

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

**A4PS1 – Material Suplementar 1**

**Anexo 4 - Praias**

**RT-39 RRDM/FEV 22**

**RA2021 PMBA/Fest-RRDM**

Vitória,

Fevereiro de 2022

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>4</b>
1.1	AJUSTES REALIZADOS AO LONGO DO MONITORAMENTO .....	4
1.1.1	Alterações das estações amostrais .....	4
1.1.2	Inclusão e exclusão de subestações amostrais ao longo do perfil praial .....	5
1.1.3	Alteração da periodicidade das campanhas .....	5
1.1.4	Inclusão de novas análises .....	6
1.2	CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA INDISPONIBILIDADE DE DADOS .....	6
<b>2</b>	<b>ESTAÇÕES AMOSTRAIS E SAZONALIDADE DAS COLETAS .....</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTOS PARA AMOSTRAGEM EM CAMPO E ANÁLISES LABORATORIAIS .....</b>	<b>9</b>
3.1	MORFODINÂMICA PRAIAL .....	9
3.1.1	Clima de ondas .....	9
3.1.2	Topobatimetria .....	9
3.1.3	Sedimentologia .....	11
3.2	GEOQUÍMICA .....	15
3.2.1	Instrumentação .....	15
3.2.2	Materiais e Reagentes .....	16
3.2.3	Coleta das amostras .....	16
3.2.4	Preparo das amostras de sedimento e do material particulado em suspensão .....	18
3.2.5	Determinação elementar nas amostras de sedimento e material particulado em suspensão .....	19
3.3	BENTOS .....	22
3.3.1	Coleta de sedimento .....	22
3.3.2	Processamento das amostras .....	23
3.3.3	Análise dos dados .....	23
3.3.4	Coleção .....	24
<b>4</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>26</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização das estações amostrais. ....	7
Figura 2: Estrutura para separação de minerais pesados pelo método gravitacional. a) estrutura de apoio; b) vidro relógio; c) funil de separação; d) minerais leves; e) líquido de separação (bromofórmio); f) suporte do funil; g) tubo de borracha; h) minerais pesados; i) pinça que permite ou não a passagem do líquido e da fração pesada; j) suporte do funil de filtração; k) funil de filtração; l) frasco de recepção. ....	14

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Coordenadas das estações amostrais em UTM SIRGAS 2000. ....	8
Tabela 2: Campanhas realizadas pelos subprojetos do Anexo 4 ao longo do PMBA/Fest-RRDM. ....	8
Tabela 3: Especificação da malha das peneiras para o peneiramento a seco. ....	13
Tabela 4: Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. ....	15
Tabela 5: Condições operacionais do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado. ....	15
Tabela 6: Detalhamento da técnica analítica utilizada na determinação dos analitos na matriz sedimento, pelo método Biodisponível (ASTM D3974-09), e seus respectivos comprimentos de onda/Isótopo e Limites de quantificação (LQ). ....	19
Tabela 7: Detalhamento da técnica analítica utilizada na determinação dos analitos na matriz sedimento, pelo método Pseudo Total (EPA 3051A), e seus respectivos comprimentos de onda/Isótopo e Limites de quantificação (LQ). ....	20
Tabela 8: Detalhamento da técnica analítica utilizada na determinação dos analitos no material particulado em suspensão (MPS) e seus respectivos comprimentos de onda/Isótopo e Limites de quantificação (LQ). ....	21
Tabela 9: Comparação entre os valores (mg kg <sup>-1</sup> ) encontrados e certificados para o MRC NIST 2702 Sedimento Marinho (n=3). ....	21

## 1 INTRODUÇÃO

O presente documento tem por objetivo descrever os procedimentos de coleta, processamento e análise dos dados e amostras coletados em campo pelo Anexo 4 – Praias, no âmbito do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I – PMBA/Fest-RRDM. Neste sentido, são apresentados os procedimentos metodológicos dos três subprojetos que compõem o Anexo 4: Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos. O documento apresenta ainda as alterações metodológicas realizadas ao longo do monitoramento e suas respectivas justificativas.

### 1.1 AJUSTES REALIZADOS AO LONGO DO MONITORAMENTO

#### 1.1.1 Alterações das estações amostrais

**Inserção da estação amostral S1 Praia Mole:** durante a realização do I *Workshop* de alinhamento do Plano de Trabalho - Fundação Renova/FEST-RRDM, em 28/08/2018, a CTBio solicitou a realocação de uma das estações amostrais próximas a São Mateus para a região de Serra/Carapebus. O Anexo 4 informou, por meio do “Relatório de Modificações/Questionamentos do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I”, que a retirada de uma das estações localizadas ao norte da desembocadura do Rio Doce, distribuídas com amplo espaçamento, acarretaria prejuízos para as análises espaciais dos dados levantados, considerando a direção preferencial da deriva litorânea para norte. Assim, para a primeira campanha (09/2018), a distribuição e localização das estações amostrais foram mantidas, visto que a programação e logística de campo já haviam sido elaboradas. Contudo, para a campanha seguinte (12/2018), a estação amostral S1 Praia Mole foi adicionada à malha amostral totalizando, assim, 11 estações, sem prejuízo para a malha amostral inicialmente prevista.

**Deslocamento da estação amostral S2 Formosa:** a estação amostral S2 Formosa foi deslocada de sua posição original, prevista no Apêndice IV – Anexo 4 – Praia (SEI 3718559) do Plano de Trabalho FEST Monitoramento da Biota Aquática (SEI 3718511), cerca de 2.480 m em direção ao norte. Este deslocamento ocorreu em função da presença de terraços de abrasão, que impossibilitariam as coletas de sedimento e a realização dos levantamentos topobatimétricos nesta estação, e devido à ausência de um local apropriado para instalação do marco geodésico.

**Deslocamento da estação amostral S3 Putiri:** a estação amostral S3 Putiri foi deslocada de sua posição original, prevista no Apêndice IV – Anexo 4 – Praia (SEI 3718559) do Plano de Trabalho FEST Monitoramento da Biota Aquática (SEI 3718511), cerca de 4.000 m em direção ao norte, visto que se encontrava muito próxima à região de influência da desembocadura do Rio Piraquê-Açu. A localização atual proporcionou uma melhor avaliação dos processos morfodinâmicos atuantes em sistemas praias, sem interferência, por exemplo, das correntes de maré e da formação de bancos de areia, em função da dinâmica da desembocadura do rio.

