p., 2017.

KHAN, A.M.; YUSOFF, I.; ABU BAKAR, N.K.; ABU BAKAR, A.F.; ALIAS, Y. **Assessing anthropogenic levels, speciation, and potential mobility of rare earth elements (REEs) in ex-tin mining area.** *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, p. 25039–25055, 2016.

KIM, I.G.; KIM, Y.B.; KIM, R.H.; HYON, T.S. **Spatial distribution, origin and contamination assessment of heavy metals in surface sediments from Jangsong tidal flat, Kangryong river estuary, DPR Korea.** *Marine Pollution Bulletin*, v. 168, 2021.

KIM, J. J., KIM, Y. S., KUMAR, V. **Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies.** *Journal of Trace elements in Medicine and Biology*, 54, p. 226-231, 2019.

KIM, S., CHOI, Y. **Mapping heavy metal concentrations in Beach Sands using GIS and Portable XRF data.** *Journal of Marine Science and Engineering*, v. 7, n. 2, p. 42, 2019.

KITHEKA, J.U.; OBIERO, M.; NTHENGE, P. **River discharge, sediment transport and exchange in the Tana Estuary, Kenya.** *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 63, p. 455–468, 2005.

KJERFVE, B. **Estuarine Geomorfology and Physical Oceanography.** In: DAY JR., J. W. *et al.* (Eds). *Estuarine Ecology*. New York: Wiley, p. 47-48, 1987.

KOCHEN, R. **Segurança de Barragens e a tragédia em Mariana – MG**. Disponível em: <https://www.institutodeengenharia.org.br/site/2015/11/26/155íptera155155-de-barragens-e-a-tragedia-em-mariana-mg/>. Acesso em: 31 de dez. 2022.

KOKI, I.B., BAYERO, A.S., UMAR, A., YUSUF, S., 2015. **Health risk assessment of heavy metals in water, air, soil and fish**. Afr. J. Pure Appl. Chem. 9 (11), 204–210.

KOPPEN, W. **Das geographische system der klimat**. Handbuch der klimatologie, p. 46, 1936.

KOTSCHOUBEY, B., CALAF, J.M. C., LOBATO, A. C.C., LEITE, A. S.; AZEVEDO, C. H. D. **Caracterização e gênese dos depósitos de bauxita da província bauxífera de Paragominas, noroeste da bacia do Grajaú, nordeste do Pará/oeste do Maranhão**. In: MARINI, O.; QUEIROZ, E.T.; RAMOS, B.W. (Org) Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos mineiros da Amazônia. 1ed. Brasília: DNPM – CT/MINERAL – ADIMB, v. 1, p. 691 – 782, 2005.

LACERDA, D. L.; SOLOMONS, W. **Mercury from Gold and Silver Mining: A Chemical Time Bomb**. Springer-Verlag: Berlim, 1998.

LAO, Q., SU, Q., LIU, G., SHEN, Y., CHEN, F., LEI, X., QING, S., WEI, C., ZHANG, C., GAO, J. **Spatial distribution of and historical changes in heavy metals in the surface seawater and sediments of the Beibu Gulf, China**. Marine Pollution Bulletin, 146, p. 427-434, 2019.

LAQUANAM – LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ-UFPA (2007). **Estudo preliminar dos níveis de contaminação ambiental provocado por vazamento de efluente da Imerys Rio Capim Caulim na região de Vila do Conde – Barcarena – Pa**. Belém/Pa.

LAQUANAM – LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ-UFPA (2009). **Estudo Preliminar dos Níveis de Contaminação Ambiental no Rio Murucupi Provocado por Vazamento de Efluente da Alunorte na Região de Vila do Conde-Barcarena-PA**. Belém/Pa.

LAQUANAM – LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ-UFPA (2011). **Relatório sobre o vazamento do duto de caulim da Imerys Rio Capim Caulim (IRCC) região de Vila do Conde – Barcarena – Pará**. Belém/Pa.

LEAL, F.C.A.; GOMES, W.V.; SILVA, P.J.L.; GONÇALVES, P.H.; NETO, O.F.; SANTOS JR, O. **Uma revisão dos acidentes em barragens de rejeito de mineração da América do Sul e o cenário brasileiro**. Revista de Geociências do Nordeste, 8(1), p. 10-27, 2022.

LEMOS, M. A. Q; PIMENTEL, M. A. S. **Mineração e desastres ambientais com rejeitos de bauxita e caulim no município de Barcarena-Pará-Brasil-Amazônia.** Territorium, n. 28 (I), p. 137-156, 2021.

LENIHAN,H.S., PETERSON,C.H., BYERS,J.E., GRABOWSKI,J.H.,THAYER,G.W., COLBY,D.R.,2001. **Cascading of habitat degradation: oyster reefs invaded by refugee fishes coping stress.**Ecol.Appl.11,764–782.

LI, C.; WANG, H.; LIAO, X.; XIAO, R.; LIU, K.; BAI, J.; LI, B.; HE, Q. **Heavy metal pollution in coastal wetlands: A systematic review of studies globally over the past three decades.** Journal of Hazardous Materials, 424, 127312, 2022.

LI, L.; JIANG, M.; LIU, Y.; SHEN, X. **Heavy metals inter-annual variability and distribution in the Yangtze river estuary sediment, China.** Marine Pollution Bulletin, v. 141, p. 514-520, 2019.

LI, Y.; GAO, B.; XU, D.; PENG, W.; LIU, X.; QU, X.; ZHANG, M. **Hydrodynamic impact on trace metals in sediments in the cascade reservoirs, North China.** Sci. Total Environ. 716, 136914, 2020.

LI, Z.; MA, Z.; VAN DER KUIJP TJ *et al.* **A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment.** Sci Total Environ 468: p. 843–853, 2014.

LIANG, J., LIU, J., XU, G., & CHEN, B. (2019). **Distribution and transport of heavy metals in surface sediments of the Zhejiang nearshore area, East China Sea: sedimentary environmental effects.** Marine pollution bulletin, 146, 542-551.

LIAO, J.B.; RU, X.; XIE, B.B.; ZHANG, W.H.; WU, H.Z.; WU, C.F.; WEI, C.H. **Multi-phase distribution and comprehensive ecological risk assessment of heavy metal pollutants in a river affected by acid mine drainage.** Ecotoxicol. Environ. Saf. 141, p. 75–84, 2017.

LIMA, H. N. **Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental.** Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. 176p., 2001.

LIMA, M. D. O., SANTOS, E. C., JESUS, I. M. D., MEDEIROS, A. C., FAIAL, K. D. C., ALVES, C. N. **Assessment of surface water in two Amazonian rivers impacted by industrial wastewater, Barcarena City, Pará State (Brazil).** Journal of the Brazilian Chemical Society, 22, p. 1493-1504, 2011.

LIMA, M. W., SANTOS, M.L.L.S., MONTELO, D.J., NUNES, D.M., ALVES, I.C.C., SILVA, M.S.F. **Análise temporal da composição granulométrica de um estuário amazônico, Pará, Brasil.** Scientia Plena, v. 11, n. 1, 2015.

- LINS-DE-BARROS, F. M.; MILANÉS, C. **Os limites espaciais da zona costeira para fins de gestão a partir de uma perspectiva integrada.** Gestão Ambiental e sustentabilidade em áreas costeiras e marinhas: conceitos e práticas, v. 1, p. 22-50, 2020.
- LIU, C., YU, M., JIA, L., CAI, H., CHEN, X., 2019. **Impacts of physical alterations on salt transport during the dry season in the Modaomen Estuary, Pearl River Delta, China.** Estuar. Coast Shelf Sci. 227, 106345.
- LIU, D.; EDRAKI, M.; FAWELL, P.; BERRY, L. **Improved water recovery: A review of clayrich tailings and saline water interactions.** Powder Technology, v. 364, p. 604-621, 2020.
- LIU, H., LIU, K., FU, H., JI, R., QU, X., 2020b. **Sunlight mediated cadmium release from colored microplastics containing cadmium pigment in aqueous phase.** Environ. Pollut. 263, 114484.
- LIU, W., LIU, S., TANG, C., QIN, W., PAN, H., & ZHANG, J. (2020a). **Evaluation of surface water quality after mine closure in the coal-mining region of Guizhou, China.** Environmental Earth Sciences, 79, 1-15.
- LONG, E. R., MACDONALD, D. D., SMITH, S. L., & CALDER, F. D. (1995). **Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments.** Environmental management, 19, 81-97.
- LOZANO, F. A. E. **Seleção de locais para barragens de rejeitos usando o método de análise hierárquica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, Escola Politécnica. São Paulo – SP, 142p., 2006.
- LUZ, A.B.; LINS, F.F. **Rochas e minerais industriais: Usos e Aplicações.** CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM, 2ª ed. Rio de Janeiro – RJ, 2005.
- LUZ, A.B; LINS, F.F. **Introdução ao Tratamento de Minérios.** In: Luz, A.B.; Sampaio, J.A.; França, S.C.A (Org.). Tratamento de Minérios. CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM, 6ª ed., v. 1, p. 3-6. Rio de Janeiro – RJ, 2018.
- LUZ, A.B; LINS, F.F. **Introdução ao Tratamento de Minérios.** In: Luz, A.B.; Sampaio, J.A.; França, S.C.A (Org.). Tratamento de Minérios. CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CETEM, 6ª ed., v. 1, p. 3-6. Rio de Janeiro – RJ, 2018.
- MACHADO, A. A. S., SPENCER, K., KLOAS, W., TOFFOLON, M., ZARFL, C. **Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity.** Science of the Total Environment, [s. l.], v. 541, p. 268–281, 2016.

MACHADO, A. A. S.; SPENCER, K.; KLOAS, W.; TOFFOLON, M.; ZARFL, C. **Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity.** Science of the Total Environment, [s. l.], v. 541, p. 268–281, 2016.

MAHANTA, S. S. K., MAHANANDA, M. R. **Spatial distribution of heavy metals in waters of the Mahanadi Estuary, Paradeep, Odisha.** Pollution Research Journal. 39 (3): 677-684 (2020).

MAIA, A. A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R.F. **Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia.** Cerâmica, v. 54, p. 345-350, 2008.

MALI, M.; MALCANGIO, D.; DELL'ANNA, M.M.; DAMIANI, L.; MASTRORILLI, P. **Influence of hydrodynamic features in the transport and fate of hazard contaminants within touristic ports. Case study: Torre a Mare (Italy).** Heliyon 4 (1), 2017b.

MAPA, F.B. **Geoquímica multielementar de sedimentos de corrente no estado de São Paulo: Abordagem através da análise estatística multivariada.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. São Paulo – SP., 139p., 2015.

MARCUZZO, F. F. N.; ANDRADE, L. R.; MELO, D. C. D. R. **Métodos de interpolação matemática no mapeamento de chuvas do estado do Mato Grosso.** Revista Brasileira de Geografia Física. Recife, v.4, n. 4, p. 793-804, 2011.

MARTINS, S.E.M. **Caracterização sedimentológica de fundo da área de influência do Porto de Vila do Conde – margem Leste do rio Pará, Barcarena/Pa.** Monografia (Faculdade de Oceanografia – Universidade Federal do Pará). Belém, 2007.

MARTINS, S.E.M.; MENDES, A.C. **Hidrodinâmica de área de influência do porto de Vila do Conde, margem leste do rio Pará (Barcarena – Amazônia – Brasil) a partir do diagrama Pejrup.** 44^o Congresso Brasileiro de Geologia. Curitiba, 2008.

MASCARENHAS, A.C.C. **Influência do Estuário do Rio Pará sobre o setor leste da Plataforma Continental Interna, Norte do Brasil.** Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA. 70p., 2019.

MCKINLEY, K., MCLELLAN, I., GAGNÉ, F., QUINN, B., 2019. **The toxicity of potentially toxic elements (Cu, Fe, Mn, Zn and Ni) to the cnidarian Hydra attenuata at environmentally relevant concentrations.** Sci. Total Environ. 665, 848–854.

MEDEIROS, L. T. B.; LIMA, A. M. M. **Método de dimensionamento espacial aplicado para vazamentos hipotéticos de depósitos de rejeitos de mineração.** Research, Society and Development, v. 10, n. 9, p.11210917606 – 11210917606, 2021.

MELO, C. C. A.; MELO, B. L. S.; ANGELICA, R. S.; PAZ, S. P. A. **Gibbsite-kaolinite waste from bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite: Synthesis optimization**

using a factorial design of experiments and response surface methodology. *Applied Clay Science*, 170, p. 25-134, 2019.

MILON, J. W.; ALVAREZ, S. **The elusive quest for valuation of coastal and marine ecosystem services.** *Water (Switzerland)*, v. 11, n. 7, p. 1–19, 2019.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DO PARÁ – MPPA. **Ação civil pública referente ao inquérito civil público n. 1.23.000.000661/2015-70.** Belém: Out., 2016. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/pa/sala-de-imprensa/documentos/2016/acp-agua-potavel-barcarena>>. Acesso em: 01 de ago. 2022.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DO PARÁ – MPPA. **Ação civil pública referente ao inquérito civil público n. 1.23.000.000661/2015-70.** Belém: Out., 2016. Disponível em: <<http://www.mpf.mp.br/pa/sala-de-imprensa/documentos/2016/acp-agua-potavel-barcarena>>. Acesso em: 01 de ago. 2022.

MINISTÉRIO PÚBLICO DO ESTADO DO PARÁ – MPPA. **Decisão Judicial.** 2018. Belém – PA. Disponível em: <http://www.mppa.mp.br/upload/Decisao%20JUDICIAL.pdf>. Acesso em: 05 de outubro de 2022.

MIOLA, B. **Caracterização geoquímica e mineralógica dos sedimentos do manguezal do estuário do Rio Coreaú, Ceará-Brasil.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - CE, 101p., 2013.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. **Princípios de Oceanografia Física de Estuários.** São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 414p., 2002.

MIRANDA, L. S., WIJESIRI, B., AYOKO, G. A., EGODAWATTA, P., & GOONETILLEKE, A. (2021). **Water-sediment interactions and mobility of heavy metals in aquatic environments.** *Water Research*, 202, 117386.

MONTAGNA, P.A.; PALMER, T.A.; BESERES POLLACK, J. **Conceptual model of estuary ecosystems.** In: *Hydrological changes and estuarine dynamics.* SpringerBriefs in Environmental Science, v. 8, 2013.

