

**Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área
Ambiental I – Porção Capixaba do Rio Doce e Região Marinha e
Costeira Adjacente**

Material Suplementar Ambiente Marinho

Tema: Hidrogeoquímica

RT- 46/ JUN 24

RA2023 PMBA/FEST

Vitória,

Junho de 2024

EQUIPE TÉCNICA

Coordenador: Renato Rodrigues Neto

Coordenador: Fabian Sá

Renata Caiado Cagnin

Eduardo Schettini Costa

Cybelle Menolli Longhini

Cesar Alexandro da Silva

Emerson Luís Yoshio Hara

Diego de Arruda Xavier

Willian Dias Araújo

Gabriele Wanderley Ferreira

Ricardo Bisi Júnior

Kaique dos Santos Bento

Bethânia Dal'Col Lehrback

Andressa Meireles David

Elisa Chaves Milan de Oliveira

Nathalia Betzel

Rayana Alvarenga

Weber Adão Júnior

Caroline Hermogenes

SUMÁRIO

1. HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL	5
2. METODOLOGIA	5
2.1 COLETA	5
2.1.1 Procedimentos para coleta de água do mar	5
2.1.2 Procedimentos para coleta de sedimento marinho	7
2.2 ANÁLISE.....	7
2.2.1 Análise de nutrientes.....	7
2.2.2 Análise de metais.....	8
2.2.3 Análise de compostos orgânicos	9
2.2.4 Análise de dados auxiliares.....	12
2.3 CÁLCULOS DOS ÍNDICES DE QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO	13
2.4 HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS.....	15
3. RESULTADOS DOS INDICADORES	17
3.1.1 Nutrientes	18
3.1.2 Orgânicos	20
3.1.3 Metais	26
3.2 QUALIDADE DO SEDIMENTO MARINHO.....	30
3.2.1 Orgânicos	31
3.2.2 Metais	35
3.3 ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	42
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS 5 ANOS DE MONITORAMENTO ACERCA DOS INDICADORES OBSERVADOS E O AMBIENTE MONITORADO	43
5 ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS	45
6 REFERÊNCIAS	45

1. HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL

A malha e frequência amostral do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I (PMBA/Fest) passou por modificações ao longo do tempo, visando seu aperfeiçoamento para atendimento aos objetivos do PMBA/Fest. Estas alterações foram aprovadas pela Câmara Técnica da Biodiversidade (CTBio) por meio de: (1) ofício SEI nº 1/2020-CTBio/DIBIO/ICMBio, de outubro de 2019 (para o período de transição) e (2) Proposta Técnica de continuidade do monitoramento, apresentadas e aprovadas em 2022, visando o “Novo Ciclo do PMBA/Fest”.

As modificações implementadas se encontram nos seguintes Materiais Suplementares: 1) MS – Malha e Frequência amostral, onde as diferentes malhas e frequências amostrais são apresentadas nas abas “Ano 1”, “Transição”, “Novo Ciclo” e “Histórico Frequências” e 2) MS – Mapas das malhas amostrais, com a espacialização histórica referente às malhas amostrais dos Ambientes. Como forma de esclarecer os períodos contemplados em cada uma delas, “Ano 1” se refere às estações amostrais monitoradas entre setembro de 2018 e setembro de 2019, “Transição” às estações entre outubro de 2019 e julho de 2022 e “Novo Ciclo” referente às estações amostrais monitoradas a partir de agosto de 2022, à exceção do grupo da Ecotoxicologia, que iniciou a amostragem referente ao Novo Ciclo em janeiro de 2023.

2. METODOLOGIA

A metodologia apresentada contempla o escopo em vigência no momento de entrega deste relatório, ou seja, as amostragens e análises previstas para o Novo Ciclo do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática – PMBA submetidas à Fundação Renova através do FORMULÁRIO DE APRESENTAÇÃO DE PLANO DE TRABALHO em agosto de 2022 (e dezembro de 2022 para o Tema Ecotoxicologia). Após a descrição da metodologia implementada, será apresentado um breve descritivo sobre as modificações metodológicas (parâmetros, análise de parâmetros ou grupo de parâmetros, dentre outros) que ocorreram ao longo da evolução do PMBA/Fest a fim de determinar os indicadores.

2.1 COLETA

2.1.1 Procedimentos para coleta de água do mar

A coleta d’água para as análises hidrogeoquímica é feita com garrafa horizontal em superfície (0 a 30cm) e fundo (cerca de 50cm acima do fundo). São realizadas análises de nutrientes, metais, orgânica e dados auxiliares (isótopos de C e N, pH e ORP) nesta matriz. Uma alíquota da água coletada é preservada integralmente para análise das frações totais dos elementos e outra alíquota é filtrada em campo para análise das frações dissolvidas e particuladas (MPS) dos elementos.

São utilizados frascos de polietileno (metais, nutrientes e carbono dissolvido) e de vidro (aminas), todos de primeiro uso, devidamente identificados, descontaminados, de boca estreita e tampa de rosca. Coletar, em frascos separados:

- 500 ml de água filtrada para análise de metais dissolvidos;
- 250 ml de água não filtrada para análise de metais totais;
- 125 ml de água não filtrada para análise de nutrientes totais;
- 125 ml de água filtrada para análise de nutrientes dissolvidos;
- 125 ml de água filtrada para análise de carbono orgânico dissolvido;
- 1000 ml de água não filtrada para análise de aminas.

Para a limpeza e descontaminação dos recipientes é necessário:

- Rinsar 2 vezes os frascos novos com solução 1:1 de ácido nítrico P.A. para metais;
- Rinsar 2 vezes os frascos novos com solução 1:1 de ácido clorídrico P.A. para nutrientes e carbono dissolvido;
- Rinsar 2 vezes os frascos novos com acetona concentrada P.A. para aminas;
- Lavar 3 vezes com água desmineralizada;
- Rinsar com água milli-Q;
- Deixar secar antes de usar.

Considera-se aceitável uma amostra de água de mar coletada nas seguintes condições:

- Pleno atendimento dos procedimentos de utilização das garrafas oceanográficas;
- Utilização de luvas pelos operadores;
- Descartar amostras onde a garrafa é recuperada parcialmente preenchida com água (reparar ou trocar a garrafa);
- Descartar amostras no caso de suspeita de contaminação da garrafa (descontaminar ou trocar a garrafa).

As amostras para análise de metais, nutrientes e carbono dissolvidos são filtradas em campo, por meio de uma bomba a vácuo e membranas de filtração de acetato de celulose 0,45 µm.

As amostras de nutrientes totais e dissolvidos e carbono dissolvido são congeladas a -20 °C até as análises.

Amostras para metais na água deverão ser preservadas pela adição de ácido nítrico suprapuro até $\text{pH} < 2$ e, em seguida, deverão ser refrigeradas a 4°C até o processamento em laboratório.

As amostras para análise de aminas são mantidas refrigeradas a 4°C até o processamento em laboratório.

São filtrados 1000ml de água do mar para recuperação do MPS para análise do metal particulado. Este material retido no filtro é mantido congelado até o processamento em laboratório.

2.1.2 Procedimentos para coleta de sedimento marinho

O sedimento superficial foi coletado com o auxílio de uma draga inox Van Veen. Para as análises Hidrogeoquímicas são coletadas as camadas superficiais do sedimento dragado ($\sim 2\text{cm}$) com auxílio de uma espátula plástica e acondicionadas em potes de plástico previamente descontaminados com HNO_3 2%, no caso dos metais; e com o auxílio de uma espátula de metal acondicionadas em recipientes de alumínio calcinados, no caso dos compostos orgânicos, sendo posteriormente congeladas a bordo a -20°C até o processamento no laboratório.

2.2 ANÁLISE

2.2.1 Análise de nutrientes

Os nutrientes totais e dissolvidos são analisados por colorimetria em Análise de Fluxo Segmentado - Análise de Fluxo Contínuo (SEAL AutoAnalyzer3 High Resolution - AA3HR). O circuito analítico para a determinação automática consiste em canais individuais para cada nutriente com configuração própria de injeção dos reagentes para o tempo adequado de reação. Todos os nutrientes são obtidos de acordo com o método de GRASSHOFF et al. (1999). Nitrito e nitrato são determinados por diazotização a $543\text{ nm } \lambda_{\text{max}}$ de comprimento de onda, com redução do nitrato em coluna de Cd-Cu (recuperação $> 95\%$). O fosfato (como HPO_4^{3-}) é determinado pelo método fosfomolibdico ($810\text{ nm } \lambda_{\text{max}}$); a amônia (NH_3^+ e NH_4^+) é determinada pelo complexo de coloração azul-esverdeada formado pelo salicilato e medido a $600\text{ nm } \lambda_{\text{max}}$; e o silicato (como H_3SiO_4) é determinado pelo método silicomolibdico a $885\text{ nm } \lambda_{\text{max}}$. O nitrogênio e fósforo totais são analisados após a digestão em condições ácidas por um oxidante forte, o Persulfato de Potássio, onde compostos orgânicos de nitrogênio são oxidados a nitrato e fósforo orgânico a ortofosfato (VALDERRAMA, 1981). Para que a oxidação ocorra, é necessário um intermediário alcalino (hidróxido de sódio) para os componentes de nitrogênio e um ácido (ácido bórico) para os componentes fosfóricos. A digestão é realizada a 120°C em autoclave por 2 horas. Após a digestão o fósforo e o nitrogênio são determinados pelo método colorimétrico descrito acima e as leituras são realizadas no AA3HR.

2.2.2 Análise de metais

Metais em água

- Metais totais em água

Para a extração dos metais totais nas amostras de água foi utilizado o método EPA 3015A, o qual consiste em adicionar 4 ml de HNO₃ destilado (*Sub-boiling*) + 2ml de HCl em uma alíquota de 45ml da amostra (água), sendo em seguida aquecidas em forno micro-ondas. A quantificação dos elementos analisados foi realizada pelo método EPA 6020A empregado técnicas de ICP-MS.

- Metais dissolvidos

A amostra foi filtrada em membrana de porosidade 0,45µm, sendo uma alíquota recolhida, acidificada (pH<2) com adição de HNO₃ destilado (*Sub-boiling*) e armazenada até análise. A amostra acidificada foi neutralizada e passada em colunas contendo resina catiônica (Chelex®) para pré-concentração e a eliminação de sódio (Na), devido à quantificação ser realizada em ICP-MS, minimizando possíveis interferências durante a etapa de quantificação de metais. A quantificação dos elementos analisados foi realizada pelo método EPA 6020A empregado técnicas de ICP-MS.

Metais no material particulado em suspensão

O material particulado em suspensão (MPS) foi obtido através da filtração de uma alíquota de amostra da água marinha através de membrana filtrante de acetato de celulose com porosidade de 0,45µm. O material retido pela membrana foi caracterizado quanto a sua composição geoquímica através das análises descritas abaixo.

- Metais parciais

Na membrana saturada pelo MPS foram adicionados 10ml de HNO₃ destilado (*sub-boiling*) e aquecidas em forno micro-ondas (EPA 3051A). Após o término do período de digestão ácida, as amostras foram filtradas em filtro qualitativo e a quantificação dos elementos presentes no extrato foi realizada em ICP MS (Método EPA 6020A).

Metais em sedimentos

- Extração total (Elementos Terras Raras)

A decomposição das amostras de sedimentos para análise metais totais foi realizada pela abertura total proposta no método EPA 3052, utilizando HF destilado (*sub-boiling*) e HNO₃ destilado (*sub-boiling*). Em 0,25g de sedimento, previamente liofilizado e macerado, foi adicionado 10ml desta mistura de reagentes e aquecidas em forno micro-ondas. Após o término do período de digestão ácida, as amostras foram filtradas em filtro qualitativo e a quantificação dos elementos presentes no extrato foi realizada em ICP MS (Método EPA 6020A).

- Extração parciais

Para análise de metais parciais foi utilizado o método EPA 3051A (Extração parcial). 0,25g de sedimento foi liofilizado e macerado (gral e pistilo de ágata), sendo adicionado 10ml de HNO₃ destilado (*sub-boiling*) e aquecidas em forno micro-ondas. Após o término do período de digestão ácida, as amostras foram filtradas em filtro qualitativo e a quantificação dos elementos presentes no extrato foi realizada em ICP MS (Método EPA 6020A).

2.2.3 Análise de compostos orgânicos

Hidrocarbonetos (Alifáticos, Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e biomarcadores lipídicos)

São estudados todos os compostos orgânicos listados pelas normativas ambientais regidas pelo CONAMA para água e sedimento. Sendo assim, será avaliada a presença de Hidrocarbonetos, tanto os de origem biogênica quanto antrópica (HC) e Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) a fim de avaliar a entrada de material relacionado à atividade antrópica. Com o objetivo de melhor avaliar a geoquímica sedimentar e se os processos diagenéticos são modificados em função do aporte do material de rejeito, são determinados biomarcadores lipídicos tais como: ácidos graxos e esteróis. Também será verificada a presença de amins tanto éter amins graxas, quanto amins aromáticas a fim de serem utilizadas como marcadores moleculares do material oriundo da barragem de rejeito.

