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-55/OUT 26

RA2025 PMBA/FEST-UFES

Vitória,

Outubro de 2026

EQUIPE TÉCNICA

Renato Rodrigues Neto (coordenador)

Fabian Sá (coordenador)

Renata Caiado Cagnin

Eduardo Schettini Costa

Cybelle Menolli Longhini

Cesar Alexandro da Silva

Emerson Luís Yoshio Hara

Diego de Arruda Xavier

Willian Dias Araújo

Camila Medeiros de Almeida

Ricardo Bisi Júnior

Andressa Meireles David

Elisa Chaves Milan de Oliveira

Nathalia Betzel

Rayana Alvarenga

Weber Adão Júnior

Caroline Hermogenes

Caius César Honorato Diniz do Nascimento

Herilly Friqs de Jesus

Luiza Piol Lombardi

SUMÁRIO

1. HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL 4

2. METODOLOGIA 4

2.1 COLETA 5

2.1.1 Procedimentos para coleta de água do mar 5

2.1.2 Procedimentos para coleta de sedimento marinho 6

2.2 ANÁLISE 6

2.2.1 Análise de nutrientes 6

2.2.2 Análise de metais 7

2.2.3 Análise de compostos orgânicos 8

2.2.4 Análise de dados auxiliares 11

2.3 CÁLCULOS DOS ÍNDICES DE QUALIDADE DA ÁGUA E DO SEDIMENTO 12

2.4 HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS 15

3. RESULTADOS DOS INDICADORES 16

3.1 QUALIDADE DA ÁGUA DO MAR 18

3.1.1 Nutrientes 18

3.1.2 Orgânicos 20

3.1.3 Metais 27

3.2 QUALIDADE DO SEDIMENTO MARINHO 35

3.2.1 Orgânicos 36

3.2.2 Metais 42

3.3 ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS 49

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS ANOS DE MONITORAMENTO ACERCA DOS INDICADORES OBSERVADOS E O AMBIENTE MONITORADO 52

5 ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS 54

6 REFERÊNCIAS 54

1. HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL

A malha e a frequência amostrais do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I (PMBA/Fest-UFES) passaram por modificações ao longo do tempo, visando seu aperfeiçoamento para atendimento aos objetivos do Programa. Estas alterações foram orientadas pela Câmara Técnica da Biodiversidade (CTBio) e aprovadas pelo Comitê Interfederativo (CIF), por meio de: (1) Ofício SEI nº 1/2020-CTBio/DIBIO/ICMBio, de outubro de 2019 (para o período de transição), (2) Proposta Técnica de continuidade do monitoramento, apresentadas e aprovadas em 2022, visando o "Novo Ciclo do PMBA/Fest-UFES" e (3) Ofício SEI Nº 32/2024/CTBio/DIBIO/ICMBio, Nota Técnica nº 1/2024-CTBio/DIBIO/ICMBio e Deliberação CIF nº 803, de 08 de agosto de 2024.

As modificações implementadas encontram-se nos seguintes Materiais Suplementares, os quais contemplam todo o período de execução do PMBA/Fest-UFES: 1) MS – Malha amostral, que apresentam as estações amostrais executadas ao longo do tempo por todos os Anexos/Temas, separados por cada marco temporal histórico mencionado acima ("Ano 1", "Transição", "Novo Ciclo" e "Deliberação 803"); 2) Frequência amostral, o qual contempla o histórico da periodicidade amostral (seguindo os mesmos Anexos/Temas contemplados no item 1) e 3) MS – Mapas históricos das malhas amostrais, que apresenta os mapas das malhas amostrais (incluindo as estações) executadas por todos os Anexos/Temas.

Segue o detalhamento temporal, como forma de esclarecer a execução dentro dos marcos históricos: "Ano 1" (setembro de 2018 e setembro de 2019); "Transição" (outubro de 2019 e julho de 2022); "Novo Ciclo" (agosto de 2022 a setembro de 2024) e "Deliberação 803" (outubro de 2024 a março de 2026). O grupo da Ecotoxicologia é uma exceção a esta historicidade, pois iniciou a amostragem referente ao "Novo Ciclo" em janeiro de 2023 e segue com a "Deliberação 803", na periodicidade já informada.

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/Fest-UFES 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) e na Deliberação CIF nº 803, de 08 de agosto de 2024. 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-UFES a fim de determinar os indicadores.

2.1 COLETA

2.1.1 Procedimentos para coleta de água do mar

A coleta de água para as análises hidrogeoquímicas é feita com garrafa horizontal em superfície (0 a 30cm) e fundo (cerca de 50cm acima do fundo). São realizadas análises de nutrientes, metais, orgânicos 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, em conformidade com os critérios de preservação do Guia Nacional de Coletar e Preservação de Amostras (CETESB/ANA, 2023), bem como as orientações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (24ª ed.). São coletados, 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 (nitrogênio e fósforo);

- 125 ml de água filtrada para análise de nutrientes dissolvidos (sílica, fosfato, nitrito, nitrato e amônia);

- 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 filtragem de acetato de celulose 0,45 µm.

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

Amostras para metais na água são preservadas pela adição de ácido nítrico suprapuro até pH<2 e, em seguida, devem ser refrigeradas a 4 ºC até o processamento em laboratório.

As amostras para análise de aminas são mantidas refrigeradas a 4ºC 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, seguindo os critérios operacionais e as diretrizes estabelecidas pelo Guia Nacional de Coleta da CETESB e ANA (2023) e pela Resolução nº CONAMA 454/2012. Para as análises hidrogeoquímicas são coletadas as camadas superficiais do sedimento dragado (~2cm), 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 ºC 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 diazotação a 543 nm λmax 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 nm λmax); a amônia (NH_3^+ e

NH_4^+) é determinada pelo complexo de coloração azul-esverdeada formado pelo salicilato e medido a 600 nm λmax; e o silicato (como $H3SiO_4$) é determinado pelo método silicomolíbdico a 885 nm λmax. 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 totais e dissolvidos na água

- Metais totais em água

Para a extração dos metais totais nas amostras de água, é utilizado o método EPA 3015A, o qual consiste em adicionar 4 ml de HNO_3 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 é realizada pelo método EPA 6020A empregando técnicas de ICP-MS.

- Metais dissolvidos

A amostra é filtrada em membrana de porosidade 0,45µm, sendo uma alíquota recolhida, acidificada (pH<2) com adição de HNO_3 destilado (*Sub-boiling*) e armazenada até análise. A amostra acidificada é 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 é realizada pelo método EPA 6020A empregando técnicas de ICP-MS.

Metais no material particulado em suspensão

O material particulado em suspensão (MPS) é 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 é caracterizado quanto a sua composição geoquímica através das análises descritas abaixo.

- Metais parciais

Na membrana saturada pelo MPS foram adicionados 10ml de HNO_3 destilado (*sub-boiling*) e aquecidos 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 (V, Co, Ni, Cu, As, Ag, Cd, Ba, Pb, Cr, Fe, Al, Mn, Zn, Hg; Lantanídeos) 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 de metais totais foi realizada pela abertura total proposta no método EPA 3052, utilizando HF destilado (*sub-boiling*) e HNO_3 destilado (*sub-boiling*). Em 0,25g de sedimento, previamente liofilizado e macerado, foram adicionados 10ml desta mistura de reagentes e aquecidos 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 realizada em ICP MS (Método EPA 6020A).

- Extração parcial

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 HNO_3 destilado (*sub-boiling*) e aquecidos 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)

Foram estudados todos os compostos orgânicos listados pelas normativas ambientais regidas pelo CONAMA para água e sedimento. Sendo assim, foi 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 Ligado ao Desastre (MLD), foram determinados biomarcadores lipídicos tais como: ácidos graxos e esteróis. Também foi verificada a presença de aminas, tanto éter aminas graxas, quanto aminas aromáticas, a fim de serem utilizadas como marcadores moleculares do MLD.

As amostras recebidas, após as campanhas de coleta, foram armazenadas refrigeradas (amostras de água) e em freezer (amostras de sedimento), até os procedimentos laboratoriais para a determinação de hidrocarbonetos. Amostras de sedimento recebidas foram liofilizadas e posteriormente homogeneizadas por maceração com auxílio de gral e pistilo. As metodologias utilizadas para a extração e determinação de hidrocarbonetos de petróleo, HPA e biomarcadores são baseadas nos protocolos EPA 3540c - Soxhlet Extraction (USEPA, 1996), EPA 8270e - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) (USEPA, 2018). Aproximadamente 10 g de sedimento liofilizado e 2 g de cobre ativado para a remoção de enxofre molecular foram adicionados em cartuchos de celulose e extraídos em Soxhlet (12 h / 250 mL de diclorometano). A fim de verificar a eficiência de extração, foram 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 foi reduzido para o volume de aproximadamente 1 mL em evaporador

rotatório e reservado para posterior fracionamento. Os processos de *clean up* e fracionamento dos extratos foram realizados em coluna cromatográfica empacotada com 8 g de sílica (ativada a 160 ºC / 16 h e desativada com 2 % m/v de água ultrapura tipo milli-Q®) e 1 g de alumina (calcinada a 450 ºC / 4 h e desativada com 2 % m/v de água ultrapura tipo milli-Q®). A fração dos hidrocarbonetos alifáticos (F1) foi eluída com 50 mL de hexano, a fração rica em hidrocarbonetos aromáticos (F2) eluída com 70 mL da mistura dicroloro metano:hexano (1:1 v/v), a F3 contendo esteróis e álcoois eluida com 50 mL de acetato de etila e por último a fração contendo ácidos carboxílicos (F4) eluída com 50 mL de metanol. As frações eluídas foram concentradas em evaporador rotativo e o solvente trocado por hexano ajustado a aproximadamente 1 mL. Em seguida foram 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, foi utilizado o alfa-colestano como padrão interno. A quantificação e identificação dos compostos foi 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 × 0.250 mm × 0.25 µm). A curva analítica para a determinação de alcanos foi preparada a partir de um mix padrão de alcanos (n-C_8 – C_{40}) 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 foi 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 foram as mesmas citadas, com o acréscimo dos parâmetros de temperaturas do injetor, interface, fonte de íons e quadrupolo: 300 ºC; 300 ºC, 200 ºC e 150 ºC, respectivamente. A quantificação dos HPA também foi realizada por curva analítica via padronização interna. As curvas analíticas foram 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 de 16 HPA prioritários, assim como dos seus respectivos padrões internos, estão descritos na Tabela 1. Os HPA foram 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, foram utilizadas curvas analíticas com padrões autênticos para esteróis e ácidos graxos. Os demais compostos identificados foram determinados em função do padrão interno adicionado, devido a inexistência de padrões comerciais referentes às classes a serem avaliadas.

A identificação dos compostos foi 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, surrogate e padrões internos deuterados.

Padrão	Íons de quantificação (m/z)	Padrão Interno	Íons de quantificação (m/z)
Naftaleno	128	Naftaleno-d8	136
Acenaftileno	152	Acenafteno-d10	162, 164
Acenafteno	152, 154	Acenafteno-d10	162, 164
Fluoreno	165, 166	Acenafteno-d10	162, 164
Fenantreno	178	Fenantreno-d10	188
Antraceno	178	Fenantreno-d10	188
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 (surrogate)	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 é 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 trifenilamina foram 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 foi realizada por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas e amostrador automático. Injeção realizada no modo splitless, (ativação em 40 s em 280ºC). Hélio utilizado como gás de arraste (1 mL min^{-1}). A temperatura do forno programada de 90°C (1 min) a 120ºC a 10ºC min^{-1} e, em seguida, a 320ºC a 6ºC 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 280ºC, 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) é 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:

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

Sendo R a razão $^{13}C/^{12}C$ ou $^{15}N/^{14}N$.

Elementar C e N no sedimento

A caracterização da matéria orgânica é realizada através de análises sobre a composição de seus elementos majoritários, a predominância isotópica entre eles e as moléculas que os 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 ºC 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-UFES 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, anterior ao PMBA/Fest-UFES (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 anterior ao PMBA/Fest-UFES (UFES, 2017), de acordo com a fórmula:

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

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) (Tabela 2). 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 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.

Tabela 2. Valores e referência dos níveis de referência utilizados para o cálculo do CWQI compilado CONAMA US EPA/NOAA (Fração Total Ni, As, Cd, Ba, Pb, Cr, Mn, Zn, todos pelo CONAMA, e fração dissolvida V, Co, Ni, Cu, As, Cd, Ba, Pb, Fe, Al, Mn, Zn e Hg, todas as referências US EPA/NOAA exceto Alumínio (CONAMA)) e CONAMA (Fração Total: Ni, As, Cd, Ba, Pb, Cr, Mn, Zn, Ag, Hg, e fração dissolvida Cu, Fe e Al).

Elemento	Concentração (µg/L)	Referência
Níquel Total	25	CONAMA
Arsénio Total	10	CONAMA
Cádmio Total	5	CONAMA
Bário Total	1000	CONAMA
Chumbo Total	10	CONAMA
Cromo Total	50	CONAMA
Manganês Total	100	CONAMA
Zinco Total	90	CONAMA
Vanádio Dissolvido	50	US EPA/NOAA
Cobalto Dissolvido	1	NOAA
Níquel Dissolvido	8,2	US EPA/NOAA
Cobre Dissolvido	3,1	US EPA/NOAA
Arsénio Dissolvido	36	US EPA
Cádmio Dissolvido	7,9	US EPA
Bário Dissolvido	200	NOAA
Chumbo Dissolvido	8,1	US EPA/NOAA
Ferro Dissolvido	50	NOAA
Alumínio Dissolvido	1500	CONAMA
Manganês Dissolvido	100	NOAA
Zinco Dissolvido	81	US EPA/NOAA
Mercúrio Dissolvido	0,94	US EPA/NOAA
Prata Total	5	CONAMA
Mercúrio Total	0,02	CONAMA

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 (Petrobrás, 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 qualiquantitativa 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.

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

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

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 metodológicas referentes ao tema Hidrogeoquímica, no âmbito das três metas do projeto, são apresentadas e justificadas a seguir.

- Nutrientes: exclusão das análises de especiação de fósforo do sedimento, a partir do "Novo ciclo" [mês/ano ou campanha]. Este parâmetro não corresponde a um indicador da presença do material ligado ao desastre (MLD)..

- 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 havia representado uma resposta ao impacto provocado pelo MLD. 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, econtaminantes emergentes em amostras de água e sedimento. Estes parâmetros não respondem efetivamente às alterações ambientais provocadas pelo MLD, 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 concentrações desses compostos.

- 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, visto que os dados de matéria orgânica total são fornecidos 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 no 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-UFES 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-UFES 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.