MONTE CN, RODRIGUES APC, FREITAS AR, BRAZ BF, FREIRE AS, CORDEIRO RC, SANTELLI RE, MACHADO W (2022) **Changes in chromium bioavailability on resuspension of contaminated sediments from a tropical estuary.** In: *Trace metals: sources, applications and environmental implications.* Org: Thygesen, O.M. Nova Publishers. Nova York. 180p

MONTE, C. D. N., RODRIGUES, A. P. D. C., DE-FREITAS, A. R., FREIRE, A. S., SANTELLI, R. E., BRAZ, B. F., & MACHADO, W. (2019). **Dredging impact on trace metal behavior in a polluted estuary: a discussion about sampling design.** *Brazilian Journal of Oceanography*, 67.

MONTE, C. N., RODRIGUES, A. P.C., SILVA, M. C., FERREIRA, L.J.S., MONTE, G., SILVEIRA, C.S., CORDEIRO, R.C., MACHADO, W. **Assessment of eutrophication from phosphorus remobilization after resuspension of coastal sediments from an urban tropical estuary.** *Environmental Science and Pollution Research*, 30(24), p. 65500-65511, 2023.

MONTE, C., CESAR, R., RODRIGUES, A. P., SIQUEIRA, D., SERRANO, A., ABREU, L., ... & MACHADO, W. (2018). **Spatial variability and seasonal toxicity of dredged sediments from Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil): acute effects on earthworms.** *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 34496-34509.

MORELLE, J., CLAQUIN, P., ORVAIN, F. 2020. **Evidence for better microphytobenthos dynamics in mixed sand/mud zones than in pure sand or mud intertidal flats (Seine estuary, Normandy, France).** *PLoS ONE* 15(8): e0237211. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0237211>

MPF – MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL (2018^a). **A Justiça Federal publicou decisão liminar sobre o caso, determinando a suspensão parcial das atividades da mineradora e a proibição do uso do DRS-2.** Disponível em: <http://www.Mpf.mp.br/pa/sala-de-imprensa/paginas-especiais/paginas-caso-hydro/160íptera160160>. Acesso em: 05 de jan. 2023.

MPF – MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL (2018^b). **Ação cautelar cível força-tarefa MPF MPA contra HydroAlunorte.** Disponível em: http://www.mpf.mp.br/pa/sala-de-imprensa/documentos/2018/acao_cautelar_civel_forca-tarefa_mpf_mppa_vs_hydro_160íptera160_10-04-18.pdf/view. Acesso em: 05 de jan. 2023.

MUCHA, A.P.; VASCONCELOS, M.T.S.D.; BORDALO, A.A. **Macrobenthic community in the Douro estuary: Relations with trace metals and natural sediment characteristics.** *Environ. Pollut.* 121, p. 169 –180, 2003.

MUGADE N. AND SAPKALE J.B., **Assessment of Physico-Chemical Parameters in the Estuarine Water of Devgad Mangrove Swamps, Maharashtra Coasts,** *Discovery*, 53, 587-593 (2017).

MÜLLER, G. **Index of geoaccumulation in the sediments of the Rhine River.** *GeoJournal*, 2, p. 108–118, 1969.

MULLIGAN, R. P., SMITH, P. C., TAO, J., & HILL, P. S. (2019). **Wind-wave and tidally driven sediment resuspension in a macrotidal basin.** *Estuaries and Coasts*, 42, 641-654.

MUNCK, L.; TOMIOTTO, M. F. **Sustainability in organizational context.** *Revista de Gestão*, [s.l.], v. 26, n. 1, 2019.

MUÑOZ-BARBOSA, A., GUTIÉRREZ-GALINDO, E. A., DAESSLÉ, L. W., OROZCO-BORBÓN, M. V.; SEGOVIA-ZAVALA, J. A. **Relationship between metal enrichments**

and a biological adverse effects index in sediments from Todos Santos Bay, northwest coast of Baja California, México. *Marine Pollution Bulletin*, 64, p. 405–409, 2012.

NAGARAJU, A.; THEJASWI, A.; SREEDHAR, Y. **Assessment of Groundwater Quality of Udayagiri area, Nellore District, Andhra Pradesh, South India Using Multivariate Statistical Techniques.** *Earth Sci. Res. J.*, 20, 1, 2016.

NASCIMENTO, R. C. M., *et al.* **Qualidade da água de três estuários tropicais expostos a diferentes níveis de urbanização.** *Journal of Integrated Coastal Zone Management*, v. 20, n. 3, 2020.

NASNODKAR, M. R., & NAYAK, G. N. (2019). **Clay minerals and associated metals in mudflat core sediments of the Vaghotan Estuary, India: implications of metal sorption.** *Journal of the Geological Society of India*, 93, 466-470.

NAWROT, N.; WOJCIECHOWSKA, E.; MATEJ-ŁUKOWICZ, K.; WALKUSZ-MIOTK, J.; PAZDRO, K. **Spatial and vertical distribution analysis of heavy metals in urban retention tanks sediments: a case study of Strzyza Stream.** *Environmental geochemistry and health*, v. 42, p. 1469-1485, 2020.

NEEDLES, L.A., LESTER, S.E., AMBROSE, R., ANDREN, A., BEYELER, M., CONNOR, M.S., ECKMAN, J.E., COSTA-PIERCE, B.A., GAINES, S.D., LAFFERTY, K.D., LENIHAN, H.S., PARRISH, J., PETERSON, M.S., SCARONI, A.E., WEIS, J.S., WENDT, D.E., 2015. **Managing bay and estuarine ecosystems for multiple services.** *Estuaries Coasts* 38, 35–48.

NERY, K. D. **Caracterização Geotécnica e Compactação de um Resíduo da produção de Alumina (Lama Vermelha) desaguado por Filtro Prensa.** Dissertação (Mestrado em Geotecnia e Transportes) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG., 144p., 2013.

NETHAJI, S., KALAIVANAN, R., VISWAM, A., JAYAPRAKASH, M. **Geochemical assessment of heavy metals pollution in surface sediments of Vellar and Coleroon estuaries, southeast coast of India.** *Marine Pollution Bulletin*, 115, 469–479p., 2017.

NETTO, A. A., DA SILVA LIMA, L., VIEIRA, K. S., DE FREITAS DELGADO, J., DE SOUZA, P. F., CORREA, T. R., ... & DA FONSECA, E. M. (2022). **Pollutants potential mobilization in Santos bay/Brazil: subsidies for the environmental management of a highly anthropized estuary.** *Brazilian Journal of Development*, 8(12), 80834-80864.

NEVES, B. V. A. **Estudo geofísico para a caracterização geológica e hidrogeológica da subsuperfície rasa em área de deposição de Rejeitos sólidos no município de Barcarena-Pa.** Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA, 2002.

NICHOLLS, P. **Sediment dumps in estuaries: filling in the gaps with a risk map.** *Water & Atmosphere*, 8(4):p.13-16, 2002.

NIU, L., LI, J., LUO, X., FU, T., CHEN, O., & YANG, Q. (2021). **Identification of heavy metal pollution in estuarine sediments under long-term reclamation: ecological toxicity, sources and implications for estuary management.** *Environmental Pollution*, 290, 118126.

NIU, L., LI, J., LUO, X., FU, T., CHEN, O.; YANG, Q. **Identification of heavy metal pollution in estuarine sediments under long-term reclamation: Ecological toxicity, sources and implications for estuary management.** *Environmental Pollution*, 290, 118126, 2021.

NUNES, B.; PAIXÃO, L.; NUNES, Z.; AMADO, L.; FERREIRA, M.A.; ROCHA, R. **Use of biochemical markers to quantify the toxicological effects of metals on the fish *Sciades herzbergii*: potential use to assess the environmental status of Amazon estuaries.** *Environmental Science and Pollution Research*, 27, p. 30789 – 30799, 2020.

NYAMBURA, C.; HASHIM, N. O.; CHEGE, M. W.; TOKONAMI, S.; OMONYA, F. W. **Cancer and non-cancer health risks from carcinogenic heavy metal exposures in underground water from Kilimambogo, Kenya.** *Ground. Sustain. Dev.*, 10, 100315, 2020.

O'NEAL, S.L., ZHENG, W., 2015. **Manganese Toxicity Upon Overexposure: a Decade in Review.** *Curr. Environ. Heal. Reports* 2, 315–328.

OBONI, F.; OBONI, C. **Tailings Dam Management for the Twenty-First Century.** Cham: Springer International Publishing, 2020.

ODUM, W.E. **The lacustrine estuary might be a useful concept.** *Estuaries*, v.13, p. 506-507, 1990.

OLIVEIRA, D. C., LAFON, J. M., LIMA, M. O. **Distribution of trace metals and Pb isotopes in bottom sediments of the Murucupi River, North Brazil.** *International Journal of Sediment Research*, v. 31, n. 3, p. 226-236, 2016.

OLIVEIRA, D.C. **Distribuição de metais pesados e isótopos de Pb em sedimentos de fundo do Rio Murucupi-Barcarena-Pará.** *Dissertação (Mestrado em Geologia e Geoquímica) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA., 86p., 2013.*

OLIVEIRA, E.S. **Associação de hidrocarbonetos alifáticos e metais pesados na zona portuária de Vila do Conde, Barcarena-Pará: Concentração, composição e riscos associados ao ecossistema aquático.** *Dissertação (Mestrado em Aquicultura e Recursos aquáticos tropicais) – Universidade Federal Rural da Amazônia. Belém – PA, 96p., 2012.*

OLIVEIRA, P.; RUBIO, F. **Mecanismos, técnicas e aplicações da agregação no tratamento mineral e ambiental**. CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CTEM, Série Tecnologia Ambiental, 60. Rio de Janeiro – RJ., 69p., 2011.

OLIVEIRA, R.C. B. D.; MARINS, R.V. **Investigação do comportamento geoquímico de metais-traços em solos e sedimentos da bacia inferior do rio Jaguaribe, nordeste do Brasil**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, 145p., 2012.

OLIVEIRA, T. S. **Processo Sedimentar Atual e Distribuição da Matéria Orgânica no Sistema Estuarino do Rios Capibaribe, Beberibe e Bacia do Pina (RecifePE)**. Dissertação de mestrado, Pósgraduação em Oceanografia - UFPE. 113p., 2014.

OLIVEIRA-FILHO, W. L.; ABRÃO, P. **Disposição de rejeitos de mineração**. Geotecnia Ambiental. Elsevier, Rio de Janeiro, 2015.

OMWENE, P. I.; ONCEL, M. S.; CELEN, M.; KOBYA, M. **Heavy metal pollution and spatial distribution in surface sediments of Mustafakemalpas, a stream located in the world's largest borate basin (Turkey)**. Chemosphere, 208, p. 782–792, 2018.
ONU – Organização das Nações Unidas. A ONU e a água. Brasília, 2019. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/acao/agua/>. Acesso em: 13 ago. 2022.

ORTEGA-CISNEROS, K.; SCHARLER, U.M.; WHITFIELD, A. K. **Inlet mouth phase influences density, variability and standing stocks of plankton assemblages in temporarily open/closed estuaries**. Estuarine Coast Shelf Science, 136: p. 139–148, 2014.

OTTMANN, F. **Une nouvelle bouteille horizontale**. Mar. Geol. 3, p. 223-226, 1965.

PAIXÃO, M. D.; WILKEN, A. A. P. **Alternativas de disposição de rejeitos de mineração na avaliação de impacto ambiental no estado de Minas Gerais**. Revista Geográfica Acadêmica, 15(1), p. 33-56, 2021.

PALERMO, M., & HAYS, D.F. **Sediment dredging, treatment and disposal**. In: Processes, Assessment and Remediation of Contaminated Sediments. New York, NY: Springer New York, 2013. p. 365-391.

PALERMO, M.; HAYS, D. **Sediment Dredging, Treatment and Disposal**. In D.D. Reible (ed.), Processes, Assessment and Remediation of Contaminated Sediments. Springer Science + Business Media New York. 365-391p., 2014.

PAN, L., MA, J., HU, Y., SU, B., FANG, G., WANG, Y., ... & XIANG, B. (2016). **Assessments of levels, potential ecological risk, and human health risk of heavy metals in the soils from a typical county in Shanxi Province, China**. Environmental Science and Pollution Research, 23, 19330-19340.

PANDA, U. C., SUNDARAY, S. K., RATH, P., NAYAK, B. B., & BHATTA, D. (2006). **Application of factor and cluster analysis for characterization of river and**

estuarine water systems—a case study: Mahanadi River (India). Journal of hydrology, 331(3-4), 434-445.

PAOLO, F.S.; MAHIQUES, M.M. **Utilização de métodos acústicos em estudos de dinâmica costeira: exemplo na desembocadura lagunar de Cananéia.** Revista Brasileira de Geofísica, 26(2): p. 211-225, 2008.

PARENTE, C. E.; LINO, A. S.; CARVALHO, G. O.; PIZZOCHERO, A. C.; AZEVEDO-SILVA, C. E.; FREITAS, M. O.; TEIXEIRA, C.; MOURA, R.L.; FERREIRA FILHO, V.J.M.; MALM, O. **First year after the Brumadinho tailings' dam collapse: Spatial and seasonal variation of trace elements in sediments, fishes and macrophytes from the Paraopeba River, Brazil.** Environmental Research, 193, 110526, 2021.

PASQUAUD, S., *et al.* **Worldwide patterns of fish biodiversity in estuaries: effect of global vs. local factors.** Estuar Coast Shelf Sci 154: p. 122–128, 2015.

PASSARINHO, N., 2020. **Tragédia com barragem da Vale em Brumadinho pode ser a pior no mundo em 3 décadas.** BBC News Brasil, Londres. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-47034499>. Acesso em: 3 de fev. de 2023).

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2003a). **Inquérito Policial n.º 40/2003.000144-1.** Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2003b). **Inquérito Policial n.º 40/2003.000193-8.** Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2003c). **Inquérito Policial n.º 40/2003.000189-4.** Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2004). **Inquérito Policial n.º 40/2004.000292-3.** Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2006). **Inquérito Policial n.º 40/2006.000267-9.** Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2007). **Inquérito Policial n.º 40/2007.000302-4.** Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2009). **Inquérito Policial n.º 40/2009.000396-0.** Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2012^a). **Inquérito Policial n.º 40/2012.000205-0.** Belém/Pará.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2012^b). **Inquérito Policial n.º 40/2012.000791-1.** Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2016^a).
Inquérito policial n.º 40/2016.100121-0. Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2016b).
Inquérito policial n.º 40/2016.100199-9. Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2017).
Inquérito policial n.º 40/2017.100421-6. Belém/Pa.