**Inserção das estações amostrais S7 Regência e N6 Itaúnas:** as estações amostrais S7 Regência e N6 Itaúnas foram adicionadas à malha amostral a partir do segundo ano de monitoramento, totalizando, assim, 13 estações amostrais. A estação S7 Regência, localizada próximo à desembocadura do Rio Doce, passou a ser monitorada após solicitação do Programa de Monitoramento Quali Quantitativo de Água e Sedimento (PMQQS), com intuito de proporcionar um maior alinhamento e complementação dos resultados gerados por ambos os programas (PMBA/Fest-RRDM e PMQQS). A estação amostral N6 Itaúnas, localizada no extremo norte do estado, passou a ser monitorada com o intuito de avaliar os potenciais impactos do rejeito sobre as atividades pesqueiras locais.

**Alteração da nomenclatura das estações amostrais:** atendendo a solicitação da CTBio, realizada por meio da Nota Técnica nº 15/2020/CTBio/DIBIO/GABIN, as estações amostrais S5 Comboios, S6 Regência e S7 Regência (Farol) passaram a ser denominadas S5 Terra indígena, S6 Rebio Comboios e S7 Regência, respectivamente.

#### 1.1.2 Inclusão e exclusão de subestações amostrais ao longo do perfil praial

**Exclusão da amostragem do sedimento subsuperficial da berma (trincheiras):** em geral, as areias subsuperficiais da berma, coletadas no primeiro ano do PMBA/Fest-RRDM, se assemelharam às areias superficiais desta feição em termos sedimentológicos e de composição elementar. Ademais, não foram encontrados ao longo das trincheiras sedimentos lamosos característicos do rejeito, provavelmente devido à alta resiliência dos sistemas praias somada ao atraso do início do monitoramento após o aporte do rejeito na área de estudo. Desta forma, a coleta e caracterização destas amostras deixou de ser realizada a partir do segundo ano de monitoramento, compensando o aumento no esforço amostral em função da adição das novas estações amostrais S7 Regência e N6 Itaúnas.

**Inclusão da amostragem de sedimento na antepraia pelo subprojeto Bentos:** buscando ainda uma melhor integração entre os resultados gerados pelos subprojetos do Anexo 4, a partir do segundo ano de monitoramento, os três subprojetos, Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos, passaram a realizar a coleta de sedimento nas 6 subestações amostrais: berma, face superior, face inferior, antepraia rasa e isóbatas de 5 m e 10 m.

#### 1.1.3 Alteração da periodicidade das campanhas

Para o primeiro ano do PMBA/Fest-RRDM foram propostas quatro campanhas trimestrais para análises morfodinâmicas e geoquímicas e duas campanhas semestrais para análises da comunidade bentônica. Para a continuidade do monitoramento foi proposta a realização de campanhas semestrais e uma campanha anual associada à eventos de intensificação das forçantes meteoceanográficas, caso a campanha semestral não o contemplasse. A alteração da periodicidade das campanhas permite avaliar a atuação das forçantes hidrológicas e oceanográficas no aporte e na mobilização dos sedimentos e

potenciais rejeitos provenientes do rompimento da barragem, bem como compreender os processos morfodinâmicos atuantes nos sistemas praias.

#### 1.1.4 Inclusão de novas análises

O material particulado em suspensão (MPS), considerado um parâmetro importante na avaliação dos potenciais impactos do aporte do rejeito na área de monitoramento, ressaltado pelos revisores da EKOS Ambiental após a avaliação do Relatório Anual 2019 (RA2019), passou a ser analisado a partir do segundo ano de monitoramento. Além da quantificação de MPS, em mg/L, foram determinadas as concentrações dos elementos químicos no MPS. Apesar desta análise não estar contemplada no Apêndice IV – Anexo 4 – Praia (SEI 3718559) do Plano de Trabalho FEST Monitoramento da Biota Aquática (SEI 3718511), de maneira geral, as coletas de água para quantificação do MPS e dos elementos químicos no MPS não resultaram em aumento do esforço amostral e analítico, uma vez que este foi compensado pela alteração da periodicidade das campanhas amostrais e pela exclusão da amostragem de sedimentos subsuperficiais da berma.

### 1.2 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DA INDISPONIBILIDADE DE DADOS

No primeiro ano do PMBA/Fest-RRDM, o parâmetro mercúrio total não foi detectado para 181 amostras (campanhas 09/2018 e 12/2018), devido à indisponibilidade do equipamento (DMA-80) necessário para tais análises. O equipamento foi comprado por importação no início do PMBA/Fest-RRDM, porém sua instalação requeria uma adequação da infraestrutura do laboratório que demorou a ser providenciada (FEST/RENOVA). De acordo com os procedimentos metodológicos estabelecidos, as análises devem ser realizadas em um prazo máximo de 6 meses após a coleta das amostras, com o intuito de garantir a confiabilidade dos resultados. Como esta condição não pôde ser atendida, os dados não puderam ser obtidos. A ausência desses dados, contudo, não trouxe prejuízos na avaliação dos resultados, uma vez que ao realizar o teste estatístico de significância, as concentrações de mercúrio não apresentaram diferenças estatísticas significativas entre as campanhas. Os resultados dos testes estatísticos estão disponíveis no *Material Suplementar A4PGS1*.

Ainda no primeiro ano do PMBA/Fest-RRDM, o parâmetro arsênio biodisponível não foi detectado para 287 amostras (campanhas 12/2018, 04/2019 e 07-08/2019), em função de problemas no equipamento necessário para tal análise (ICP OES). A indisponibilidade do equipamento impediu que as análises fossem realizadas no tempo de validade das amostras supracitadas. A ausência desses dados também não trouxe prejuízos na avaliação dos resultados, uma vez que o parâmetro biodisponível não foi considerado um indicador qualificado para a continuidade do monitoramento e sua substituição pelo método de extração sequencial foi requerida na revisão do TR4.

## 2 ESTAÇÕES AMOSTRAIS E SAZONALIDADE DAS COLETAS

O monitoramento dos sistemas praias adjacentes à desembocadura do Rio Doce foi realizado em 13 estações amostrais distribuídas ao longo do litoral norte do estado do Espírito Santo (Figura 1 e Tabela 1). Vale ressaltar que algumas destas estações estão localizadas nas proximidades ou inseridas em unidades de conservação ambiental (Figura 1). O monitoramento foi realizado a partir do levantamento topobatimétrico de perfis praias transversais à linha de costa, coleta de sedimentos para análises sedimentológicas, geoquímicas e biológicas e coleta de água para obtenção do material particulado em suspensão.

Figura 1: Localização das estações amostrais.