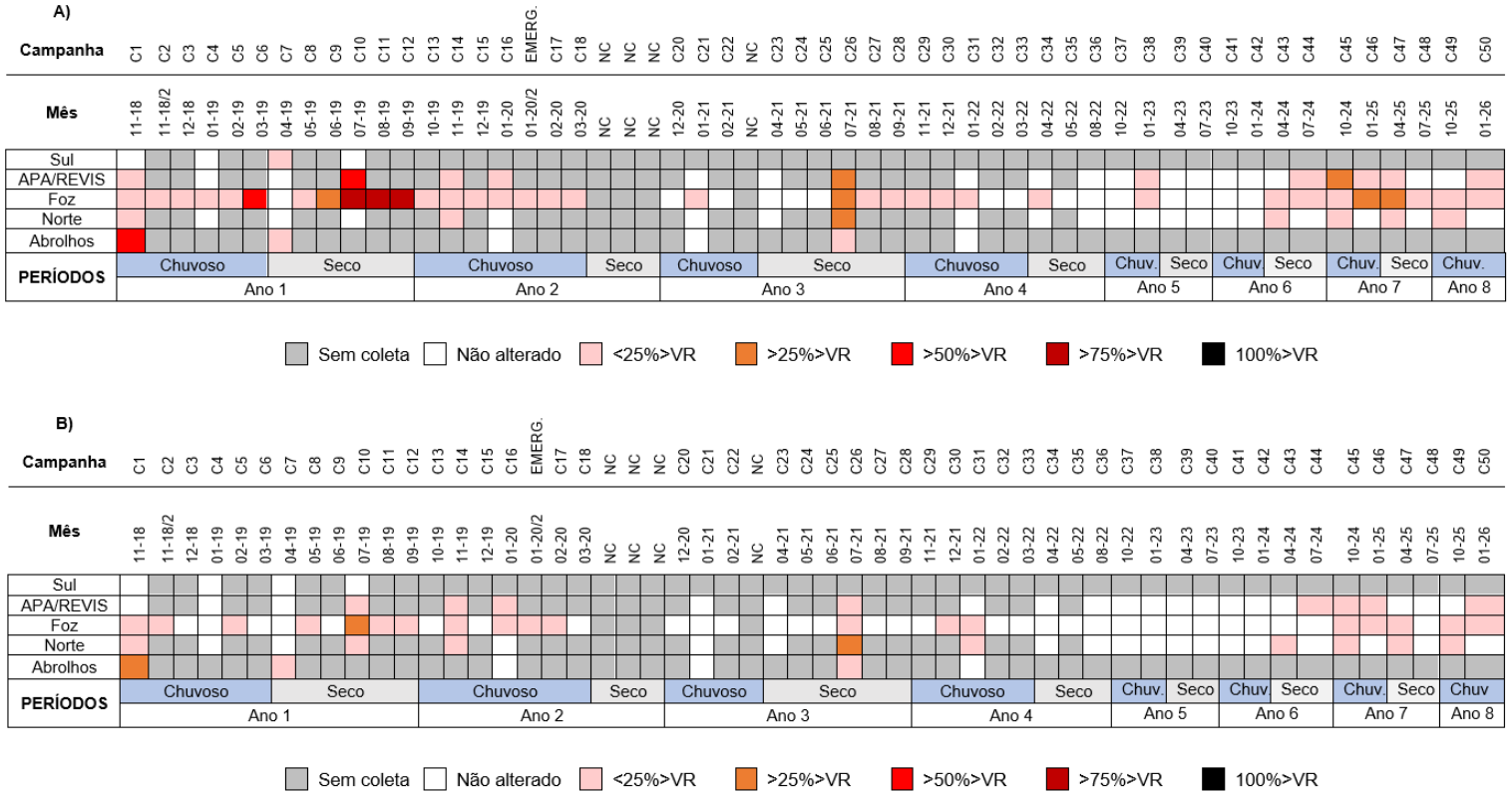
Para o presente relatório, vale considerar que, durante a campanha amostral de abril de 2025, foi registrada atividade contínua de transporte e disposição de material dragado entre o canal de acesso da Portocel e uma área de despejo situada a aproximadamente 360 m da estação SDS19. Diante da possibilidade de interferência sobre as condições ambientais e os resultados do monitoramento, a FEST encaminhou ao IEMA o Ofício CE GP nº 173/2025 (05 de agosto de 2025), sendo respondida por meio do Ofício nº 056/2025-DT/IEMA (27 de agosto de 2025), que confirmou o histórico de utilização da região para atividades de dragagem e disposição de sedimentos desde o ano 2000. Posteriormente, no Ofício CE GP nº 24/2026 (20 de março de 2026), a FEST oficializou as alterações relevantes encontradas nos resultados da estação SDS19.

Considerando o comportamento discrepante observado nos resultados da estação SDS19, a possível influência das atividades de dragagem e a necessidade de garantir um tratamento homogêneo entre os Temas do Ambiente Marinho do PMBA/Fest-UFES, cujos resultados também contemplam essa estação, a Coordenação do Ambiente Marinho deliberou pela desconsideração dos dados da SDS19 obtidos a partir de abril de 2025 no RA2025. Essa medida visa preservar a consistência metodológica e a comparabilidade das análises.

3.1 QUALIDADE DA ÁGUA DO MAR

3.1.1 **Nutrientes**

Figura 1: Índice de Incremento de Nutrientes (IIN) aplicado com o objetivo de avaliar o indicador de Qualidade da Água do mar proposto pelo Tema Hidrogeoquímica. O índice foi calculado integrando as concentrações de nutrientes totais (nitrogênio e fósforo) e dissolvidos (n-amoniacal, nitrito, nitrato, sílica e ortofosfato) para todas as campanhas e setores da série histórica PMBA/Fest-UFES. Os valores de referência utilizados para calcular o índice adaptado foram: A) Pré-Rompimento da Barragem (Figueiredo *et al.*, 2016); e B) Pós-Rompimento da Barragem, anterior ao PMBA/Fest-UFES (UFES, 2017). As colunas estão separadas em períodos chuvosos em azul (outubro a março) e secos em cinza claro (abril a setembro). NC ("Não Coletado") corresponde ao período da pandemia. Na legenda estão representadas em cores a % de amostras de cada campanha acima de cada valor de referência (VR).



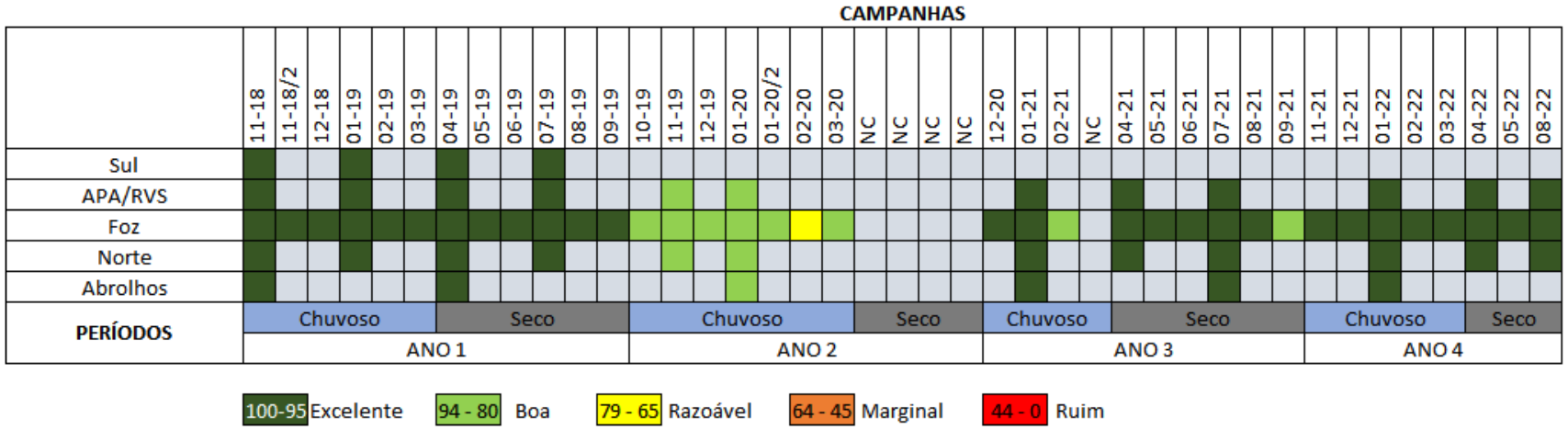
De acordo com o Índice de Incremento em Nutrientes (IIN), o ambiente marinho apresenta alteração até o período chuvoso do Ano 8 (janeiro de 2026) (Figura 1). Os períodos secos mostram as maiores porcentagens de variações ao longo do PMBA/Fest-UFES. Em termos gerais, o Ano 1 do PMBA/Fest-UFES apresentou o maior INN na água quando comparado aos demais anos do PMBA/Fest-UFES, com maior alteração no período seco. O IIN mostra a persistência da alteração ambiental provocada pelo MLD até o Ano 8, com melhora observada no Ano 5 e no período chuvoso do Ano 6 (Figura 1B).

O gradiente do IIN ao longo do PMBA/Fest-UFES é: Setor Foz > Setor APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz > Setor Norte. Este índice concentra o peso da variação de cada nutriente e fornece um panorama geral sobre a mudança ambiental pós-desastre. Porém, ao avaliar a contribuição percentual de cada fração dissolvida que está acima dos valores de referência pré-desastre (Figueiredo et al., 2016), o setor Norte apresentou 48% do n-amoniacal e 43% da sílica acima dos dados de referência pré-Rompimento da Barragem. O Setor Foz apresenta variação predominante para a amônia (28,1%), ortofosfato (24,5%) e sílica (19,8%).

Por fim, a APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz é dominada pela alteração do n-amoniacal (57,8%) e sílica (17,2%). A sílica representa boa parte desta variabilidade e é o principal mineral constituinte do MLD (Orlando *et al.*, 2020). O MLD alterou também as concentrações de nitrogênio, onde a fixação pode ser facilitada pelas bactérias por intermédio do ferro (Cagnin, *et al.*, 2022). As espécies nitrogenadas podem ser ainda afetadas pelo uso de floculantes a base de aminas na Barragem (Costa *et al.*, 2021). A análise entre os setores mostra que os maiores excedentes aos valores de referência concentram-se principalmente no N-amoniacal, com destaque para APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz (57,8%) e Setor Norte (48,0%), indicando forte influência de processos regenerativos e diagenéticos, especialmente associados à mineralização da matéria orgânica e à regeneração nitrogênio amoniacal (Chester, 2009). A sílica também se destaca no setor Norte (43,0%), sugerindo maior contribuição terrígena e maior influência continental, frequentemente associada ao aporte fluvial e à ressuspensão sedimentar (Libes, 2009). O ortofosfato apresenta maior frequência de alteração no setor Foz (24,5%), coerente com maior influência fluvial e possíveis fluxos sedimento–água (Ruttenberg, 2003; Paytan & McLaughlin, 2007), além de processos antrópicos como liberação de esgoto (Cagnin et al., 2022). Em contraste, nitrito e nitrato exibem baixos percentuais em todos os setores, reforçando a menor relevância das formas oxidadas de nitrogênio nos excedentes e sugerindo predominância de ambientes com maior regeneração do que oxidação nitrificante. De modo geral, observa-se um gradiente espacial em que o setor APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz é mais controlado por regeneração, o setor Foz apresenta comportamento intermediário com maior participação de fósforo, e o setor Norte combina forte influência continental e regenerativa, padrão que também se reflete na classificação temporal e setorial apresentado pelo IIN.

3.1.2 Orgânicos

Figura 2: Valores dos índices CWQI aplicados 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-UFES, sendo, portanto, reportado os resultados até agosto/2022. As colunas estão separadas em períodos chuvosos em azul (outubro a março) e secos em cinza (abril a setembro). NC ("Não Coletado") corresponde ao período da pandemia. Na legenda estão representados em cores os critérios de classificação da qualidade da água (%).



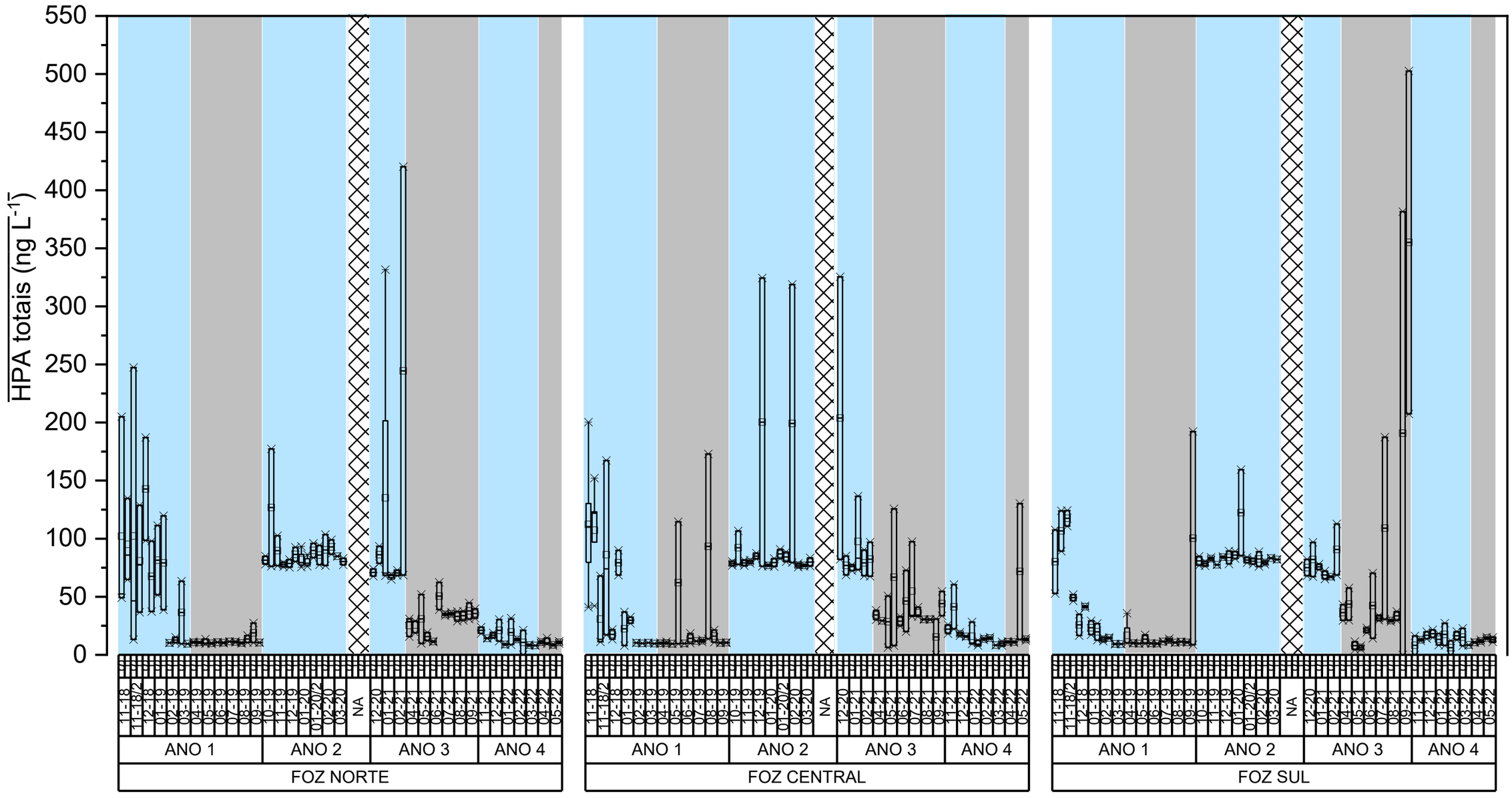
O índice CWQI foi calculado integrando as concentrações de HPAs em amostras de água para todas as campanhas e setores do PMBA/Fest-UFES contemplados neste relatório (Figura 2). O Ano 2 foi o mais impactado até o momento no PMBA/Fest-UFES, sendo classificado durante o período chuvoso com os índices de 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 ressuspenso 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.*,2013).