PC – POLÍCIA CIVIL, DIVISÃO ESPECIALIZADA EM MEIO AMBIENTE (2018).
Inquérito Policial n.º 40/2018.100090-0. Belém/Pa.

PELGROM, S.; LOCK, R.; BALM, P.; BONGA, S. **Integrated physiological response of tilapia, *Oreochromis mossambicus*, to sublethal copper exposure.** *Aquat. Toxicol.* 1995, 32, 303–320.

PENG, L.; LIU, P.; FENG, X.; WANG, Z.; CHENG, T.; LIANG, Y.; LIN, Z.; SHI, Z. **Kinetics of heavy metal adsorption and desorption in soil: developing a unified model based on chemical speciation.** *Geochem. Cosmochim. Acta* 224, 282e300, 2018.

PEREIRA, M. G., VALLADARES, G. S., ANJOS, L. H. C. DOS, BENITES, V. DE M., ESPÍNDULA JUNIOR, A., EBELING, A. G. **Organic carbon determination in Histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil.** *Scientia Agricola*, v. 63, n. 2, p. 187-193, mar./abr. 2006.

PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L. H. C. dos; BENITES, V. de M.; ESPÍNDULA JUNIOR, A.; EBELING, A. G. **Organic carbon determination in Histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil.** *Scientia Agricola*, v. 63, n. 2, p. 187-193, mar./abr. 2006.

PEREIRA, T. D. S., MOREIRA, Í. T., DE OLIVEIRA, O. M., RIOS, M. C., WILTON FILHO, A. C. S., DE ALMEIDA, M., & DE CARVALHO, G. C. (2015). **Distribution and ecotoxicology of bioavailable metals and As in surface sediments of Paraguaçu estuary, Todos os Santos Bay, Brazil.** *Marine pollution bulletin*, 99(1-2), 166-177.

PERILLO, G.M.E. **Definitions and geomorphologic classifications of estuaries.** In: *Developments in sedimentology.* Elsevier, p. 17-47, 1995.

PERIN, G.; FABRIS, R.; MANENTE, S.; WAGENER, A. R.; HAMACHER, C.; SCOTTO, S. **A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation.** *Water research*, v. 31, p. 3017-3028, 1997.

PHENRAT, T (2020). **Community citizen science for risk management of a spontaneously combusting coal-mine waste heap in Ban Chaung, Dawei District, Myanmar.** *GeoHealth* 3:e2020GH000249

PINHEIRO, E. R.; FERNANDEZ, O. J. C.; COSTA, J. C. **Química-Mineral das camadas inertizadas em lama vermelha da Hydro Alunorte**. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal – RN, 9p., 2016.

PINHEIRO, E. R.; FERNANDEZ, O. J. C.; COSTA, J. C.; VALENTE, E. M.; CARVALHO, P. J. **Variações Granulométricas, Mineralógicas e Alcalinas em resíduos inertizados da Hydro Alunort**. HOLOS, vol. 6, p. 50-59, 2017.

PINZÓN-BEDOYA, C. H., PINZÓN-BEDOYA, M. L., PINEDO-HERNÁNDEZ, J., URANGO-CARDENAS, I., MARRUGO-NEGRETE, J. **Assessment of potential health risks associated with the intake of heavy metals in fish harvested from the largest estuary in Colombia**. International Journal of Environmental Research and Public Health, 17(8), 2921, 2020.

PIRATOBA, A. R. A., RIBEIRO, H. M. C., MORALES, G. P., & GONÇALVES, W. G. (2017). **Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil**. Revista Ambiente & Água, 12, 435-456.

PORTO, L.J.L.S. **Estudo da qualidade dos sedimentos de fundo do Rio Barcarena-Pa**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA., 101p., 2009.

PRADA-GAMERO, R.M.; VIDAL-TORRADO, P.; FERREIRA, T.O. **Mineralogia e físico-química dos solos de Mangue do Rio Iriri no Canal de Bertioiga (Santos, SP)**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 28, p. 233-244, 2004.

PRADHAN, J.; DAS, S.N.; DAS, J.; RAO, S.B.; THAKUR, R.S. **Characterization of indian red muds and recovery of their metals values**. Light Metals, p. 87-92, 1996.

PRAVEENA, S.M.; OMAR, N.A. **Heavy metal exposure from cooked rice grain ingestion and its potential health risks to humans from total and bioavailable forms analysis**. Food Chemistry, 235, p. 203-211, 2017.

PRESTES, Y. O.; SILVA, A. C.; ROLLNIC, M.; ROSÁRIO, R. P. **The M2 and M4 tides in the Pará River Estuary**. Tropical Oceanography, 45, p. 26-37, 2017.

PRESTES, Y.O. **Interações físicas entre o estuário do rio Pará e a Plataforma continental no norte do Brasil**. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – UFPE. Recife – PE, 2016.

PRESTES, Y.O., ROLLNIC, M.; SILVA, M.S.; ROSÁRIO, R.P. **Volume Transport in the Tidal 166íptera166 the Pará River, Brazil**. Proceedings of the 17th Physics of Estuaries and Coastal Seas conference. Porto de Galinhas – PE, 2014.

PRITCHARD, D. **Estuarine Circulation Patterns**. Proceedings of American Society of Civil Engineers, v.81, p. 717, 1955.

PRITCHARD, D. **Salinity distribution and circulation in the Chesapeake Bay estuarine system.** Journal of Marine Research, v.11, n.1, p. 106-123, 1952.

QUEIROZ, H. M.; YING, S. C.; ABERNATHY, M.; BARCELLOS, D.; GABRIEL, F. A.; OTERO, X. L.; NÓBREGA, G.N.; BERNARDINO, A.F.; FERREIRA, T. O. **Manganese: The overlooked contaminant in the world largest mine tailings dam collapse.** Environment international, 146, 106284, 2021.

RAGNVALDSSON, D., HERTING, G., JÖNSSON, A., & ODNEVALL, I. (2022). **Applying Generic Water Quality Criteria to Cu and Zn in a Dynamic Aquatic Environment—The Case of the Brackish Water Formation Strömmen-Saltsjön.** Water, 14(6), 847.

RAMASWAMY, S.; RAGHAVAN, P. **Investigations on a Kaolin Sample from Kerala for Possible Value Addition.** Proceedings of the Xi International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010), Jamshedpur, p. 691-700, 2010.

RANJBAR JAFARABADI, A.; MITRA, S.; RAUDONYTE-SVIRBUTAVICIENE E.; RIYAH BAKHTIARI, A. **Large-scale evaluation of deposition, bioavailability and ecological risks of the potentially toxic metals in the sediment cores of the hotspot coral reef ecosystems (Persian Gulf, Iran).** J. Hazard. Mater. 400, 122988, 2020.

REIS, I.N.S.F. **Influência da granulometria nas propriedades reológicas da polpa de bauxita pós beneficiamento.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA., 77p., 2015.

RIBEIRO, L. F. M; ALBUQUERQUE FILHO, L. H. **Avaliação da densidade in situ de barragens de rejeitos com o penetrológer.** Rem: Revista Escola de Minas, v. 57, p. 277-283, 2004.

RIBEIRO, S. R., & VALADÃO, R. C. (2021). **Efeitos marinho e fluvial na dinâmica dos ambientes inundáveis do Estuário Superior do Rio Pará, Norte do Brasil.** Revista Brasileira de Geomorfologia, 22(4).

RIBEIRO, V. Q. F. **Proposta de metodologia para avaliação dos efeitos de rupturas de estruturas de disposição de rejeitos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG., 2015.

RICHIR, J.; BRAY, S; MCALEESE, T.; WATSON, G. J. **Three decades of trace element sediment contamination: The mining of governmental databases and the need to address hidden sources for clean and healthy seas.** Environment International, [s. l.], v. 149, n. October 2020, p. 106362, 2021.

RIDGWAY, J., SHIMMIELD, G. **Estuaries as repositories of historical contamination and their impact on shelf seas.** Estuar. Coast. Shelf Sci. 55 (6), p. 903–928, 2002.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental**. Bookman: Porto Alegre, 2004. 256 p.

RODRIGUES, A.C.V.L.; FELIPE, A.M.P.F.; SOUZA, J.A.S. **Simulação de condição de fluxo em duto circular transportando polpa de bauxita de Paragominas (PA) na presença de aditivo modificador de viscosidade**. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 24, p. 1-9, 2019.

RODRIGUES, E. C.; FARIAS, B. M.; LADISLAU, F. V.; SILVA SOUZA, J. A.; MACÊDO, E. N. **Influência do tempo de reação e do teor de sódio na síntese da zeólita 4^a e obtenção da fase zeolítica 5^a através da troca catiônica**. *Brazilian Journal of Development*, 7(2), p. 11835-11850, 2021.

RODRIGUES, J. C.; HAZEU, M. T. **Projetos de infraestrutura, desastre e indicativos para novos desastres em Barcarena, Pará, Brasil**. *Desenvolvimento Regional em Debate*, v.9, p. 818-838, 2019.

RODRIGUES, J.C.; HAZEU, M.T.; NASCIMENTO, S.M. **Como se produz desastres?: O processo de licenciamento da barragem de rejeitos da Hydro Alunorte, em Barcarena, Pará**. *Nucleus*, v. 16, n. 2, p. 151-159, 2019.

ROHALIN, W. M., & YAAKUB, N. (2021). **Determination of nickel and cadmium in freshwater fishes at Sungai Kuantan, Sungai Riau and Sungai Pinang**. *Journal Of Agrobiotechnology*, 12(1S), 150-156.

ROSÁRIO, R. P.; BORBA, T. A. C.; SANTOS, A. S.; ROLLNIC, M. **Variability of salinity in Pará River Estuary: 2D analysis with flexible Mesh Model**. *Journal of Coastal Research, Special Issue*, n. 75, p.128-132, 2016.

ROSSETTI, D.D.F. **Late Cenozoic sedimentary evolution in northeastern Pará, Brazil, within the context of sea level changes**. *Journal of South American Earth Sciences*, 14(1), p. 77-89, 2001.

ROTTA, L. H. S., ALCÂNTARA, E., PARK, E., NEGRI, R. G., LIN, Y. N., BERNARDO, N., MENDES, T.S.G., SOUZA FILHO, C. R. **The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil**. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 90, 102119, 2020.

ROY, P.S.; CRAWFORD, E.A. **Heavy metals in a contaminated Australian estuary – Dispersion and accumulation trend**. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 19, n. 3, p. 341-358, 1984.

RÜGNER, H.; SCHWIENSTEK, M.; MILACIC, R.; ZULIANI, T.; VIDMAR, J.; PAUNOVIC, M.; LASCHOU, S.; KALOGIANNI, E.; SKOULIKIDIS, N.T.; DIAMANTINI, E.; MAJONE, B.; BELLIN, A.; CHIOGNA, G.; MARTINEZ, E.; LOPEZ DE ALDA, M.; DÍAZ-CRUZ, M.S.; GRATHWOHL, P. **Particle bound pollutants in rivers: results from suspended**

sediment sampling in Globaqua River Basins. Sci. Total Environ. 647, p. 645-652, 2019.

SÁ, F.; LONGHINI, C. M.; COSTA, E. S.; SILVA, C. A.; CAGNIN, R. C.; G. L. E.O.; LIMA, A.T.; BERNARDINO, A.F.; NETO, R. R. **Time-sequence development of metal (loid) s following the 2015 dam failure in the Doce river estuary, Brazil.** Science of the Total Environment, 769, 144532, 2021.

SABINO, C.V.S.; LAGE, L.V.; ALMEIDA, K.C.B. **Uso de métodos estatísticos robustos na análise ambiental.** Engenharia Sanitária Ambiental, 87-94p., 2014.

SALGADO, L. D., DE FÁTIMA FILLA, G., & DA SILVA CARVALHO-NETO, F. (2020). **Concentrations of Pb, Cd and Zn in sediments of an estuarine complex affected by ancient mining activities in Southeast Brazil.** Journal of Integrated Coastal Zone Management, 20(4), 233-247.

SALOMÃO, M. S. M. B; MOLISANI, M. M.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V. **Hydrological Processes.** v.15, p. 587-593., 2001.

SAMANI, A.R.V.; KARBASSI, A.R.; FAKHRAEE, M.; HEIDARI, M.; VAEZI, A.R.; VALIKHANI, Z. **Effect of dissolved organic carbon and salinity on flocculation process of heavy metals during mixing of the Navrud River water with Caspian Seawater.** Desalin. Water Treat 55 (4), p. 926-934, 2015.

SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações.** CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL – CTEM. Rio de Janeiro – RJ., p. 279-304, 2005.

SANDILYAN, S., KATHIRESAN, K., 2014. **Decline of mangroves – A threat of heavy metal poisoning in Asia.** Ocean Coast. Manag. 102, 161–168.

SANTIAGO, E.N. **Argamassas cimentícias mistas a partir de rejeitos de beneficiamento da bauxita da Amazônia.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará. Belém – PA. 81p., 2018.

SANTOS, E.S. **Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco (Al/Se).** Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense. Niterói – RJ: 151p., 2007.

SANTOS, I. S.; NOLASCO, M. C. **Modelagem de Fundo do Estuário do Serinhaém–Ba: Morfologia e Granulometria.** Caderno de Geografia, v. 27, n. 49, p. 247-263, 2017.