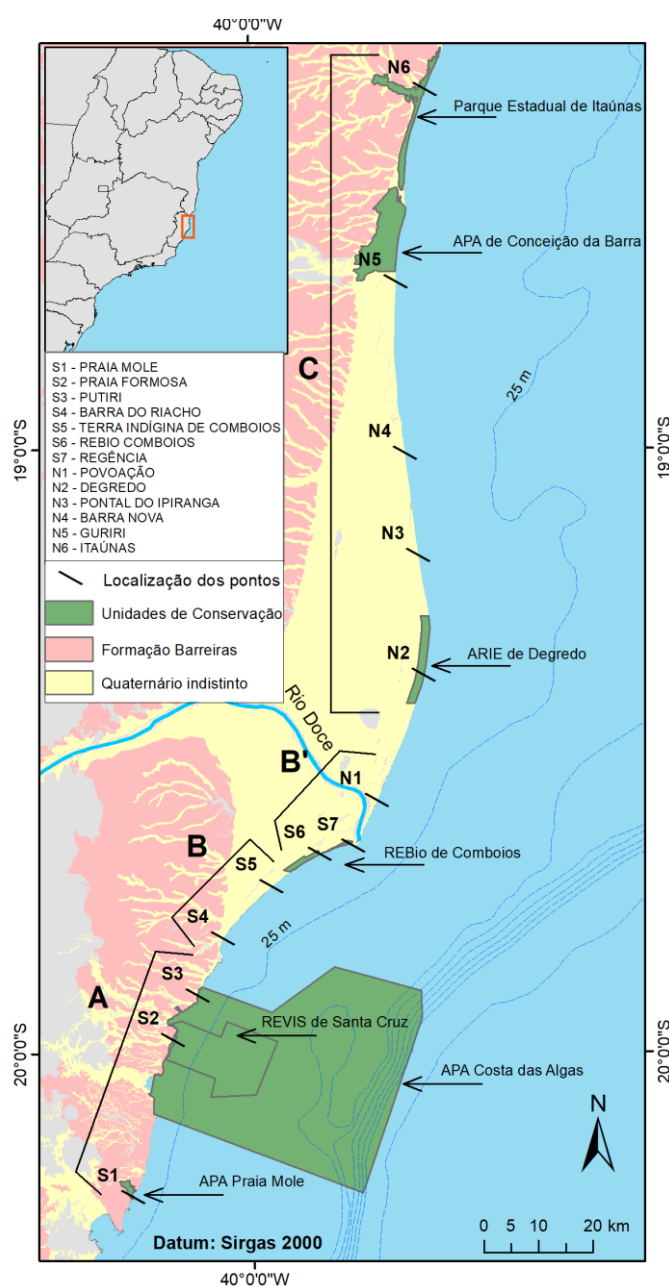




Tabela 1: Coordenadas das estações amostrais em UTM SIRGAS 2000.

Nome da Estação Amostral	Código da Estação	Norte	Leste
S1 Praia Mole	S1	7761498,3	373218,0
S2 Praia Formosa	S2	7790273,4	380536,4
S3 Putiri	S3	7798481,8	385022,4
S4 Barra do Riacho	S4	7808955,4	389632,1
S5 Terra Indígena	S5	7818548,4	398483,5
S6 Rebio Comboios	S6	7824486,8	407367,1
S7 Regência	S7	7826697,9	413504,3
N1 Povoação	N1	7834367,5	417849,3
N2 Degredo	N2	7857327,5	426483,8
N3 Pontal do Ipiranga	N3	7879288,0	425449,6
N4 Barra Nova	N4	7898015,1	423038,2
N5 Guriri	N5	7929487,6	421281,6
N6 Itaúnas	N6	7964483,9	426528,7

Durante o primeiro ano de monitoramento (Ano 1), foram realizadas quatro campanhas trimestrais para as análises morfodinâmicas e geoquímicas (em setembro e dezembro de 2018 e abril e julho de 2019) e duas campanhas semestrais para as análises da comunidade bentônica (em setembro e dezembro de 2018 - período seco e chuvoso, respectivamente) (Tabela 2). Em agosto de 2019, foram coletados ainda dois testemunhos na antepraia das estações amostrais S6 Rebio Comboios e N1 Povoação, para análises sedimentológicas e geoquímicas dos sedimentos subsuperficiais da antepraia adjacente à foz do Rio Doce.

Tabela 2: Campanhas realizadas pelos subprojetos do Anexo 4 ao longo do PMBA/Fest-RRDM.

ANO 1		ANO 2		ANO 3	
Campanha	Subprojetos	Campanha	Subprojetos	Campanha	Subprojetos
09/2018 (Período seco)	Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos	12/2019 (Período chuvoso)	Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos	01/2021 (Período chuvoso)	Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos
12/2018 (Período chuvoso)	Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos	01/2020 (Emergencial)	Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos	07/2021 (Período seco)	Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos
04/2019	Morfodinâmica e Geoquímica	02/2020 (Evento)	Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos		
07-08/2019 (Período seco)	Morfodinâmica, Geoquímica e Bentos	07/2020 (Período seco)	Amostragem não realizada - COVID-19		

Além das campanhas previstas para o primeiro ano de monitoramento, o subprojeto Bentos realizou um levantamento logo após a última campanha trimestral dos subprojetos Morfodinâmica e Geoquímica (em agosto de 2019, período seco) (Tabela 2). Esse levantamento foi realizado em todas as estações amostrais, com o intuito de evitar uma lacuna de dados entre o período seco e chuvoso, em função da nova periodicidade adotada para a continuidade do monitoramento.

A partir do segundo ano de monitoramento foram realizadas três campanhas semestrais (em dezembro de 2019 e janeiro e julho de 2021) e uma campanha de evento (em fevereiro de 2020) para as análises morfodinâmicas, geoquímicas e da comunidade bentônica, conforme previsto para a continuidade do monitoramento (Tabela 2). Durante esse período, a campanha semestral prevista para julho de 2020 (período seco) não pôde ser realizada, em função da pandemia da Covid-19. Além destas campanhas, uma campanha emergencial foi realizada em janeiro de 2020, na qual foram coletadas apenas amostras de sedimentos da praia emersa, nas estações S6 Rebio Comboios, S7 Regência, N1 Povoação e N2 Degredo (Tabela 2). Essa campanha objetivou verificar in loco possíveis alterações no ambiente praiar próximo à desembocadura do Rio Doce, após a cheia do rio observada neste período.

### **3 PROCEDIMENTOS PARA AMOSTRAGEM EM CAMPO E ANÁLISES LABORATORIAIS**

#### **3.1 MORFODINÂMICA PRAIAL**

##### **3.1.1 Clima de ondas**

Informações sobre os parâmetros de ondas para períodos de média e curta duração foram obtidas por meio de modelagem numérica através do modelo de ondas *Wavewatch III* (WW3). Os resultados são disponibilizados livremente pelo portal de previsões Surfguru ([www.surfguru.com.br](http://www.surfguru.com.br)). O portal Surfguru realiza a modelagem para uma malha regional com resolução de 15 km, a partir de dados de vento de superfície, gerados pelo modelo atmosférico *Global Forecasting System* (GFS) e disponibilizados pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), dados de ondas gerados pela versão 4 do modelo WW3 e dados batimétricos do modelo *General Bathymetric Chart of the Oceans* (GEBCO). Os dados de onda, disponibilizados no *Material Suplementar A4PMS2*, foram reanalisados e validados por fundeios locais (Anexo 3 - Marinho) para, então, serem integrados às análises da morfodinâmica praiar.