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 e 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. Ressaltamos que apesar do retorno da condição de qualidade de água para o índice excelente, existem estações amostrais, consideradas *hotspots*, que ao longo do monitoramento foram classificadas com o índice razoável de qualidade. 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.

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 em Foz Norte em 02/21, Foz Central em 12/19 e 12/20 e na Foz Sul em 01/20. 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 registrada 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 do MLD (da Silva *et al.*, 2024). A partir do Ano 5 não foram mais coletadas amostras para a determinação de HPAs.

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 PMBA/Fest-UFES (novembro/2018 a maio/2022). Área sombreada em azul: período chuvoso; área sombreada em cinza: período seco. NA (“Não Amostrado”) corresponde ao período sem coletas devido a pandemia. Este parâmetro foi descontinuado no Novo Ciclo do PMBA/Fest-UFES, sendo, portanto, reportado os resultados até maio/2022.



Os dados a seguir reportados são uma atualização referente à concentração de compostos orgânicos nitrogenados (Figura 4), de amostras da região marinha ao longo dos anos de monitoramento. De forma geral, continua sendo observada uma grande variação espaço-temporal, influenciada principalmente por ação de mecanismos hidrodinâmicos e meteoceanográficos e consequente dispersão desses contaminantes. 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. Neste período, apesar das baixas vazões do rio Doce, foram observados eventos de alta energia com elevação da altura de onda. 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 Sul. Nos períodos chuvosos dos anos 3 e 4, as concentrações atingiram máximos em dezembro/2020 e março/2022. Durante o Ano 4, a partir de março/2022, essa tendência de aumento foi confirmada. No Ano 5, durante o período chuvoso foi mantido o perfil de elevação dos níveis de concentração que foram observados desde o período chuvoso do Ano 4, onde foram registradas elevadas vazões do rio Doce (acima de 5000 m^3/s – 01/22). Este perfil de aumento foi observado em todos os subsetores da Foz do rio Doce, mantendo assim o mesmo gradiente observado ao longo de todo o monitoramento: Foz Central = Foz Norte > Foz Sul. No final do Ano 5 (período seco), verificou-se uma condição de retorno à melhora da qualidade em relação a fase aguda do impacto, observada nos dois primeiros anos após impacto. Esta condição pode ser atribuída às baixas vazões do rio Doce. As concentrações mantiveram o perfil de redução das concentrações até o período chuvoso do Ano 6 e em seguida apresentaram importante aumento no período seco em todos os subsetores da Foz. Neste período observou-se uma maior dispersão para Norte com o máximo de 11,61 µg/L (SDN13 S – 07/24) e em seguida máximos de 6,94 µg/L e 4,96 µg/L para Foz Central (SD03 F 07/24) e Sul (SDS20 S 07/24), respectivamente. Estes valores máximos atingiram patamares similares às médias registradas durante o período chuvoso do Ano 1. Perfil semelhante, também foi observado na Foz Sul e Norte. Esse padrão de piora da qualidade da água, com o aumento das concentrações de compostos orgânicos nitrogenados, durante o Ano 6, também foi observado para os demais setores. O setor APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz apresentou elevadas concentrações (CA06 S = 15,72 µg/L – 07/24), similares aos valores observados durante o Ano 1. Neste mesmo período, no setor Norte também foram observados aumentos nas concentrações, atingindo o máximo de 21,83 µg/L BN1 S – 07/24). O aumento das concentrações de compostos orgânicos nitrogenados, registrados durante o Ano 6, coincide com os incrementos de nutrientes ao longo de toda a área monitorada, principalmente nas formas reduzidas de nitrogênio (n-amoniacal), conforme descrito anteriormente neste relatório. Assim, observa-se que a presença destes contaminantes está relacionada ao MLD (Alzaga *et al.*, 1999; Araujo *et al.*, 2008; Neder & Leal Filho, 2007; Querol *et al.*, 1999), e tem significância no processo de ciclagem do nitrogênio no ambiente.

Avaliando os dados de compostos orgânicos nitrogenados totais para o Ano 7, que incluem as campanhas de outubro de 2024 e janeiro de 2025, percebemos padrões distintos e a persistente influência dos fatores hidrodinâmicos e meteoceanográficos em cada área monitorada. No Setor Foz do rio Doce, a campanha de outubro de 2024 (Ano 7) revelou uma notável oscilação nas concentrações,

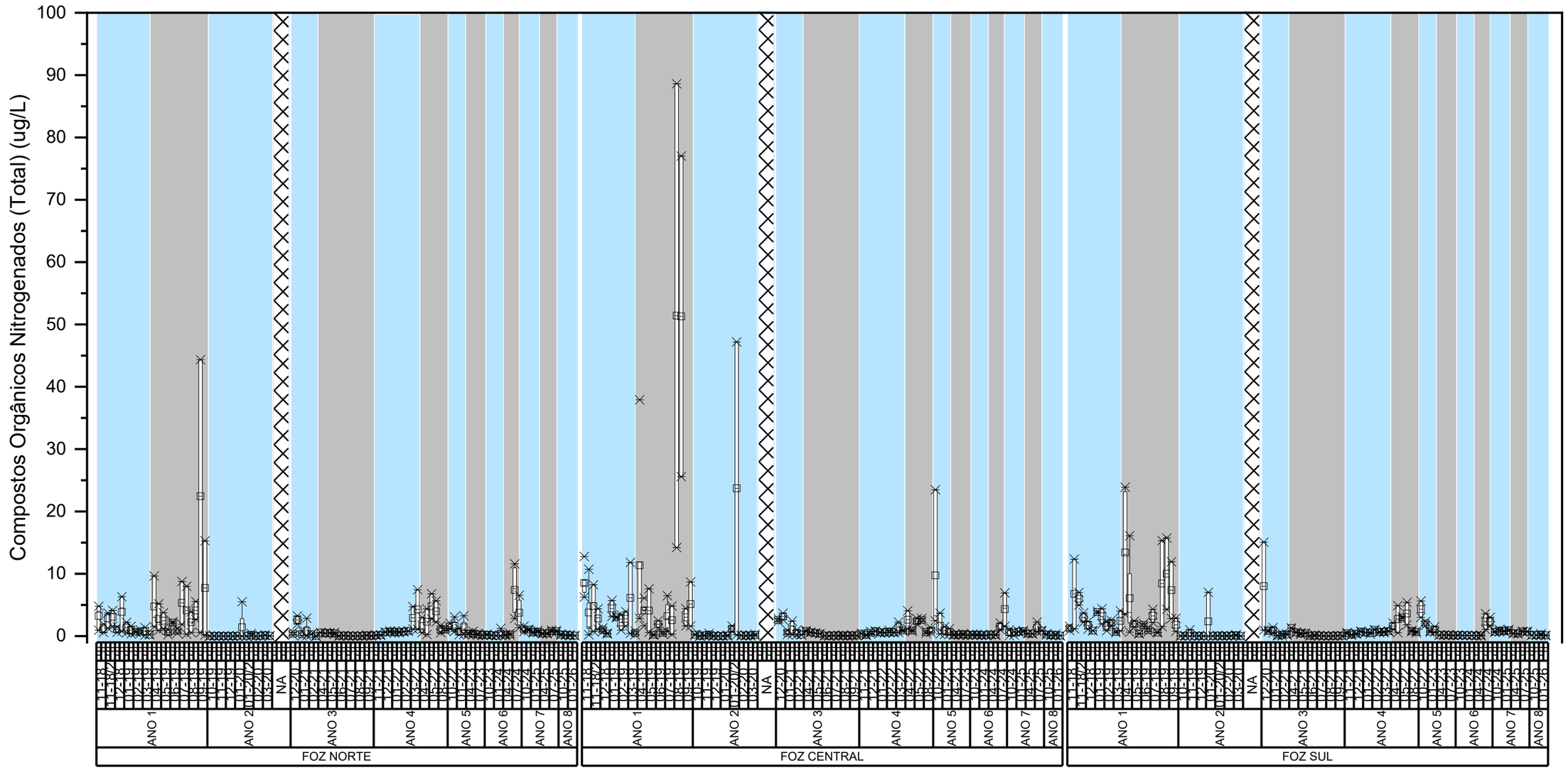
variando entre 0,086 µg/L e 1,597 µg/L. Pontos de coleta como SDN 20 (1,597 µg/L) e SDN 30 (1,053 µg/L e 1,071 µg/L) apresentaram os níveis mais altos. Essa heterogeneidade é um comportamento esperado e já observado, refletindo a forte influência da descarga do rio Doce na dispersão desses contaminantes. As concentrações elevadas podem ser atribuídas a picos de vazão do rio, capazes de carregar uma carga maior desse material, possivelmente ainda presente ao longo de seu curso. Em contrapartida, a campanha de janeiro/2025 (Ano 7) trouxe um cenário de redução geral nas concentrações em comparação com outubro/2024, com valores que variaram de 0,53 µg/L a 1,06 µg/L. Embora alguns pontos, como SDS20 (1,06 µg/L) e SDN20 (0,9 µg/L), ainda mostrassem concentrações relativamente elevadas, a maioria dos demais locais apresentou leituras abaixo de 0,8 µg/L. Dando continuidade ao monitoramento no Ano 7, as campanhas de 2025 evidenciaram a marcante influência da sazonalidade hidrológica na atenuação e dinâmica dos compostos. No período seco, a campanha de abril/25 revelou um cenário de maior estabilidade e atenuação nas concentrações, com uma redução significativa em comparação ao período chuvoso anterior, com a maioria das estações do setor Foz apresentando valores inferiores a 0,50 ug/L, Os maiores registros deste período ocorreram nos pontos SDS30 (0,48 µg/L), SDN13 (0,50 µg/L) e SDN30 (0,50 µg/L), indicando uma dispersão homogênea. Na campanha de julho/25, as concentrações mantiveram-se em patamares baixos, embora ligeiramente superiores aos de abril/25, variando no setor Foz entre 0,68 µg/L (SDS20) a 2,26 µg/L (SD01), com registros relevantes em SD02 (1,14 µg/L) e SDN20 (0,98 µg/L). Esse incremento pontual em relação a campanha anterior destaca a persistente influência da dinâmica local na distribuição destes compostos.

Em paralelo, o Setor Norte na campanha de outubro/2024 exibiu concentrações em níveis semelhantes aos observados na Foz, predominando na faixa de 0,744 µg/L a 1,052 µg/L. Os pontos DEG 01 (1,052 µg/L) e BN 02 (1,039 µg/L) foram os que registraram os maiores índices, sinalizando uma continuidade de concentrações mais altas em certas localidades do setor Norte. Contudo, é crucial destacar que esses patamares são consideravelmente menores do que os notados no Ano 6 e, muito inferiores aos do Ano 1. Assim como na Foz, ao longo do Ano 7, o setor Norte também mostrou uma tendência geral de diminuição das concentrações, com concentração média de 0,61 µg/L. A redução nos níveis de concentração sugere que os processos hidrodinâmicos e meteoceanográficos, associados à possível redução do aporte das fontes, têm favorecido a recuperação da qualidade da água, principalmente em pontos mais distais da foz do Rio Doce. Por fim, o Setor APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz demonstrou um comportamento particular no Ano 7. Na campanha de outubro/24, as concentrações de compostos orgânicos nitrogenados totais variaram entre 0,746 µg/L e 2,186 µg/L, com os pontos CA 03 (1,811 µg/L) e CA 04 (2,186 µg/L) apresentando os valores mais altos. Apesar de esses níveis serem inferiores aos picos registrados no Ano 6 para o mesmo setor (CA06 S = 15,72 µg/L), a persistência de concentrações acima de 1 µg/L em vários pontos indica que a área ainda recebe influência de fontes desses contaminantes. Já na campanha de janeiro/25, o setor manteve concentrações elevadas em alguns locais, com variações entre 0,75 µg/L e 1,46 µg/L. Os pontos CA01 (1,39 µg/L), CA02 (1,24 µg/L), CA03 (1,46 µg/L) e CA06 (1,4 µg/L) se destacaram com as concentrações mais significativas, sugerindo que, mesmo com uma possível diluição sazonal, a presença de compostos nitrogenados ainda é relevante. Este perfil de maiores concentrações de compostos orgânicos nitrogenados, em

comparação aos demais setores monitorados, também se manteve em julho/25, com média superior (0,89 µg/L) e máximos de concentração observados nas estações CA01 e CA02.

O Ano 8 de monitoramento, abrangendo as campanhas de outubro/25 e janeiro/26, foi marcado por uma expressiva redução e estabilização em baixos patamares das concentrações de compostos orgânicos nitrogenados em todos os setores estudados. Este cenário de redução, sinaliza uma mudança temporária do padrão de sazonalidade histórica com picos no período chuvoso que incrementavam os níveis de concentração destes contaminantes. Dessa forma, pode-se inferir esta redução a um maior efeito de diluição ou a um esperado efeito de redução no aporte continental destes contaminantes. De maneira abrangente, para todos os setores, ao longo de todo o monitoramento, observa-se um padrão que ecoa anos anteriores: os níveis de concentração mais elevados tendem a ocorrer durante os períodos chuvosos, diretamente ligados ao aumento da vazão do rio Doce. Além disso, a dinâmica complexa dos processos meteoceanográficos e hidrodinâmicos desempenha um papel crucial, influenciando a distribuição e o eventual acúmulo desses contaminantes em áreas específicas, o que explica as variações pontuais observadas.