- SANTOS, L.G.S.; PAZ, S.P.A.; CUNHA, E.J.S.; SOUZA, J.A.S. **Non-halogenated flame-retardant additive from Amazon mineral waste**. Journal of Materials Research and Technology, 9(5), p. 11531-11544, 2020.
- SANTOS, S. C. A.; ROCHA JR, C. A. F.; NOGUEIRA, L. S.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. **Caulins amazônicos: possíveis materiais de referência**. Cerâmica (Impresso), v. 59, p. 431-441, 2013.
- SARWAR, N., IMRAN, M., SHAHEEN, M.R., ISHAQUE, W., KAMRAN, M.A., MATLOOB, A., REHIM, A., HUSSAIN, S. **Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: Modifications and future perspectives**. Chemosphere, 171, p. 710-721, 2017.
- SENEZ-MELLO, T. M.; CRAPEZ, M. A. C.; RAMOS E SILVA, C. A.; DA SILVA, E. T.; DA FONSECA, E. M. **Spatial variability of heavy metals in native oysters from an anthropogenically impacted estuary in northeastern Brazil**. Frontiers in Marine Science, 7, 412, 2020.
- SHEAVES, M. **How many fish use mangroves? The 75% rule an illdefined and poorly validated concept**. Fish Fish 18: p. 778–789, 2017.
- SHREE, B. V., K, R. K., & NISHIKANT, G. (2019). **Examining the heavy metal contents of an estuarine ecosystem: case study from Maharashtra, India**. Journal of Coastal Conservation, 23, 977-984.
- SILVA JUNIOR, A.G., SILVA, A.Q., SILVA JUNIOR, O.G. **Vulnerabilidade e risco à erosão costeira: Estuário do rio Pará**. In: Silva Junior, J.A., Lima, A.M.M., Moraes, B.C. Gestão de Risco e Desastres: experiências e desafios. Belém – PA, p. 07-23, 2022.
- SILVA JUNIOR, A.G.; SILVA, A.Q.; SILVA JUNIOR, O.G. **Vulnerabilidade e risco à erosão costeira: Estuário do rio Pará**. In: SILVA JUNIOR, J.A.; LIMA, A.M.M.; MORAES, B.C. Gestão de Risco e Desastres: experiências e desafios. Belém – PA, p. 07-23, 2022.
- SILVA, A. L.; CHAVES, A. C.; ARAÚJO NEVES, G.; MELO COSTA, A. C. F.; BRITO, D. F. **Obtenção de mulita partindo de resíduo de caulim através de tratamento térmico em forno convencional**. Research, Society and Development, 10(12), e283101220653-e283101220653, 2021.
- SILVA, A. M.; GANDRA, P. S.; PORTO, T. B. **Contribution to the study of dam rupture**. International Journal of Geoscience, Engineering and Technology, v. 4, n. 1, p. 73-84, 2021.
- SILVA, A.C., VIDAL, M., PEREIRA, M.G. **Impactos ambientais causados pela mineração e beneficiamento de caulim**. Revista Escola de Minas, v. 54, n. 2, p. 133-136, 2001.

SILVA, C. P.; DA SILVEIRA, E. L.; DE CAMPOS, S. X. **Environmental pollution by heavy metals in the Sao Joao River basin, southern Brazil**. *Environmental Earth Sciences*, 76, p. 1-10, 2017.

SILVA, F. A. O. **Por uma gestão das águas na Bacia Hidrográfica do Rio Murucupi-Barcarena-Pa**. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA. 161p., 2012.

SILVA, L.N. **Síntese conjunta de Zeólita A-Hidróxidos duplos lamelares a partir de rejeitos da indústria mineral como adsorvedor de corantes**. Tese (Doutorado em Geoquímica e Petrologia) – Universidade Federal do Pará. Belém – PA., 90p., 2018.

SILVA, M. C., MOREIRA, D. D. C., ISHIHARA, J. H., DO NASCIMENTO MONTE, C., SELFE, A. C. C., DE SOUZA, J. R., & FRANÇA, C. D. V. (2023). **Segurança de barragens de rejeitos e impactos ambientais**. *Multidebates*, 7(4), 64-78.

SILVA, P. M. P.; CARMO, A. L. V. D.; HOLANDA, R. B.; GOMES, F. G.; NOGUEIRA, E.; COSTA, R. V. D.; MELO, C.C.A.; LUCHETA, A.R.; MONTINI, M. **Brazilian bauxite residue physical–chemical characterization and acidic neutralization potential**. In *Light Metals 2020* (p. 115-123). Springer, Cham., 2020.

SILVA, R.S.A.; MEDEIROS, A.B.S.; OLIVEIRA JÚNIOR, A.P.; FREITAS NETO, O.; SANTOS JÚNIOR, O.F. **Acidentes e Incidentes em barragens brasileiras: Uma análise dos dados disponíveis nos Relatórios de Segurança de Barragens e da Legislação Vigente**. *Holos*, v. 6, p. 1-17, 2021.

SILVEIRA, P. B.; ALVES, P. S.; ALMEIDA, A. M.; SILVA FILHO, C. A.; VALENTIM, E.; SOARES, L. **Barragem de rejeitos**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. (Org.). *Tratamento de minérios*, 5ª ed., p. 831-896, 2010.

SOARES-GOMES, A. *et al.* **An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro**. *Regional Studies in Marine Science*, v.8 (2), p. 319-330, 2016.

SONONE, S. S., JADHAV, S., SANKHLA, M. S., & KUMAR, R. (2020). **Water contamination by heavy metals and their toxic effect on aquaculture and human health through food Chain**. *Lett. Appl. NanoBioScience*, 10(2), 2148-2166.

SOUZA, A.M.; GERALDES, M.C.; ALMEIDA, A.C. **Dispersão geoquímica na bacia hidrográfica do rio São Domingos (RJ) controlado pela morfologia da bacia**. *Revista Geociências*, v. 39, n.1, p. 171-180, 2020.

SOUZA, T.P. **Influência do rio Amazonas nos sedimentos de fundo do rio Xingu: Evidências mineralógicas e geoquímicas**. Dissertação (Mestrado em Ciências – Geologia) – UFPA. Belém – PA, 2018.

- SOUZA-FILHO, P.W.M. **Costa de manguezais de macromaré da Amazônia: cenários morfológicos, mapeamento e quantificação de áreas usando dados de sensores remotos.** Revista Brasileira de Geofísica, p. 427-435, 2005.
- STANLEY, D.J. AND LIYANAGE, A.N. (1986) **Clay mineral variations in the northern Nile Delta as influenced by depositional processes.** Mar. Geol., v.73, pp.263-283.
- STEINBRENNER, R.A.; GUERREIRO NETO, G.; BRAGANÇA, P.L.; CASTRO, E.M.R. **Desastre da mineração em Barcarena, Pará e cobertura midiática: diferenças de duração e direcionamentos de escuta.** Reciis, 14 (2), 2020.
- STELA, L. H. P.; DUARTE, J. C.; PEREIRA, C. O. **Métodos de disposição dos rejeitos de minério de ferro alternativos ao método de barragens: uma revisão.** Revista Brasileira de Processos Químicos, 1 (1), 1-58, 2020.
- TABEREAUX, A. **The discovery, commercialization, and development of the aluminum industry in France.** Light Metal Age, v. 70, n. 2, p. 28, 2012.
- TAGLIANI, P. R. A. **Base ecossistêmica para o ordenamento territorial na planície costeira do Rio Grande do Sul.** Desenvolvimento e Meio ambiente, 44, p. 36–50, 2018.
- TAKARINA, N. D., PURWIYANTO, A. I. S., & SUTEJA, Y. (2021). **Cadmium (Cd), Copper (Cu), and Zinc (Zn) levels in commercial and non-commercial fishes in the Blanakan River Estuary, Indonesia: A preliminary study.** Marine Pollution Bulletin, 170, 112607.
- TAKASU, H., UCHINO, K., & MORI, K. (2020). **Dissolved and particulate organic matter dynamics relative to sediment resuspension induced by the tidal cycle in macrotidal estuaries, Kyushu, Japan.** Water, 12(9), 2561.
- TAQVI, S.I.H., HASANY, S.M., BHANGER, M.I., 2007. **Sorption profile of Cd(II) ions onto beach sand from aqueous solutions.** J. Hazard. Mater. 141 (1), 37–44.
- TAYLOR, K.G.; OWENS, P.N. **Sediments in urban river basins: a review of sediment contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities.** J. Soils Sediments 9, p. 281–303, 2009.
- TEIXEIRA, M., CESAR, R., ABESSA, D., SIQUEIRA, C., LOURENÇO, R., VEZZONE, M., FERNANDES, Y., KOIFMAN, G., PERINA, F. C., ANJOS, R. M., POLIVANOV, H., & CASTILHOS, Z. (2023). **Ecological risk assessment of metal and hydrocarbon pollution in sediments from an urban tropical estuary: Tijuca lagoon (Rio de Janeiro, Brazil).** Environmental Science and Pollution Research, 30(1), 184-200.
- TELESH, I. V.; KHLEBOVICH, V. V. **Principal processes within the estuarine salinity gradient: A review.** Marine Pollution Bulletin, 61(4–6), 149–155p., 2010.

TERCIER-WAEBER, M.L.; STOLL, S.; SLAVEYKOVA, V.I. **Trace Metal Behavior in Surface Waters: Emphasis on Dynamic Spéciation, Sorption Processes and Bioavailability**. Arch. Sci. 2012, 65, 119–142.

TEUTSONG, T.; TEMGA, J.; ENYEGUE, A.; FEUWO, N.; BITOM, D. **Petrographic and geochemical characterization of weathered materials developed on BIF from the Mamelles iron ore deposit in the Nyong unit, South-West cameroon**. Acta Geochim. 2021, 40, 163–175

THOMÉ, R.; PASSINI, M. L. **Barragens de rejeitos de mineração: características do método de alteamento para montante que fundamentaram a suspensão de sua utilização em Minas Gerais**. Ciências Sociais Aplicadas em Revista, v. 18, n. 34, p. 49-65, 2018.

THOREZ, J. (Ed). **Practical identification of clay minerals**. Belgique, G. Lelotte. 90p., 1976.

TOMLINSON, D.L., WILSON, J.G., HARRIS, C.R., JEFFREY, D.W. **Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index**. Helgol Meeresunters 33 (1): p. 566-575, 1980.

TRINDADE, R.L., & GORAYEB, I.S. **Maruins (Ceratopogonidae: Diptera) do estuário do Rio Pará e do litoral do Estado do Pará, Brasil**. Entomologia y Vectores, v. 12, p. 61-74, 2005.

TRUCHET, D.; BUZZI, N.; NEGRO, C.L.; MORA, M.; MARCOVECCHIO, J. **Integrative assessment of the ecological risk of heavy metals in a South American estuary under human pressures**. Ecotoxicol. Environ. Saf. 208, 111498, 2020.

UNDA-CALVO, J., RUIZ-ROMERA, E., DE VALLEJUELO, S.F.O., MARTINEZ-SANTOS, M., GREDILLA, A., 2019. **Evaluating the role of particle size on urban environmental geochemistry of metals in surface sediments**. Sci. Total Environ. 646, 121–133.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. **Bauxite and Alumina Statistics and Information**. Reston, Virginia: 2022b. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/bauxite-and-alumina-statistics-and-information>. Acesso em: 28 de setembro de 2022.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. **Mineral Commodity Summaries**. Reston, Virginia: 2019. Disponível em: https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/s3fs-public/atoms/files/mcs2019_all.pdf. Acesso em: 28 de setembro de 2022.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. **Mineral Commodity Summaries**. Reston, Virginia: 2021a. Disponível em:

<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021.pdf>. Acesso em: 28 de setembro de 2022.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. **Mineral Commodity Summaries**. Reston, Virginia: 2021b. Disponível em:

<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-bauxite-alumina.pdf>. Acesso em: 28 de setembro de 2022.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. **Mineral Commodity Summaries**. Reston, Virginia: 2022a. Disponível em:

<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-bauxite-alumina.pdf>. Acesso em: 28 de setembro de 2022.

VAN AEL, E.; BLUST, R.; BERVOETS, L. **Metals in the Scheldt estuary: from environmental concentrations to bioaccumulation**. Environ. Pollut. 228, p. 82–91, 2017.

VARDHAN, K.H.; KUMAR, P.S.; PANDA, R.C. **A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives**. J. Mol. Liq. 290, 111197, 2019.

VASQUEZ, L. V.; ROSA-COSTA, L. R.; SILVA, C. G.; RICCI, P. F.; BARBOSA, J. O.; KLEIN, E. L.; LOPES, E. S.; MACAMBIRA, E. M. B.; CHAVES, C. L.; CARVALHO, J. M.; OLIVEIRA, J. G.; ANJOS, G. C.; SILVA, H. R. **Geologia e recursos minerais do Estado do Pará: Sistema de informações geográficas – texto explicativo dos mapas geológico e tectônico e de recursos minerais do Estado do Pará**. Escala 1:1.000.000, Belém-PA: CPRM, 2008.

VERGILIO, C.S.; LACERDA, D.; OLIVEIRA, B.C.V.; SARTORI, E.; CAMPOS, G.M.S.; PEREIRA, A.L.; AGUIAR, D.B.S.; SOUZA, T.; ALMEIDA, M.G.; THOMPSON, F.; REZENDE, C.E. **Metal concentrations and biological effects from one of the largest mining disasters in the world (Bromadinho, Minas Gerais, Brazil)**. Scientific reports, v. 10, n. 1, p. 5936, 2020.

VERONEZ-JUNIOR P., BASTOS A. C., QUARESMA V. S. **Morfologia e distribuição sedimentar em um sistema estuarino tropical: Baía de Vitória, ES**. Revista Brasileira de Geofísica, 27(4): p. 609-624, 2009.

VICENTE, M. C., TREVISAN, C. L., DE CARVALHO, Â. C. B., DE OLIVEIRA, B. C. V., DE REZENDE, C. E., MACHADO, W., & WASSERMAN, J. C. (2023). **Geochemical fractionation of trace metals and ecological risk assessment of surface sediments for a simulated dredging area in Sepetiba Bay-Brazil**.

VIEILLARD, A.M., NEWELL, S.E., THRUSH, S.F., 2020. **Recovering from bias: a call for further study of underrepresented tropical and low-nutrient estuaries**. J. Geophys. Res. Biogeosci., v. 125, n. 7, 2020.

VIGNARDI, C. P., MULLER, E. B., TRAN, K., COUTURE, J. L., MEANS, J. C., MURRAY, J. L., ... & LENIHAN, H. S. (2020). **Conventional and nano-copper pesticides are equally toxic to the estuarine amphipod *Leptocheirus plumulosus***. *Aquatic Toxicology*, 224, 105481.

VILHENA, M. P., COSTA, M. L., BERRÊDO, J. F., PAIVA, R. S., & MOREIRA, M. Z. (2021). **Trace elements and $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ isotopes in sediments, phytoplankton and oysters as indicators of anthropogenic activities in estuaries in the Brazilian Amazon**. *Regional Studies in Marine Science*, 41, 101618.