##### **3.1.2 Topobatimetria**

###### **3.1.2.1 Levantamento topobatimétrico**

O levantamento topobatimétrico dos perfis praias foi realizado nas 13 estações amostrais distribuídas ao longo da área de estudo (Figura 1 e Tabela 1). Os perfis foram levantados a partir de um referencial fixo (marco geodésico), situado além do limite do pós-praia, e se estenderam até o limite da antepraia média, correspondente à profundidade de fechamento (isóbata de 10 m).

Os marcos geodésicos foram instalados previamente em locais de fácil acesso, de substrato estável e livre de cobertura vegetal ou quaisquer outros obstáculos que impedissem a visagem de satélites. Para a obtenção das coordenadas geodésicas dos marcos, foi realizado previamente um rastreamento de longa duração. Desta forma, foi instalado sobre o marco, com o auxílio de um tripé, um receptor GNSS, que armazenou as coordenadas medidas pelo aparelho por um período de 4 horas de aquisição. O sistema geodésico de referência utilizado foi o SIRGAS 2000.

O levantamento da porção emersa do perfil praiar foi realizado por meio de posicionamento espacial e altimétrico utilizando um GNSS com função RTK, que faz correções em tempo real entre o receptor fixo na base e o receptor móvel (*rover*). A correção do posicionamento em tempo real ocorre por meio da comunicação via sinal de rádio entre os receptores, permitindo que a base transmita ao receptor móvel a posição corrigida para o ponto que se deseja conhecer a posição.

Antes de cada levantamento, o GNSS base foi instalado sobre o marco e sua posição aferida. Durante todo o levantamento topográfico o receptor móvel permaneceu acoplado ao bastão com altura fixa. O bastão foi posicionado sobre as feições do perfil praiar e suas posições e altimetrias foram coletadas. Simultaneamente foi anotada a descrição da feição observada (por exemplo, duna, cordão, berma, face praiar, máximo recuo das ondas e submerso). Para realização do levantamento topográfico foi utilizada a configuração em modo RTK, desta forma o GNSS/móvel coletou os dados com correção em tempo real, não sendo necessário um pós-processamento dos dados.

O levantamento do perfil na zona submarina (antepraia) foi realizado com o auxílio de uma embarcação dotada de posicionamento por GNSS/GPS, empregando ecobatimetria monofeixe com frequências de operação de 210kHz/33Khz (dupla frequência), para obtenção da profundidade e espessura da camada de lama. A navegação e a integração dos dados de posicionamento e profundidade foram feitas pelo programa *Hypack*. O ecobatímetro utilizado foi o *Midas Surveyor* da Valeport.

Com o intuito de garantir a precisão dos dados, antes da realização do levantamento foi planejado o posicionamento do transdutor e da antena GNSS/GPS na embarcação. Na sequência, com o auxílio de uma trena rígida, determinou-se a distância entre a origem do sistema (transdutor) e a antena do GNSS/GPS. Esse processo de determinação das distâncias entre os sensores é chamado de medição dos *off-sets*. A aplicação dos *off-sets* foi realizada antes do início dos levantamentos batimétricos e os parâmetros medidos foram inseridos no programa *Hypack*.

Para a coleta de dados batimétricos utilizou-se, mais especificamente, a ferramenta *Hypack Survey* do programa *Hypack*. Esta ferramenta auxilia na navegação sobre o perfil planejado e integra os dados de posição fornecidos pelo GNSS/GPS e o valor de profundidade registrado pelo ecobatímetro. Os dados brutos foram salvos na memória do computador portátil para posterior processamento.

### 3.1.2.2 Processamento dos dados

Os dados brutos obtidos no levantamento do perfil praiial com o RTK foram extraídos da controladora e exportados em arquivo ASCII. Os arquivos contêm as coordenadas geográficas (latitude e longitude), altimetria do terreno, além de dados complementares quanto à classificação da feição praiial observada, inseridos no momento da aquisição. Informações auxiliares de incerteza horizontal e vertical (HSDV e VSDV) e de geometria de satélites (HDOP e VDOP) também são extraídas com a finalidade de verificar a qualidade dos dados. Os dados foram planilhados e processados em Excel, verificando a consistência dos valores de latitude, longitude e altimetria para a área de estudo. A partir do horário do término de cada levantamento, foi realizado o ajuste altimétrico de cada perfil ao nível médio do mar local, segundo técnica sugerida por Bigarella et al. (1961). Como referência maregráfica foram utilizados os dados de maré disponíveis no site da Marinha do Brasil, referentes ao Terminal de Barra do Riacho, o referencial mareográfico mais próximo da área de estudo (DHN, 2021).

Os dados brutos do levantamento batimétrico foram extraídos da Central de Controle do ecobatímetro por meio do programa *SurveyLog*. A partir deste programa os dados foram exportados e apresentados nos formatos .BIN, ASCII e XYZ. Esses arquivos foram processados no módulo *Single Beam Process* do programa *Hypack*, no qual foram conferidos os valores de *offsets* da diposição dos equipamentos na embarcação e aplicada a correção da maré para o dia e a hora do levantamento, com base na tábua de maré do Terminal de Barra do Riacho (DHN, 2021).

O processamento dos dados batimétricos prosseguiu com a remoção dos picos de sondagem (*spikes*), que consistem em dados espúrios que não refletem a profundidade real. Em função da alta frequência de aquisição dos dados (6 hz), estes foram suavizados para compensar o movimento da embarcação durante a sondagem. Para isto, foi utilizada a ferramenta *smooth* do programa de processamento.

O arquivo auxiliar .BIN também foi carregado no pacote *Single Beam Process*. Esse formato de arquivo permitiu a visualização dos ecogramas para interpretação dos padrões de fundo e verificação/validação dos valores batimétricos.

Os dados dos perfis expressos em distâncias e cotas, gerados pelo levantamento topobatimétrico dos perfis praiiais, foram plotados em gráficos 2D por meio do programa *Excel* da *Microsoft*. Em função da dificuldade de navegação na zona de arrebentação é esperada uma lacuna de informação na antepraia rasa. Para preencher esta lacuna foi realizada a interpolação dos dados de batimetria e topografia e os perfis foram concetados para obtenção final do perfil topobatimétrico.