As amostras recebidas após as campanhas de coleta são armazenadas refrigeradas (amostras de água) e em freezer (amostras de sedimento) até os procedimentos laboratoriais para a determinação de hidrocarbonetos. Amostras de sedimento recebidas são liofilizadas e posteriormente homogeneizadas por maceração com auxílio de gral e pistilo. As metodologias a serem utilizadas para a extração e determinação de hidrocarbonetos de petróleo, HPA e biomarcadores são baseadas nos protocolos EPA 3540c - Soxhlet Extraction (USEPA, 1996), EPA 8270d - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) (USEPA, 2007). Aproximadamente 10 g de sedimento liofilizado e 2 g de cobre ativado para a remoção de enxofre molecular são adicionados em cartuchos de celulose e extraídos em Soxhlet (12 h / 250 mL de diclorometano). A fim de verificar a eficiência de extração são adicionados às amostras no início da extração, padrões *surrogates* deuterados (5 µg n-C_{20d}, 5 µg n-C_{24d} e 5 µg n-C_{30d} e 100 ng de p-terfenil-d14). Após a obtenção do extrato bruto, este será reduzido para o volume de aproximadamente 1 mL em evaporador rotatório e reservados para posterior fracionamento. Os processos de *clean up* e fracionamento dos extratos são realizados em coluna cromatográfica empacotada com 8 g de sílica (ativada a 160 °C / 16 h e desativada com 2 % m/v de água ultrapura tipo milli-Q®) e 1 g de alumina (calcina a 450 °C / 4 h e desativada com 2 % m/v de água ultrapura tipo milli-Q®). A fração dos hidrocarbonetos alifáticos (F1) será eluída com 50 mL de hexano, a fração rica em hidrocarbonetos aromáticos (F2) eluída com 70 mL da mistura diclorometano:hexano (1:1 v/v), a F3 contendo esteróis e álcoois será eluída com 50 mL de acetato de etila e por último a fração contendo ácidos carboxílicos (F4) será eluída com 50 mL de metanol. As frações eluídas são concentradas em evaporador rotativo e o solvente trocado por hexano ajustado a aproximadamente 1 mL. Em seguida são adicionados respectivamente na F1 e F2 os

padrões internos n-C_{16d} (5 µg / mL) e um mix de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados (100 ng / mL) para a determinação dos hidrocarbonetos de petróleo e HPA, respectivamente. Para a quantificação de biomarcadores como esteróis e ácidos presentes nas frações F3 e F4 será utilizado o alfa-colestano como padrão interno. A quantificação e identificação dos compostos será realizada através de um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890 com detector por ionização em chama e por cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890 acoplado a espectrômetro de massas 5975c, ambos equipados com auto amostradores CTC Combi Pal, injetor *Split/splitless* e coluna capilar DB-5MS (30 m x 0.250 mm x 0.25 µm). A curva analítica para a determinação de alcanos será preparada a partir de um mix padrão de alcanos (n-C₈ – C₄₀) na faixa de concentração de 0,5 a 50,0 µg / mL com padronização interna (n-C_{16d} – 10 µg / mL). A programação de temperatura é configurada com a temperatura inicial de 60 °C por 1 min, então 6 °C / min até 300 °C por 30 min. Para as determinações utilizando-se GC-MS, as condições são as mesmas citadas, com o acréscimo dos parâmetros de temperaturas do injetor, interface, fonte de íons e quadrupolo: 300 °C; 300 °C, 200 °C e 150 °C, respectivamente. A quantificação dos HPA também é realizada por curva analítica via padronização interna. As curvas analíticas são construídas na faixa de concentração de 5 a 1000 ng / mL utilizando como padrão interno uma solução contendo 5 HPA deuterados (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂) na concentração de 100 ng / mL. Os íons utilizados para a quantificação 16 HPA prioritários, assim como dos seus respectivos padrões internos, estão descritos na Tabela 1. Os HPA são determinados através do monitoramento full scan (*m/z* 50-550) e do monitoramento de íons selecionados (SIM), seguindo as seguintes características: temperatura inicial de 40 °C por 2 min, com taxas de aquecimento de 25 °C / min até 100 °C, 5° C / min até 230 °C, 2 °C / min até 270 °C mantidos por 5 min e 5 °C / min até a temperatura final de 300 °C. Para a determinação dos biomarcadores lipídicos são utilizadas curvas analíticas com padrões autênticos para esteróis e ácidos graxos. Os demais compostos identificados são determinados em função do padrão interno adicionado, devido a inexistência de padrões comerciais referentes às classes a serem avaliadas.

A identificação dos compostos é feita pela comparação com injeção de soluções contendo padrões autênticos e consulta à biblioteca de espectros de massas NIST do equipamento.

Tabela 1: Íons de quantificação dos 16 HPA e padrões internos.

Padrão	Íons de quantificação (<i>m/z</i>)	Padrão Interno	Íons de quantificação (<i>m/z</i>)
Naftaleno	128	Naftaleno-d ₈	136
Acenaftileno	152	Acenafteno-d ₁₀	162, 164
Acenafteno	152, 154	Acenafteno-d ₁₀	162, 164
Fluoreno	165, 166	Acenafteno-d ₁₀	162, 164
Fenantreno	178	Fenantreno-d ₁₀	188
Antraceno	178	Fenantreno-d ₁₀	188

Padrão	Íons de quantificação	Padrão Interno	Íons de quantificação
	(m/z)		(m/z)
Fluoranteno	202	Fenantreno-d10	188
Pireno	202	Criseno-d12	236, 240
Benzo(a)antraceno	228	Criseno-d12	236, 240
Criseno	228	Criseno-d12	236, 240
Benzo(b)fluoranteno	252, 253	Perileno-d12	260, 264
Benzo(k)fluoranteno	252, 253	Perileno-d12	260, 264
Benzo(a)pireno	252, 253	Perileno-d12	260, 264
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276, 278	Perileno-d12	260, 264
Dibenzo(a,h)antraceno	278, 279	Perileno-d12	260, 264
Benzo(g,h,i)perileno	276, 277	Perileno-d12	260, 264
p-Terfenil-d14	240, 244	Criseno-d12	236, 240

Verificações periódicas referentes a resposta analítica do sistema cromatográfico são feitas com injeções dos padrões durante as análises das amostras de sedimento. Nestes ensaios será utilizado como critério de aceitação para controle de qualidade uma variação máxima de 10 % no sinal cromatográfico dos padrões injetados dentro da curva analítica previamente construída. Controles de branco de extração, vidraria, ensaios de fortificação e recuperação também são realizados como controle de garantia das análises.

Valores de recuperação obtidos na faixa entre 70 e 120 % são considerados aceitos como índices de bom desempenho analítico para o método. Cada batelada de extração deve conter uma prova em branco para avaliação da confiabilidade analítica, representando testes de controle e garantia de qualidade (QA/QC). Ainda como QA/QC, para verificar a precisão e exatidão do método analítico, são realizadas análises de amostras de sedimento certificado de referência (*Standard Reference Material* NIST 1941b).

Éter-aminas e aminas aromáticas

Amostras de sedimento liofilizado (10 g) fortificados com trifetilamina são extraídas com diclorometano por Soxhlet (250 mL) por 12 horas (metodologia baseada em Alzaga et al. 1999). As amostras de água (1000 ml) são extraídas com diclorometano (3x 30 mL)

A determinação quantitativa das aminas será realizada por cromatografia em fase gasosa acoplado a espectrômetro de massas e amostrador automático. Injeção realizada no modo splitless, (ativação em 40 s em 280°C). Hélio utilizado como gás de arraste (1 mL min⁻¹). A temperatura do forno programada

de 90°C (1 min) a 120°C a 10°C min⁻¹ e, em seguida, a 320°C a 6°C min⁻¹ mantendo a temperatura final durante 15 min. Colunas analíticas utilizadas: DB-5 de 30m, ID 0,25 mm e espessura de filme 0,25 mm (J & W Scientific). GC-MSD no modo eV EI operando no modo full scan (40-550 uma), temperaturas de fonte de íons e de linha de transferência de íons de 220 e 280°C, respectivamente.

2.2.4 Análise de dados auxiliares

Análise de carbono dissolvido na água

O teor de Carbono Orgânico Dissolvido (DOC) é obtido a partir de amostras de água filtrada através de injeção direta no analisador de carbono orgânico total (TOC-L/CPN-SHIMADZU). O carbono total dissolvido da amostra é detectado como dióxido de carbono em um detector infravermelho não dispersivo (NDIR) após oxidação catalítica de alta temperatura (HTCO).

Isótopos de C e N no sedimento

Isótopos estáveis: Na avaliação do aporte orgânico para os sedimentos da região costeira, a amostra é descarbonatada com o uso de HCl 10%, lavada com água ultrapura e centrifugada para a remoção do sobrenadante. O residual é seco por liofilização e a análise de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio (sem a remoção do carbono inorgânico) será realizada por meio de um analisador Elementar com interface de fluxo contínuo, acoplado a espectrômetro de massa com razão isotópica. A razão isotópica de cada amostra é referenciada contra o material padrão seguindo a fórmula a seguir:

$$\delta^{13}C_{org.} \text{ ou } \delta^{15}N_{Total}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_{Amostra}}{R_{Padrão}} \right) - 1 \right] \times 10^3$$

Sendo, R é a razão ¹³C/¹²C ou ¹⁵N/¹⁴N.

Elementar C e N no sedimento

A caracterização da matéria orgânica será realizada através de análises sobre a composição de seus elementos majoritários, a predominância isotópica entre eles e as moléculas que formam. As análises da composição elementar (C e N) nos sedimentos deste estudo são realizadas após a descarbonatação, através da adição de HCl 1,0 mol L⁻¹ diretamente nas amostras dentro dos frascos de análises. Este procedimento é então repetido por duas vezes sendo as amostras secas em estufa a 60 °C por 12 h.

A determinação dos teores de carbono orgânico (CO) e nitrogênio total (NT) são realizadas com aproximadamente 10 mg de amostra dos sedimentos utilizando um analisador elementar (Euro Vector EA3000). Os testes de exatidão para carbono total e carbono orgânico são realizados com padrão certificado.

pH e ORP *in situ*

As medidas de potencial hidrogeniônico (pH) e potencial redox (ORP) em sedimentos superficiais são feitas por um pH Mobile 826 Metrohm por meio da imersão do eletrodo na água intersticial drenada em frascos de acrílico imediatamente após a amostragem do sedimento pela draga Van Veen.

A calibração foi realizada diariamente a bordo com três buffers (7, 4 e 9, nesta sequência) pelo reconhecimento automático do eletrodo e correção da temperatura. As faixas técnicas de medição são: pH de -8 a 22; ORP de ± 1200 mV a ± 1200 mV e temperatura de -5 °C a +250 °C.

2.3 CÁLCULOS DOS ÍNDICES DE QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO

Os métodos utilizados para a avaliação da qualidade da água e do sedimento foram baseados na composição de índices, cujos cálculos integraram os resultados obtidos durante o PMBA/Fest em comparação aos níveis de referência para os respectivos parâmetros de interesse. Os valores de referência compreenderam tanto limites estabelecidos pela legislação nacional e internacional, quanto dados pretéritos publicados para as condições pré-Rompimento da Barragem.

A qualidade da água foi avaliada pelo Índice de Incremento em Nutrientes (IIN) e pelo índice CCME WQI para metais e HPAs. O INN foi adaptado do Índice de Carga de Poluição (PLI, Longhini et al., 2022) que foi calculado com base nos valores de referência pré- Rompimento da Barragem (Figueiredo et al., 2016) e pós-Rompimento da Barragem no âmbito do PMBA (anterior ao PMBA/Fest - UFES, 2017), uma vez que os nutrientes se apresentarem dentro dos valores permitidos por lei na região marinha monitorada. Este indicador é calculado por meio da razão das concentrações dos nutrientes totais e dissolvidos normalizadas separadamente pelos valores de referência Pré-Rompimento da Barragem (Figueiredo et al., 2016) e Pós-Rompimento da Barragem no Âmbito do PMBA (UFES, 2016), de acordo com a fórmula:

$$IIN = \sqrt[7]{\frac{[NT] * [PT] * [NO2] * [NO3] * [NH4 + NH3] * [HPO4] * [DSi]}{[NT]r * [PT]r * [NO2]r * [NO3]r * [NH4 + NH3]r * [HPO4]r * [DSi]r}}$$

Em que, NT: nitrogênio total; PT: fósforo total; NO3: nitrato; NH4 + NH3: nitrogênio amoniacal; HPO4: ortofosfato; DSi: silício; r = valores de referência para os respectivos nutrientes.

Para metais e compostos orgânicos foi aplicado o índice CCME WQI, baseado em valores orientadores nacionais (CONAMA 357/2005) e internacionais (SQuiRTs; Buchman, 2008). Tendo em vista que os metais e compostos orgânicos não possuem dados pré-Rompimento da Barragem para a água, optou-se por manter os limites definidos por lei como procedimento padrão para o cálculo do índice CCME WQI. Os índices CCME WQI foram calculados com o auxílio do software WQI Calculator desenvolvido pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME). O índice incorpora três elementos: escopo (o número de parâmetros que não atendem às diretrizes de qualidade da água), frequência (o número de vezes que essas diretrizes não são atendidas) e amplitude (o quanto as diretrizes não são

atendidas). O índice classifica em 0 (pior qualidade da água) e 100 (melhor qualidade da água), sendo classificado em cinco categorias: Excelente (CCME WQI valores entre 95-100) apresentando qualidade da água protegida com uma ausência virtual de ameaça ou prejuízo e condições muito próximas dos níveis naturais ou primitivos; Bom (CCME WQI valores entre 80-94) com qualidade da água protegida com apenas um pequeno grau de ameaça ou prejuízo e condições raramente se afastam dos níveis naturais ou desejáveis; Razoável (CCME WQI valores entre 65-79) com qualidade da água geralmente protegida, mas ocasionalmente ameaçada ou prejudicada e condições às vezes se afastam dos níveis naturais ou desejáveis; Marginal (CCME WQI valores entre 45-64) com qualidade da água frequentemente ameaçada ou prejudicada e condições muitas vezes se afastam dos níveis naturais ou desejáveis, por fim, Ruim (CCME WQI valores entre 0-44) com qualidade da água quase sempre ameaçada ou prejudicada e condições geralmente se afastam dos níveis naturais ou desejáveis. As concentrações de V, Co, Ni, Cu, As, Cd, Ba, Pb, Fe, Al, Mn, Zn e Hg na fração dissolvida e de Ni, As, Cd, Ba, Pb, Cr, Mn e Zn para a fração total foram utilizadas para o cálculo desses índices.

Para avaliar a qualidade do sedimento para metais e HPAs, foi utilizado o índice Sediment Quality Guidelines Quotients – SQG-q, o qual estabelece critérios de qualidade baseados nos efeitos adversos à fauna bentônica, a partir da normalização das concentrações obtidas nas amostras com os valores de PEL para os respectivos contaminantes (Probable Effect Level; MacDonald et al., 1996). Para metais, a composição do índice incluiu os elementos níquel, cobre, arsênio, prata, cádmio, chumbo, cromo, zinco e mercúrio, enquanto para HPAs foram considerados os 16 compostos prioritários por toxicidade, segundo a United States the Environmental Protection Agency (EPA). O cálculo do coeficiente gera resultados individuais para cada elemento/composto avaliado (PEL-q), bem como um índice integrado para as classes de contaminantes (SQG-q metais, SQG-q HPAs), segundo as equações a seguir.

$$PEL - q = \frac{[contaminante]}{PEL}$$

$$SQG - q = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n PEL - q$$

Em que, [contaminante] = a concentração de cada elemento na amostra em mg kg⁻¹ para metais/metaloide e ng g⁻¹ para compostos orgânicos; PEL = nível de PEL para cada contaminante, segundo BUCHMAN (2008); n = número de contaminantes considerados para cada classe.