VILLAR, L. F. S. **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de bauxita**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Pontifícia Universitária Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ. 50p., 2002.

WAHEED, S.; MALIK, R.N.; JAHAN, S. **Health risk from As contaminated fish consumption by population living around River Chenab, Pakistan**. *Environ. Toxicol. Phar.* 36, p. 579–587, 2013.

WANG, C., JU, J., ZHANG, H., LIU, P., ZHENG, Q., & HU, X. (2022). **Disclosing the ecological implications of heavy metal disturbance on the microbial N-transformation process in the ocean tidal flushing urban estuary**. *Ecological Indicators*, 144, 109504.

WANG, J., FU, Z., QIAO, H., & LIU, F. (2019). **Assessment of eutrophication and water quality in the estuarine area of Lake Wuli, Lake Taihu, China**. *Science of the Total Environment*, 650, 1392-1402.

WANG, X., LIU, B., & ZHANG, W. (2020). **Distribution and risk analysis of heavy metals in sediments from the Yangtze River Estuary, China**. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 10802-10810.

WANG, X.; ZHANG, W.; CHI, G.; LIU, B.I.C.E. **The heavy metals contamination in Liaodong bay and its adjacent waters**. *Environ. Chem.* 38, p. 2317-2326, 2019.

WANG, Y., OUYANG, W., WANG, A., LIU, L., LIN, C., & HE, M. (2021). **Synergetic loss of heavy metal and phosphorus: Evidence from geochemical fraction and estuary sedimentation**. *Journal of Hazardous Materials*, 416, 125710.

WANG, Y.; DUAN, X.; WANG, L. **Spatial distribution and source analysis of heavy metals in soils influenced by industrial enterprise distribution: case study in Jiangsu Province**. *Sci. Total Environ*, 710, 2020.

WANG, Z.; LIN, K.; LIU, X. **Distribution and pollution risk assessment of heavy metals in the surface sediment of the intertidal zones of the Yellow River Estuary, China**. *Marine Pollution Bulletin*, 174, 113286, 2022.

WARENN, L. A. ZIMMERMAM, A. P. **Trace metal/SPM Associations in a Fluvial System: physical and chemical influences. In: particulate matter and aquatic contaminants.** Ed. Rao SS. Lewis Publisher, 425p., 1993.

WATSON, D.F., PHILIP, G., 1985. **A refinement of inverse distance weighted interpolation.** *Geoprocessing 2*, 315–327.

WEAVER, C.E. **Clays, muds and shales: developments in sedimentology.** Amsterdam: Elsevier, 1989. 819p.

WIJESIRI, B.; LIU, A.; HE, B.; YANG, B.; ZHAO, X.; AYOKO, G.; GOONETILLEKE, A. **Behaviour of metals in an urban river and the pollution of estuarine environment.** *Water research*, 164, 114911, 2019.

WINDOM, H.L., SCHROPP, S.J., CALDER, F.D., RYAN, J.D., SMITH, R.G., BURNEY, L.C., LEWIS, F.G., RAWLINSON, C.H., 1989. **Natural trace-metal concentrations in estuarine and coastal marine-sediments of the Southeastern United-States.** *Environ. Sci. Technol.* 23, 314–320.

WON, J., CHOO, H., & BURNS, S. E. (2020). **Impact of solution chemistry on deposition and breakthrough behaviors of kaolinite in silica sand.** *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 146(1), 04019123.

WU, Q., ZHOU, H., TAM, N. F., TIAN, Y., TAN, Y., ZHOU, S., LI, Q., CHEN, Y., LEUNG, J. Y. S. Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: Implications for the dispersal of heavy metals. *Marine Pollution Bulletin*, 104(1-2), p. 153-161, 2016.

XIA, X., TENG, Y., & ZHAI, Y. (2022). **Biogeochemistry of iron enrichment in groundwater: an indicator of environmental pollution and its management.** *Sustainability*, 14(12), 7059.

XIAO, H., SHAHAB, A., XI, B., CHANG, Q., YOU, S., LI, J., SUN, X., HUANG, H., LI, X. **Heavy metal pollution, ecological risk, spatial distribution, and source identification in sediments of the Lijiang River, China.** *Environ. Pollut.* 269, 116189, 2021.

XIE, M.; ALSINA, M.A.; YUEN, J.; PACKMAN, A.I.; GAILLARD, J. **Effects of resuspension on the mobility and chemical speciation of zinc in contaminated sediments.** *J. Hazard Mater.* 364, p. 300-308, 2019.

XU, Y.; WANG, X.; CUI, G.; LI, K.; LIU, Y.; LI, B.; YAO, Z. **Source apportionment and ecological and health risk mapping of soil heavy metals based on PMF, SOM, and GIS methods in Hulan River Watershed, Northeastern China.** *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(3), p. 181, 2022.

- YI, Y.; YANG, Z.; ZHANG, S. **Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin.** Environ. Pollut. 159, p. 2575–2585, 2011.
- ZHANG, C.; YU, Z.G.; ZENG, G.M.; JIANG, M.; YANG, Z.Z.; CUI, F.; ZHU, M.Y.; SHEN, L.Q.; HU, L. **Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability.** Environ. Int. 73, p. 270–281, 2014.
- ZHANG, P.; HU, R.; ZHU, L.; WANG, P.; YIN, D.; ZHANG, L. **Distributions and contamination assessment of heavy metals in the surface sediments of western Laizhou Bay: implications for the sources and influencing factors.** Mar. Pollut. Bull. 119, p. 429–438, 2017.
- ZHAO, L.; GONG, D.; ZHAO, W.; LIN, L.; YANG, W.; GUO, W.; TANG, X. **Spatial-temporal distribution characteristics and health risk assessment of heavy metals in surface water of the Three Gorges Reservoir, China.** Sci. Total Environ. 704, 134883, 2020.
- ZHAO, Y. P.; WU, R.; CUI, J. L.; GAN, S. C.; PAN, J. C.; GUO, P. R. **Improvement of water quality in the Pearl River Estuary, China: a long-term (2008–2017) case study of temporal-spatial variation, source identification and ecological risk of heavy metals in surface water of Guangzhou.** Environmental Science and Pollution Research, 27, p. 21084-21097, 2020.
- ZHOU, W.; DAN, Z.; MENG, D.; ZHOU, P.; CHANG, K.; ZHUOMA, Q.; WANG, J.; CHEN, G. **Distribution characteristics and potential ecological risk assessment of heavy metals in soils around Shannan landfill site, Tibet.** Environmental Geochemistry and Health, 45(2), p. 393-407, 2023.

APÊNDICE I – ANÁLISE ESTATÍSTICA (CORRELAÇÃO DE PEARSON)

| | Cd (s) | Cu (s) | Fe (s) | Mn (s) | Zn (s) | OM (s) | Cd (w) | Cu (w) | Fe (w) | Mn (w) | Zn (w) |
|--------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cd (s) | 1 | | | | | | | | | | |
| Cu (s) | 0.127 | 1 | | | | | | | | | |
| Fe (s) | -0.443 | 0.733* | 1 | | | | | | | | |
| Mn (s) | 0.062 | 0.662* | 0.627* | 1 | | | | | | | |
| Zn (s) | -0.056 | 0.751* | 0.739* | 0.859* | 1 | | | | | | |
| OM (s) | -0.382 | 0.602* | 0.720* | 0.394 | 0.506 | 1 | | | | | |
| Cd (w) | 0.365 | -0.324 | -0.463 | -0.279 | -0.401 | -0.266 | 1 | | | | |
| Cu (w) | 0.022 | -0.32 | -0.406 | -0.203 | -0.353 | -0.548 | -0.017 | 1 | | | |
| Fe (w) | 0.334 | -0.251 | -0.513 | -0.322 | -0.274 | -0.563 | -0.312 | 0.364 | 1 | | |
| Mn (w) | -0.255 | -0.088 | -0.264 | -0.383 | -0.193 | 0.045 | 0.157 | 0.382 | 0.059 | 1 | |
| Zn (w) | 0.063 | 0.121 | -0.033 | -0.053 | 0.089 | -0.31 | -0.353 | 0.322 | 0.548 | 0.033 | 1 |

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed); significant coefficients are in bold.

APÊNDICE II – TRADUÇÃO TEXTUAL (SUBITEM 5.3)

DISTRIBUIÇÃO E CONTAMINAÇÃO DE METAIS-TRAÇO EM ÁGUA E SEDIMENTOS DE ÁREAS DE INFLUÊNCIA DE MINERAÇÃO EM UM ESTUÁRIO AMAZÔNICO: UM ESTUDO PRELIMINAR

RESUMO

Os estuários tropicais são frequentemente impactados por metais pesados, mas a distribuição espacial e a contaminação desses poluentes têm sido insuficientemente investigadas entre sedimentos e água na América do Sul, especialmente na Amazônia. Com o objetivo de contribuir para esta lacuna, este é o primeiro estudo a investigar a distribuição espacial e a contaminação de metais pesados (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn) em águas superficiais e sedimentos do estuário do rio Pará (PRE) (Pará, Brasil), que foi afetado por várias atividades mineiras. Assim, foram integrados diferentes procedimentos, incluindo a caracterização sedimentar e mineralógica, estimativa da matéria orgânica no sedimento, parâmetros físico-químicos da água, determinação de metais no sedimento e na água, índices de avaliação da contaminação e análises estatísticas. Todas as amostras indicaram que havia uma baixa concentração de metais pesados nos sedimentos, com exceção do Cd em S10 e S11, que desencadeou níveis elevados de contaminação nestas áreas. Todos os locais de amostragem indicaram que havia uma elevada concentração de metais pesados e um elevado grau de contaminação da água, com exceção de S5. Além disso, os metais presentes na água devido a atividades antropogênicas apresentam riscos ecológicos elevados, comprometendo a qualidade do ecossistema estuarino. Portanto, esta pesquisa deve fornecer uma visão geral da dinâmica de metais pesados em estuários impactados por atividades de mineração na Amazônia.

Palavras-chave: Contaminação antropogênica, Ressuspensão, Biodisponibilidade, Riscos ecológicos, Índices de contaminação.

5.3.1 Introdução

Os estuários ligam a terra ao oceano, formando zonas de transição complexas (Hossain et al. 2019; Scanes et al., 2020). Estes ambientes prestam múltiplos e importantes serviços ecossistêmicos, como a regulação do clima, a proteção da região costeira, a reciclagem de nutrientes e o armazenamento de carbono. (Machado et al., 2016; Guen et al., 2019; Scanes et al., 2020). No entanto, as zonas estuarinas tendem a receber e a afundar poluentes antropogênicos, nutrientes e metais pesados (Guo et al. 2020; Bantan et al. 2020). A poluição por metais pesados tornou-se um foco principal de estudos ambientais devido à sua abundância, persistência, bioacumulação, toxicidade

ecológica e não biodegradabilidade (Kim et al., 2019; Lao et al., 2019; Vardhan et al., 2019; Truchet et al., 2021).

O avanço da urbanização nas zonas costeiras e o rápido desenvolvimento económico de algumas regiões conduziram a um aumento da descarga de efluentes contaminados com metais nos rios e, conseqüentemente, nos estuários (Wang et al., 2022). A mineração é uma das atividades humanas mais impactantes nos ecossistemas aquáticos (Sarwar et al., 2017; Ali et al., 2019) devido à liberação de contaminantes metálicos sujeitos à dispersão hídrica, cujos efeitos podem atingir escalas regionais (Wu et al., 2016; Dalcorso et al., 2019). Assim, refletem os riscos ao ecossistema (He et al., 2019), à biota e à saúde humana (Ahmed et al., 2019; Pinzón-Bedoya et al., 2020).

No Brasil, a última década foi marcada por dois grandes desastres ambientais envolvendo barragens de rejeitos de mineração. O acidente de Mariana (2015), no qual ocorreu o rompimento da barragem de Fundão, que armazenava rejeitos de mineração de Fe, afetou o rio Doce e conseqüentemente seu estuário na região sudeste do Brasil, sendo caracterizado como uma das maiores contaminações em estuários do mundo, decorrente da atividade mineradora (Felizardo et al., 2021; Sá et al., 2021; Queiroz et al., 2021).

Em 2019, ocorreu um novo desastre ambiental, envolvendo o rompimento de uma barragem de rejeitos de Fe na cidade de Brumadinho, que causou a contaminação do rio Paraopeba por metais como Fe e Al. O rio Paraopeba faz parte da bacia do rio São Francisco e é o principal rio do nordeste brasileiro. Tem múltiplos usos, incluindo o abastecimento de água para os municípios da bacia e a irrigação de áreas agrícolas (Rotta et al., 2020).

O município de Barcarena está localizado na Amazônia brasileira, às margens do estuário do rio Pará (PRE). A cidade possui um grande Complexo Industrial Portuário de Vila do Conde (Rodrigues e Hazeu, 2019), que envia a produção dos setores de mineração e metalurgia para o exterior. O município abriga três grandes empresas de mineração de alumínio, incluindo a maior refinaria de alumina do mundo e a maior usina de beneficiamento de caulim do mundo (Rodrigues et al., 2019; Costa et al., 2022). Além disso, essa região é o maior centro de beneficiamento mineral da Amazônia (Steinbrenner et al., 2020).

Nas últimas duas décadas, a região teve um extenso histórico de desastres ambientais envolvendo derramamentos de rejeitos de mineração, que afetaram diretamente o PRE e comprometeram a qualidade do seu ecossistema (Lemos e Pimentel, 2021; Silva et al, 2023), além de afluentes, atrativos turísticos e áreas urbanizadas em seu entorno, como o rio Murucupi, rio das Cobras, rio Maricá, igarapés Curuperé, Dendê e São João, e a praia de Vila do Conde (Ministério Público do Pará 2016; 2018).

Nos últimos anos, os estudos realizados no PRE têm focado principalmente na qualidade das águas superficiais (Piratoba et al., 2017; Ferreira et al., 2022), e a concentração de metais na água só foi discutida para dois importantes afluentes contaminados por efluentes industriais (Lima et al., 2011). No entanto, apesar da magnitude dos projetos de mineração na região, não há estudos sobre a qualidade da água e do sedimento e a distribuição espacial de contaminantes em um estuário amazônico impactado por atividades de mineração.