### 3.1.3 Sedimentologia

#### 3.1.3.1 Coleta de sedimento

Ao longo do perfil praiial emerso foram coletadas amostras de sedimento superficiais na berma, a partir da abertura de uma pequena trincheira de aproximadamente 20 cm, e na face da praia (face superior e inferior), por raspagem. Durante o primeiro ano de monitoramento, foram coletados ainda sedimentos

subsuperficiais da berma, a partir da abertura de uma trincheira (testemunho) de aproximadamente 1 m de profundidade. O número total de amostras coletadas em subsuperfície variou conforme o número de fácies sedimentares observadas ao longo do testemunho, isto é, uma amostra para cada faciologia.

Ao longo do perfil praial submerso (antepraia) foram coletadas amostras superficiais na antepraia rasa e nas profundidades de 5 e 10 m. No primeiro ano do monitoramento, foram coletadas ainda amostras subsuperficiais (testemunho) na antepraia adjacente à foz do Rio Doce, a aproximadamente 10 m de profundidade. As amostras superficiais em profundidade foram coletadas com auxílio de embarcação e amostrador de fundo do tipo Van Veen. As amostras subsuperficiais, por sua vez, foram coletadas com auxílio de embarcação e mergulhador por meio de um testemunhador a percussão. O alinhamento da embarcação em relação ao perfil topobatimétrico foi realizado por meio do software de navegação *Hypack* e seu posicionamento quanto à profundidade foi realizado a partir dos dados obtidos durante o levantamento batimétrico.

Os sedimentos coletados foram acondicionados em sacos ou potes plásticos devidamente identificados com o nome da estação amostral, a localização do ponto de coleta ao longo do perfil topobatimétrico e a data da amostragem. Os testemunhos, em particular, foram armazenados em freezers a -20°C até o momento de sua abertura, descrição e separação das alíquotas para as análises sedimentológicas. As alíquotas foram separadas de 1 em 1 cm até 20 cm de profundidade, de 5 em 5 cm até 50 cm de profundidade e de 10 em 10 cm a partir de 50 cm de profundidade.

Todas as amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Sedimentologia da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) para análise granulométrica, determinação dos teores e composição dos carbonatos, determinação dos teores e identificação dos minerais pesados, análise morfológica dos grãos de quartzo e determinação dos teores de matéria orgânica total nas amostras lamosas.

### 3.1.3.2 Granulometria

A determinação da granulometria dos sedimentos arenosos foi realizada por meio de peneiramento a seco. Inicialmente, as amostras foram lavadas para a retirada do sal e colocadas na estufa para secar a uma temperatura média de 40°C. Após a secagem, as amostras foram quarteadas por meio do quarteador do tipo Jones até o peso aproximado de 50 g. Na sequência, a amostra quarteada foi posta no agitador de peneiras por 15 minutos. Para o peneiramento foi utilizado um jogo de peneiras com malha de -2 a 4  $\phi$  (4 a 0,063 mm) (Tabela 3). Após o peneiramento, o sedimento retido em cada peneira foi pesado para a determinação do percentual de cada fração granulométrica.

A partir do percentual das frações granulométricas, os parâmetros estatísticos propostos por Folk & Ward (1957) foram calculados para todas as amostras por meio do programa GRADISTAT (Blott & Pye, 2001).

Tabela 3: Especificação da malha das peneiras para o peneiramento a seco.

$\Phi$	mm
- 2,00	4,000
-1,75	3,360
-1,25	2,380
-1,00	2,000
- 0,50	1,410
0,00	1,000
0,50	0,710
1,00	0,500
1,50	0,350
2,00	0,250
2,50	1,770
3,00	0,125
3,25	0,105
3,75	0,074
4,00	0,063

### 3.1.3.3 Morfoscopia

Após o peneiramento a seco, uma fração comum a todas as amostras foi selecionada para a análise morfológica dos grãos de quartzo (1,5 e 2,0  $\phi$ ). Esta análise foi realizada através de observação em lupa binocular, segundo o método Ligus (1958). Através deste método, 100 grãos de quartzo foram observados quanto ao seu grau de arredondamento e classificados entre as classes muito angulosa, angulosa, sub-angulosa, sub-arredondada, arredondada e bem arredondada (Pettijohn, 1957).

### 3.1.3.4 Teor e Composição dos carbonatos

A determinação do teor de carbonato foi realizada a partir de sua queima com ácido clorídrico 10% (HCl). Neste procedimento, foram utilizados cerca de 50 g das amostras pré-processadas (lavadas, secas e quarteadas). A amostra foi, então, colocada em um béquer, ao qual foi adicionado o HCl até a completa dissolução dos carbonatos. O procedimento de queima foi realizado em chapa aquecedora na capela de exaustão de gases.

Na sequência, as amostras foram lavadas para a retirada do ácido e, então, colocadas para secar na estufa a uma temperatura em torno de 40 °C. O descarte do resíduo da lavagem foi realizado em um recipiente próprio para o descarte de reagentes. Após a secagem, as amostras foram pesadas para quantificação do teor de carbonato. As amostras que apresentaram teor de carbonato superior a 30% foram analisadas visualmente quanto à composição deste material.

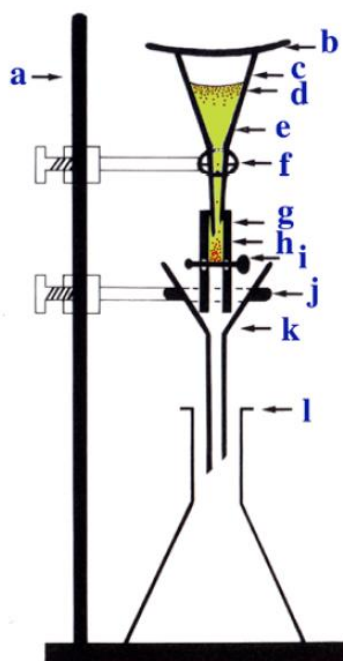
A identificação da natureza bioclástica dos sedimentos foi realizada por meio de observação em lupa binocular. Foram observados 200 grãos carbonáticos, em cada fração resultante do peneiramento (até a fração 2,0 phi), valor este considerado por Hubert (1962) mínimo e suficiente, para a condição em que os teores de sedimentos bioclásticos e não bioclásticos são conhecidos.

### 3.1.3.5 Teor e identificação de minerais pesados

A determinação do teor de minerais pesados foi realizada por meio do método gravitacional utilizando bromofórmio. Após a dissolução do carbonato de cálcio, as amostras foram colocadas em um funil de separação contendo bromofórmio e agitadas com um bastão de vidro (Figura 2 C).