Os valores calculados foram, então, discriminados em três classes de qualidade que indicam prováveis efeitos adversos/toxicológicos à fauna bentônica (não impactado: SQG < 0,1; moderadamente impactado: 0,1 < SQG < 1,0; e altamente impactado: SQG > 1,0; MacDonald et al. 2004).

Com relação à qualidade do sedimento para as concentrações de Fe, foram utilizados como valores de referência os dados pré-Rompimento da Barragem (Petrobras, 2015), uma vez que não há valores de PEL norteadores para este elemento, o que inviabiliza o cálculo pelo índice SQG-q. Para a avaliação quali-quantitativa desse critério, foram realizados cálculos da frequência de ocorrência das amostras que apresentaram resultados acima dos Dados pré-Rompimento da barragem (% ADP), bem como a taxa de incremento em relação a esses valores (IR), segundo as equações abaixo. Esses resultados permitiram avaliar a qualidade do sedimento para Fe para os setores Abrolhos, Foz do Rio Doce e APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz, para os períodos secos e chuvosos de cada ano de monitoramento.

$$\% ADP = \frac{nDP \times 100}{TR}$$

$$IR = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [amostra] / DP$$

Em que, % ADP = frequência de ocorrência de amostras que apresentaram concentrações acima dos dados pré-rompimento; DP = dados pré-rompimento; nDP = número de registros em que os valores encontrados nas amostras estiveram acima dos valores pré-rompimento; TR = total de registros; IR = taxa de incremento (número de vezes em que o valor médio da amostra foi superior ao valor médio pré-rompimento); [amostra] = concentração de Fe na amostra.

2.4 HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS

As alterações de parâmetros e adaptações de metodologias sofridas pelo tema Hidrogeoquímica dentro das 3 metas do projeto são citadas e justificadas a seguir:

- Nutrientes: exclusão das análises de especiação de fósforo do sedimento. Este parâmetro não corresponde a um indicador da presença do rejeito.
- Metais: exclusão das análises de metais lábeis na água. Optou-se pela representação dos dados de metais pelas frações dissolvidas, totais e particuladas analisadas pelos métodos clássicos. Exclusão das análises de especiação de metais no sedimento. Esta análise não apresentou, até o momento, uma resposta ao impacto provocado pelo rejeito de minério. Exclusão da análise dos elementos terras raras no MPS. Esta matriz não responde adequadamente a análise da assinatura geoquímica proposta para este parâmetro. As análises dos elementos terras raras foram mantidas no sedimento.
- Compostos orgânicos: exclusão das análises de pesticidas, PCBs, fenóis e contaminantes emergentes em amostras de água e sedimento. Estes parâmetros não respondem efetivamente às alterações ambientais provocadas pelo rejeito de minério, ficando muitas vezes abaixo do limite de quantificação analítico. Também foram retirados os parâmetros de HPA, hidrocarbonetos alifáticos, esteróis e ácidos graxos em amostras de água.

- Exclusão das análises de aminas em amostras de sedimento. Ao longo de todo o monitoramento não foi observado registro de concentração nestas amostras, sendo portando um parâmetro dispensável a fim de avaliar a contaminação por rejeito nesta matriz.

- Dados auxiliares: foram retiradas as análises de isótopos de C e N no MPS, onde priorizou-se analisar a matéria orgânica na água do mar em função dos dados de carbono dissolvido e de matéria orgânica total, está fornecido pelo tema de Sedimentologia.

As exclusões dos parâmetros citados implicam na alteração da metodologia de coleta e análise do tema Hidrogeoquímica, sendo excluídos os procedimentos referentes a estas análises da rotina de trabalho. Porém, estas exclusões não interferem nas metas relacionadas aos indicadores propostos neste Novo Ciclo do projeto, preservando o conjunto de dados necessários para alcançá-los.

3. RESULTADOS DOS INDICADORES

Nesta seção serão apresentados os resultados dos indicadores de qualidade ambiental e da biodiversidade aquática do Tema, os quais foram desenvolvidos pelo PMBA/Fest e obtidos ao longo de todo monitoramento na área ambiental I. Vale ressaltar que, os indicadores aqui apresentados têm como propósito clarificar e sintetizar a historicidade dos resultados, interpretação e conclusões do monitoramento, promovendo o acompanhamento espaço-temporal da qualidade ambiental e biodiversidade, além de configurarem importantes ferramentas de suporte aos gestores ambientais. A partir destes indicadores, pode-se identificar os impactos com relação direta ou indireta ao rompimento da Barragem de Fundão, em Mariana (MG).

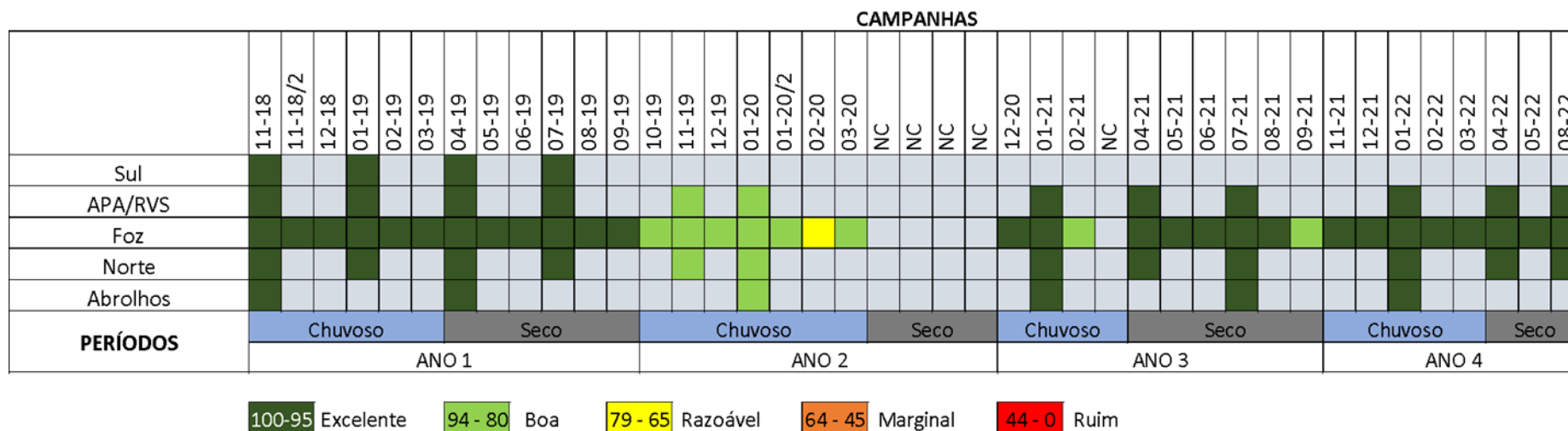
Os indicadores do PMBA/Fest vêm se consolidando ao longo do monitoramento e, seguindo a proposta estabelecida desde o Relatório Anual de 2022 (RA2022), a apresentação dos resultados será exclusivamente a partir da apresentação dos indicadores, acompanhados de legenda estendida com a explicação de sua variação espaço-temporal de forma mais direta e objetiva como se segue:

A análise dos resultados do Índice de Incremento em Nutrientes (IIN) já discutidos no último relatório anual, o Ano 1 do PMBA/Fest apresentou maior incremento (IIN) em nutrientes na água quando comparado aos demais anos do PMBA/Fest (Figura 1), especialmente no período seco. Em geral, os períodos secos têm maior IIN que os períodos chuvosos, provavelmente em decorrência da ressuspensão do sedimento pela energia das ondas, o que pode levar a proliferação de microalgas a partir da produção primária regenerada (Lin et al., 2005). O gradiente do IIN ao longo do PMBA/Fest é: Setor Foz > Setor Norte = Setor APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz. O IIN mostra a persistência da alteração ambiental provocada pelo rejeito até o Ano 4 (Figura 1B). O nutriente que apresenta o maior IIN é a sílica reativa dissolvida, sendo este o principal mineral constituinte do rejeito (Orlando et al., 2020). O rejeito de minério alterou também as concentrações de nitrogênio, que pode ser mais facilmente fixado pelas bactérias por intermédio do ferro (Cagnin, et al., 2022). As espécies nitrogenadas podem ser ainda afetadas pelo uso de flocculantes a base de aminas na Barragem (Costa et al., 2022). O rejeito de minério altera a disponibilidade do fósforo a longo prazo no estuário e na plataforma continental devido à sua adsorção aos óxidos de ferro e posterior dessorção com o aumento da salinidade (Cagnin et al., 2022; Costa et al., 2021; Queiroz et al., 2021). Os nutrientes variam constantemente de acordo com a hidrodinâmica da plataforma continental. Foi visto, por exemplo, o aumento do n-amoniaco nos períodos secos em todos os setores, atribuído a reciclagem do nitrogênio a partir da ressuspensão do sedimento. O escoamento continental e a remobilização do rejeito influenciam também nas concentrações de nitrito a longo prazo, assim como os fosfatos (Costa et al., 2021; Cagnin, et al., 2022). Há uma tendência de restabelecimento das concentrações de nutrientes a valores menores ou iguais ao pré-Rompimento da Barragem a partir do período seco no Ano 4.

Nesta atualização, são abordados os dados de nutrientes das campanhas do período seco do Ano 5 (abril e julho de 2023) e a campanha de outubro de 2023, correspondente ao início do período chuvoso do Ano 6. Embora o IIN tenha permanecido inalterado em relação aos valores de referência nestas campanhas, observou-se o aumento do n-amoniaco na estação CA09 S em julho de 2023 (6,97 µM). É comum a ocorrência deste nutriente em níveis elevados nos períodos secos do monitoramento. Outro ponto relevante entre estas campanhas foi o aumento médio do nitrogênio total no Setor Norte em abril de 2023 (média 18,27 µM). Em geral, o aumento do nitrogênio e do fósforo totais é derivado da fração orgânica, indicando o aumento da produtividade primária. Em termos das relações inorgânicas, o Ano 5 e 6 foi majoritariamente limitado em fósforo e nitrogênio, sugerindo um maior equilíbrio na disponibilidade e assimilação de sílica no ambiente marinho.

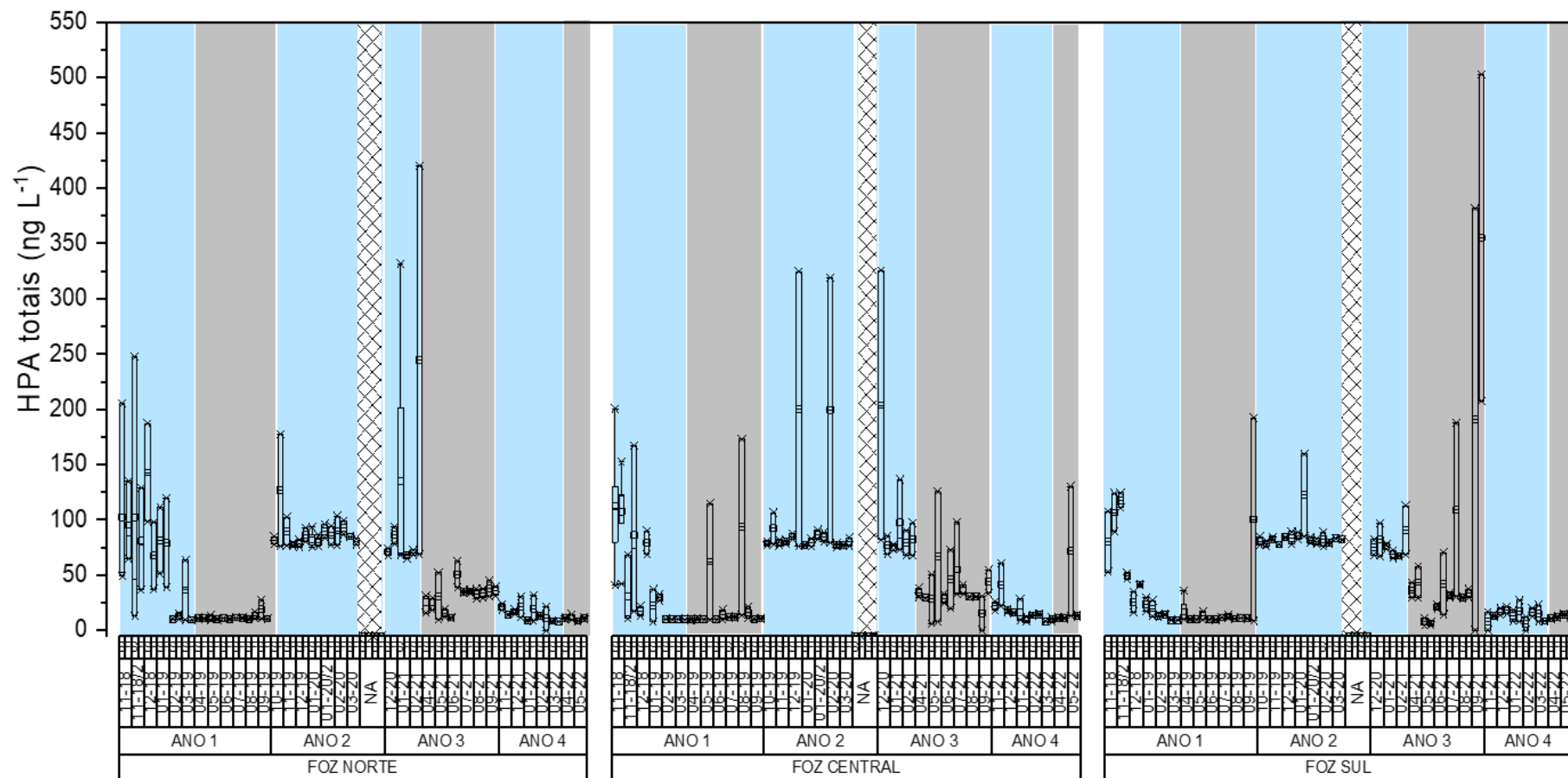
3.1.2 Orgânicos

Figura 2: Valores dos índices CWQI aplicado para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em amostras de água com o objetivo de avaliar o indicador de Qualidade de Água proposto pelo Tema Hidrogeoquímica. Este parâmetro foi descontinuado no Novo Ciclo do PMBA/Fest, sendo, portanto, reportado os resultados até agosto/2022. As colunas estão separadas em períodos chuvosos em azul (março a outubro) e secos em cinza claro (abril a setembro). NC ("Não Coletado") corresponde ao período da pandemia. Na legenda estão representadas em cores os critérios de classificação da qualidade da água (%)