Portanto, este foi o primeiro estudo a avaliar a contaminação e a distribuição espacial de metais traço (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn) na água e nos sedimentos estuarinos do PRE. A avaliação da distribuição dos metais nas regiões desse estuário pode auxiliar na interpretação dos *hotspots*, facilitar o desenvolvimento de iniciativas governamentais em uma área de grande importância econômica e sociocultural e incentivar a pesquisa nessa região pouco estudada da Amazônia. As hipóteses consideradas neste estudo foram: I) a granulometria e a mineralogia influenciam a biodisponibilidade de metais traço nos sedimentos; II) a concentração de metais na água deve ser menor em áreas com alto teor de matéria orgânica nos sedimentos; III) as concentrações de Cu e Zn serão as mais altas no sedimento e na água devido a fontes antropogênicas.

5.3.2 Material e métodos

5.3.2.1 Área de estudo e procedimentos de amostragem

O PRE (Figura 25) é um importante componente da Bacia Hidrográfica do Rio Amazonas e o segundo maior sistema hidrológico da região norte do Brasil (Mascarenhas, 2019). Constitui um sistema complexo e distinto com um corpo d'água caracterizado como alongado no sentido NNE-SSW e apresentando amplas extensões,

totalizando aproximadamente 300 km de comprimento e uma média de 50 km entre as margens NW e SE (Prestes et al., 2017; Silva Junior et al., 2022).

O estuário do Rio Pará está localizado na região amazônica, iniciando a sudeste da Ilha de Marajó e estendendo-se em direção ao Oceano Atlântico (Callède et al., 2010). É um dos maiores estuários do Brasil, com uma foz de aproximadamente 60 km de largura (Rosário et al., 2016), e o maior cinturão contínuo de manguezais do planeta (Souza-Filho, 2005).

O PRE é composto por vários rios e baías (Lima et al., 2015), sem nascente própria, recebendo aporte fluvial do rio Amazonas através de pequenos canais denominados "Estreito dos Breves" (Costa, 2014). Apesar disso, o sistema das bacias dos rios Tocantins e Araguaia é considerado a principal fonte hídrica para o rio Pará (Mascarenhas, 2019), além das contribuições dos importantes afluentes Capim, Acará, Moju, Guamá, Anapu, Jacundá, Pacajás, Araticum e afluentes regionais menores (Trindade e Gorayeb, 2005; Prestes et al., 2017; Ferreira et al., 2022).

Na região do PRE, a maior descarga ocorreu de janeiro a maio, enquanto de agosto a novembro, houve baixa descarga (ANA, 2015). Segundo Rosário et al. (2016), não há salinidade durante o período de alta descarga, garantindo condições de água doce, enquanto no período de baixa descarga, a intrusão salina pode atingir até 130 km da foz do estuário. As características morfológicas e fisiográficas do PRE influenciam intensamente na dinâmica dos processos oceanográficos atuantes nesta região (Baltazar et al., 2011; Bezerra et al., 2011).

A campanha de amostragem foi realizada durante a estação seca, abrangendo um conjunto de 11 pontos de amostragem localizados na margem direita do PRE, nas imediações dos dois grandes projectos mineiros da região e em áreas afectadas por derrames de rejeitos mineiros (Figura 25), nos quais foram recolhidas águas superficiais e sedimentos de fundo. Os sedimentos de superfície foram recolhidos com um amostrador do tipo Van Veen.

Alguns dos parâmetros físico-químicos da água (temperatura, pH, sólidos totais dissolvidos (STD), condutividade elétrica (CE) e oxigênio dissolvido (OD) foram medidos *in situ* utilizando equipamento HANNA HI991301 e HANNA HI764080.

5.3.2.2 Estimativas da granulometria e da matéria orgânica

Para a granulometria, o procedimento visou quebrar os agregados e individualizar as partículas, combinando energia química e mecânica para formar uma suspensão estabilizada para posterior quantificação após a separação das frações em areia, silte e argila, conforme descrito por Donagemma et al. (2017).

A matéria orgânica (MO) foi quantificada por secagem em mufla com calcinação a 450°C por 4 h (Morelle et al. 2020; Monte et al., 2023). A MO foi obtida pela comparação dos valores de massa antes e depois da calcinação (Heiri et al. 2001; Morelle et al., 2020).

5.3.2.3 Mineralogia

Para a análise mineralógica, os sedimentos foram peneirados de acordo com o tamanho do analisador a laser. Após a preparação, o material pulverizado foi submetido à difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Bruker (D8 Advance) com geometria Bragg-Brentano e detector LynxEye. O software Philips X' Pert High Score (Bobos et al. (2006)) foi utilizado para interpretar as fases mineralógicas.

5.3.2.4 Determinação de metais-traço no sedimento

Na extração de metais em sedimentos de fundo, os elementos Fe e Mn foram extraídos por ácido sulfúrico, de acordo com as recomendações de Teixeira et al., 2017a,b., enquanto os elementos Cu, Cd e Zn foram extraídos como microelementos por soluções padrão, de acordo com os procedimentos de Campos e Teixeira (2017).

5.3.2.5 Determinação de metais-traço na água

A extração dos metais na água seguiu os procedimentos do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012), que consistiu na digestão de 50 ml da amostra em 5 ml de ácido nítrico concentrado em forno de micro-ondas a uma temperatura de 160°C por 10 min, seguido de aquecimento por mais 10 minutos até a temperatura de 170°C para leitura (Clesceri et al., 1998). Os resultados obtidos foram comparados com a Resolução CONAMA 357/2005, na qual o recurso hídrico foi classificado como Água Salobra Classe 1 (Brasil, 2005).

5.3.2.6 Mapas de distribuição espacial

A distribuição espacial das fracções granulométricas, da MO no sedimento e dos contaminantes metálicos na água e no sedimento foi cartografada utilizando o software Qgis (3.22.9). O método de ponderação da distância inversa (IDW) foi utilizado como método de interpolação, que calcula os valores das células para o local não medido calculando a média dos dados amostrados em torno de cada célula de processamento (Watson e Philip, 1985), conforme aplicado por Kim e Choi (2019) e Zhang et al. (2023) em estuários.

5.3.2.7 Índice de Poluição de Fator Único (PI) e Índice de Poluição Sintético de Nemerow (PN)

O índice de poluição de fator único (PI) e o índice de poluição sintética de Nemerow (PN) foram aplicados para avaliar o grau de poluição de metais no sedimento. O PI foi aplicado para avaliar o nível abrangente de cada metal pesado em todas as amostras do estudo (Tomlinson et al., 1980), conforme demonstrado na equação 10.

PI, o índice de poluição de fator único do metal no sedimento; C_i é a concentração do metal i na amostra e S_i é o valor padrão do metal i . Foram utilizados os valores de referência estabelecidos na Resolução CONAMA 454/2012 (Brasil, 2012), que se baseiam no Effect Range Low (ERL) e Effect Range Medium (ERM) desenvolvidos por Long et al. (1995). As categorias utilizadas para representar a poluição por metais traço no sedimento com base no PI são as seguintes: <1 nenhuma contaminação, $1,0 < PI < 2,0$ baixo nível de contaminação, $2,0 < PI < 3,0$ nível moderado de contaminação, $3,0 < PI < 5,0$ forte nível de contaminação, $PI > 5,0$ Nível muito forte de contaminação (Tomlinson et al., 1980).

O índice de poluição sintética de Nemerow (PN) foi aplicado para avaliar a contaminação de metal pesado causada por todos os metais pesados em cada ponto de amostragem no estudo e foi calculado usando a fórmula (Chen et al., 1999; Zheng et al., 2006; Cheng et al., 2007) descrita na equação 11.

onde:

PN é o índice de poluição sintético de Nemerow para todas as amostras avaliadas; P_{max} é o índice de poluição máximo entre os índices de poluição de fator único para todas as amostras; P_{ave} representa a média aritmética dos índices de poluição de fator

único para cada amostra. As categorias utilizadas para representar a poluição por metais vestigiais no sedimento com base no PN são as seguintes <0,7 segurança, $0,7 < PN < 1,0$ linha de alerta de poluição, $1,0 < PN < 2,0$ poluição leve, $2,0 < PN < 3,0$ poluição moderada, $PN > 3,0$ poluição pesada (Zheng et al., 2006; Cheng et al., 2007).

5.3.2.8 Grau de contaminação (Cd)

O índice Cd indica o impacto nocivo coletivo dos metais vestigiais na superfície da água (Backman et al., 1998) e é determinado como pelas equações 12 e 13.

em que:

Cfi é o fator de contaminação para o i-ésimo metal vestigial; M_i é o valor analítico para o i-ésimo componente; e MAC_i é a concentração máxima admissível do i-ésimo metal vestigial. As categorias utilizadas para representar a poluição de metais vestigiais com base em Cd são as seguintes: <1 baixa, 1-3 moderada, e >3 alta poluição de metais traço na massa de água superficial (Backman et al., 1998).

5.3.2.9 Análise estatística

A análise estatística foi efetuada utilizando o software STATISTICA (7.0). Em primeiro lugar, foi aplicado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk ($p < 0,05$). As amostras foram classificadas como normais de acordo com os testes estatísticos. Em seguida, foi testada a correlação de Pearson ($p < 0,05$) para verificar as possíveis relações entre MO, metais no sedimento e metais na água (Cd, Cu, Fe, Mn e Zn). Para verificar as informações sobre a fonte, foi realizado um teste t de Student ($p < 0,05$) entre os metais no sedimento e na água (Cu, Fe, Mn e Zn). Finalmente, para identificar as dimensões dos dados, foi aplicada a Análise de Componentes Principais (PCA) ($p < 0,05$) em duas etapas: I) entre metais na água, OM no sedimento e parâmetros físico-químicos da água e II) entre metais no sedimento, OM no sedimento e parâmetros físico-químicos da água.

5.3.3 Resultados

5.3.3.1 Parâmetros físico-químicos da água

Os parâmetros físico-químicos (Tabela 7) mostraram que a temperatura da água não apresentou grandes variações, com valor mínimo de 27,7° C na Praia das Sereias (S3), máximo de 28,6° C na região entre praias e Unitapajós (S2 e S5) e média de 28. 2° C. O TDS (Tabela 7) apresentou valores mínimos de 0,002 ppt (S9, S10 e S11) na Montanha e na foz do Furo do Arrozal, enquanto o valor máximo foi de 0,004 ppt (S1) na Praia das Sereias, com média de 0,02 ppt. A CE registou um valor mínimo de 0,04 mS/cm na foz do Furo do Arrozal (S11), valores máximos de 0,07 mS/cm na Praia da Fazendinha e Murucupi (S1 e S8) e uma média de 0,05 mS/cm. A menor concentração de OD foi de 4,5 mg/L na Praia do Caripi (S4), enquanto o maior valor foi de 5,3 mg/L na Montanha (S10).

5.3.3.2 Granulometria e matéria orgânica

Os sedimentos na área de estudo (Figura 26a) eram compostos principalmente pela fração arenosa, com percentagens superiores a 70% na maioria das amostras. Apenas S1 apresentou uma predominância de frações siltosas com percentagens superiores a 50%. As amostras S10 e S11 não apresentam teor de argila. No entanto, a amostra S10 tem um teor de silte inferior a 10%. O MO no sedimento (Figura 26b) apresentou uma concentração mínima de 0,01 mg/Kg (S11) e máxima de 23,68 mg/Kg (S1).

5.3.3.3 Mineralogia

A análise mineralógica revelou a existência de três grupos distintos: um constituído apenas por quartzo (S9), um constituído por quartzo e caulinite (S1, S2, S4, S6, S7, S8, S10 e S11) e um último grupo marcado pela presença de quartzo e minerais acessórios como clorita, esmectita, mica, caulinita e feldspatos (S3 e S5). A mineralogia da área indica uma grande afinidade com o tamanho dos sedimentos, sugerindo diferentes graus de resistência ao intemperismo e relações com a hidrodinâmica da área.

5.3.3.4 Concentração de metais no sedimento e na água

As concentrações de metais no sedimento foram comparadas com os valores de ERL e ERM (Long et al., 1995), que correspondem aos Níveis 1 e 2 da legislação

brasileira para dragagem (CONAMA 454/12; Tabela 8). As concentrações médias dos metais no sedimento seguiram a ordem decrescente: Fe>Mn>Cd>Cu>Zn. As concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn estiveram abaixo dos valores de referência em todas as amostras. No entanto, o Cd excedeu os valores de referência em duas amostras, sendo que em S10 a concentração excedeu o ERL em duas vezes, enquanto que em S11 as concentrações excederam o ERL em 3,5 vezes.

As concentrações de metais na água foram comparadas com a legislação brasileira sobre uso e qualidade da água, Resolução CONAMA 357/2005 (Tabela 9). As concentrações médias dos metais na água seguiram a ordem Zn>Fe>Cu>Cd>Mn. As concentrações de Zn estiveram acima dos valores de referência, sendo que os maiores teores (S6, S8 e S9) ultrapassaram os valores de referência em 2,8 vezes. A concentração mais elevada de Cu (S6) excedeu os valores de referência em 26,6 vezes. Os níveis de Cd mostraram que apenas uma amostra estava abaixo do valor de referência e as concentrações mais elevadas (S7 e S11) excederam os valores de referência até 11,6 vezes. O Fe e o Mn apresentaram concentrações 0,5 e 0,1 vezes abaixo dos valores de referência, respectivamente.

5.3.3.5 Distribuição espacial

A distribuição espacial dos sedimentos (Figura 27) mostra que o teor de areia é mais evidente nos pontos de espalhamento local, principalmente na Região Interpraias (S2), Praia das Sereias (S3) e Vila de Itupanema (S6), e no ponto mais a montante, Montanha (S10). Verifica-se que o silte apresentou uma relação inversa com a espacialização da areia em praticamente toda a área de estudo. Esse padrão foi observado em algumas amostras de argila, silte e MO (Figura 27), Praia da Fazendinha (S1), Praia do Caripi (S4) e Unitapajós (S5).

A distribuição espacial do Cd no sedimento (Figura 28) mostrou um padrão de distribuição diferente dos outros metais, com o ponto crítico localizado na área do Furo do Arrozal (S11). As concentrações dos outros metais traço nos sedimentos, como Cu, Fe, Mn e Zn, apresentaram pontos críticos em torno do Murucupi (S8). Além disso, nucleações importantes ocorreram em áreas portuárias próximas à Praia de Caripi e Unitapajós (S4 e S5), sugerindo semelhanças entre a espacialização de OM, silte e argila.