Decorridos alguns minutos, os minerais pesados se depositaram no tubo de borracha associado ao funil (Figura 2 G). Com a pinça que prende a borracha foi aberta uma pequena passagem para que os minerais pesados fossem transferidos para o funil com um filtro de papel (Figura 2 I e k). Os minerais retidos neste filtro foram lavados com álcool e o resíduo da lavagem foi descartado em um recipiente próprio para o descarte de reagentes. A amostra foi, então, colocada no dessecador para secagem. Após a secagem, os sedimentos foram pesados para a quantificação do teor de minerais pesados.

Figura 2: Estrutura para separação de minerais pesados pelo método gravitacional. a) estrutura de apoio; b) vidro relógio; c) funil de separação; d) minerais leves; e) líquido de separação (bromofórmio); f) suporte do funil; g) tubo de borracha; h) minerais pesados; i) pinça que permite ou não a passagem do líquido e da fração pesada; j) suporte do funil de filtração; k) funil de filtração; l) frasco de recepção.



A identificação dos minerais pesados foi realizada por meio de observação em lupa binocular. Neste sentido, foram observados 300 grãos de minerais pesados em cada fração resultante do peneiramento



a seco (GaleHouse, 1971). As amostras que possuíam um número inferior a este, tiveram todos os minerais pesados presentes identificados.

### 3.1.3.6 Teor de matéria orgânica total

O teor de matéria orgânica total foi quantificado para as amostras lamosas por meio de sua queima em forno mufla a 450°C durante 4 horas. Para este procedimento foram separados cerca de 2 g da amostra em cadinhos de cerâmica que foram colocados na mufla. A partir da diferença entre o peso inicial da amostra e o peso final, após a queima, foi determinado o teor de matéria orgânica total.

## 3.2 GEOQUÍMICA

### 3.2.1 Instrumentação

Para a determinação dos analitos foram utilizadas a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, OPTIMA 7000 DV, Perkin Elmer, USA), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) e o Analisador Direto de Mercúrio, (DMA-80, Milestone, Italy). As condições operacionais utilizadas durante as análises por ICP OES e ICP-MS estão descritas na Tabela 4 e na Tabela 5, respectivamente.

Tabela 4: Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Condições Operacionais ICP OES	
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	Concêntrico
Potência de radiofrequência	1300 W
Fluxo de gás de plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás de nebulização	0,9 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás auxiliar	0,2 L min <sup>-1</sup>
Taxa de aspiração da amostra	1,5 mL min <sup>-1</sup>

Tabela 5: Condições operacionais do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado.

Condições Operacionais ICP-MS	
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Concêntrico
Cones	Níquel
Potência de radiofrequência	1350 W
Fluxo de gás de plasma	16 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás de nebulização	0,95 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás auxiliar	1,0 L min <sup>-1</sup>
Taxa de aspiração da amostra	20 rpm



As medidas de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro da marca Panalytical, modelo Empyrean, utilizando-se radiação de molibdênio ( $K\alpha_1 = 0.70932 \text{ \AA}$  e  $K\alpha_2 = 0.71360 \text{ \AA}$ ).

### 3.2.2 Materiais e Reagentes

Todos os materiais utilizados nesse estudo passaram por um procedimento de descontaminação, lavados com água deionizada tipo 2 (PURELAB Option, DV 35, Elga) e deixados em banho de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 15% v v<sup>-1</sup> por 24 horas. Após esse período, os materiais foram lavados com água ultrapura, tipo 1+ (PURELAB Ultra Mk 2, resistividade 18,2 M $\Omega$  cm, Elga, Reino Unido), e secos a temperatura ambiente. A contaminação foi avaliada posteriormente pelo controle do branco.

As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura tipo 1+, ácido nítrico (Sigma Aldrich, Alemanha) e ácido clorídrico (HCl) (Vetec, Brasil) purificado no destilador de ácido Subboiling Distillacid BSB939 IR (Berghof, Alemanha).

Nas análises realizadas por ICP-MS, as soluções padrão dos elementos (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn e V) utilizadas para a construção das curvas analíticas e para os testes de adição e recuperação, foram preparadas a partir da diluição adequada, com  $\text{HNO}_3$  2% v v<sup>-1</sup>, de uma solução padrão multielementar PlasmaCAL QC Standard 3 140-102-051 (SCP Science, Canadá) que continha os elementos nas concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup> em  $\text{HNO}_3$  4% v v<sup>-1</sup>. As soluções do padrão interno (Rh) foram preparadas a partir da diluição adequada de uma solução padrão monoelementar (SpecSol, Brasil) que continha os elementos nas concentrações de 1000 mg L<sup>-1</sup> em  $\text{HNO}_3$  5% v v<sup>-1</sup>, utilizado para análise no ICP-MS.

Nas análises realizadas por ICP OES, as soluções padrão dos elementos (Fe, Al, Mn e Zn) utilizadas para a construção das curvas analíticas e para os testes de adição e recuperação foram preparadas a partir da diluição adequada, com  $\text{HNO}_3$  2% v v<sup>-1</sup>, de uma solução padrão monoelementar (SpecSol, Brasil) que continha os elementos nas concentrações de 1000 mg L<sup>-1</sup> em  $\text{HNO}_3$  4% v v<sup>-1</sup>.

Na determinação de mercúrio (Hg) por DMA, as soluções padrão de Hg utilizadas para a construção das curvas analíticas e para os testes de adição e recuperação foram preparadas a partir da diluição adequada, com HCl 7% v v<sup>-1</sup>, de uma solução padrão monoelementar (SpecSol, Brasil) que continha o elemento na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em  $\text{HNO}_3$  4% v v<sup>-1</sup>. Os brancos das amostras e do material de referência foram obtidos a partir da leitura das barcas vazias.

### 3.2.3 Coleta das amostras

A coleta de sedimento para análise geoquímica foi realizada concomitantemente à amostragem para as análises morfodinâmicas. Neste sentido, na praia emersa, foram coletadas amostras de sedimento superficial na berma, face superior, face inferior. Na porção submersa, as amostras foram coletadas na antepraia rasa e nas isóbatas de 5 m e 10 m. Sedimentos subsuperficiais da berma e da antepraia

adjacente à desembocadura do Rio Doce (testemunhos) também foram coletados para as análises geoquímicas durante o primeiro ano do monitoramento.

Durante a etapa de coleta das amostras de sedimento é crucial minimizar os riscos de contaminação. Dessa forma, na praia emersa e antepraia rasa um coletor de plástico (colher de polipropileno) foi utilizado na coleta dos sedimentos superficiais e subsuperficiais. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos (tipo *Ziplock*) previamente identificados e mantidas sob refrigeração, em caixa térmica com gelo, para a sua preservação até o laboratório.