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-UFES (novembro/2018 a janeiro/2026). Área sombreada em azul: período chuvoso; área sombreada em cinza: período seco. NA (“Não Amostrado”) corresponde ao período sem coletas devido a pandemia.



3.1.3 **Metais**

Figura 5: Valores dos índices CWQI para metais em água, utilizando valores de referência compilados CONAMA e NOAA (Fração Total (µg/L): Ni – 25; As – 10; Cd – 5; Ba – 1000; Pb – 10; Cr – 50; Mn -100; Zn – 90, todos pelo CONAMA. Fração dissolvida (µg/L) V – 50; Co – 1; Ni – 8,2; Cu – 3,1; As – 36; Cd – 7,9; Ba – 200; Pb – 8,1; Fe – 50; Al – 1500; Mn – 100; Zn – 81; Hg – 0,94, todas as referências US EPA/NOAA exceto Alumínio (CONAMA), durante o período de monitoramento do PMBA/Fest-UFES entre o ano de 2018 a 2025. NC – Período não coletado devido à pandemia da Covid-19.

	Ano 1												Ano 2									
	Chuvoso						Seco						Chuvoso							Seco		
Campanha	nov/18	nov/18	dez/18	jan/19	fev/19	mar/19	abr/19	mai/19	jun/19	jul/19	ago/19	set/19	out/19	nov/19	dez/19	jan/20	jan/20	fev/20	mar/20	NC	NC	NC
Abrolhos																						
APA Costa das Algas																						
Região Norte																						
Foz																						
Região Sul																						

	Ano 3									Ano 4								Ano 5				Ano 6			
	Chuvoso			Seco						Chuvoso			Seco					Chuvoso		Seco		Chuvoso		Seco	
Campanha	dez/20	jan/21	fev/21	abr/21	mai/21	jun/21	jul/21	ago/21	set/21	nov/21	dez/21	jan/22	fev/22	mar/22	abr/22	mai/22	ago/22	out/22	jan/23	abr/23	jul/23	out/23	jan/24	abr/24	jul/24
Abrolhos																									
APA Costa das Algas																									
Região Norte																									
Foz																									
Região Sul																									

	Ano 7				Ano 8	
	Chuvoso		Seco		Chuvoso	
Campanha	out/24	jan/25	abr/25	jul/25	out/25	jan/26
Abrolhos						
APA Costa das Algas						
Região Norte						
Foz						
Região Sul						

Pobre - 0 -44 | Marginal - 45 - 64 | Razoável - 65 - 79

Bom - 80 - 94 | Excelente - 95 - 100 | Sem valores

.

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 MLD, 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 1 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 todo 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 início do período chuvoso do Ano 6 (outubro de 2023). 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. Contudo, os valores dos índices para o restante da campanha do Ano 6 apresentaram uma ligeira diminuição, voltando para índices de qualidade classificados como bom, variando de 82,11 para a Região Norte, e 94,80 para a região da Foz. O Ano 7 apresentou constância no índice bom para o período chuvoso, com valores variando de 84,02 a 90,43 e média de 87,75±2,47. Já o período seco registrou uma melhora nos índices CWQI, registrando índices classificados como Bom variando de 85,92 a 92,31 para índices Excelente, principalmente para a Região Norte e Foz com valores médios de 97,15 e 99,87, respectivamente. O período chuvoso do Ano 8 ainda experimenta essa melhora nos índices, registrados para a região da APA Costa das Algas, porém, as demais áreas apresentaram uma queda nos valores dos índices, retornando para índices classificados como Bom, variando entre 86,76 a 90,18.

Ao longo do período de monitoramento fica evidente a influência do MLD, 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 ligada ao MLD. Quando esses níveis de ferro estão

dentro do nível de referência, os índices CWQI registram uma melhora, como observado para os Ano 5 e início do Ano 6, permanecendo valores de índice bom para o período chuvoso do Ano 7. Contudo, apesar dessa permanência do índice bom ao longo do período seco do Ano 6 para o período chuvoso do Ano 7, é observada uma ligeira diminuição nos valores de CWQI nas áreas: APA Costa das Algas, passando de 95,7 em abril de 2024 para 84,0 em janeiro de 2025; Região Norte, passando de 94,8 em abril de 2024 para 89,8 em janeiro de 2025; e Foz, passando de 93,8 em abril de 2024 para 86,5 em janeiro de 2025. Esse padrão é observado para o período seco do Ano 7, onde há uma melhora relativa nos valores dos índices, como observados para a Região Norte e Foz, assim como é observado uma ligeira diminuição nos valores dos índices para o período chuvoso do Ano 8. Essa diminuição nos índices está relacionada aos aumentos nas concentrações de ferro dissolvido, manganês e zinco da fração total. No geral, a oscilação nos índices está diretamente associada a variação nas concentrações de metais dissolvidos e totais, influenciados pelos fatores climáticos na região.

Figura 6: Valores dos índices CWQI para metais em água, utilizando valores de referência do CONAMA (Fração Total (µg/L): Ni – 25; As – 10; Cd – 5; Ba – 1000; Pb – 10; Cr -50; Mn – 100; Zn – 90; Ag – 5; Hg – 0.02. Fração Dissolvida (µg/L): Cu – 5; Fe – 30; Al – 11500), durante o período de monitoramento do PMBA/Fest-UFES entre o ano de 2018 a 2025. NC – Período não coletado devido à pandemia da Covid-19.

	Ano 1												Ano 2									
	Chuvoso						Seco						Chuvoso							Seco		
Campanha	nov/18	nov/18	dez/18	jan/19	fev/19	mar/19	abr/19	mai/19	jun/19	jul/19	ago/19	set/19	out/19	nov/19	dez/19	jan/20	jan/20	fev/20	mar/20	NC	NC	NC
Abrolhos																						
APA Costa das Algas																						
Região Norte																						
Foz																						
Região Sul																						

	Ano 3									Ano 4								Ano 5				Ano 6			
	Chuvoso			Seco						Chuvoso					Seco			Chuvoso		Seco		Chuvoso		Seco	
Campanha	dez/20	jan/21	fev/21	abr/21	mai/21	jun/21	jul/21	ago/21	set/21	nov/21	dez/21	jan/22	fev/22	mar/22	abr/22	mai/22	ago/22	out/22	jan/23	abr/23	jul/23	out/23	jan/24	abr/24	jul/24
Abrolhos																									
APA Costa das Algas																									
Região Norte																									
Foz																									
Região Sul																									

	Ano 7				Ano 8	
	Chuvoso		Seco		Chuvoso	
Campanha	out/24	jan/25	abr/25	jul/25	out/25	jan/26
Abrolhos						
APA Costa das Algas						
Região Norte						
Foz						
Região Sul						

Pobre - 0 -44 | Marginal - 45 - 64 | Razoável - 65 - 79

Bom - 80 - 94 | Excelente - 95 - 100 | Sem valores

De forma geral, os índices de qualidade de água, Figura 6, apresentaram uma grande variação ao longo do período de monitoramento, registrando índices marginais (jun/2019) para todos os setores (média de 62±2,96) a índices bons (jul/2019) para todas as áreas (médias 84,3±3,98)

O Ano 1 registrou uma variação bem expressiva de índices de qualidade entre os períodos chuvoso e seco. O período chuvoso do Ano 1 apresentou índices razoáveis para as Região Norte e Região Sul, e índices bons para as áreas de Abrolhos, APA Costa das Algas e Foz. Contudo, essas áreas registraram uma piora na qualidade da água, passando a registrar índices marginais para as Região Norte, APA Costa das Algas, Foz e Região Sul. No período seco, a região da Foz registrou índice marginal em maio (49,74), junho (48,95) e agosto (60,92) de 2019; razoável para todas as áreas em abril de 2019 (média de 68,1±1,98); e Bom para todas as áreas em julho de 2019 (média de 84,3±4,0) e para a Foz em setembro de 2019 (82,02).

O Ano 2 registrou uma variação de índice razoável (66,00) a excelente (98,78). Os índices classificados como razoável foram predominantes em todo o período, principalmente para janeiro de 2020 que registou em todas as áreas coletadas, com médias de 74,7±2,31, e apesar disso, é observada uma melhora nos índices quando comparados ao período seco do Ano 1. Somados a isso, foi registrado o índice excelente para a região da Foz no mês de outubro de 2019 (98,78). Esse mesmo predomínio foi apresentado para o Ano 3 para os dois períodos climáticos, apresentando uma melhora nos índices ao final do período seco do referido Ano.

O Ano 4 apresentou uma tendência de melhora nos índices de qualidade. O período chuvoso (média de 79,94±4,68) apresentou um predomínio de índices razoáveis, variando de 72,67 a 79,97, porém, um maior registro de índices classificados como bom, variando de 82,28 a 84,73. Para o período seco (média 81,1±8,75) foi registrado um episódio de índice marginal na região da APA Costa das Algas. Contudo, foi observado um incremento nos valores dos índices ao final do período seco. Essa tendência de melhora nos índices foi observada durante o período chuvoso e seco do Ano 5, com o predomínio de índices classificados como Bom, e registro de um índice excelente (97,71).

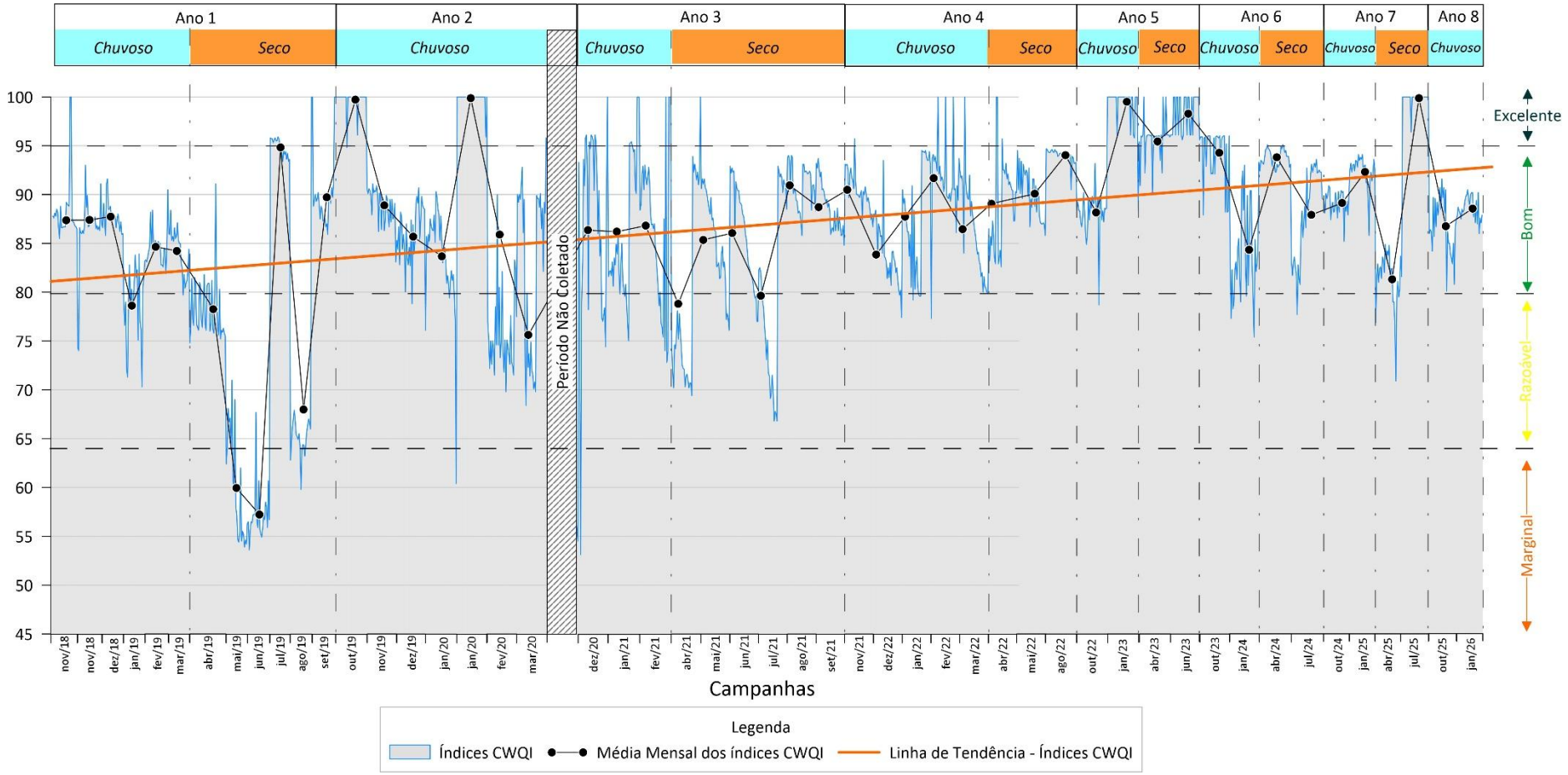
O Ano 6 apresentou características semelhantes entre o período chuvoso e seco, um mês com índices classificados como Bom (outubro/23 com média 87,1±1,34; abril/24 com média de 87,5±1,89), e decaimento nos valores para o mês de coleta subsequente (janeiro/24 com média 67,2±3,86; julho/24 com média de 74,7±1,58).

Para o Ano 7, o período chuvoso registrou uma melhora nos índices de qualidade, principalmente para as áreas da APA Costa das Algas, passando de índice razoável para bom. A Região Norte e Foz registraram índice razoável em janeiro de 2025 e outubro de 2024, respectivamente. Há uma variação temporal nos índices para a Região Norte, onde os índices variaram de razoável para o período seco do Ano 6, para índice bom no início do período chuvoso e o decaimento para o final do respectivo período. Já na área da Foz, essa variação temporal ocorre no final do período chuvoso, com a melhora nos índices de qualidade, passando de razoável para bom. Já o período seco do Ano 7, é observado a continuidade de melhora nos índices, com a permanência de índices Bom, variando de 89,3 a 92,7, e o registro de índice Excelente (99,5) para a área da Foz. No entanto, o Ano 8 é registrado um

decaimento nos índices de forma geral, classificando o ambiente com índices CWQI razoável novamente com índices médios de 74,9±1,9, exceto para a Região da APA Costa das Algas que registrou índice excelente (98,1).

Ao longo do período de monitoramento fica evidente a influência do MLD, principalmente para o Ano 1, no qual foram registrados os maiores episódios de índices de qualidade marginal. No entanto, esses índices vêm registrando uma melhora da qualidade de água para os setores, como observados para os Anos 5, 6, 7 e 8. Durante o monitoramento foi observado que os índices classificados como marginal são influenciados por altas concentrações de ferro e cobre na fração dissolvida, e níquel, arsênio, chumbo e zinco na fração total. Já os índices classificados como razoável são influenciados por altas concentrações de ferro na fração dissolvida e chumbo e zinco na fração total. Por fim, os índices classificados como bom são influenciados apenas pelas altas concentrações de arsênio na fração total. Essas variações entre os períodos climáticos influenciam diretamente nas concentrações dos metais para a região.