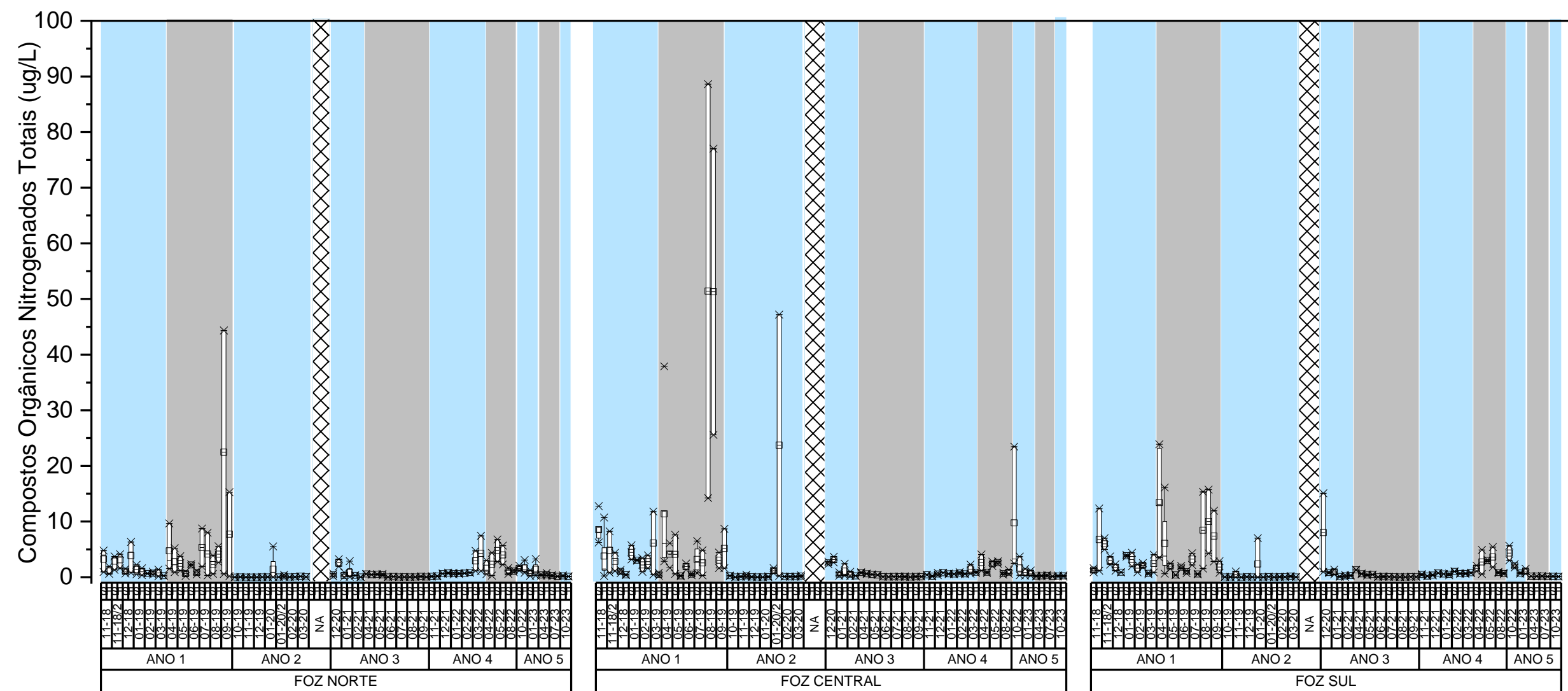
O índice CWQI foi calculado integrando as concentrações de HPAs em amostras de água para todas as campanhas e setores do PMBA/Fest contemplados neste relatório (Figura 2). O Ano 2 foi o mais impactado até o momento no PMBA/Fest, sendo classificado durante o período chuvoso com os índices de boa e razoável qualidade. Neste período a piora foi observada no Setor Foz do Rio Doce (outubro/2019 a março/2020). Para os setores APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz e Setor Norte, momentos de piora na qualidade foram observados nos meses de novembro/2019 e janeiro/2020. Esta piora da qualidade da água durante o período chuvoso do Ano 2 está ligada aos eventos meteoceanográficos e hidrodinâmicos que foram mais expressivos decorrentes da alta vazão do Rio Doce. As chuvas intensificam o fluxo terrestre de material adsorvido com HPAs, acumulando-se no sedimento e sendo ressuspensão para a coluna d'água (Li et al., 2020). O aumento do fluxo de água associado a chuvas intensas pode ressuspender os sedimentos depositados, redistribuindo HPAs para a coluna d'água e tornando-os biodisponíveis. Ainda, deve-se enfatizar o efeito combinado de “washout” atmosférico e consequente precipitação de HPAs de origem pirolítica presentes na atmosfera para a coluna d'água durante o período chuvoso (Basweti et al., 2018; Wei et al., 2019; Zhang et al., 2012). Durante o Ano 3, no setor Foz do Rio Doce, momentos de piora ocorreram durante o período chuvoso nas campanhas de fevereiro/2021 e na campanha do período seco em setembro/2021. A piora da qualidade foi influenciada pela contaminação principalmente por benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno. O benzo(a)pireno é utilizado como principal indicador de poluição de HPAs e é o mais estudado devido a sua toxicidade, uma vez que a exposição prolongada a estes poluentes orgânicos afeta organismos e seres humanos devido às suas propriedades cancerígenas e mutagênicas (IARC, 1983; Cavalieri e Rogan, 1992; Menzie et al., 1992; Harvey, 1991; Yu, 2002). Observa-se uma tendência de retorno à condição de qualidade excelente de água em relação às concentrações HPA a partir do Ano 4. Destaca-se a ocorrência de ambientes impactados no Setor Foz do Rio Doce. Apesar da classificação como ambiente não impactado em diversos setores, ressaltamos que existem estações amostrais, consideradas *hotspots*, que ao longo do monitoramento se enquadram como moderadamente impactadas. A partir do Ano 5 não foram mais coletadas amostras para a determinação de HPAs, não sendo possível a continuidade da avaliação deste índice de qualidade envolvendo este parâmetro.

Figura 3: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais em águas de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce nas campanhas amostrais do monitoramento PM PMBA/Fest. Área sombreada em azul: período chuvoso; área sombreada em cinza: período seco (novembro/2018 a maio/2022). NA ("Não Amostrado") corresponde ao período sem coletas devido a pandemia. Este parâmetro foi descontinuado no Novo Ciclo do PMBA/Fest, sendo, portanto, reportado os resultados até maio/2022.



No Setor Foz do Rio Doce (Figura 3) as concentrações de HPA totais em água apresentam uma variação espaço temporal muito distinta dos demais setores entre os períodos seco e chuvosos e entre seus subsetores Foz Norte, Central e Sul. As concentrações são mais elevadas durante os períodos chuvosos dos Anos 1, 2 e 3. No subsetor Foz Sul, as concentrações aumentam significativamente durante o período seco do Ano 3. Nos períodos chuvosos, as concentrações atingiram máximos de concentração em períodos chuvosos de novembro/2018, dezembro/2019 e fevereiro/2021. Já para os períodos secos, a concentração de HPAs se equipara aos máximos observados nos períodos chuvosos, apenas durante no Ano 3, principalmente na Foz Sul (agosto e setembro/2021). No Ano 4, durante o período chuvoso foi registrado uma tendência de diminuição nos níveis de concentração em todos os subsetores. As altas concentrações observadas durante o Ano 1 evidenciam o transporte destes contaminantes em função da passagem da lama de rejeito (da Silva et al., 2024). A partir do Ano 5 não foram mais coletadas amostras para a determinação de HPAs.

Figura 4.: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (µg/L) em águas de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce nas campanhas amostrais do monitoramento PMBA/Fest. Área sombreada em azul: período chuvoso; área sombreada em cinza: período seco (novembro/2018 a outubro/2023). NA ("Não Amostrado") corresponde ao período sem coletas devido a pandemia.



Os dados referentes à concentração de aminas (Figura 4), ao longo dos anos de monitoramento, apresentaram uma grande variação espaço-temporal, sendo principalmente influenciados por ação de mecanismos hidrodinâmicos e meteoceanográficos. Na Foz do Rio Doce os maiores níveis foram registrados durante o Ano 1. Durante este período de amostragem, os maiores valores de concentração detectados ocorreram no período seco, atingindo os níveis máximos reportados durante todo o monitoramento, principalmente na Foz Central. No ano seguinte, Ano 2, notou-se uma redução significativa na concentração destes contaminantes. Ainda assim, os maiores registros continuaram sendo registrados no Setor Foz do Rio Doce, em especial nos subsetores Central e Norte. Nos períodos chuvosos dos anos 3 e 4, as concentrações atingiram máximos de concentração em dezembro/2020 e março/2022. Durante o Ano 4, a partir de março/2022, essa tendência de aumento foi confirmada. Os dados para o período chuvoso do Ano 5 apresentam uma continuidade do perfil observado para o setor Foz do Rio Doce em relação ao registrado durante os períodos chuvosos do Ano 4. As concentrações de compostos orgânicos nitrogenados continuaram aumentando, principalmente na Foz Central, onde os valores médios atingiram patamares similares aos encontrados durante o período chuvoso do Ano 1. Perfil semelhante, também foi observado na Foz Sul e Norte. Esse padrão de aumento durante os períodos de chuva e diminuição no período seco, com exceção para o Ano 1, denota a importância dos processos meteoceanográficos e hidrodinâmicos na dispersão desse material que em decorrência da vazão do Rio Doce, continua adentrando na região da foz do Rio Doce e plataforma adjacente. Essa contínua tendência de aumento, denota a importância de avaliação deste parâmetro, no que diz respeito a sua relação com o rejeito. Embora os níveis remanescentes de concentração desses compostos sejam inferiores em relação aos registros observados próximos ao rompimento da barragem, devemos também ressaltar a persistência desses poluentes nas lamas de rejeitos de minério de ferro, que ainda são remobilizados e disponibilizados ao meio ambiente.

Assim, fica clara a importância dos programas de monitoramento contínuo devido à escassez de estudos relacionados às toxicidades desses compostos e à falta de limites regulatórios de acordo com os órgãos ambientais brasileiros.

3.1.3 Metais

Figura 5: Valores dos índices CWQI para metais em água durante o período de monitoramento do PMBA/Fest entre o ano de 2018 a 2023. NC – Período não coletado devido à pandemia da Covid-19.



De forma geral, os índices CWQI demonstraram uma melhora durante o período de monitoramento (Figura 5). O Ano 1 apresentou uma grande variação nos índices de qualidade para metais em água, variando de índice de qualidade marginal a bom. Os índices de qualidade marginal possivelmente podem estar associados com rejeito de minério, elevando as concentrações de metais na região.

O período chuvoso foi caracterizado com o maior predomínio de índices bons com valores variando de 84,2 a 90,8. Contudo, foram registrados índices razoáveis para o mês de janeiro de 2019 para a Região Norte (72,6), Região da Foz (78,6) e Região Sul (77,4). Para o período seco do Ano 1 ocorreu o predomínio de índices de qualidade bom, variando de 80,2 a 94,8. No entanto, foi nesse período que foram registrados os índices de qualidade marginal para a Região da Foz, especificamente para maio e junho de 2019, com valores de 59,9 e 57,2, respectivamente. Somados a isso, ainda para o período seco do Ano 2 foram registrados índices de qualidade razoável especificamente para os meses de abril de 2019 na Região Norte (79,9) e Foz (78,3) e em agosto de 2019 para a Foz (68,0).

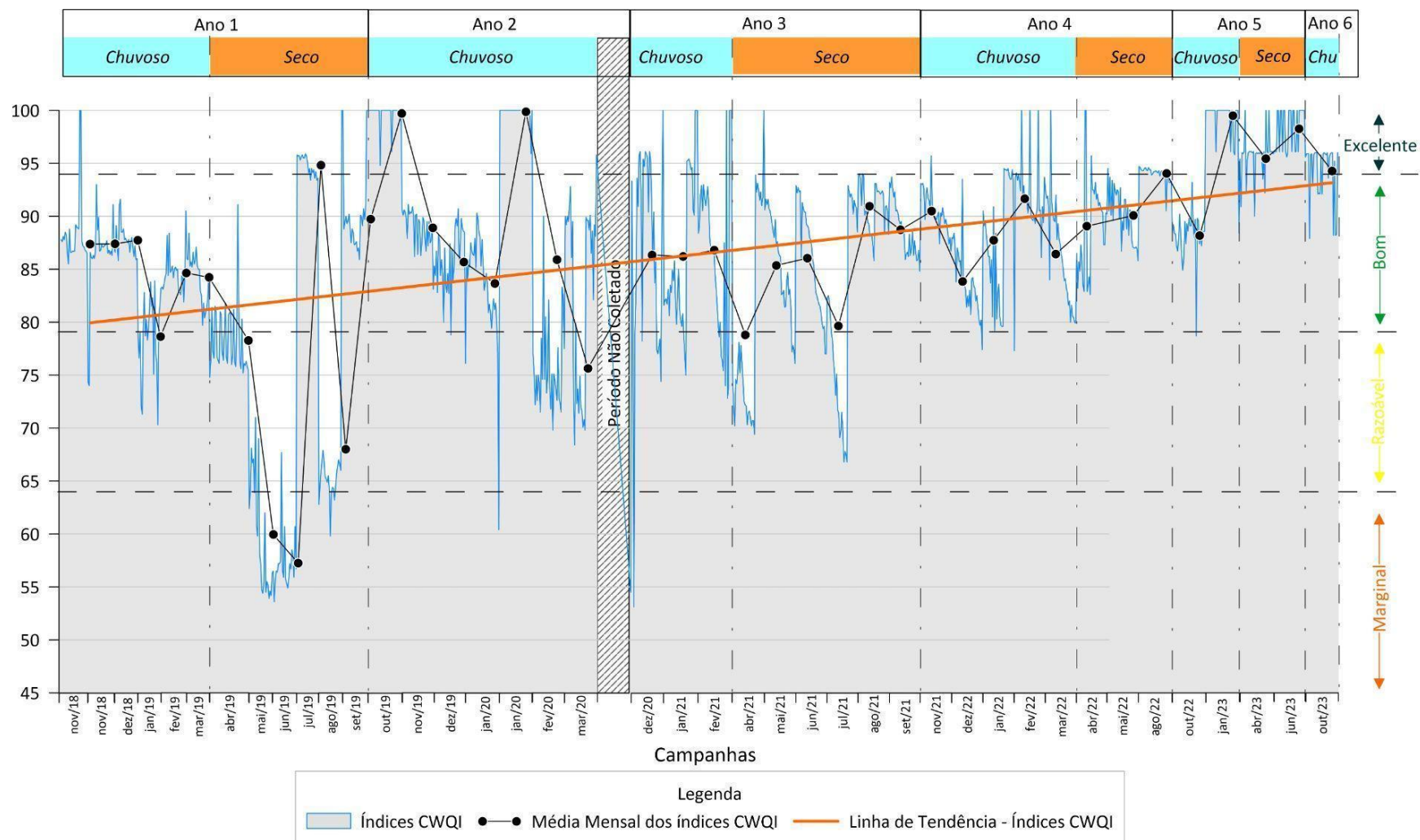
Para o Ano 2 foi observada uma melhora nos índices de qualidade em quase todos os meses analisados, registrando uma variação de índice bom (83,7 a 88,9) a excelente (99,7 a 99,9), com exceção do mês de março de 2020 que apresentou índices de qualidade razoável, com valor de 75,6. O Ano 3 registrou predominantemente índices de qualidade bom.