Na porção submersa, os sedimentos foram coletados com o auxílio de um amostrador de fundo do tipo Van Veen. O sedimento dragado foi transferido para bandejas plásticas e amostrado, com o auxílio de uma colher de plástico, coletando porções de diferentes pontos do sedimento e as transferindo para sacos plásticos (tipo *ZipLock*) previamente identificados. Vale destacar que, durante a coleta das amostras, o sedimento que entrou em contato com a superfície interna do amostrador Van Veen não foi amostrado, para tanto, a camada superior do sedimento foi descartada antes da amostragem. O amostrador Van Veen foi lavado abundantemente com água do próprio ponto de coleta para evitar contaminação cruzada entre as amostras coletadas em diferentes pontos. Após o procedimento de amostragem, as amostras de sedimento foram mantidas sob refrigeração, em caixa térmica com gelo, para a sua preservação até o laboratório.

A coleta dos testemunhos na antepraia foi realizada utilizando testemunhadores específicos com tubo interno de PVC. Após a coleta, os testemunhos foram armazenados em freezers a -20°C até o momento do fracionamento. A abertura e fatiamento dos testemunhos foi realizada em ambiente livre de potenciais fontes de contaminação utilizando facas e colheres de plástico. A princípio foram retiradas fatias de 1 em 1 cm até a profundidade de 20 cm. A partir desse ponto, foram retiradas fatias a cada 5 cm até a profundidade de 50 cm e a cada 10 cm, a partir da profundidade de 50 cm.

No laboratório, todas as amostras de sedimento coletadas na porção emersa e submersa da praia foram armazenadas em freezer a -22°C observando os prazos de validade para as análises (6 meses a partir do momento da coleta).

Para o início das análises em laboratório, as amostras de sedimento foram secas em estufa a 60°C até peso constante (aproximadamente 72 horas). Após resfriamento em dessecador, as amostras de sedimento foram peneiradas para obter a fração <1 mm. Nessa fração, foi realizado o quarteamento da amostra para obtenção de uma fração representativa; as amostras quarteadas foram acondicionadas em sacos plásticos, previamente identificados, até o momento da pesagem para o procedimento de preparo por extração ou decomposição.

A coleta do material particulado em suspensão (MPS) foi realizada através da amostragem de água das isóbatas de 5 e 10 m utilizando uma garrafa de Van Dorn. Ao chegar à superfície, as amostras de água foram transferidas para garrafas plásticas descontaminadas. Para separação do MPS, 1 litro da amostra de água coletada foi filtrada em membrana de porosidade 0,45 µm (previamente seca e

pesada). O MPS retido na membrana foi armazenado em tubos de polipropileno previamente identificados e acondicionado em freezer a  $-22^{\circ}\text{C}$  para posterior decomposição e análise.

### **3.2.4 Preparo das amostras de sedimento e do material particulado em suspensão**

#### **3.2.4.1 Extração da fração biodisponível**

Para obtenção da fração biodisponível dos elementos de interesse foi utilizada uma adaptação da norma ASTM D3974-09 (ASTM, 2015). Esse método baseia-se na extração ácida dos analitos a partir da adição de HCl 5% v v<sup>-1</sup> às amostras de sedimento.

Aproximadamente 5 g da amostra do sedimento fino ( $\varnothing$  partículas <1 mm), em peso seco, foi pesada em Erlenmeyer seguindo-se a adição de 30 mL de uma solução de HCl 5% v v<sup>-1</sup> e agitação mecânica por 16h (overnight) à temperatura ambiente. Após esse período, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo de filtragem lenta (faixa azul de 12,5 cm), e acondicionadas em tubo de polipropileno. O volume das soluções obtidas foi aferido para 50 mL com água ultrapura.

#### **3.2.4.2 Decomposição pseudo total**

Para a decomposição pseudo total das amostras de sedimento foi utilizado o método normalizado US EPA 3051A. Uma massa de aproximadamente 250 mg da amostra de sedimento fino ( $\varnothing$  partículas < 1 mm) e seco foi pesada em frascos de Teflon para uso em forno micro-ondas seguindo-se a adição de 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado destilado. As amostras foram mantidas em repouso à temperatura ambiente dentro da capela por aproximadamente 15 minutos para uma pré-decomposição. Ao final desse período, as amostras foram submetidas à decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas utilizando um programa de aquecimento que consiste no aquecimento por  $5,5 \pm 0,25$  min até atingir a temperatura de  $175 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , com permanência nessa temperatura por 4,5 min. Em seguida, os frascos foram deixados por 30 min à temperatura ambiente para resfriamento e posterior abertura. As soluções obtidas foram filtradas com papel de filtro quantitativo de filtração rápida (faixa preta de 12,5 cm), transferidas para um tubo de polipropileno e o volume aferido para 25 mL com água ultrapura.

#### **3.2.4.3 Decomposição do material particulado em suspensão (MPS)**

No laboratório, as amostras de MPS foram secas em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$  até peso constante (aproximadamente 72 horas) e acondicionadas em dessecador, para posterior decomposição e análise. Para o preparo das amostras de MPS foi utilizado o método normalizado US EPA 3051 (2007). O filtro seco contendo a amostra de MPS foi pesado em frascos de Teflon para o uso em forno micro-ondas seguindo-se a adição de 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado destilado. Após a adição do ácido, as amostras foram mantidas em repouso por aproximadamente 15 minutos à temperatura ambiente dentro da capela (etapa de pré-decomposição). Ao final desse período, os frascos foram fechados adequadamente e

submetidos à decomposição assistida por radiação micro-ondas. Foi utilizado um programa de temperatura que consiste em aquecimento à  $175 \pm 5$  °C em aproximadamente  $5,5 \pm 0,25$  min e permanência nesta temperatura por 4,5 minutos; foi utilizado um tempo de resfriamento de 10 min. Concluído o ciclo, retirou-se o rotor do micro-ondas deixando-o por cerca de 30 min à temperatura ambiente dentro da capela para posterior abertura dos tubos. Ao final, a amostra decomposta foi filtrada utilizando funil de polipropileno e papel de filtro quantitativo de filtração lenta (faixa azul de 12,5 cm). A solução obtida foi acondicionada em tubo de polipropileno e avolumada para 25 mL com água ultrapura.

#### 3.2.4.4 Preparo das amostras de sedimento para determinação de mercúrio total

Para determinação de Hg nas amostras foi utilizado o analisador direto de mercúrio DMA-80. Esta técnica é recomendada, pois pode-se trabalhar diretamente com as amostras, dispensando-se a etapa de pré-tratamento, necessitando apenas que as amostras sólidas estejam secas. Dessa forma, as amostras de sedimento foram secas em estufa a 60°C até peso constante (aproximadamente 72 horas) e acondicionadas em dessecador, para posterior análise.