Figura 7: Comportamento dos índices de qualidade em água para metais na região da Foz do rio Doce durante o período do PMBA/Fest-UFES entre os anos de 2018 a 2025. 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 µg. L^{-1}, apresentando valores acima dos limites de referência (< 10 µg.L^{-1}). Além disso, as concentrações de ferro (2,145 > Fe ≤ 339,919 µg.L^{-1}) e zinco (0,118 > Zn ≤ 126,692 µg.L^{-1}) dissolvido, e chumbo (0,507 > Pb ≤ 28,844 µg.L^{-1}) e zinco (2,515 > Zn ≤ 1.019,475 µg.L^{-1}) na fração total foram as principais responsáveis pelos índices classificados como razoável. Dentre todas as áreas monitoradas ao longo dos anos do PMBA/Fest-UFES, a região da Foz do rio do Doce registrou a maior variação nos índices de qualidade de água, variando de marginal (4,00% das campanhas – 2/50), razoável (12,00% das campanhas - 6/50), boa (72,00% das campanhas – 36/50) e excelente (com 12,00% das campanhas – 6/50) (valores de CWQI utilizando os valores de referência compilados CONAMA e US EPA/NOAA).

Nos episódios marginais, as concentrações de ferro e cobalto na análise da fração dissolvida registraram valores de 567,982 a 844,414 µg.L^{-1} e 2.41 a 2.695 µg.L^{-1}, respectivamente. Somado a isso, as concentrações de manganês, arsênio e níquel apresentaram valores de 12.527 a 202,239 µg.L^{-1}, 36,025 a 55.148 µg.L^{-1} e 41.267 a 851,033 µg.L^{-1}, respectivamente. As concentrações de níquel na fração total ficaram acima dos valores de referência em até 47 vezes.

A Figura 7 demonstra que o Ano 2 registrou índices médios variando de razoável para excelente, com predomínio de índice bom. No entanto, vale ressaltar que, apesar de algumas médias apresentarem índice Bom, em um mesmo mês alguns pontos apresentaram índices que variaram de razoável a excelente, como a exemplo dos meses de janeiro e fevereiro de 2020. O Ano 3 apresentou o predomínio de índices médio bom durante o período chuvoso, evidenciando alguns pontos de amostragem com episódios de índices excelentes. Diferentemente do período chuvoso, o período seco do referido ano registrou índices médio variando de razoável a bom, com um episódio de índice excelente no mês de maio de 2021. Já o Ano 4 apresentou um comportamento bem diferente aos outros anos monitorados, pois registrou menor variação entre os índices médios, com predomínio de índices Bom. Apesar dessa característica, são observados dois pontos amostrados com episódios de índices razoáveis e seis pontos amostrados com 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. Essa evidência de melhora nos índices de qualidade é registrada no Ano 5, onde a região da Foz apresentou índices de qualidade de água passando de Bom para Excelente no período chuvoso, se estabilizando no período seco. 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.

Contudo, ao longo do período chuvoso para o Ano 6 foi registrado um decréscimo nos valores dos índices de qualidade com valor médio de 83,72 (Bom). Essa diminuição está relacionada com as concentrações de ferro na fração dissolvida, chumbo, manganês e zinco na fração total acima dos valores de referência. Já no início do período seco é observada uma ligeira melhora nos valores dos índices com média de 94,80 para o mês de abril. Para esse mês apenas as concentrações do ferro na

fração dissolvida apresentaram valores acima dos níveis de referência, justificando a melhora nos índices de qualidade. Contudo, houve uma ligeira diminuição para o mês de julho de 2024 com média de 88,43 (Bom), decorrente do aumento nas concentrações de ferro dissolvido, manganês e zinco na fração total, apresentando resultados acima dos valores de referência.

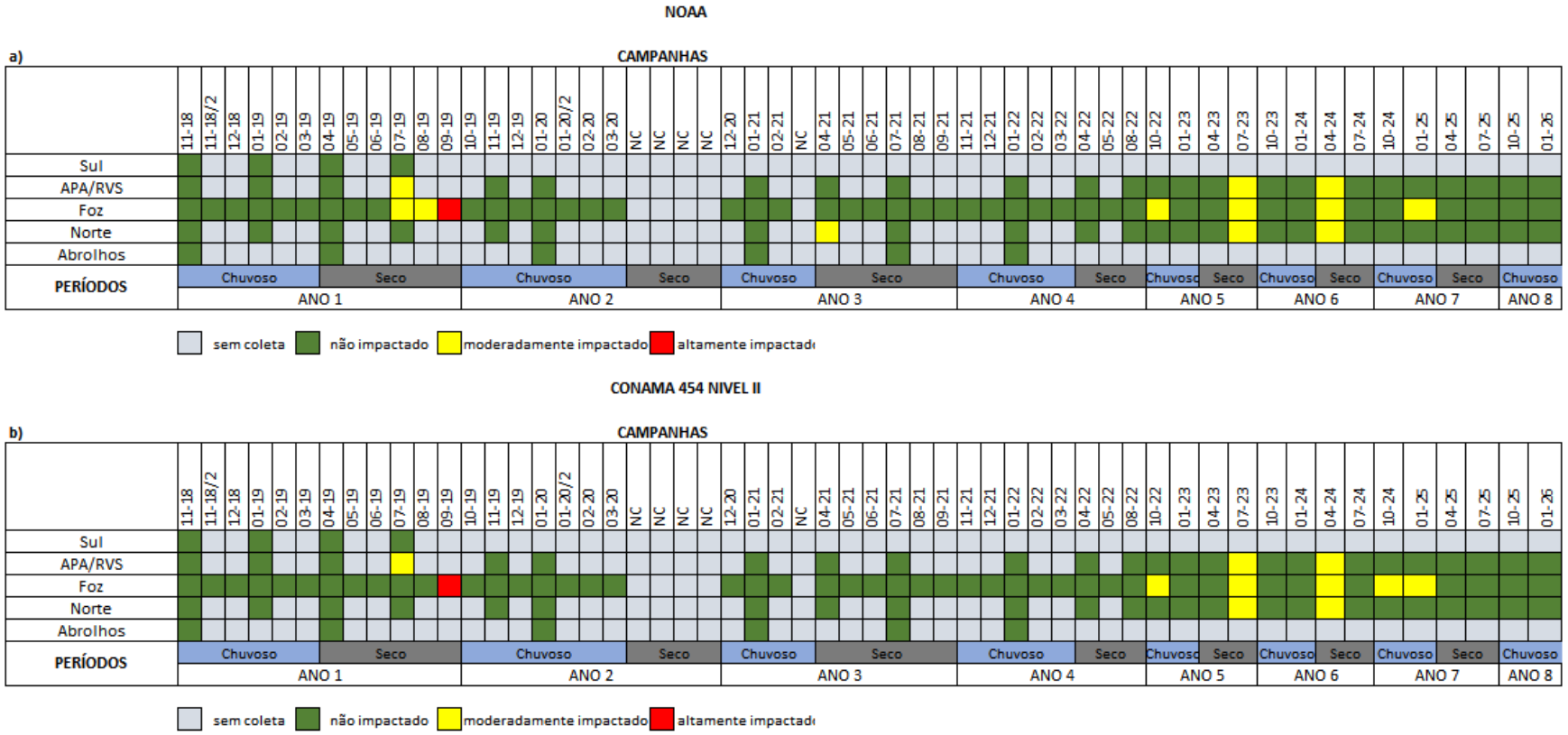
O período chuvoso do Ano 7 registrou valores variando de 83,6 a 90,9, com média 87,82 ± 2,07. É registrada uma ligeira diminuição no valor médio do índice para o mês de janeiro de 2025, resultado do aumento nas concentrações de ferro na fração dissolvida, e de chumbo, manganês e zinco na fração total, acima dos valores de referência, semelhante ao observado para o período chuvoso do Ano 6. Já o período seco registou uma melhora nos valores dos índices, variando de 80,1 a 100 com média 93,3±7,0. Já o período seco do Ano 8 é registrado uma diminuição nos valores dos índices, passando de índice CWQI excelente para bom (88,6±1,2). Essa variação nos índices de qualidade refletem a influência dos parâmetros metaoceanográficos e a contribuição da lixiviação continental na área da Foz.

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, anterior ao PMBA/Fest-UFES (UFES, 2017).

3.2.1 **Orgânicos**

Figura 8: Valores dos índices SQG-q para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em amostras de sedimentos, com o objetivo de avaliar o indicador de Qualidade da Sedimento proposto pelo Tema Hidrogeoquímica. O índice foi calculado integrando as concentrações de HPA para todas as campanhas e setores do PMBA/Fest-UFES contemplados neste relatório. Os valores de referência do índice foram: a) a partir dos limites PEL do NOAA e b) a partir dos limites referentes ao nível II para água salina/salobra do CONAMA 454/12. As colunas estão separadas em períodos chuvosos em azul (outubro a março) 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 de sedimento.



A fim de comparação entre legislações nacionais e internacionais, o Sediment Quality Guideline quotients (SQGq) foi calculado utilizando-se os limites PEL (Probable Effect Level) estabelecidos pela USEPA / NOAA para sedimentos marinhos e a partir dos limites referentes ao nível II para água salina e salobra do CONAMA 454/12. O Indice SQGq 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. Em ambas as condições consideradas para cálculo do SQGq, observa-se momentos de piora da qualidade do sedimento ao longo do período de monitoramento. A exceção ocorre para as campanhas 07/19 e 08/19 no setor Foz, que pelo CONAMA não seriam enquadradas como moderadamente impactadas e sim como ambientes não impactados. Esses diferentes níveis de impacto observados nos SQGq, são atribuídos às diferenças significativas nos valores regulamentados, que são para muitos compostos monitorados muito menos restritivos na CONAMA 454/12. 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 8). Para a Foz, a piora da qualidade ocorreu nas campanhas de julho a setembro de 2019.

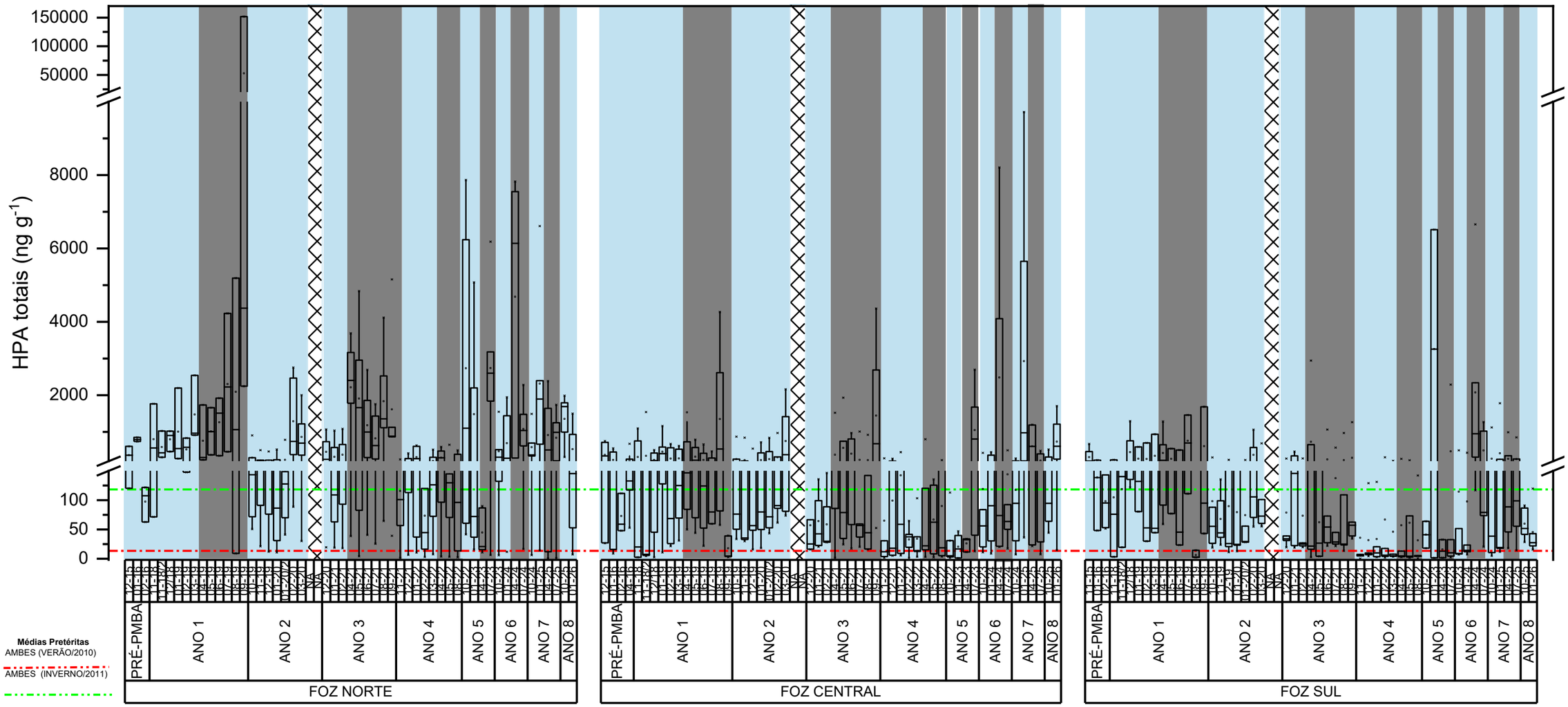
O Ano 1 foi o mais impactado até o momento no PMBA/Fest-UFES e há uma tendência de melhora do ambiente marinho em relação às concentrações HPA a partir do Ano 2 no Setor Foz do rio Doce. Durante o período seco do Ano 1, apenas 9% dos pontos amostrais foram classificados como moderadamente a altamente 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 até o período chuvoso do Ano 6. No período seco do Ano 6, observa-se uma piora da qualidade do sedimento, indo de não impactado para moderadamente impactado, em todos os setores analisados. 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 no período chuvoso essa piora na qualidade está mais influenciada aos compostos de baixa e média massa molecular que são carreados para o sedimento a partir de fontes terrestres, num fenômeno conhecido por runoff (Li *et al.*, 2023 e Zhao, 2023).

Para o período chuvoso do Ano 7, o panorama do monitoramento apresenta uma manutenção da qualidade para o sedimento, com os setores APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz e Setor Norte classificados como “não impactados”. Entretanto, ainda se observa a persistência da condição de "moderadamente impactado" para o Setor Foz, tanto pela classificação NOAA (campanha 01/25) quanto pela CONAMA 454/12 (campanhas 10/24 e 01/25), indicando que os processos de remobilização e aporte de HPAs permanecem ativos. Embora não haja áreas classificadas como "altamente impactadas", a manutenção de um cenário de impacto moderado em múltiplos pontos ressalta a complexidade da dinâmica de contaminantes.