Para o Ano 4, o período chuvoso registrou em todos os meses analisados índice bom, com valores variando de 82,6 a 94,8. Para o período seco, os índices de qualidade foram classificados em bom em praticamente todos os meses e áreas, com valores variando de 85,3 a 94,8, com exceção para a Região da APA Costa das Algas em abril de 2022, que registrou índice de qualidade razoável (75,3).

O Ano 5 registrou para o período chuvoso e seco uma melhora nos índices de qualidade, registrando índices excelentes e se mantendo para o período chuvoso do Ano 6. Essa melhora nos índices de qualidade da água pode estar associada a baixa concentração de metais dissolvidos e totais, assim como a fatores climáticos na região.

Ao longo do período de monitoramento fica evidente a influência do rejeito, principalmente para o Ano 1 onde ocorreram vários episódios de índices razoáveis e dois momentos com índice marginal. O ferro é o principal elemento responsável pelo decaimento nos índices de qualidade CWQI bom, e essa concentração de ferro dissolvido está diretamente ligado ao rejeito. Quando esses níveis de ferro estão dentro do nível de referência, os índices CWQI registram uma melhora nos índices, como observado para os Ano 5 e 6. Essa melhora na qualidade da água pode estar associada a baixa concentração de metais dissolvidos e totais, bem como, associados a fatores climáticos na região.

Figura 6: Comportamento dos índices de qualidade em água para metais na região da Foz do Rio Doce durante o período do PMBA/Fest entre os anos de 2018 a 2023. A coluna hachurada representa o período em que não houve coleta de dados devido a pandemia da Covid-19.



O principal responsável pela diminuição dos índices de qualidade para a região foram as concentrações de arsênio na fração total para todos os períodos, variando de 29,948 a 179,000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, apresentando valores acima dos limites de referência ($< 10 \mu\text{g.L}^{-1}$). Além disso, as concentrações de ferro ($2,145 > \text{Fe} \leq 339,919 \mu\text{g.L}^{-1}$) e zinco ($0,118 > \text{Zn} \leq 120,052 \mu\text{g.L}^{-1}$) dissolvido e, chumbo ($0,507 > \text{Pb} \leq 28,844 \mu\text{g.L}^{-1}$) e zinco ($2,515 > \text{Zn} \leq 1.019,475 \mu\text{g.L}^{-1}$) na fração total foram as principais responsáveis pelo índices classificados como razoável.

Dentre todas as áreas monitoradas ao longo dos 5 anos, a região da Foz do Rio do Doce registrou a maior variação nos índices de qualidade de água variando de (4,9% das campanhas – 2/41), razoável (14,6% das campanhas - 6/41), boa (68,3% das campanhas – 28/41) e excelente (com 12,2% das campanhas – 5/41) (Figura 6). Nos episódios marginais, as concentrações de ferro e cobalto na análise da fração dissolvida registraram valores de 567,982 a 844,414 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 2.41 a 2.695 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Somado a isso, as concentrações de manganês, arsênio e níquel apresentaram valores de 12.527 a 202,239 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 36,025 a 55.148 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 41.267 a 851,033 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. As concentrações de níquel na fração total ficaram acima dos valores de referência em até 47 vezes. O Ano 2 registrou índices de qualidade predominantemente de razoável para bom, com episódios de índices excelentes. O Ano 3 apresentou o predomínio de índices de bom a excelente durante o período chuvoso, com episódios de índices razoáveis. Ao contrário, o período seco do referido ano registrou predomínio de índices variando de razoável a bom, com um episódio de índice excelente para o período. O Ano 4 apresentou um comportamento bem diferente aos outros anos monitorados. Esse Ano apresentou menor variação, com predomínio de índices Bom, com dois episódios de índices razoáveis e seis episódios de índices excelentes. Com a análise da linha de tendência (em laranja) é possível observar uma sensível melhora nos índices de qualidade de água para a região da foz do Rio Doce. Contudo, para o Ano 5, a região da Foz apresentou uma melhora nos índices de qualidade de água passando de Bom para Excelente, entre os períodos chuvosos e se estabilizando no período seco, bem como observado para o Ano 6. Essa melhora é reflexo do registro de menores concentrações de metais dissolvidos e totais para a água ao longo do período de monitoramento, indicando uma melhora nos índices de qualidade.

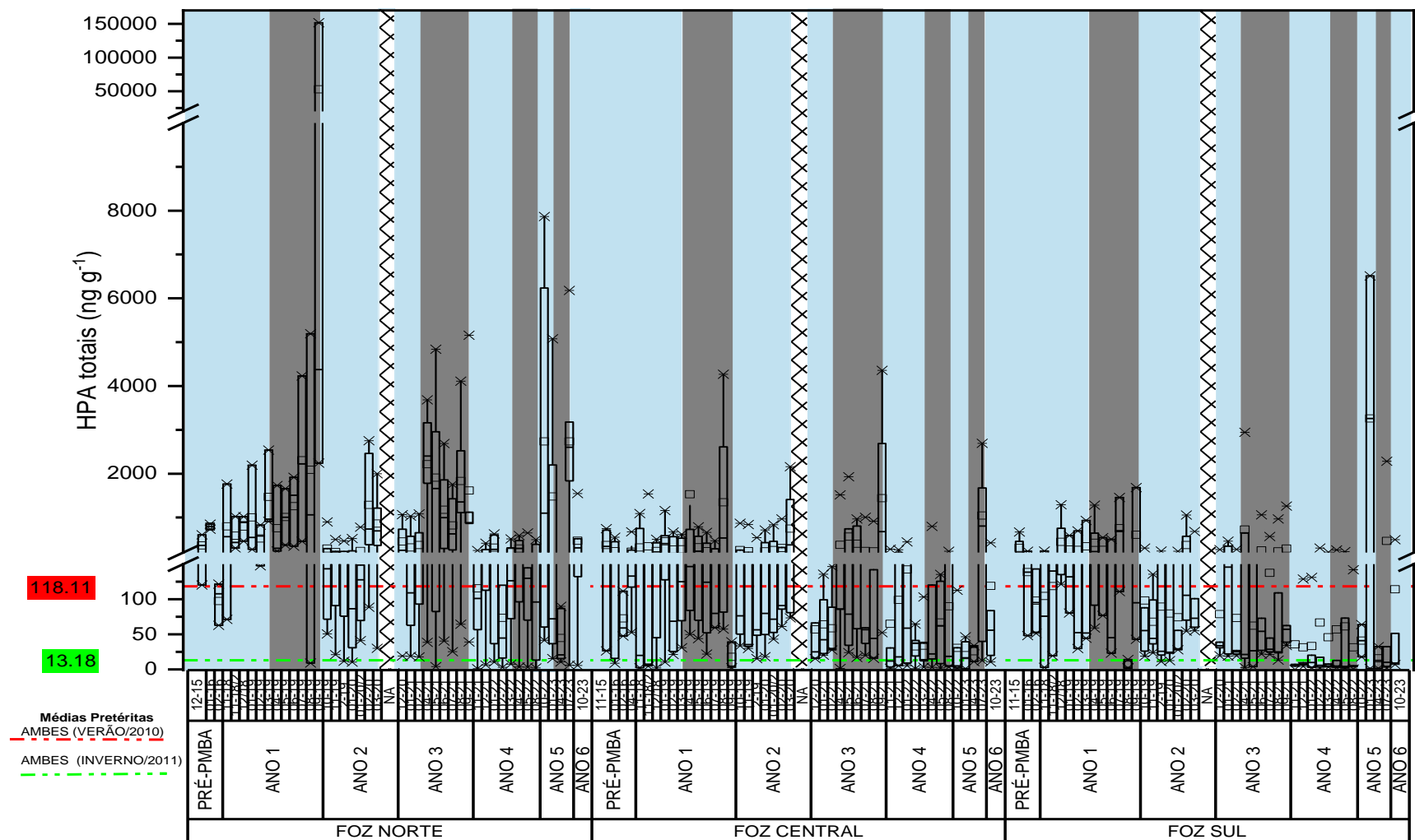
3.2 QUALIDADE DO SEDIMENTO MARINHO

Para a qualidade do sedimento, foi aplicado o índice SQG-q para metais e compostos orgânicos com base na legislação nacional vigente e valores norteadores internacionais, bem como em relação aos dados Pré-Rompimento da Barragem (Petrobrás, 2015) e Pós-Rompimento da Barragem no âmbito do PMBA (anterior ao PMBA/Fest - UFES, 2016).

		CAMPANHAS																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			
		11-18	11-18/2	12-18	01-19	02-19	03-19	04-19	05-19	06-19	07-19	08-19	09-19	10-19	11-19	12-19	01-20	01-20/2	02-20	03-20	NC	NC	NC	NC	12-20	01-21	02-21	NC	04-21	05-21	06-21	07-21	08-21	09-21	11-21	12-21	01-22	02-22	03-22	04-22	05-22	08-22	10-22	01-23	04-23	07-23	10-23																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
Sul																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
APA/RVS																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Foz																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Norte																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
Abrolhos																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
PERÍODOS		Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco						Chuvoso											

O parâmetro de Qualidade de Sedimento - Índice SQGQ para HPAs revela a contaminação por HPAs, principalmente por fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno. Destaca-se a ocorrência de ambientes impactados, em especial na Foz do Rio Doce, nas áreas de preservação ambiental APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz e Setor Norte em períodos secos (Figura 7). Para a Foz, a piora da qualidade ocorreu nas campanhas de julho a setembro de 2019. O Ano 1 foi o mais impactado até o momento no PMBA/Fest e há uma tendência de melhora do ambiente marinho em relação às concentrações HPA a partir do Ano 2 no Setor Foz do Rio Doce. Durante o período seco do Ano 1, apenas 9% dos pontos amostrais foram classificados como moderadamente a altamente impactados, em destaque os situados no Setor Foz e APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz (julho/2019). Durante o Ano 3 também foi observada uma piora da qualidade do sedimento no Setor Norte em abril/2021, sendo caracterizado como moderadamente impactado. No Ano 5, foram observadas altas concentrações de alguns HPA em sedimentos, o que modificou o índice de qualidade para moderadamente impactado no setor Foz durante o período chuvoso (outubro/2022) e período seco (julho/2023), com retorno da qualidade para a condição de não impactado durante o Ano 6. A piora da qualidade do sedimento durante o período seco se deve a uma maior contribuição de HPAs de origem petrogênica por deposição atmosférica, enquanto que no período chuvoso essa piora na qualidade está mais influenciada aos compostos de baixa e média massa molecular que são carregados para o sedimento a partir de fontes terrestres, num fenômeno conhecido por runoff (Li et al., 2022 e Zao, 2023). A relação entre os períodos de seca e chuva e os níveis de HPAs nos sedimentos é complexa, devido a interligação de diversos processos. A compreensão da interação destes compostos nos sedimentos e sua dinâmica de ressuspensão/redisponibilização é crucial para avaliação de riscos ambientais, prevendo o destino e o transporte dos HPAs e na implementação de estratégias de remediação eficazes. Apesar da classificação como ambiente não impactado em diversos setores, ressaltamos que existem estações amostrais, consideradas *hotspots*, que ao longo do monitoramento se enquadram como moderadamente impactadas. Assim, a aplicação deste índice como critério de qualidade para sedimentos pós-Rompimento da Barragem no Âmbito do PMBA (pré-PMBA/Fest) evidencia que houve uma piora do ambiente, inferindo assim uma relação com o transporte de material continental com a passagem da lama, porém um comportamento de melhora da qualidade vem sendo observado.

Figura 8: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais em amostras de sedimento do Setor Foz do Rio Doce nas campanhas amostrais do monitoramento PMBA/Fest. Área sombreada em azul: período chuvoso; área sombreada em cinza: período seco. NA ("Não Amostrado") corresponde ao período sem coletas devido a pandemia.