A maioria dos metais apresentou concentrações mais altas perto da Praia da Fazendinha (S1) e concentrações mais baixas a montante na região da Montanha (S9 e S10).

A distribuição espacial dos metais traço na água (Figura 29) indica que a espacialização de Cd e Mn mostra grande nucleação entre Vila de Itupanema e Vila do Conde (S6 e S7). Além disso, Cu e Fe apresentaram semelhanças a montante do estuário na região da Montanha (S9 e S10). A maioria dos metais apresenta alguma nucleação na foz do Furo do Arrozal, com exceção do Mn. Com exceção do Fe, os demais metais apresentaram nucleação significativa na vila de Itupanema (S6).

5.3.3.6 PI, PN e Cd

O PI e o PN foram calculados apenas para Cd, Cu e Zn (Tabela 10). Em relação aos valores médios de IP, os metais foram classificados na seguinte ordem decrescente: Cd>Cu>Zn. Todos os valores de PI para Cu e Zn foram < 1,0, indicando que as amostras não estavam contaminadas. Por outro lado, para o Cd, a amostra S10 apresentou um nível moderado de contaminação, enquanto a amostra S11 apresentou um nível muito forte de contaminação.

De acordo com os valores médios de PN, as amostras podem ser classificadas na seguinte ordem decrescente S11>S10>S5>S1>S8>S3>S4>S2>S6>S7>S9. Os pontos de amostragem apresentaram poluição em níveis seguros, com exceção de dois pontos, um dos quais apresentou um nível de poluição ligeiro (S10), e o outro caracterizou-se por um nível de poluição pesado (S11).

A análise de Cd revelou uma grande contaminação por metais nas águas de superfície (Figura 29). O intervalo e os valores médios de Cd nas amostras de águas superficiais foram de 0,0-35,0 e 14,1, respectivamente. Para além disso, 54,5% das amostras apresentaram valores abaixo da média. Mesmo assim, praticamente todas as amostras apresentaram valores > 3, ultrapassando esse valor entre 2,5 vezes (S3) e 11,6 vezes (S6), o que demonstra alta contaminação da água superficial. Apenas S5 apresentou valores <1, indicando baixa contaminação.

5.3.3.7 Análise estatística

Na correlação de Pearson ($p < 0,05$) (Apêndice I), o OM no sedimento apresentou uma correlação positiva com Cu e Fe no sedimento. Os metais no sedimento mostraram uma correlação positiva entre Cu e Fe, Cu e Mn, Cu e Zn, Fe e Mn, Fe e Zn e Mn e Zn. Estas correlações sugerem que os hidróxidos de Fe e Mn estão ligados aos metais. Apenas o Cd não apresentou correlação com o OM ou com os outros metais.

Na água, os metais não se correlacionaram entre si, com os metais no sedimento ou com a MO no sedimento (Apêndice I). Isto pode indicar que os metais vestigiais na água foram influenciados por fontes antropogênicas mais recentes. Os resultados do teste t sugeriram que os metais na água e no sedimento, com exceção do Cd, não tinham a mesma proveniência (Cu; $t = 7,19$; $p < 0,05$; $n = 11$), (Fe; $t = 4,19$; $p < 0,05$; $n = 11$), (Mn; $t = 5,33$; $p < 0,05$; $n = 11$), e Zn ($t = 6,69$; $p < 0,05$; $n = 11$), o que corrobora os resultados das correlações de Pearson.

A PCA-A (Figura 30a) foi utilizada para verificar as inter-relações entre os metais na água, a MO no sedimento e os parâmetros físico-químicos da água. A PCA-A explicou aproximadamente 52% da variância cumulativa dos dados (fatores 1 e 2). Os dados mostram uma relação entre TDS e CE, o que sugere um comportamento inverso do OD, indicando que, na presença de sais, o OD diminui, o que pode estar ligado ao lançamento de efluentes. De acordo com esta PCA, o pH apresentou uma forte relação com o Cd, sugerindo que este parâmetro atua como um controlador da concentração de metais. Além disso, a similaridade entre OD e Zn indicou uma forte relação, sugerindo que a concentração de OD influencia a concentração de Zn.

A PCA-B (Figura 30b) foi efetuada para avaliar as inter-relações entre os metais no sedimento, a MO no sedimento e os parâmetros físico-químicos da água. A PCA-B explicou aproximadamente 64% da variância cumulativa dos dados (fatores 1 e 2). Os resultados sugerem uma relação entre Mn, Fe e OM como agentes complexantes para Cu e Zn no sedimento, indicando mecanismos de adsorção entre os metais e os óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Além disso, o Cd apresentou comportamentos diferentes, o que pode indicar diferentes fontes entre este metal e os demais.

5.3.4 Discussão

5.3.4.1 Parâmetros físico-químicos da água

Os resultados de pH encontrados neste estudo corroboram com os valores identificados por Vilhena et al. (2021), que relataram que o PRE é influenciada principalmente pelos rios locais, possui pH da água entre 5,8 e 7,7, e é influenciada pela entrada de água marinha durante a estação seca. A temperatura da água apresenta uma relativa homogeneidade térmica. No PRE, Ferreira et al. (2022) verificaram que a temperatura da água varia entre 30,30°C e 28,32°C anualmente, confirmando a homogeneidade térmica das águas tropicais e corroborando os resultados deste estudo.

De acordo com a PCA-A, a CE e o TDS estão relacionados. Wang et al. (2019) também observaram essa relação em áreas estuarinas do Lago Wuli e do Lago Taihu (China). Para o PRE, níveis elevados desses parâmetros estão associados às condições hidrodinâmicas sob influência das marés, poluição por esgotos domésticos e lançamento de efluentes industriais (Piratoba et al. (2017), diminuindo a quantidade de OD e comprometendo a qualidade da água estuarina e a vida aquática (Ferreira et al., 2022). Reza e Singh (2010) também documentam uma forte correlação entre sais dissolvidos e EC-TDS no estuário de Miri (Malásia)

No estuário do rio Mahandi (Índia), Panda et al. (2006) verificaram que as fontes de poluição antropogênica justificam os elevados níveis de matéria orgânica dissolvida, facilitando um elevado consumo de OD. Este facto poderia explicar a relação inversa entre o OD e a CE-TDS devido à entrada de matéria orgânica dissolvida e de sais associados à intrusão salina no PRE.

5.3.4.2 Metais na água

As concentrações dos metais Cd, Cu e Zn foram relativamente semelhantes ou superiores aos níveis reportados por Shree et al. (2019) no Estuário de Maharashtra (Índia) e por Takarina et al. (2021) no Estuário do Rio Blanakan (Indonésia). Altas concentrações alertam para riscos ecológicos iminentes, considerando que os metais pesados na coluna d'água são considerados mais tóxicos do que os presentes nos sedimentos devido à sua fácil absorção pelos organismos (Jahan e Strezov, 2018; Jia et al., 2021). No entanto, o Fe e o Mn apresentaram concentrações inferiores aos valores de referência e aos obtidos por Islam et al. (2021) na costa de Bengala (Bangladesh).

Altas concentrações de Cd representam um risco para a biota e a saúde humana. A exposição a este metal altamente tóxico pode causar danos no esqueleto, cancro, diarreia, queda de cabelo, danos nos rins, dermatite, disfunção renal, doença de Itaitai, depressão (Koki et al., 2015) ou danos na função muscular (Nyambura et al., 2020). Altas concentrações de Cd estão frequentemente ligadas a fontes antropogênicas, associadas a áreas industriais e atividades mineiras e metalúrgicas (Huy et al., 2020; El-sheikh et al., 2022), como a extração e processamento de caulim (Silva et al., 2001) e bauxita (Rohalin e Yaakub, 2021; Yaakub e Rohalin, 2022), que podem ser atribuídas como as principais fontes neste estudo.

O comportamento dos metais pesados e o ciclo entre a água e os sedimentos são afetados por vários processos, incluindo a adsorção-dessorção, a precipitação-dissolução, as variações químicas (salinidade, oxigênio dissolvido, pH, temperatura, etc.) e a ressuspensão (Liu et al., 2019; Jaiswal e Pandey, 2020). Níveis relativamente elevados de metais pesados nas águas superficiais estuarinas podem indicar fontes internas de libertação, para além do escoamento superficial (Jia et al., 2021). Os processos de ressuspensão são formas de libertação secundária que conduzem à libertação de metais dos sedimentos para a coluna de água, o que pode aumentar o risco potencial para a biota (Ip et al., 2007; Bancon-Montigny et al., 2019; Monte et al., 2019).

Eventos de ressuspensão têm sido frequentemente associados à ocorrência de ondas e marés (Mulligan et al., 2019; Takasu et al., 2020), ao movimento de navios em áreas portuárias e a processos de dragagem (Monte et al., 2018; Freitas et al., 2019). No presente estudo, o estuário está localizado em uma área de mesomaré (Ribeiro & Valadão, 2021), e há um complexo portuário com passagem constante de navios de grande calado, o que causa frequente ressuspensão natural e induzida.

Em um estuário tropical brasileiro, Monte et al. (2015) discutiram os efeitos da dragagem na ressuspensão de metais, como Cd e Zn, e constataram que mais de 50% das concentrações desses metais foram potencialmente remobilizadas para as frações biodisponíveis. Estudos semelhantes de Monte et al. (2019) e Freitas et al. (2019) investigaram a ressuspensão de metais como Cd, Cu e Zn no Estuário do Rio Iguaçu e na Baía de Sepetiba.

De acordo com Ha et al. (2020), a ressuspensão de sedimentos depende das marés ao longo do canal de maré. No presente estudo, ocorreram marés altas durante o período de coleta, fazendo com que o sedimento fosse ressuspendido. Além disso, a salinidade pode afetar grandemente a distribuição, dispersão, recirculação, troca e partição de metais pesados (Zhou et al., 2020; Uurasjarvi et al., 2021). De acordo com Jia et al. (2021), a troca de metais pesados através da interface sedimento-água é constantemente induzida pela intrusão de água salina, permitindo a troca de metais pesados na água.

Considerando que a intrusão salina pode atingir até 130 km da foz da PRE entre agosto e novembro (Rosário et al., 2016), é provável que este seja um fator de controlo dos metais nas águas superficiais durante a estação seca. Em consonância com este facto, o estudo anterior de Hollister et al. (2022) na PRE verificou que em regiões menos salinas os metais foram removidos da fase dissolvida. A dessorção induzida pelo aumento da salinidade pode ser o principal fator que contribui para a distribuição do Cd na coluna de água (Zhao et al., 2013). Tal como verificado por Ragnvaldsson et al. (2022), o aumento das concentrações de íons cloreto (Cl⁻) associado à intrusão salina resulta numa taxa de sedimentação reduzida para o Cu e o Zn.

Os maiores padrões de distribuição para Cu, Fe e Mn foram observados em Murucupi (S8), enquanto Zn apresentou a principal nucleação em Montanha (S9). Esses padrões mostram uma relação espacial com as atividades de beneficiamento da bauxita e do caulim. Um cenário semelhante foi observado por Mahanta e Mahananda (2020) no estuário do Mahanadi, no qual várias indústrias e refinarias, incluindo empreendimentos de mineração, impactaram as águas estuarinas devido à liberação de metais pesados.

Outro padrão de distribuição foi observado em Vila de Itupanema (S6) e Vila do Conde (S7) para Cd e Mn, e grandes nucleações de Cu e Zn também foram observadas em Vila de Itupanema (S6). Isto sugere que estes padrões espaciais estão relacionados com as actividades portuárias na área. A influência da área portuária na distribuição de metais dissolvidos também foi observada por Mahanta e Mahananda (2020) perto do Porto de Paradeep no Estuário de Mahanadi e por Guo et al. (2022) em torno do Porto de Jinzhou e do Porto de Yingkou na Baía de Liaodong.

Para além disso, foram encontrados padrões de distribuição de Cd na Praia da Fazendinha (S1), Montanha (S10) e Furo do Arrozal (S11). Isto sugere uma forte relação entre a interação dos afluentes na PRE. De acordo com Feng et al. (2017), os metais pesados dos sedimentos podem ser libertados para a coluna de água quando a corrente marinha interage fortemente com o fluxo do rio. Jiang et al. (2012) verificaram que as concentrações mais elevadas de metais dissolvidos ocorreram principalmente nas partes norte, noroeste e oeste (Baía de Meiliang, Baía de Zushan e Taihu Ocidental) do Lago Taihu, especialmente em áreas com entradas de rios, nas quais os materiais particulados foram contaminados por múltiplas fontes antropogênicas.

Os metais presentes na água não apresentaram diferenças estatisticamente significativas, o que indica que provêm de fontes diferentes. Frequentemente, as origens destes metais pesados em ambientes estuarinos estão associadas a várias fontes antropogênicas recentes, incluindo a descarga de produtos químicos perigosos, descarga de esgotos domésticos, efluentes gerados pela agricultura, drenagem de empresas costeiras e atividades portuárias (Fan et al., 2020; Bai et al., 2019). No presente estudo, o município de Barcarena não possuía tratamento de esgoto, e os efluentes domésticos e industriais eram lançados nos principais corpos hídricos da região, como o Furo do Arrozal e o PRE. Além disso, a região já sofreu vários episódios de vazamento do complexo minerador. Na véspera da coleta, houve um grande vazamento de rejeito de caulim, que levou o rejeito para alguns furos e para o PRE.

Foram encontradas relações positivas entre OD e Zn, pH e Cd, enquanto que na PCA foi observada uma relação inversa entre pH e Mn. De acordo com Johnson et al. (2019), os metais, como o Zn, respondem às concentrações de DO, uma vez que o consumo de OM e a remobilização de hidróxidos de Fe/Mn estão associados à disponibilidade de oxigênio. ElTurk et al. (2019) observaram uma correlação negativa entre pH e Mn, sugerindo que, em condições de baixo pH, o metal é mais móvel. Em um estudo de metais em sedimentos, Cheng et al. (2019) mostraram uma correlação negativa entre pH e Cd, sugerindo que o pH da água influencia a deposição de Cd no sedimento e a mobilidade do metal na coluna d'água. No presente estudo, houve uma correlação positiva entre o Cd dissolvido e o pH da água, sugerindo que o pH também regula a mobilidade dos metais na água em ambientes tropicais.