No período seco do Ano 7 e chuvoso do Ano 8, os resultados do índice apontam para uma tendência de recuperação na qualidade ambiental do sedimento na região. A partir da campanha de abril/2025 e estendendo-se até janeiro/26, todos os setores apresentaram a classificação “não impactado” conforme ambas normativas (NOAA e CONAMA 454/12). Esse cenário marca uma melhora significativa, especialmente para o Setor Foz, que deixou de apresentar a condição de “moderadamente impactado” observada no início do Ano 7.

Embora os resultados mais recentes sinalizem uma fase de atenuação nas concentrações, a relação entre os períodos de seca e chuva e os níveis de HPAs nos sedimentos é complexa, devido à 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, evidencia uma piora do ambiente, apesar dos momentos de melhora da qualidade observados ao longo de todo o monitoramento. Dessa forma, infere-se que essa piora, observada principalmente em decorrência de eventos hidrodinâmicos, pode ser relacionada ao transporte de material continental com a passagem do MLD e sua constante redispersão mediante a forçantes meteoceanográficas.

Figura 9: 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-UFES. 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 MLD ao oceano, foram registrados níveis de concentração 20 vezes superiores aos valores pretéritos (da Silva, 2024). 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), que são os valores mínimos de segurança quanto a efeitos tóxicos a organismos aquáticos. No Setor Foz, conforme a Figura 9, as concentrações de HPAs no período seco foram consistentemente superiores às do período chuvoso dos Anos 1, 2 e 3. Testes estatísticos demonstraram uma diferença significativa ($p < 0,05$) nos valores de HPAs entre o Ano 1 e o Ano 3, decorrente das concentrações elevadas observadas durante o período seco, com destaque para a região da Foz Norte. Portanto, embora o padrão geral de distribuição possa parecer consistente, a variação quantitativa entre os anos, impulsionada por picos no período seco, é estatisticamente relevante.

Durante o período chuvoso do Ano 4 as concentrações continuaram a apresentar elevados níveis de concentração, entretanto ainda inferiores aos observados nos anos anteriores. Já no período chuvoso do Ano 5 e no período seco do Ano 6, observa-se elevados níveis de concentração, similares aos observados no período seco do Ano 1 e superiores ao período chuvoso do mesmo ano.

Considerando o Ano 6, deve-se ressaltar que o aumento expressivo das concentrações foi observado em todos os setores monitorados. Na APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz foi detectada a concentração média de 410,08 ng/g ± 1000,28 ng/g e máxima de 4393,22 ng/g (CA01 – 07/24). No setor Norte foi detectada a concentração média de 524,47 ng/g ± 1440,64 ng/g e máxima de 6663,93 ng/g (DEG02 – 04/24). Para a Foz Central, a concentração média foi 732,80 ng/g ± 1974,88 ng/g e máxima de 8207,63 ng/g (SD01 – 04/24). Na Foz Norte a concentração média foi de 1729,82 ng/g ± 2507,46 ng/g e máxima de 7822,45 ng/g (SDN36 – 04/24). O subsetor Foz Sul manteve os mesmos níveis elevados de concentração, registrando a média de 694,07 ng/g ± 1525,39 ng/g e máxima de 6654,90 ng/g (SDS20 – 04/24).

No Ano 7 confirmou-se o perfil de tendência de aumento registrado durante o Ano 6. No período chuvoso as concentrações mantiveram o perfil de concentração, apresentando a concentração média de 335,87 ng/g ± 459,60 ng/g de HPAs totais no Setor Foz (outubro/24) com uma amplitude considerável, variando de 4,76 ng/g (SDS19) a 1488,11 ng/g (SDN30). Em janeiro/25, o cenário da Foz do rio Doce mostra um perfil de aumento ainda mais significativo. As concentrações de HPAs totais oscilaram entre 11,53 ng/g (SDS13) e 9720,81 ng/g (SD02), com média de 1810,73 ± 2880,35 ng/g. No período seco, durante a campanha de abril/25, os níveis de HPAs totais no Setor Foz apresentaram uma amplitude variando de <0,5 ng/g (SDN13) a 2384,81 ng/g (SDN30) e média de 569,30 ng/g ng/g ± 741,61 ng/g. Em julho/25, o cenário na Foz manteve a estabilidade com o perfil de concentrações, oscilando entre 0,73 ng/g (SDN12) a 1737,55 ng/g (SDN30) e média de 450,64 ng/g ± 546,12 ng/g.

O início do Ano 8, período chuvoso, revelou a manutenção dos patamares observados nos períodos anteriores. Em outubro/2025, as concentrações variaram de 28,27 ng/g (SDS20) a 1985,25 ng/g (SDN20), com média de 588,32 ng/g ± 734,93 ng/g. Enquanto quem na campanha de janeiro/26, os

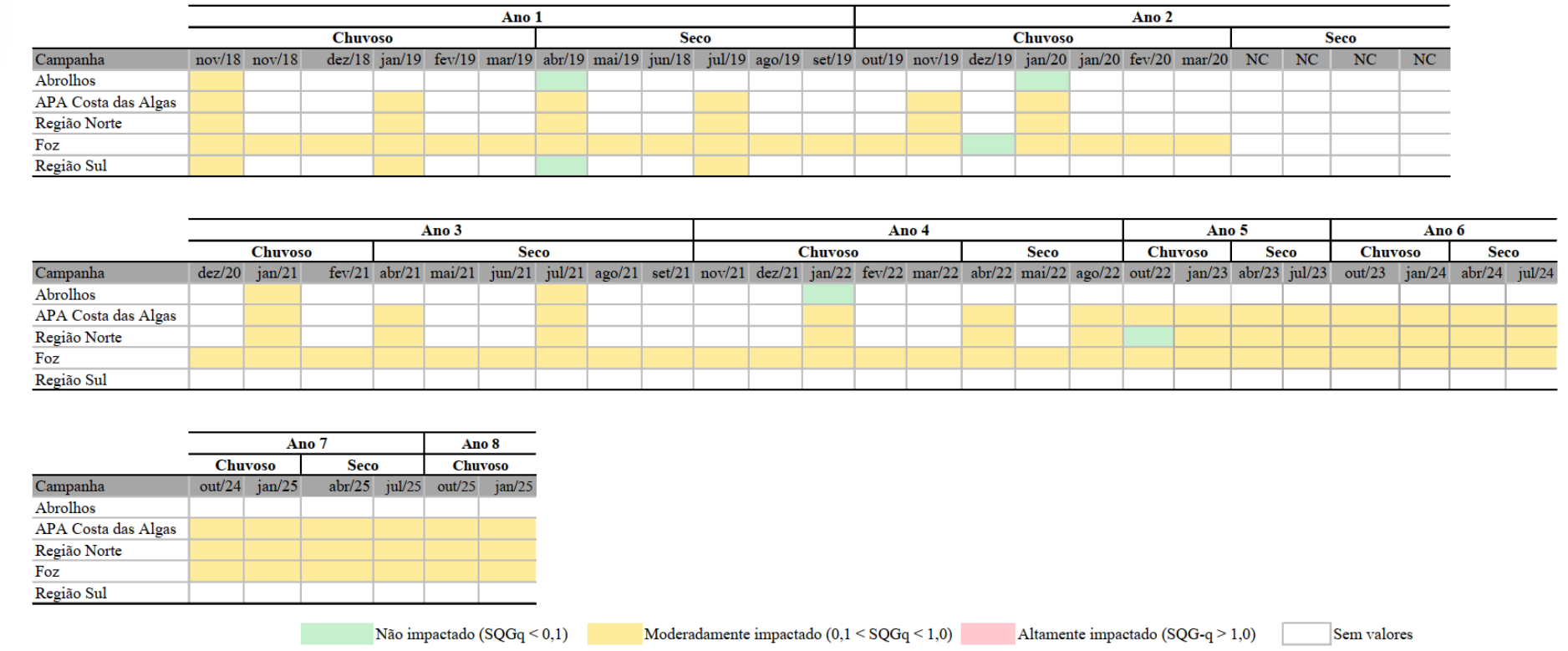
valores ficaram entre 10,27 ng/g (SDN12) e 1703,54 ng/g (SD01), com média de 413,58 ng/g ± 582,12 ng/g. Nota-se que os aumentos observados são pontuais e, embora tenham incrementado as médias detectadas, os valores médios obtidos são muito inferiores à média pretérita ao programa de monitoramento. Ao contrário do verificado em janeiro/25, quando os níveis atingiram a concentração de 9.720,81 ng/g (SD02), o auge do período chuvoso do Ano 8 não apresentou picos tão extremos de contaminação. Essa redução sugere que, embora a dinâmica de runoff e ressuspensão de sedimentos impactados continue a influenciar a área, houve uma atenuação na carga de HPAs disponíveis no sistema ou uma dispersão mais efetiva destes compostos persistentes na foz do rio Doce durante este ciclo.

Para os setores Norte e APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz, observou-se uma importante redução dos níveis de concentração durante o Ano 7, em relação ao perfil observado ao longo do Ano 6. Um ligeiro aumento das concentrações foi observado nas campanhas do período chuvoso do Ano 8. As maiores concentrações foram detectadas no setor Norte com médias de 206,40 ng/g (mín = 17,86 e máx = 1021,05 ng/g) e 228,54 ng/g (mín = 37,69 – 1121,73 ng/g) durante as campanhas de outubro/25 e janeiro/26, respectivamente. Neste setor, em ambas as campanhas as maiores concentrações foram registradas na estação BS01. Já para o setor Costa das Algas/RVS Santa Cruz, os níveis detectados foram significativamente inferiores aos observados nos demais setores neste período. Em outubro/25 variaram de 30,40 a 106,11 ng/g (média de 65,87 ng/g) e em janeiro/26 variaram de 9,17 a 257,55 ng/g (média de 66,88 ng/g). A presença de HPAs, como benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, que ultrapassaram os limites regulamentadores nível II da Conama 454/12 em diversos pontos de amostragem, indica uma persistência de compostos de maior estabilidade e potencial toxicidade. Essa manutenção de níveis elevados em parte da foz em um período de chuvas (e potencialmente maior vazão do rio) pode ser atribuída tanto ao carreamento de material da bacia (fenômeno de runoff) quanto à ressuspensão de sedimentos impactados, que são resíduos persistentes no ambiente.

Portanto, é essencial notar que os níveis de concentração ainda excedem os dados anteriores ao rompimento da barragem, evidenciando o aumento da poluição e confirmando o transporte de contaminantes devido à passagem do MLD. Igualmente, é relevante destacar a importância da contribuição de aporte continental, assim como a redisponibilização de material em sedimentos de fundo decorrente de processos meteoceanográficos A considerar que elevadas concentrações são observadas em regiões específicas, podendo ser consideradas como *hotspots*, sugere-se que, além do aporte, a persistência destes contaminantes está dependente de condições físicas e geológicas que favorecem o acúmulo desse material.

3.2.2 **Metais**

Figura 10. Índice de qualidade de sedimentos para metais em sedimentos superficiais durante o período do PMBA/Fest-UFES entre os anos de 2018 e 2025. NC – Período não coletado devido à pandemia da Covid-19.



No contexto geral do período de monitoramento, é observada uma estabilidade de índices moderadamente impactados em metais na qualidade de sedimentos, com episódios de índices não impactados em alguns meses especificamente (Figura 10), principalmente para o Ano 1 e 2. A presença desses índices SQG-q altamente impactados pode estar associada ao impacto do MLD, com incrementos nas concentrações de mercúrio e arsênio. O predomínio de índices moderadamente impactados também está associado à concentração desses metais.

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±0,08 para o período chuvoso e 0,10 a 0,37 com média de 0.36±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±0.09. Contudo, o Ano 2 também apresentou duas exceções, para a Região da Foz, especificamente para o mês de dezembro de 2019, e para a Região de Abrolhos, para o mês de janeiro de 2020, registrando índices não impactados de 0,08 e 0,09, respectivamente.