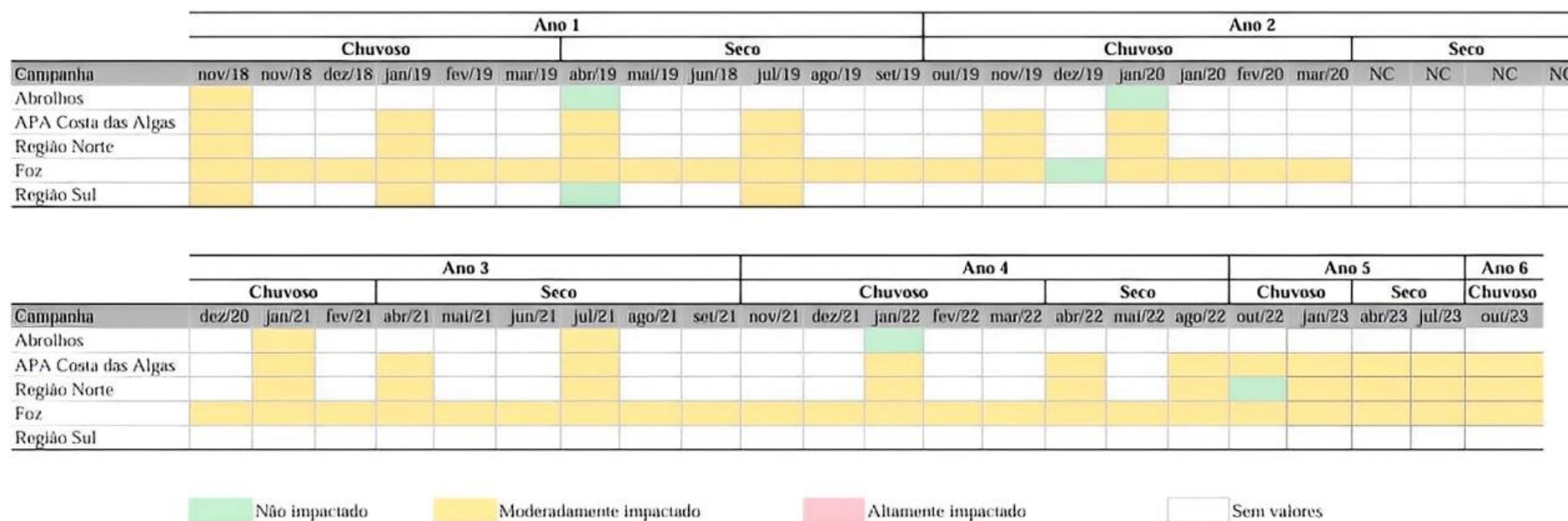
Logo após a chegada de rejeitos ao oceano, foram registrados níveis de concentração 20 vezes superiores aos valores pretéritos (da Silva, 2024, Figura 8). Além disso, a partir de então, os incrementos de diversos HPAS, tais como fluoranteno, benzo(a)pireno e antraceno, por exemplo, apresentaram seus valores acima dos valores de TEL (Treshold Effect Level), em que são os valores mínimos de segurança quanto a efeitos tóxicos a organismos aquáticos. No Setor Foz, as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais em sedimento mantêm um perfil de distribuição e concentração muito semelhante entre os períodos secos e chuvosos dos Anos 1, 2 e 3.

Durante o período chuvoso do Ano 4 as concentrações continuaram a apresentar elevados níveis de concentração (agosto/2022), entretanto ainda inferiores aos observados nos anos anteriores. Já para o Ano 5, tanto no período seco quanto chuvoso, as concentrações de HPA totais aumentaram significativamente, atingindo níveis similares aos observados no período seco do Ano 1 e superiores ao período chuvoso do mesmo ano. Ainda assim, em quase todos os setores monitorados, com exceção do Setor Foz, os mais elevados níveis de concentração são detectados durante o período seco em todos os Anos de monitoramento deste projeto.

Portanto, é de notar que os níveis de concentração ainda excedem os dados pretéritos ao rompimento da barragem de rejeitos. Também, cabe aqui ressaltar a importância da contribuição continental, além da disponibilização de material em sedimento de fundo principalmente em *hotspots*, onde condições físicas e geológicas podem favorecer ao acúmulo desse tipo de material. Ressalta-se que os níveis de concentração observados ao longo do monitoramento apresentaram, em sua maioria, concentrações acima do que foi observado no pré-Rompimento da Barragem evidenciando o aumento da poluição, confirmando o transporte destes contaminantes em função da passagem da lama de rejeito.

3.2.2 Metais

Figura 9: Índice de qualidade de sedimentos para metais em sedimentos superficiais durante o período do PMBA/Fest entre os anos de 2018 e 2023. NC – Período não coletado devido à pandemia da Covid-19.



No contexto geral do período de monitoramento, é observado uma estabilidade de índices moderadamente impactados em metais na qualidade de sedimentos, com episódios de índices não impactados em alguns meses especificamente (Figura 9), principalmente para o Ano 1. A presença desses índices SQG-q altamente impactados podem estar associados com o impacto do rejeito de minério, com incrementos nas concentrações de mercúrio e arsênio. O predomínio de índices moderadamente impactados também está associado à concentração desses metais, contudo, eles apresentam em menores concentrações quando comparados aos de índices altamente impactados registrados para o Ano 1.

Para o Ano 1 foram registrados índices de qualidade de sedimentos classificados como moderadamente impactado predominante para as áreas e os períodos chuvoso e seco, com índices variando de 0,23 a 0,50 e média de $0,38 \pm 0,08$ para o período chuvoso e 0,10 a 0,37 com média de $0,36 \pm 0,12$ para o período seco. No entanto, o Ano 1 apresentou uma exceção para a região de Abrolhos e Região Sul durante o período seco, especificamente para o mês de abril de 2019, no qual essas regiões foram classificadas com índices não impactados (0,06 e 0,08 respectivamente).

Para o Ano 2, o índice de qualidade moderadamente impactado também foi quase totalitário ao longo do período chuvoso, com índices variando de 0,12 a 0,60 e média de $0,28 \pm 0,09$. Contudo, o Ano 2 também apresentou duas exceções, registrando índices não impactados para a Região da Foz, especificamente para o mês de dezembro de 2019 e para a Região de Abrolhos observados para o mês de janeiro de 2020, registrando índices de 0,08 e 0,09, respectivamente.

O Ano 3 foi classificado em sua totalidade com índices moderadamente impactados, para todas as regiões e todos os períodos analisados. Contudo, o período chuvoso registrou variação de 0,20 a 0,49 com média de $0,37 \pm 0,05$ e o período seco variou de 0,10 a 0,49 com média de $0,25 \pm 0,05$. Desta maneira é possível observar que o período chuvoso se apresenta ligeiramente mais impactado quando comparado ao período seco do referido ano.

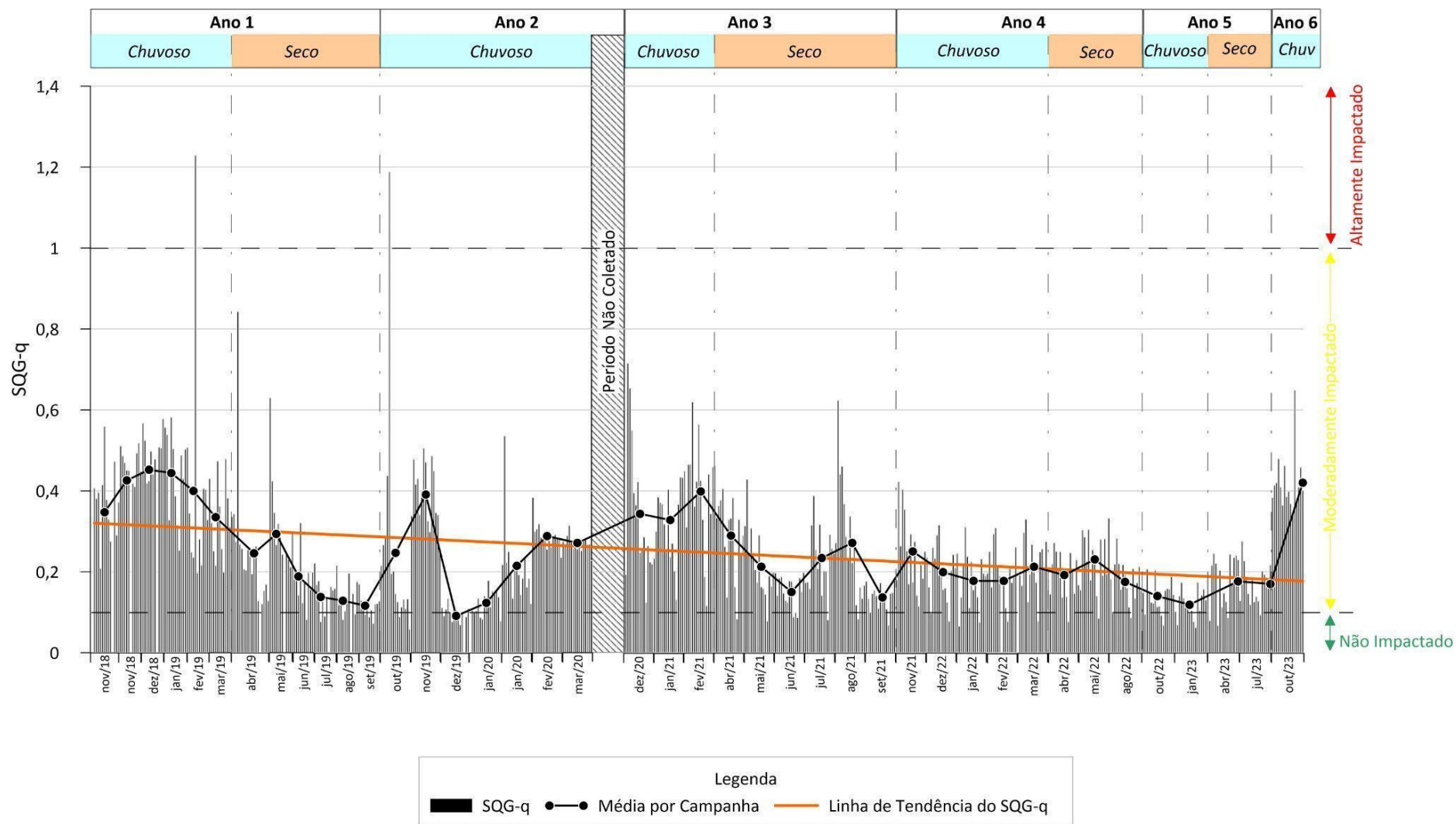
Para o Ano 4, o período chuvoso foi classificado como moderadamente impactado com índices variando de 0,16 a 0,25 com média de $0,20 \pm 0,03$, exceto para a Região de Abrolhos para o mês de janeiro de 2022 que apresentou índice não impactado (SQG-q = 0,09). Já o período seco do Ano 4 foi classificado com índice moderadamente impactado para todos os períodos analisados, variando de 0,17 a 0,24 com média de $0,21 \pm 0,03$, demonstrando uma ligeira constância entre os índices entre os períodos chuvoso e seco.

Para o Ano 5, o período chuvoso registrou índices moderadamente impactados, com valores variando de 0,11 a 0,14 e média $0,12 \pm 0,02$ e o período seco variando de 0,07 a 0,28 com média de $0,17 \pm 0,06$.

Por fim, o período chuvoso do Ano 6 registrou média de $0,42 \pm 0,001$. Os principais elementos que determinam o decaimento nos índices de qualidade para o sedimento foram: i) para Abrolhos, a concentração dos elementos mercúrio e arsênio foram os responsáveis para o período chuvoso do Ano 1 e do Ano 3; ii) para a Região Sul e a APA Costa das Algas foram os elementos arsênio, níquel e mercúrio; iii) para a Região Norte foram as concentrações de níquel, arsênio, prata e mercúrio; e por

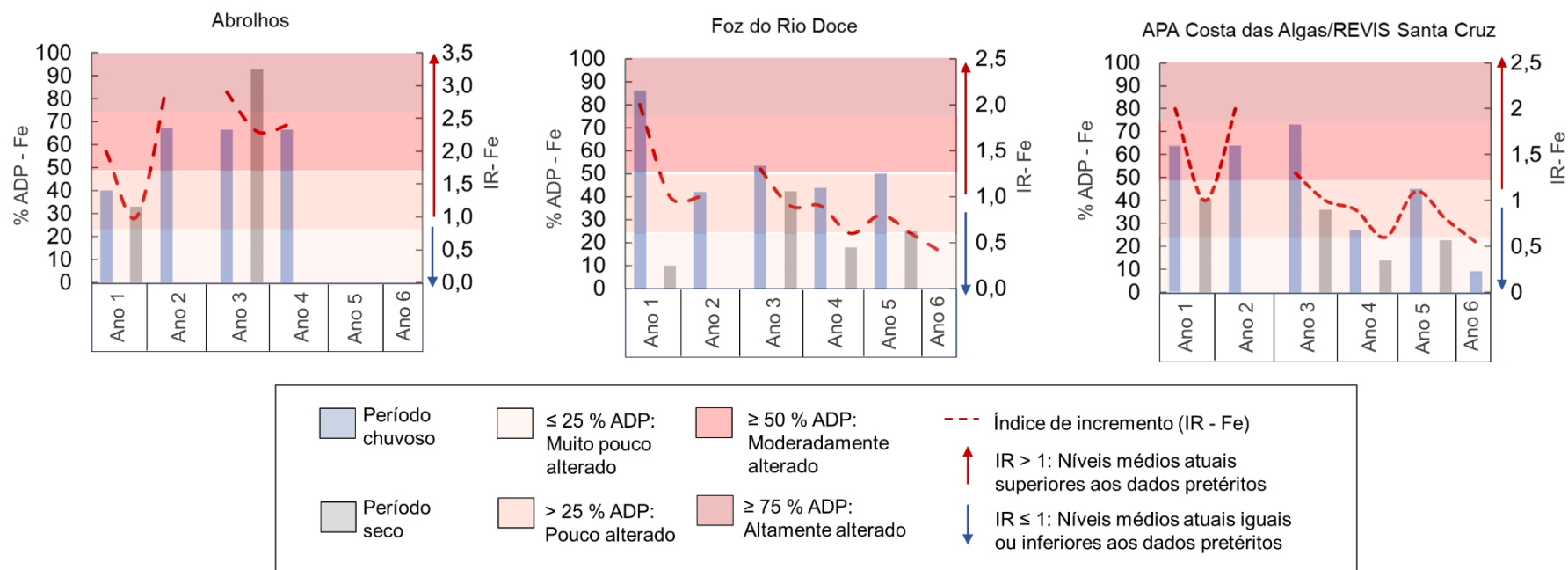
fim, iv) para a região da Foz do Rio Doce foram as concentrações dos elementos arsênio, prata e mercúrio.

Figura 10: Comportamento dos índices de qualidade de sedimento (SQG-q) para metais na região da foz do Rio Doce. A coluna hachurada representa o período em que não houve coleta de dados devido a pandemia da Covid-19.