Em relação aos índices de contaminação da água, as concentrações de Cd foram classificadas como muito contaminadas em alguns pontos (>3). No entanto, apenas uma amostra estava ligeiramente contaminada (S5; <1). Em comparação com o estudo de Liu et al. (2020a), em águas superficiais impactadas pela mineração de carvão (China), os resultados foram semelhantes aos do presente estudo na maioria dos pontos, indicando um alto grau de contaminação (>3). Este facto sugere uma relação entre a drenagem ácida das empresas mineiras e a lixiviação de resíduos contendo metais para as massas de água (Phenrat, 2020).

Num estudo sobre rios e lagos costeiros na Grécia, Karaouzas et al. (2021) obtiveram níveis elevados de contaminação (>3). Apesar dos processos de desindustrialização gradual e das atividades mineiras e industriais mais restritas na zona, esta ainda sofre com os impactos mineiros de anos anteriores. Além disso, esses autores encontraram pontos amostrais pouco (<1) a moderadamente contaminados (1-3), cujos resultados foram atribuídos à predominância de atividades antropogênicas, como a agricultura, a aplicação de agroquímicos e a descarga de águas residuais agroindustriais.

5.3.4.3 Metais no sedimento

Em termos de granulometria, a maioria dos pontos pode ser influenciada por um ambiente de alta energia, o que leva a uma predominância de sedimentos arenosos. Em consonância com isso, Martins e Mendes (2011) destacaram que no PRE, a granulometria dos sedimentos superficiais de fundo varia de argila a areia muito grossa com cascalho, com predominância de sedimentos arenosos, típicos de áreas de alta energia. Num estuário tropical do Rio de Janeiro, Teixeira et al., 2022 observaram que a granulometria variava de acordo com as condições hidrodinâmicas, sendo o sector mais energético constituído predominantemente por areia. Os sedimentos arenosos têm uma pequena área de superfície para adsorção de metais, o que pode causar a libertação de contaminantes para a coluna de água (Monte et al., 2022).

A variação granulométrica da amostra S1 foi influenciada pela morfologia do estuário e pela geologia regional da área. Martins e Mendes (2011) observaram sedimentos predominantemente siltosos na região da amostra S1 a nordeste da Enseada da Espera. Os autores atribuíram esse facto à possível presença de afloramentos na fácies

argilosa do Grupo Barreira. Para além disso, as características das enseadas tendem a reduzir as forças hidrodinâmicas, induzindo a deposição de sedimentos finos. Um estudo de Monte et al. (2023) também mostrou uma predominância de sedimentos finos na área noroeste da Baía de Guanabara, o que permite reduzir a ação das ondas e das marés.

A concentração de OM está constantemente associada à textura do sedimento e à complexação de metais. Neste estudo, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras com maiores teores de sedimento fino (S1, S4, S5 e S8). A MO é caracterizada por uma alta afinidade por grãos finos e tende a se depositar junto com partículas lodosas (Bastami et al., 2015; Monte et al., 2018). Por outro lado, os teores mais baixos foram determinados nos sectores arenosos (S2, S3, S9 e S11), tal como identificado por Martins e Mendes (2011) nestas áreas da PRE.

A mineralogia apresentou predominância de quartzo em todos os pontos de amostragem da área, além de feldspatos e argilominerais. O quartzo e o feldspato são mais resistentes ao intemperismo e estão relacionados às frações de areia (Windom et al., 1989; Unda-Calvo et al., 2019). A caulinita, um mineral argiloso resistente ao intemperismo, é preferencialmente depositada em ambientes de alta energia com elevada atração pelas partículas de areia (Stanley e Liyanage, 1986; Won et al., 2020). Vilhena et al. (2021) encontraram uma predominância de quartzo no PRE, sugerindo que o tamanho do grão pode influenciar a mineralogia nesta área dominada por bancos de areia.

Por outro lado, os demais argilominerais, como esmectita e clorita, são facilmente intemperizados e influenciados por fatores hidrodinâmicos, favorecendo frações finas de sedimentos (Windom et al., 1989; Sun et al., 2018; Aknaf et al., 2021), indicando ambientes menos energéticos. A sedimentação diferencial entre caulinita e outros argilominerais pode ser explicada pelo hábito cristalino dos argilominerais e pelas condições energéticas durante a deposição (Nasnodkar e Nayak, 2019), que afetam a distribuição dos argilominerais no PRE.

Vários estuários ao redor do mundo têm mostrado altas concentrações de metais traço no sedimento, que é um importante compartimento de armazenamento de contaminantes (Carvalho Aguiar et al., 2016; Richir et al., 2020). Em contraste, este estudo mostrou concentrações mais baixas de Cu, Fe, Mn e Zn quando comparado aos

sedimentos estuarinos mais rasos da Baía de Sepetiba (Brasil) (Vicente et al., 2023), aos sedimentos do estuário do rio Yangtze (China) (Wang, Liu e Zhang, 2020) e aos sedimentos estuarinos da Baía de Santos (Brasil) (Netto et al., 2022). Considerando que estes ambientes são afetados por atividades mineiras, a predominância de partículas siltosas e de ambientes de baixa energia poderia explicar as diferenças na dinâmica dos contaminantes no PRE.

De acordo com Teixeira et al. (2022), num estudo sobre um estuário urbano tropical, a Lagoa da Tijuca (Brasil), as concentrações de metais nos sedimentos foram mais elevadas no sector lodoso do que no sector arenoso, porque a sua distribuição está fortemente associada ao teor de partículas finas e matéria orgânica. Além disso, é importante ressaltar que eventos de ressuspensão podem resultar na liberação de metais do sedimento para a coluna d'água (Cotou et al., 2005; Freitas et al., 2019).

No que diz respeito à distribuição espacial, a areia apresentou um padrão inverso ao das partículas de silte. Kim et al. (2021) no estuário do rio Kangryong, na Coreia, também encontraram o mesmo padrão. De acordo com estes autores, estas características granulométricas reflectem os padrões de distribuição de grãos normalmente observados nas planícies de maré. Além disso, a distribuição de metais pesados pode variar em função da força hidrodinâmica e da deposição de sedimentos (Liang et al., 2019; Zhu et al., 2019).

Os principais padrões de distribuição para os metais Cu, Fe, Mn e Zn ocorreram na Praia da Fazendinha (S1) e no Murucupi (S8), associados à influência fluvial e ao principal padrão de distribuição de sedimentos, respetivamente. Afluentes regionais importantes, historicamente impactados por derramamentos de rejeitos de mineração, esgoto doméstico e efluentes industriais, deságuam na PRE através do Furo do Arrozal (S1) (Lemos e Pimentel, 2021; Ferreira et al., 2022). Os rios têm sido frequentemente relatados como importantes rotas de transporte de metais pesados em estuários (Mugade e Sapkale, 2017; Zhao et al., 2018).

A distribuição espacial do lodo mostrou uma afinidade com a distribuição de Cu, Fe, Mn e Zn, particularmente na amostra S8. Estudos anteriores também detetaram relações entre a distribuição de metais pesados e sedimentos siltosos em áreas afetadas por atividade antropogénica na China (Liang et al., 2019; Wang et al., 2021). Outro padrão

de distribuição importante foi observado entre Cu, Fe, Zn e OM em S4 e S5. Esse padrão era esperado porque a MO é um fator importante na distribuição de metais pesados em sedimentos por meio de mecanismos de adsorção e complexação (Zhou et al., 2013; Fremion et al., 2016). A presença de OM na PRE pode estar relacionada com o lançamento de esgoto doméstico em áreas mais urbanizadas (Piratoba et al., 2017; Ferreira et al., 2022).

As correlações encontradas entre Cu e Zn e os metais Fe e Mn no sedimento podem indicar processos de transporte e deposição semelhantes. Fe e Mn estão geralmente relacionados a minerais de argila e são considerados produtos naturais de intemperismo (Zhao et al., 2020). De acordo com Zhu et al. (2019), a correlação com outros metais pode refletir mudanças sazonais no comportamento dos metais no sedimento. Considerando que a coleta foi realizada na estação seca, esta estação favorece a dessecação dos sedimentos, facilitando a formação de hidróxidos de Fe/Mn, especialmente para Cu e Zn, e aumentando sua acumulação nos sedimentos (Zhang e Zhou, 2021).

Além disso, os rejeitos de mineração têm sido consistentemente relatados como fontes potenciais de metais pesados em ecossistemas estuarinos (Gavhane et al., 2021). Dado o extenso historial de falhas de barragens mineiras, os rejeitos têm contribuído para a distribuição, enriquecimento e biodisponibilidade de metais nos sedimentos (Aguiar et al., 2020; Gabriel et al., 2020). Outras fontes de metais podem estar associadas a potenciais entradas antropogênicas locais, incluindo atividades de estaleiros, uso de tintas anti-incrustantes, presença de esgotos domésticos e atividades agrícolas (Shree et al., 2019; Araújo et al., 2019).

As concentrações de Cd no sedimento foram semelhantes às relatadas em diversos estuários densamente urbanizados no Brasil (Monte et al., 2018; Vilhena et al., 2021) e no mundo (Zhao et al., 2018; Zhang e Zhou, 2021). Ainda assim, os teores das amostras S10 e S11 foram superiores aos reportados em estudos anteriores. Os resultados do Teste T sugerem que o contaminante teve origem numa fonte diferente. Neste sentido, as atividades mineiras e a liberação de águas residuais industriais em torno da PRE podem ser consideradas fontes potenciais deste metal, uma vez que tais

atividades afetam a concentração e a distribuição de Cd no sedimento (Salgado, Filla e Carvalho-Neto, 2020; Liu et al., 2020b).

De acordo com Miranda et al. (2021), o quartzo pode influenciar positivamente a adsorção de Cd, uma vez que este metal é vulnerável à competição por sítios de sorção e tende a se fixar em posições de ligação menos competitivas nas superfícies de quartzo. Conforme relatado por Taqvi et al. (2007), os átomos de oxigênio terminais presentes na estrutura do quartzo são neutralizados pela hidratação, o que justifica as interações preferenciais do Cd com o quartzo, considerando a grande esfera de hidratação apresentada por este metal em comparação com outros metais. Além disso, o Cd pode estar associado à retenção de óxidos de Fe e Al revestidos no quartzo, ou presente como parte da estrutura tetraédrica do mineral (As,çi et al., 2010).

O padrão de distribuição do Cd foi diferente do dos outros metais, especialmente nos bancos de areia marginais. Jia et al. (2021), no estuário de Modaomen (China), observaram padrões de distribuição semelhantes. Os autores sugeriram que existe uma relação entre os elevados níveis de Cd nos bancos de areia e os processos hidrodinâmicos regionais. De acordo com Ip et al. (2007) e Hu et al. (2011), é possível que a velocidade da água diminua na boca do canal alargado, transportando metais em partículas suspensas que são depositadas em áreas arenosas. Além disso, um estudo realizado por Niu et al. (2021) no estuário de Modaomen, na China, constatou a possibilidade de alterações na distribuição de Cd associadas à mobilização de bancos de areia.

Em relação à qualidade dos sedimentos, o PI apresentou níveis de contaminação apenas para Cd em dois pontos de amostragem, enquanto o PN revelou que maiores graus de poluição resultaram da influência do Cd nessas áreas. De acordo com Pan et al. (2016), altos graus de poluição estão possivelmente ligados a áreas dominadas por indústrias químicas, como indústrias de mineração e fundição. Zhang et al. (2013) também encontraram altos níveis de poluição em áreas ao redor de plantas de processamento de mineração de Pb-Zn, cujo pior cenário de contaminação foi atribuído ao Cd.

Comparando os resultados de PN obtidos para o PRE com os publicados por Pereira et al. (2015) para o estuário do Paraguaçu no Brasil, é evidente que os arredores

do Paraguçu apresentam maior contaminação do que o PRE. Além disso, as altas concentrações de metais em sedimentos dragados ou lodo de esgoto requerem atenção especial para seu uso em solos (Duan et al., 2017; Zhang et al., 2020), especialmente considerando a contaminação por Cd, pois esse metal pode ser facilmente absorvido pelas plantas e entrar na cadeia alimentar (Redjala et al. 2009).

5.3.5 Conclusão

A concentração de metais nos sedimentos indica que os contaminantes são fundamentalmente regulados pelo tamanho do grão, conteúdo de MO e mineralogia. Em particular, o Cd no sedimento apresenta diferentes comportamentos de transporte e deposição, envolvendo processos hidrodinâmicos regionais e adsorção por quartzo nas planícies arenosas. De acordo com os resultados apresentados, as elevadas concentrações de Cd no sedimento e na água sugerem uma ligação com a deposição de rejeitos mineiros na região do PRE. Este facto refletiu-se nos elevados níveis de contaminação dos sedimentos em alguns pontos.

O Cu e o Zn não apresentaram qualquer risco ecológico no sedimento. No entanto, esses metais estão associados principalmente ao esgoto doméstico, o que é uma grande preocupação na região, já que as cidades amazônicas não possuem estações de tratamento de esgoto e estão em processo de expansão urbana. No entanto, o risco ecológico no sedimento está ligado ao Cd, que é um metal associado principalmente a efluentes industriais e rejeitos de mineração.

As elevadas concentrações de metais na água do PRE estão relacionadas com fontes antropogênicas e processos internos de libertação de metais, não sendo influenciadas pela quantidade de OM no sedimento. De acordo com os resultados, as áreas com as maiores concentrações de MO no sedimento também apresentaram altas concentrações de metais, sugerindo que este não é o principal processo que regula a biodisponibilidade de metais para a coluna de água na região, e que os processos de remobilização de sedimentos atuam como os principais reguladores de metais na coluna de água. Os processos de ressuspensão estão possivelmente ligados às marés e às atividades portuárias, que resultam na libertação de metais dos sedimentos para a superfície da coluna de água. Praticamente todos os locais apresentaram níveis elevados

de contaminação na água, representando um risco ecológico elevado associado à biodisponibilidade dos metais neste ecossistema estuarino, que pode afetar a comunidade aquática.

O desenvolvimento de estudos adicionais em estuários tropicais da Amazônia, com foco na variação espaço-temporal dos processos de ressuspensão, material particulado e ecotoxicologia, deve contribuir para ampliar o conhecimento sobre a remobilização de metais pesados e a influência desse processo no aumento da biodisponibilidade de contaminantes metálicos no ambiente amazônico.