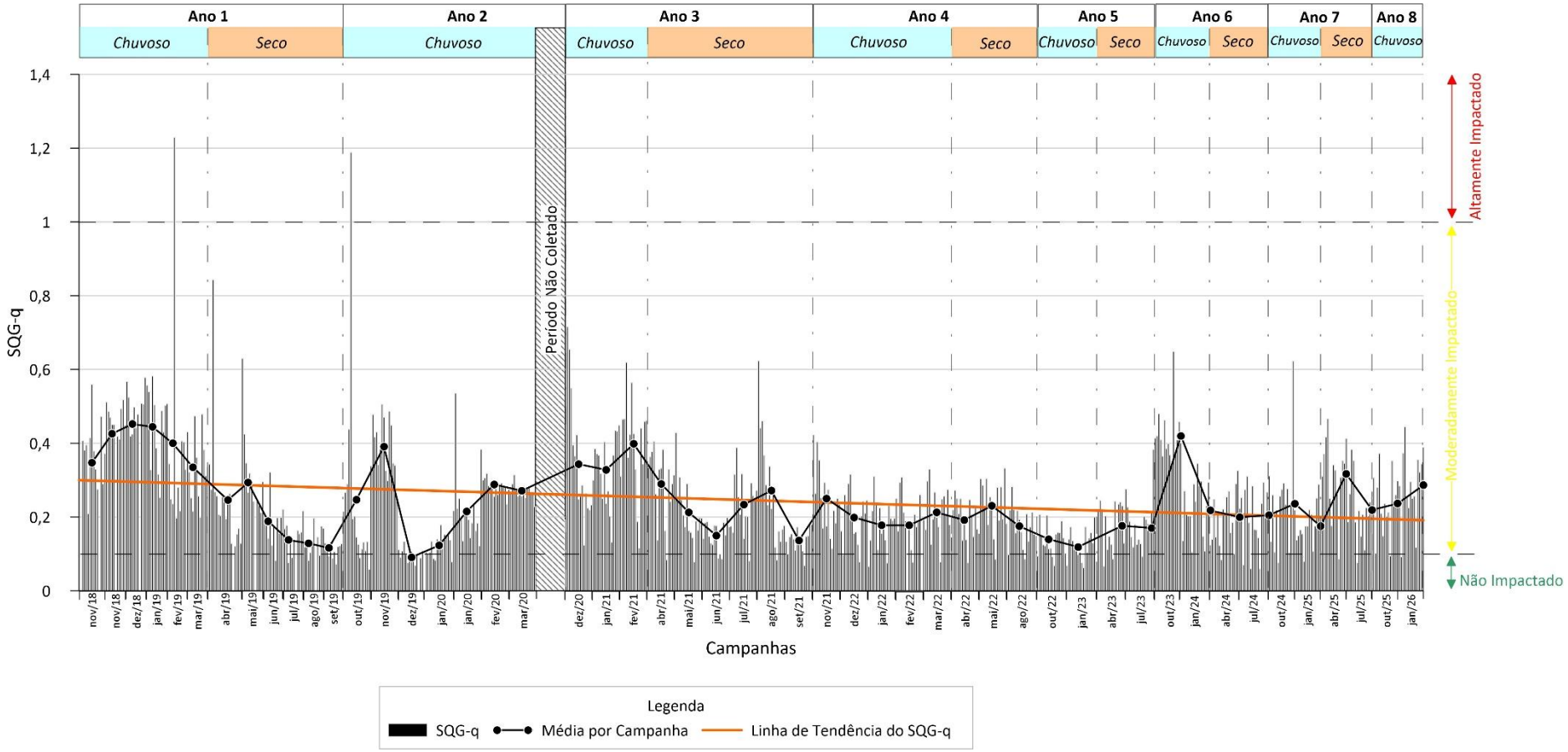
O Ano 3 foi classificado em sua totalidade com índices moderadamente impactados, para todas as regiões e todos os períodos analisados. Contudo, o período chuvoso registrou variação de 0,20 a 0,49 com média de 0,37±0.05 e o período seco variou de 0,10 a 0,49 com média de 0,25±0.05. Desta maneira é possível 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±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 no período seco, o Ano 4 foi classificado com índice moderadamente impactado para todos os períodos e regiões analisados, variando de 0,17 a 0,24 com média de 0,21±0,03. Para o Ano 5, o período chuvoso registrou índices moderadamente impactados, com valores variando de 0,11 a 0,14 e média 0,12±0,02, exceto para outubro de 2022 para o setor Região Norte que foi classificado como índice não impactado. Já o período seco registrou índices variando de 0,07 a 0,28 com média de 0,17±0,06. Por fim, o período chuvoso do Ano 6 registrou média de 0,31±0,012. Já o período seco registrou valores variando de 0,15 a 0,23 com média 0,19±0,02, indicando índices moderadamente impactados para todos os setores ao longo do ano. Para o Ano 7, o período chuvoso registrou índices variando de 0,15 a 0,24 com média de 0,19±0,03. Já o período seco registrou índices variando de 0,21 a 0,32 com médias de 0,24±0,04. O período chuvoso do Ano 8 demonstraram índices entre 0,18 e 0,29 com médias de 0,23±0.04. Assim como para todo o Ano 7, os índices classificaram o ambiente como moderadamente impactado.

A constância do registro de índices moderadamente impactados ao longo dos anos reflete a influência do MLD para os sedimentos superficiais. 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).

Figura 11. 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.

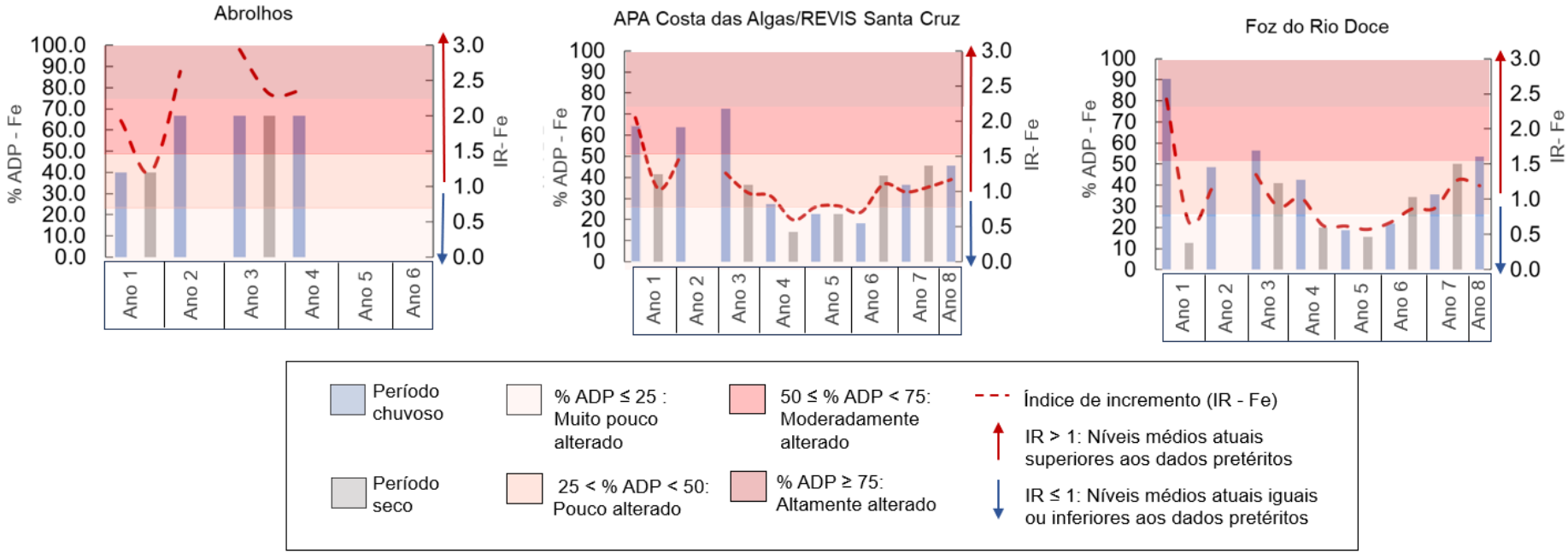


A Região da Foz do rio Doce apresentou uma alta variabilidade em relação aos valores de metais dos índices de qualidade de sedimentos durante o período de monitoramento (Figura 11). De forma geral, os índices de qualidade de sedimento predominaram como moderadamente impactados para todo o período de 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 meteoceanográficos. 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±0,04 e para o período seco variou de 0,07 a 0,28 com média de 0,17±0,06. Para o período chuvoso do Ano 6 ocorreu um incremento nos valores dos índices SQG-q, variando de 0,11 a 0,65 com média de 0,32±0,13. Já o período seco para o Ano 6 registrou valores de SQG-q variando de 0,06 a 0,33 e média 0,20±0,08. Por fim, o Ano 7 registrou para o período chuvoso uma variação de 0,08 a 0,62 com média 0,21±0,11, já o período seco registrou variação de 0,08 a 0,47 com média de 0,27±0,10. O período chuvoso do Ano 8 apresenta características semelhantes aos Anos 6 e 7, apresentando variação nos índices de 0,09 a 0,44 com valor médio de 0,26±0,09;

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 a 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 evidenciados, principalmente, pelo aumento nas concentrações de metais e consequentemente pela diminuição dos índices de qualidade dos sedimentos.

Figura 12. 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-UFES 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. As condições mais degradadas ocorreram no período chuvoso do Ano 1 para o Setor Foz do rio Doce, em que o % ADP - Fe se enquadrou na categoria *altamente alterada* (% ADP - Fe ≥ 75), enquanto o IR – Fe alcançou o nível 2,4, mostrando que as concentrações médias avaliadas foram mais do que o dobro dos valores registrados no pré-Rompimento da Barragem (Figura 12). A piora da qualidade durante os períodos chuvosos, especialmente na fase mais aguda da chegada no MLD, pode refletir 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).

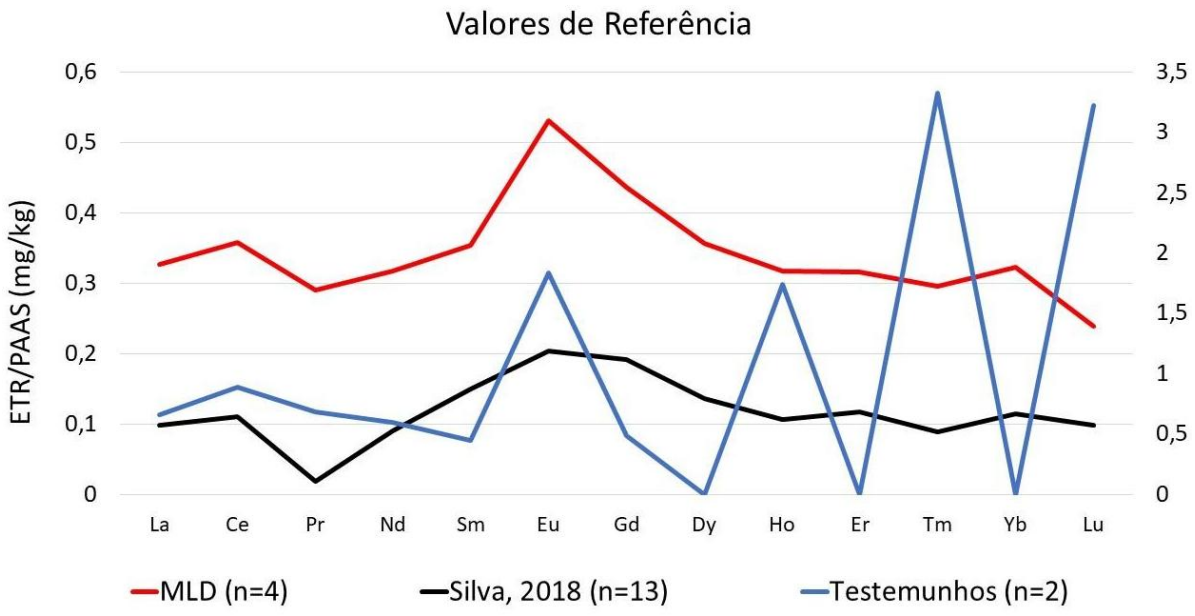
No intervalo compreendido entre o período seco do Ano 4 e o período chuvoso do Ano 6, ocorreu um padrão de diminuição tanto do % ADP - Fe quanto do IR - Fe, mostrando condições predominantemente *muito pouco alteradas* (% ADP – Fe ≤ 25), tanto na Foz do rio Doce quanto na APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz. Nesse mesmo intervalo de tempo, os níveis de IR – Fe foram predominantemente iguais ou inferiores a 1, alcançando o valor mínimo de 0,04 no período chuvoso do Ano 6 para a Foz do rio Doce; e de 0,16 no período seco do Ano 5 para a APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz. Esses resultados indicam uma tendência de melhora da qualidade do sedimento e concentrações de Fe predominantemente inferiores àquelas encontradas no período pré-Rompimento da Barragem. No entanto, esse cenário mudou nas campanhas subsequentes, que contemplaram o período seco do Ano 6 (campanhas de abr/2024 e jul/2024), chuvoso do Ano 7 (out/2024 e jan/2025), seco do Ano 7 (abr/2025 e jul/2025) e chuvoso do Ano 8 (out/2025 e jan/2026), sendo observada degradação da qualidade do sedimento em relação aos períodos anteriores para os setores Foz do rio Doce e APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz. Houve a transição da condição *muito pouco alterada* (% ADP – Fe ≤ 25) para *pouco alterada* (25 < % ADP – Fe < 50; seco Anos 6 e 7, chuvoso do Ano 7), retornando às condições *moderadamente alteradas* no período chuvoso do Ano 8 para a Foz do Rio Doce. O percentual de amostras que apresentou IR – Fe > 1,0 (ou seja, concentrações atuais superiores às do período pré-Rompimento) aumentou de 25% no período chuvoso do Ano 6 para 54% no período chuvoso do Ano 8 na Foz do Rio Doce, com IR – Fe alcançando o máximo de 3,3 na estação SD-02 (jan/2026). Para a APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz, esse aumento foi de 18% no período chuvoso do Ano 6 para 45% no período chuvoso do Ano 8, com máximo de 2,9 para IR – Fe (estação CA-02, jan/2026).

Mesmo com o padrão de melhora observado entre os anos 4 e 5, ainda não é possível afirmar que houve estabilização dos níveis de Fe no sedimento em relação às condições pretéritas, tendo em vista a oscilação das condições entre os períodos (e.g. de *muito pouco* para *moderadamente alterada* nos últimos meses). A melhora da qualidade do sedimento quanto aos níveis de Fe no período destacado pode refletir o decréscimo do aporte externo de MLD, 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). Esses eventos

possuem variação interanual e as alterações nas taxas de vazão do rio Doce e na altura das ondas se refletem em mudanças nas interações sedimento-água. Dessa forma, o incremento de elementos químicos na fração sedimentar ou a maior solubilização destes para a coluna d'água vai depender não somente das condições sazonais características dos processos hidrodinâmicos na plataforma continental, mas das variações interanuais quanto à sua intensidade, bem como das condições físico-químicas do sedimento que determinam a mobilidade dos elementos na interface sedimento-água (e.g. pH e eH). 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 condições moderadamente alteradas a partir do período chuvoso do Ano 2 (50 ≤ % ADP - Fe < 75 %). Sedimentos provenientes do rio Doce e do MLD, enriquecido com minério de Ferro, foram identificados no Banco de Abrolhos, 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 a intensificação da deriva litorânea a partir do período chuvoso do Ano 2 (especialmente em janeiro/2020; QUARESMA *et al*., 2020), é provável que, ao longo do tempo, o sedimento alterado pela deposição do MLD, de minério de ferro, tenha sido transportado cada vez mais para o 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-UFES não é possível acompanhar a evolução desse processo ao longo do espaço e do tempo.