A Região da Foz do Rio Doce apresentou uma alta variabilidade em relação aos valores de metais dos índices de qualidade de sedimentos durante o período de monitoramento (Figura 10). De forma geral, os índices de qualidade de sedimento predominaram como moderadamente impactados para todo o período de monitoramento, apresentando episódios de índices altamente impactados. Para o Ano 1, as médias dos índices foram ligeiramente maiores durante o período chuvoso quando comparados ao período seco, registrando um pico do índice classificado como altamente impactado para o período chuvoso (1,23 em fevereiro de 2019). No Ano 2, os índices de qualidade de sedimento foram predominantemente moderadamente impactados, registrando um pico de qualidade de altamente impactado (1,19 em outubro de 2019). Contudo, para esse ano foi registrada a maior concentração de índices não impactados em dezembro de 2019, com valores variando de 0,03 a 0,09. Embora essa melhora na qualidade de sedimentos tenha sido registrada, ocorreu uma piora gradual nos índices de qualidade para o restante do período chuvoso do Ano 2, passando de valor médio de 0,12 em janeiro de 2020 para 0,27 em março de 2020. O Ano 3 registrou comportamento semelhante ao Ano 1, com maiores valores médios para o período chuvoso (variando de 0,33 a 0,40) quando comparados ao seco (variando de 0,14 a 0,29). A diferenciação nos índices de qualidade de sedimento para metais entre os períodos chuvosos e secos entre os Ano 1, Ano 2 e Ano 3 podem estar associados a fenômenos meteoroclimáticos. O Ano 4 foi o que apresentou menor variação dos índices de qualidade entre os períodos chuvoso (médias das campanhas variando de 0,18 a 0,25) e seco (médias das campanhas variando de 0,19 a 0,23), classificados como moderadamente impactados, sem episódios de picos com índices altamente impactados. Entretanto, foram observados registros de picos de índices não impactados ($SQG-q < 0,1$) com valores variando para o referido ano de 0,03 a 0,09. Esses picos de índices não impactados não apresentaram um padrão evidente, sendo extremamente pontuais entre os meses que compõem o período seco do Ano 4. Para o Ano 5, a região da Foz apresentou, para o período chuvoso, uma melhora na qualidade de sedimentos, apresentando variação de 0,06 a 0,21 e média de $0,13 \pm 0,04$ e para o período seco variou de 0,07 a 0,28 com média de $0,17 \pm 0,06$. Por fim, para o período chuvoso do Ano 6 os índices $SQG-q$ ocorreu um incremento nos valores dos índices, variando de 0,34 a 0,65 com média de $0,42 \pm 0,07$. Contudo, apesar desse aumento na última coleta do monitoramento, é possível registrar uma ligeira melhora nos índices de qualidade de sedimentos na Região da Foz do Rio Doce, como observado pelo cálculo da linha de tendência (em laranja) apresentando uma declividade levemente negativa, com tendência de valores de $SQG-q$ menores que 0,1. Por fim, os maiores picos nos índices $SQG-q$ foram registrados nos períodos chuvosos. Nesses períodos os altos índices pluviométricos contribuem na competência a vazão do Rio Doce carreando mais sedimentos para a Região da Foz, sendo evidenciado, principalmente, pelo aumento nas concentrações de metais e consequentemente na diminuição dos índices de qualidade dos sedimentos.

Figura 11: Distribuição espaço-temporal dos índices de qualidade do sedimento para as concentrações de Fe, considerando os dados pré-Rompimento da Barragem como valores de referência (Petrobras, 2015). % ADP - Fe: frequência de amostras que apresentaram concentrações de Fe acima dos valores registrados para o pré-Rompimento da Barragem. IR - Fe: índice de incremento das concentrações de Fe no sedimento (número de vezes em que as concentrações médias de Fe registradas no PMBA-Fest foram superiores aos níveis médios para este metal no período pré-Rompimento da Barragem.

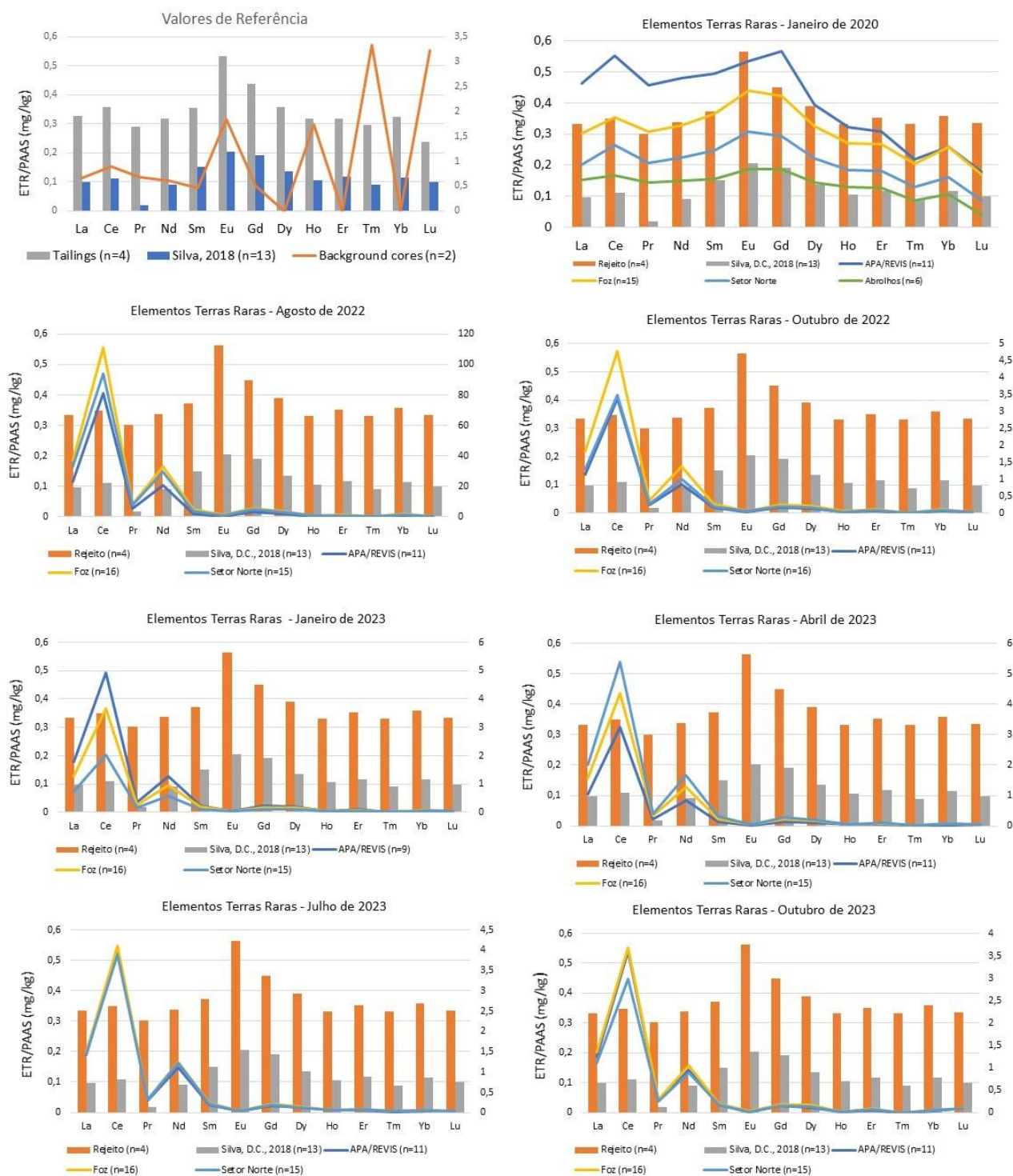


Os resultados dos indicadores % ADP – Fe e IR - Fe para as concentrações de Fe no sedimento mostraram condições mais degradadas durante os períodos chuvosos em comparação aos períodos secos para os setores Foz do Rio Doce e APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz, refletindo os aportes externos de Fe com o aumento da vazão do Rio Doce nas estações chuvosas, e transferência de metais do sedimento para a coluna d'água nos períodos secos (LONGHINI et al., 2022). As condições mais degradadas ocorreram no período chuvoso do Ano 1 para o Setor Foz do Rio Doce, em que o % ADP se enquadrou na categoria altamente alterada ($\% \text{ ADP - Fe} \geq 75 \%$), enquanto o IR – Fe alcançou o nível 2,0, mostrando que as concentrações médias avaliadas foram o dobro dos valores registrados no pré-Rompimento da Barragem (Figura 11). A partir do período seco do Ano 3 ocorreu um padrão de diminuição tanto do % ADP - Fe quanto da IR - Fe, mostrando condições pouco ($\% \text{ ADP - Fe} > 25 \%$) ou muito pouco alteradas ($\% \text{ ADP - Fe} \leq 25 \%$), com níveis de IR – Fe ≤ 1 , o que representa uma tendência de estabilização ou decréscimo das concentrações sedimentares de Fe. Para o período seco do Ano 5 e chuvoso do Ano 6 (coleta de Out/2023), essa condição de melhora da qualidade foi ainda mais marcante, com a ocorrência da categoria não alterada ($\% \text{ ADP - Fe} = 0$) no Setor Foz do Rio Doce e muito pouco alterada ($\% \text{ ADP - Fe} \leq 25 \%$) na APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz, enquanto o IR - Fe alcançou o valor mínimo de 0,4. A melhora da qualidade do sedimento quanto aos níveis de Fe pode refletir o decréscimo do aporte externo de rejeito pela calha do rio, além da assimilação biológica, processos hidrodinâmicos na plataforma continental com o transporte de sedimento para áreas mais externas (QUARESMA et al., 2020; LONGHINI et al., 2022), e transferência de fases sedimentares com predomínio de óxidos-hidróxidos de Fe de alta cristalinidade (QUEIROZ et al., 2021).

Para o setor Abrolhos, no entanto, observa-se uma tendência de piora da qualidade para o Fe sedimentar do Ano 1 (categoria % ADP - Fe pouco alterada) ao Ano 4, com o cenário mais degradado durante o período seco do Ano 3 (altamente alterado; $\% \text{ ADP - Fe} \geq 75 \%$). Sedimentos provenientes do Rio Doce e do rejeito enriquecido com minério de Ferro foram identificados no Banco de Abrolhos principalmente no período seco, cujo transporte foi associado à passagem de sistemas frontais e ventos do quadrante sul (EVANGELISTA et al., 2022). O transporte sedimentar líquido na região da foz do Rio Doce ocorre em direção Norte devido à ação de ondas de maior altura (QUARESMA et al., 2015). Considerando a elevada energia hidrodinâmica e intensificação da deriva litorânea no período seco, é provável que, ao longo do tempo, o sedimento alterado pela deposição do rejeito de minério de ferro tenha sido transportado cada vez mais ao norte (i.e., do Rio Doce para o Banco de Abrolhos). Com a descontinuidade do monitoramento da Hidrogeoquímica para o Setor Abrolhos no Novo Ciclo do PMBA/Fest não é possível acompanhar a evolução desse processo ao longo do espaço e tempo.

3.3 ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Figura 12: Distribuição dos elementos terras raras normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas amostras de referência (background da bacia do Rio Doce – Silva, 2018; background da plataforma continental - testemunhos; e amostras do rejeito da Barragem de Fundão); e no sedimento das campanhas de janeiro de 2020, agosto de 2022, outubro de 2022, janeiro de 2023, abril de 2023, julho de 2023 e outubro de 2023. Os eixos secundários correspondem aos testemunhos (background) e a média das amostras do PMBA/Fest.



Os resultados obtidos para os elementos terras raras (ETR) no sedimento superficial são confrontados com os valores de referência obtidos em amostras de sedimento superficial da bacia do Rio Doce antes do Rompimento da Barragem de Fundão (Silva, 2018), com amostras da base de testemunhos que datam de antes da colonização do Brasil (Cagnin, 2018) e amostras do rejeito da Barragem de Fundão cedidas pelo Instituto Estadual do Meio Ambiente (IEMA). Desta forma, é possível relacionar o padrão de distribuição destes elementos (assinatura geoquímica) encontrado nas amostras de sedimento marinho no âmbito do PMBA/Fest com o padrão observado nas amostras do rejeito e na bacia do Rio Doce, bem como com pontos controles (testemunhos). É possível observar que a assinatura geoquímica dos terras raras constituintes do rejeito de minério é bastante similar a obtida no background da bacia do Rio Doce (sedimento do Rio do Carmo), com incremento dos terras raras médios (Sm, Eu, Gd e Dy), de forma maquis sutil de Ce, Er e Yb (Figura 12). Este padrão confirma a contaminação pretérita do ambiente por rejeitos de mineração, que pode ter o Complexo de Germano como uma de suas fontes principais. Por outro lado, o background da plataforma continental é bem distinto, com incremento dos terras raras pesados como hólmio, túlio e lutécio. Desta forma, ao analisar a distribuição dos ETR/PAAS nas amostras de sedimento superficial marinho do PMBA/Fest, foi constatado um padrão similar a assinatura do rejeito de minério no Ano 1, 2 e 3 do monitoramento, exceto para os meses chuvosos de outubro de 2018, novembro de 2018, dezembro de 2018, janeiro de 2019, outubro de 2019, novembro de 2019, dezembro de 2020; e para os meses secos de julho de 2021 e agosto de 2021. Após este período, o ambiente marinho não apresentou assinatura compatível ao rejeito de minério até o mês de outubro de 2023. Para exemplificar estes resultados, a Figura 12 traz a campanha de janeiro de 2020 (Ano 2) como um ambiente potencialmente contaminado por rejeito - incluindo a região de Abrolhos de forma inédita para esta ferramenta -, e um ambiente em que não é possível observar similaridade entre as assinaturas (agosto de 2022 a outubro de 2023, Anos 5 e 6). Desde novembro de 2021 o ambiente marinho vem se mostrando igual para este marcador, com incremento significativo dos terras raras leves Ce e Nd, que são constituintes da areia monazita comumente encontrada na costa do ES e que pode estar mascarando um possível resultado positivo para a presença do rejeito (Cagnin et al., 2023). Pelo fato de haver essa mistura de fontes, os elementos terras raras são consideradas uma ferramenta auxiliar na interpretação da ocorrência do rejeito no ambiente de estudo, devendo ser comparado aos achados dos demais marcadores propostos pelo PMBA/Fest. A ausência de similaridade entre as assinaturas geoquímicas não indica ausência de rejeito.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS 5 ANOS DE MONITORAMENTO ACERCA DOS INDICADORES OBSERVADOS E O AMBIENTE MONITORADO

O gradiente de incremento em nutrientes dado pelo IIN ao longo do PMBA/Fest é: Setor Foz > Setor Norte = Setor APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz. O Ano 1 foi o que se mostrou mais alterado, com valores acima do período pré-Rompimento da Barragem e pós-Rompimento no âmbito do PMBA. Os períodos secos apresentam as piores condições observadas (ressuspensão do sedimento), especialmente nos Anos 1 e 2, embora os períodos chuvosos também apresentem alteração. O nutriente mais concentrado em relação aos valores de referência é a sílica, principal constituinte do

rejeito. O enriquecimento do ferro proveniente do rejeito pode ainda aumentar a capacidade de fixação de nitrogênio pelo fitoplâncton, aumentando este nutriente nos momentos em que o ambiente marinho se mostra alterado. O rejeito está ainda relacionado a disponibilidade do fósforo devido a adsorção e dessorção (com o aumento da salinidade) deste nutriente aos óxidos de ferro, que funciona como uma fase carreadora de fosfatos. Há uma tendência de melhora do ambiente em relação a este indicador de qualidade da água a partir do Ano 3, sendo que não houve alteração no IIN nas campanhas de abril e julho de 2023 (período seco do Ano 5) e na campanha de outubro de 2023 (início do período chuvoso do Ano 6) contempladas neste relatório.