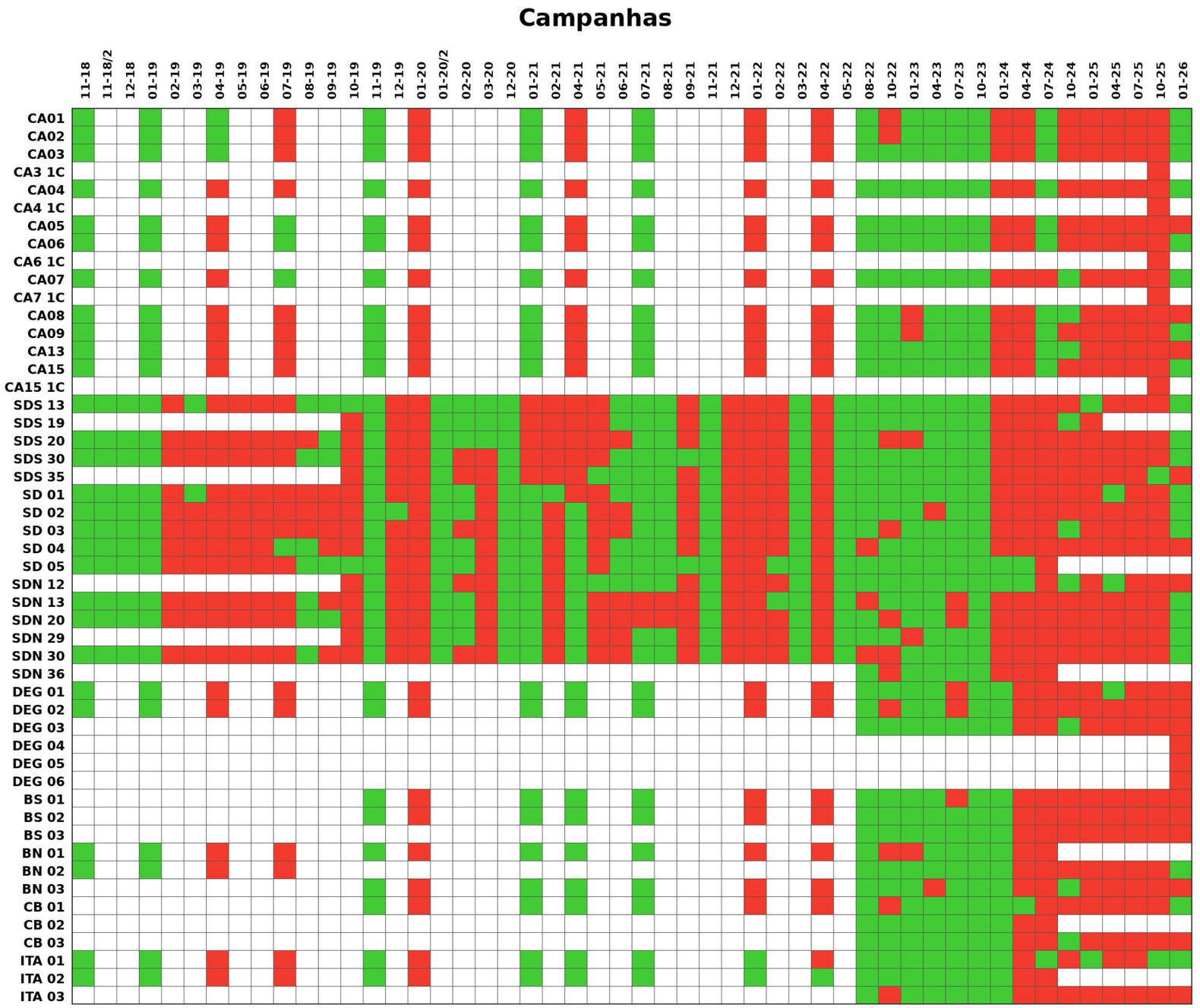
3.3 ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS

Figura 13. Distribuição dos elementos terras raras normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas amostras de referência: em preto, o background da bacia do rio Doce (Silva, 2018); em azul, no eixo secundário, o background da plataforma continental (Testemunhos); e em vermelho, amostras do material ligado ao desastre (MLD) obtidas no Complexo de Germano após o Rompimento da Barragem.



Os resultados obtidos para os elementos terras raras (ETR) no sedimento superficial marinho são confrontados com os valores de referência obtidos em amostras de sedimento 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 *et al.*, 2017; Cagnin *et al.*, 2024) e amostras do material ligado ao desastre (MLD) coletadas no Complexo de Germano e 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-UFES com o MLD. Observa-se que a assinatura geoquímica dos ETR constituintes do MLD é bastante similar a obtida no background da bacia do rio Doce (sedimento do rio do Carmo), com incremento dos ETR médios (Sm, Eu, Gd e Dy) e aumento relativo de Ce, Er e Yb (Figura 13). Este padrão confirma a contaminação pretérita do ambiente por um material similar ao MLD, que pode ter o Complexo de Germano como uma de suas fontes principais. Por outro lado, o background da plataforma continental obtido pelos testemunhos é bem distinto, com incremento significativo dos ETR pesados como hólmio, túlio e lutécio, e ausência de sinal para Dy, Er e Yb.

Figura 14. Elementos terras raras no sedimento superficial marinho contemplado pelo PMBA/Fest-UFES, onde vermelho significa assinatura geoquímica compatível com o MLD, verde assinatura divergente ao MLD e branco dados não previstos.



*Correção de dados a partir da campanha de 06-21 (Ano 3) devido a um problema de atualização dos gráficos utilizados para avaliar cada amostra de sedimento. Das 492 amostras avaliadas entre 06-21 e 07-24, 75 estavam com resultados divergentes, dos quais 55 deveriam ser negativos para a presença do MLD e foram reportados como positivos. Sendo assim, é possível afirmar que houve uma melhora relativa do ambiente com base nesta atualização. Maiores detalhes na legenda estendida a seguir.

Ao analisar a distribuição dos ETR/PAAS nas amostras de sedimento superficial marinho do PMBA/Fest-UFES, tendo como base os valores de referência da Figura 14, foi constatado um padrão similar a assinatura do MLD em todos os anos do monitoramento, mas em menor frequência no Ano 5 (de out./2022 a jul./2023, Figura 14), o que indica uma melhora momentânea do ambiente neste período. Há ocorrência de assinatura geoquímica dos terras raras similar ao MLD tanto nos períodos secos, quanto chuvosos, e também em todos os setores analisados ao longo do PMBA/Fest-UFES. Considerando apenas as campanhas com dados simultâneos nos três setores, o gradiente espacial mostra o setor Foz apresentando a maior frequência de presença da assinatura, o setor Costa das Algas apresenta um comportamento intermediário, e o setor Norte possui com menor ocorrência. No período seco do Ano 7 (abr./2025 e jul.2025) e chuvoso do Ano 8 (out./2025), foram observadas assinaturas compatíveis com MLD em quase todas as estações amostrais. Já em janeiro de 2026, apenas o setor Norte se mostrou mais impactado. A persistência de assinatura similar ao MLD até o Ano 8 pode indicar o impacto deste material na região marinha ao longo do tempo.

De uma forma geral a assinatura de material de mineração ocorre de forma descontínua, alternando entre presença e ausência ao longo de toda a série temporal e entre os três setores. Há campanhas em que a assinatura aparece simultaneamente em vários pontos e outras em que praticamente desaparece, sugerindo forte influência de processos episódicos de deposição, ressuspensão e redistribuição sedimentar. Assim, mais do que um padrão fixo de aumento ou diminuição entre setores, a figura revela um comportamento dinâmico e heterogêneo, indicando que a permanência da assinatura no sedimento depende mais da mobilização local do material do que de um simples gradiente espacial contínuo.

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

O Índice de Incremento em Nutrientes (IIN) indica que o ambiente marinho permaneceu alterado até o período chuvoso do Ano 8 (janeiro de 2026), com maiores variações nos períodos secos e maior incremento no Ano 1 do PMBA/Fest-UFES. O gradiente espacial foi setor Foz > setor APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz > setor Norte, refletindo maior impacto próximo à desembocadura do Rio Doce. Entretanto, a análise das frações dissolvidas acima dos valores de referência pré-desastre mostra predominância de N-amoniacal e sílica nos setores Norte e APA, indicando forte influência de processos regenerativos, diagenéticos e aporte terrígeno, enquanto na Foz destaca-se também o ortofosfato, associado à maior influência fluvial, fluxos sedimento–água e possíveis aportes antrópicos. A elevada participação da sílica reforça a influência do material litogênico do MLD, enquanto os baixos percentuais de nitrito e nitrato sugerem predominância de regeneração da matéria orgânica sobre processos de nitrificação, evidenciando a persistência da alteração ambiental e diferenças importantes no controle biogeoquímico entre os setores. 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, com índices não impactados em alguns pontos coletados.

As concentrações de HPAs e de compostos orgânicos nitrogenados apresentaram uma expressiva tendência de atenuação e estabilização em patamares reduzidos ao longo do Ano 8. Diferente de ciclos anteriores, os resultados das campanhas de outubro/25 e janeiro/26, ainda que superiores a dados pretéritos, indicam uma melhora na qualidade ambiental, com todos os setores classificados como “não impactados” pelo índice SQGq. Essa redução sugere que, apesar da persistência histórica desses compostos, as condições hidrodinâmicas atuais e a provável menor disponibilidade de fontes favoreceram a recuperação da qualidade da água e do sedimento, atenuando as elevações sazonais observadas anteriormente.

O índice de qualidade dos sedimentos para Ferro tem mostrado uma tendência temporal de melhora da qualidade para a Foz do rio Doce e APA Costa das Algas/REVIS Santa Cruz e piora para o setor Abrolhos (até o período chuvoso do Ano 4, quando havia monitoramento da hidrogeoquímica para este setor). Ainda não é possível atestar uma estabilização das condições de Fe no sedimento em relação às concentrações encontradas no pré-Rompimento da Barragem, uma vez que um novo decréscimo da condição (e.g. de *muito pouco* para *pouco alterada*) foi registrada para o período seco do Ano 6 e Chuvoso no Ano 7, principalmente nas campanhas jul/2024 e out/2024. Esses resultados sugerem que tanto os processos cíclicos quanto as variações interanuais na vazão do rio Doce e na intensidade da altura de ondas determinam as trocas entre sedimento e coluna d’água. Em condições favoráveis de menor energia hidrodinâmica e interações físico-químicas, o Ferro pode se manter na matriz sedimentar, com novos episódios de piora da qualidade, mesmo durante eventos de baixa vazão.

A distribuição de ETR/PAAS nos sedimentos superficiais marinhos do PMBA/Fest-UFES revelou a persistência de uma assinatura geoquímica semelhante ao material de lama de rejeitos (MLD) em todos os anos de monitoramento, tanto nos períodos secos quanto chuvosos e em todos os setores analisados, com menor frequência apenas no Ano 5 (out./2022 a jul./2023), indicando uma melhora momentânea do ambiente. Considerando apenas as campanhas com dados simultâneos nos três setores, observou-se o gradiente espacial foi setor Foz > setor Costa das Algas/REVIS Santa Cruz > setor Norte. Nos períodos seco do Ano 7 e chuvoso do Ano 8, a assinatura foi registrada em quase todas as estações, enquanto em janeiro de 2026 o setor Norte apresentou maior impacto. De forma geral, essa ocorrência foi descontínua e heterogênea, alternando entre presença e ausência ao longo do tempo e entre setores, o que sugere forte influência de processos episódicos de deposição, ressuspensão e redistribuição sedimentar, indicando que a permanência da assinatura no sedimento depende mais da mobilização local do material do que de um gradiente espacial contínuo.

5 ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS

Não há itens previstos não realizados.

6 REFERÊNCIAS

APHA-AWWA-WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 24th ed. Washington, DC: APHA, 2023

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. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00382-4

ARAUJO, D. M.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, C. F. & STAPELFELDT, F. Reciclagem de aminas na flotação de minério de ferro. Revista Escola de Minas, 61(4), 455–460, 2008. https://doi.org/10.1590/s0370-44672008000400008

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 Monet 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.; COSTA, E. S.; LONGHINI, C. M.; DA 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**, 20(1), 179-188, 2024. https://doi.org/10.1002/ieam.4866

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. https://doi.org/10.3389/fmars.2022.990809

CAGNIN, R. C.; QUARESMA, V. S.; CHAILLOU, G.; FRANCO, T.; & BASTOS, A. C. Arsenic enrichment in sediment on the eastern continental shelf of Brazil. Science of the Total Environment, 607, 304-316, 2017. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.162.

CAVALIERI, E. L.; & ROGAN, E. G. The Approach to Understanding Aromatic Hydrocarbon Carcinogenesis - the Central Role of Radical Cations in Metabolic-Activation. **Pharmacology & Therapeutics,** 55(2), 183–199, 1992. https://doi.org/10.1016/0163-7258(92)90015-r

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB); AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Organizadores: Renan Lourenço de O. Silva ... [et al.]; 2.ed. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2023. 456 p

CHESTER, R.; JICKELLS, T. D. Marine geochemistry. 3. ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2012.

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. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112725

da SILVA, C. A.; ZACCHÉ, D. S.; LEHRBACK, B. D.; CAGNIN, R. C.; COSTA, E. S.; LONGHINI, C. M.; BERNARDINO, A. F.; SÁ, F.; NETO, R. R. 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, 2024. https://doi.org/10.1002/ieam.4831

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. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151231

FIGUEIREDO, J. A.; COSTA, E. S.; 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 Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos--ES, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, 30(2), 95, 2016. https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.2016302095

GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. 1999. Methods of seawater analysis. 3ªed. Pag. 253 159-228.

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. 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, 2020.

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

LIBES, S. M. Introduction to marine biogeochemistry. 2. ed. Burlington: Academic Press, 2009.

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. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149883

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.

MacDONALD, D.D.; CARR, R.S.; ECKENROD, D.; GREENING, H.; GRABE, S.; INGERSOLL, C.G.; JANICKI, S.; JANICKI, T.; LINDSKOOG, R.A.; LONG, E.R.; PRIBBLE, R.; SLOANE, G.; SMORONG, D.E. Development, evaluation, and application of sediment quality targets for assessing and managing contaminated sediments in Tampa Bay, Florida. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** 46, 147–161, 2004. https://doi.org/10.1007/s00244-003-2270-z

MENZIE, C. A.; POTOCKI, B. B. & JOSEPH, S. Exposure to Carcinogenic PAHs in The Environment. **Environmental Science and Technology**, 26(7), 1278–1284, 1992. https://doi.org/10.1021/es00031a002

NEDER, E. E. & LEAL FILHO, L. DE S. (2007). O Uso De Aminas Graxas E Seus Derivados Na Flotação De Minérios Brasileiros. **Holos**, 1, 53. https://doi.org/10.15628/holos.2006.88

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, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127184

PAYTAN, A.; MCLAUGHLIN, K. The oceanic phosphorus cycle. Chemical Reviews, Washington, v. 107, n. 2, p. 563–576, 2007.

PETROBRAS, 2015. 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. https://doi.org/10.1590/2317-488920150030274

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. https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104172

QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; MESAS, A.; ORTIZ, L.; ALZAGA, R. M. BAYONA, J. & DE LA ROSA, J. (1999). Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities. **Science of the Total Environment**, 242(1–3), 89–104, 1999. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00377-0

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, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111575

RUTTENBERG, K. C. The global phosphorus cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (ed.). Treatise on geochemistry. Oxford: Elsevier, 2003. v. 8, p. 585–643.

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. https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3540c-soxhlet-extraction

USEPA. (2018). Method 8270e: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). In U.S. Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/esam/epa-method-8270e-sw-846-semivolatile-organic-compounds-gas-chromatographymass-spectrometry-gc

VALDERRAMA, J.C..The Simultaneous Analysis of Total Nitrogen and Total Phosphorus in Natural Waters. **Marine Chemistry**, 10, 109-122, 1981. https://doi.org/10.1016/0304-4203(81)90027-X

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

YU, H. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. Journal of Environmental Science and Health. Part C, **Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews,** 20(2), 149–183, 2002. 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

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