Em relação ao índice de qualidade de água (CWQI) os dados obtidos para metais ao longo do período de monitoramento apresentaram tendência de melhora do ambiente, principalmente para as Regiões da Foz do Rio Doce, Região Norte e APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz, passando de índices de qualidade marginal a bom verificado para o Ano 1, para índices excelentes como os apresentados para o Ano 5 e Ano 6. O mesmo é observado para os índices de qualidade de sedimento (SQG-q) que vem apresentando uma predominância de índices moderadamente impactados por metais para todo o ano de monitoramento. Contudo, esses valores foram moderadamente impactados, passando de 0,50 no Ano 1 para 0,11 registrado para o Ano 5. No entanto, apesar do incremento no período chuvoso do Ano 6, principalmente para a Região da Foz, os índices vêm apresentando, de forma geral, uma melhora na qualidade do sedimento.

As concentrações de HPAs, em especial na água e sedimento do setor Foz do Rio Doce, quando comparadas a dados pretéritos, ainda apresentam níveis elevados e preocupantes quanto aos riscos ambientais devido a sua persistência, toxicidade e potencial de bioacumulação. No que diz respeito aos compostos orgânicos nitrogenados, a constante remobilização e transporte destes contaminantes revela a necessidade de efetivas ações mitigadoras a serem tomadas, a fim de cessar o *input* deste material no ambiente costeiro.

A qualidade do sedimento quanto aos níveis de Ferro pelos índices % ADP - Fe e IR - Fe mostrou que o enriquecimento por este metal está associado aos eventos meteoceanográficos, padrões de transporte sedimentar e deriva litorânea. Esses processos combinados à entrada dos rejeitos levaram à condição de piora da qualidade sedimentar nos três primeiros anos de monitoramento nos períodos de aumento da vazão do Rio Doce para os setores Foz do Rio Doce e APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz. Os períodos de seca, em contrapartida, apresentaram melhora da qualidade principalmente decorrente da liberação de Fe do sedimento para a coluna d'água com os eventos de ressuspensão intensificados por ondas de maior altura. Considerando o cenário geral do monitoramento, houve uma melhora expressiva da qualidade do sedimento para Fe na Foz do Rio Doce e APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz a partir do período seco do Ano 3. O padrão oposto foi observado em Abrolhos, em que as piores condições ocorreram a partir do Ano 2, especialmente no período seco do Ano 3, sugerindo o transporte de material de sul para norte e incidência da contaminação por rejeitos de minério de Fe nessa Unidade de Conservação.

Em relação a ocorrência da assinatura geoquímica do rejeito de minério nas amostras de sedimento superficial marinho ao longo do PMBA/Fest, esta foi observada nos Anos 1, 2 e 3 do monitoramento, especialmente nos períodos secos, mas também com contribuição significativa do aporte de chuvas, que podem levar o sedimento contaminado até Abrolhos (janeiro de 2020). Não houve assinatura similar ao rejeito a partir de novembro de 2021 até outubro de 2023.

5 ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS

Não há itens previstos não realizados.

6 REFERÊNCIAS

ALZAGA, R.; MESAS, A.; ORTIZA, L.; BAYONA, J. M. Characterization of organic compounds in soil and water affected by pyrite tailing spillage. **Science of the Total Environment**, 242(1–3), 167–178, 1999.

BASWETI, J.K., NAWIRI, M.P. & NYAMBAKA, H.N. Physico-chemical parameters and levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and soil in River Noida, Kakamega county-Kenya. *Environ Monit Assess* 190, 518 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6915-9>

BUCHMAN, M. F. Screening quick reference tables (SQuiRTs) (Series: NOAA OR & R Report; 08-1). National Ocean Service, Office of Response and Restoration; National Ocean Service; National Oceanic and Atmospheric Administration. 2008. Retrieved May 5, 2023, from: <https://repository.library.noaa.gov/view/noaa/9327>

CAGNIN, R. C. (2018). Geoquímica do arsênio, dos elementos terras raras, e dos metais pesados Cr, Zn, Ni e Pb nas plataformas continentais do Rio Doce (ES) e de Abrolhos (BA) [Tese de Doutorado, Universidade Federal do Espírito Santo].

CAGNIN, R. C.; LONGHINI, C. M.; COSTA, E. S.; DA SILVA, C. A.; ZORZAL-ALMEIDA, S.; MENDES, D.; PASA, V. M. D.; BARBEIRA, P. J. S.; DELAZARI-BARROSO, A.; GÜCKER, BJÖRN.; BOËCHAT, I. G.; LIMA, A. T.; NETO, R. R.; SÁ, F.; BARROSO, G. F. Macronutrients and dissolved iron in a land-ocean approach: Influences of contamination by ore tailings in Southeastern Brazil. **Frontiers in Marine Science**, 9, 990809, 2022.

CAGNIN, R. C.; COSTA, E. S.; LONGHINI, C. M.; SILVA, C. A.; SÁ, F.; NETO, R. R. Rare earth elements as tracers of iron ore tailings on the Brazilian eastern continental shelf. *Integrated Environmental Assessment and Management*, v. 20, n. 1, p. 179-188, 2024.

CAVALIERI, E. L., & ROGAN, E. G. (1992). The Approach to Understanding Aromatic Hydrocarbon Carcinogenesis - the Central Role of Radical Cations in Metabolic-Activation. *Pharmacology & Therapeutics*, 55(2), 183–199.

COSTA, E. S., CAGNIN, R. C., SILVA, C. A., LONGHINI, C. M., SÁ, F., LIMA, A. T.; GOMES, L. E O.; BERNARDINO, A. F.; NETO, R. R. Iron ore tailings as a source of nutrients to the coastal zone. **Mar. pollut. Bull.** 171, 112725, 2021.

da SILVA, C. A., ZACCHÉ, D. S., LEHRBACK, B. D., CAGNIN, R. C., COSTA, E. S., LONGHINI, C. M., ... & NETO, R. R. (2024). Polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments as a consequence of the mine tailings remobilization and transport in the Rio Doce basin. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 20(1), 169-178.

EVANGELISTA, H.; VALERIANO, C. M.; PARAVIDINI, G.; GONÇALVES JUNIOR, S.J.; SODRÉ, E.D.; NETO, C.C.A.; SANTOS, E.A.; NETO, N.M.; PEIXOTO, C.; LICINIO, M.V.V.J.; RIBEIRO, J.N.; FLORES, A.V.; PEREIRA, M.G.; BARBOSA, C.F.; BARCELLOS, J.R.C.; OLIVEIRA, B.V.X.; GUEBERT, F.; NEGRÃO, F.; ANJOS, M.J.; SANTOS, R.S.; SEOANE, J.C.; CORDEIRO, R.C.; HEILBRON, M. Using Nd-Sr isotopes in suspended sediments in the Abrolhos coral-reef (SW Atlantic, Brazil) to assess potential contamination from the 2015 Fundão dam collapse. **Science of the Total Environment**, 807, 151231, 2022.

FIGUEIREDO, J. A.; COSTA, E.; MILÁN, E.; BARROSO, G. F.; NETO, R. R. Nutrientes limitantes e as relações orgânicas e inorgânicas entre o fósforo, nitrogênio e silício no sistema pelágico da BES e

HARVEY, R. G. (1991). Polycyclic aromatic hydrocarbons: chemistry and carcinogenicity. CUP Archive.PNBC. *Geochimica Brasiliensis*, 30(2), 95-95, 2016.

IARC. (1983). Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, environmental and experimental data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 32, 1–453. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/6586639/>

LI, J., LIU, W., XU, X., ZHAO, J., YANG, L., & XIE, X. (2020). Rainfall-induced variations in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations and sources in surface sediments of a subtropical reservoir. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(21), 26982-26992.

LI, M., SHI, M., HU, T. et al. Geochemical characteristics and behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil, water, and sediment near a typical nonferrous smelter. *J Soils Sediments* 23, 2258–2272 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11368-023-03476-0>

LIN, C. L.; NING, X. R.; SU, J. L.; LIN, Y.; XU, B. Environmental changes and the responses of the ecosystems of the Yellow Sea during 1976–2000. **Journal of Marine Systems**, v. 55, n. 3-4, p. 223-234, 2005.

LONGHINI, C.M.; RODRIGUES, S.K.; COSTA, E.S.; DA SILVA, C.A.; CAGNIN, R.C.; GRIPP, M.; LEHRBACK, B.D.; MILL, G.N.; DE OLIVEIRA, E.M.C.; HERMOGENES, C. DE C.M.; RODRIGUES, D.G.F.; DAVID, A.M.; GRAMLICH, K.C.; BISI JÚNIOR, R. DA C.; GOMES, A.A.P.; DA SILVA FILHO, J.P.; ALMEIDA, J.F.; SOUZA, K.F. DE; LUZ JUNIOR, W.A.R.; POLEZE, L.M.B.; BARROS, R.R.; RIGO,

D.; GHISOLFI, R.D.; NETO, R.R.; SÁ, F. Environmental quality assessment in a marine coastal area impacted by mining tailing using a geochemical multi-index and physical approach. **Science of the Total Environment**, 803, 149883, 2022.

MacDONALD, D.D., CARR, R.S., CALDER, F.D., LONG, E.R., INGERSOLL, C.G. Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, 5(4), 253-278, 1996.

MENZIE, C. A., POTOCKI, B. B., & JOSEPH, S. (1992). Exposure to Carcinogenic PAHs in The Environment. *Environmental Science and Technology*, 26(7), 1278–1284. https://doi.org/10.1021/ES00031A002/ASSET/ES00031A002.FP.PNG_V03

ORLANDO, M. T. D.; TADEU, M.; GALVÃO, E. S.; SANT'ANA, A. C.; RANGEL, C. V. G. T.; PINHEIRO, C. G. O.; GRILO, C. F.; SOARES, J.; OLIVEIRA, K. S. S.; SÁ, F.; JUNIOR, A. C.; BASTOS, A. C.; QUARESMA, V. S. Tracing iron ore tailings in the marine environment: An investigation of the fundão dam failure. **Chemosphere** 257, 127184,. 2021.

PETROBRAS, 2015a. Relatório Final do Projeto de Caracterização Ambiental Regional da Bacia do Espírito Santo e Parte Norte da Bacia de Campos (PCR-ES/AMBES). **Anexo II.2.3-2 – Metais biodisponíveis e totais, fósforo e enxofre nos sedimentos superficiais da Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos.**

QUARESMA, V.S., CATABRIGA, G., BOURGUIGNON, S.N., GODINHO, E., BASTOS, A.C. Modern sedimentary processes along the Doce river adjacent continental shelf. **Baz. J. Geol.** 45, 635–644, 2015.

QUARESMA, V.S., BASTOS, A., LEITE, M.D., COSTA, A., CAGNIN, R.C., GRILO, C., ZOGHEIB, L., SANTOS OLIVEIRA, K.S. The effects of a tailing dam failure on the sedimentation of the eastern Brazilian inner shelf. **Cont. Shelf Res.** 104172, 2020.

QUEIROZ, H. M.; FERREIRA, T.; BARCELLOS, D.; NÓBREGA, G. N.; ANTELO, J.; OTERO, X. L.; BERNARDINO, A. F. From sinks to sources: The role of Fe oxyhydroxide transformations on phosphorus dynamics in estuarine soils. *J. Environ. Manage.* 278, 111575. doi: 10.1016/j.jenvman.2020.111575. 2021.

SILVA, D. C. (2018). Elementos traço e terras raras em águas e sedimentos de rios da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais [Tese de Doutorado, Universidade Federal do Espírito Santo].

UFES (2017). Monitoramento da Influência da Pluma do Rio Doce após o rompimento da Barragem de Rejeitos em Mariana/MG-Novembro de 2015: Processamento, Interpretação e Consolidação de Dados. Relatório de Pesquisa. Departamento de Oceanografia, Centro de Ciências Humanas e Naturais, Universidade Federal do Espírito Santo.

USEPA. (1996). Method 3540c: Soxhlet Extraction. In U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>

USEPA. (2007). Method 8270d: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). In U.S. Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>

WEI, C., LI, S., SUN, K., LI, F., ZHAO, J., ZHANG, W., & WANG, D. (2019). Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) into two freshwater lakes in Northern China and their potential sources. *Atmospheric Environment*, 205, 70-80.

YU, H. (2002). ENVIRONMENTAL CARCINOGENIC POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS: PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOTOXICITY. *Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 20(2), 149–183. <https://doi.org/10.1081/GNC-120016203>

ZHANG, H., SUN, L., SUN, T. ET AL. SPATIAL DISTRIBUTION AND SEASONAL VARIATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHS) CONTAMINATIONS IN SURFACE WATER FROM THE HUN RIVER, NORTHEAST CHINA. *ENVIRON MONIT ASSESS* 185, 1451–1462 (2013). [HTTPS://DOI.ORG/10.1007/S10661-012-2644-7](https://doi.org/10.1007/S10661-012-2644-7)

ZHAO, Y. Spatial distribution, source, and ecological risk of PAHs in the sediment of the Fenhe River Basin, China. *Environ Sci Pollut Res* 30, 112397–112408 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30171-x>