#### 3.2.5 Determinação elementar nas amostras de sedimento e material particulado em suspensão

A determinação dos elementos traço (Al, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, V e Zn) nas soluções obtidas após as extrações foi realizada por diferentes técnicas analíticas dependendo da concentração dos analitos nas amostras (sedimento e MPS) e da capacidade de detecção das técnicas. Tendo em vista as características de desempenho analítico da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), ela foi utilizada para determinação dos elementos em níveis traço, enquanto para os elementos minoritários e majoritários a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foi empregada.

Os limites de quantificação (LQ) nas amostras de sedimentos, obtidos pelos métodos biodisponível, pseudo total e MPS, e os respectivos comprimentos de onda (para os elementos determinados por ICP OES) ou isótopos (para os elementos determinados por ICP-MS), são apresentados na Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8, respectivamente.

Tabela 6: Detalhamento da técnica analítica utilizada na determinação dos analitos na matriz sedimento, pelo método Biodisponível (ASTM D3974-09), e seus respectivos comprimentos de onda/isótopo e Limites de quantificação (LQ).

Método	Elementos	Técnica analítica	Comprimento de onda (nm)	Isótopo	LQ na amostra (mg kg <sup>-1</sup> )
Biodisponível (ASTM D3974-09)	Al	ICP OES	396,153	-	0,11
	As	ICP OES	193,696	-	1,6
	Ba	ICP OES	233,527	-	0,04
	Cd	ICP-MS	-	114	0,01

Método	Elementos	Técnica analítica	Comprimento de onda (nm)	Isótopo	LQ na amostra (mg kg <sup>-1</sup> )
	Co	ICP-MS	-	59	0,05
	Cr	ICP OES	267,716	-	0,1
	Cu	ICP OES	327,393	-	0,15
	Fe	ICP OES	259,939	-	0,04
	Mn	ICP OES	257,610	-	0,03
	Ni	ICP-MS	-	60	0,07
	Pb	ICP-MS	-	208	0,12
	Sn	ICP-MS	-	120	0,13
	V	ICP OES	292,464	-	1,52
	Zn	ICP OES	206,200	-	0,13

Tabela 7: Detalhamento da técnica analítica utilizada na determinação dos analitos na matriz sedimento, pelo método Pseudo Total (EPA 3051A), e seus respectivos comprimentos de onda/Isótopo e Limites de quantificação (LQ).

Método	Elementos	Técnica analítica	Comprimento de onda (nm)	Isótopo	LQ na amostra (mg kg <sup>-1</sup> )
	Al	ICP OES	396,153	-	3,45
	As	ICP-MS	-	74	0,19
	Ba	ICP-MS	-	137	0,12
	Cd	ICP-MS	-	114	0,07
	Co	ICP-MS	-	59	0,11
	Cr	ICP-MS	-	53	0,32
Pseudo Total (EPA 3051 <sup>a</sup> )	Cu	ICP-MS	-	63	0,7
	Fe	ICP OES	259,939	-	8,89
	Mn	ICP OES	257,610	-	0,13
	Ni	ICP-MS	-	60	0,17
	Pb	ICP-MS	-	208	0,12
	Sn	ICP-MS	-	120	0,21
	V	ICP-MS	-	51	0,12
	Zn	ICP OES	206,200	-	2,5

A determinação de mercúrio foi realizada diretamente nas amostras de sedimento fino ( $\emptyset$  partículas < 1 mm) e seco utilizando o analisador direto de mercúrio (DMA-80). Para isso, uma massa de 100 mg de amostra de sedimento, acondicionada em barcas de níquel, foi introduzida no equipamento. O comprimento de onda utilizado foi de 254 nm e o LQ obtido nas amostras de sedimentos foi de 1,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

A exatidão das metodologias foi avaliada através da análise do material de referência certificado (MRC) NIST 2702 Sedimento Marinho. O elemento mercúrio foi determinado diretamente nas amostras de

sedimentos enquanto os demais analitos foram determinados na fração pseudo total. Os valores foram comparados por recuperação da extração e estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 8: Detalhamento da técnica analítica utilizada na determinação dos analitos no material particulado em suspensão (MPS) e seus respectivos comprimentos de onda/Isótopo e Limites de quantificação (LQ).

Método	Elementos	Técnica analítica	Comprimento de onda (nm)	Isótopo	LQ na amostra (mg kg <sup>-1</sup> )
MPS	Al	ICP OES	396,153	-	15,9
	As	ICP-MS	-	74	0,67
	Ba	ICP-MS	-	137	2,00
	Cd	ICP-MS	-	114	0,10
	Co	ICP-MS	-	59	0,12
	Cr	ICP-MS	-	53	3,00
	Cu	ICP-MS	-	63	0,90
	Fe	ICP OES	259,939	-	42,1
	Mn	ICP OES	257,610	-	0,65
	Ni	ICP-MS	-	60	1,39
	Pb	ICP-MS	-	208	0,49
	Sn	ICP-MS	-	120	0,34
	V	ICP-MS	-	51	0,77
	Zn	ICP OES	206,200	-	9,60

Tabela 9: Comparação entre os valores (mg kg<sup>-1</sup>) encontrados e certificados para o MRC NIST 2702 Sedimento Marinho (n=3).

Elementos	Concentração (média ± desvio padrão)		Recuperação (%)
	Valor certificado	Valor encontrado	
Al	84100 ± 2200	20637 ± 5513	24
As	45,3 ± 1,8	33,0 ± 1,4	73
Ba	397,4 ± 3,2	73,1 ± 5,9	18
Cd	0,817 ± 0,011	0,36 ± 0,01	44
Co	27,7 ± 0,58	21,3 ± 0,75	76
Cr	352 ± 22	181 ± 11	51
Cu	117,7 ± 5,6	95,5 ± 2,8	81
Hg	0,4474 ± 0,0069	0,4510 ± 0,0028	100
Fe	74000	47677 ± 14504	64
Mn	1757 ± 58	1100 ± 330	62
Ni	75,4 ± 1,5	22,53 ± 4,4	29
Pb	132,8 ± 1,1	106,3 ± 5,6	80
Sn	31,6 ± 2,4	5,82 ± 2,12	18
V	357,6 ± 9,2	245,7 ± 10,9	68
Zn	485,3 ± 4,2	269,5 ± 82,2	55

### 3.3 BENTOS

#### 3.3.1 Coleta de sedimento

As coletas semestrais e de evento foram realizadas nas 13 estações amostrais distribuídas ao longo do litoral norte do Espírito Santo, em diferentes faixas da praia: antepraia (isóbatas de 5 e 10 m, incluídas na malha amostral a partir do segundo ano de monitoramento), antepraia rasa (infralitoral), face praial (mesolitoral inferior e superior) e berma (supralitoral), sempre em maré baixa de sizígia.

Em cada estação foram realizados três transectos, distantes cerca de 50 m entre eles, onde foram amostrados quatro níveis: supralitoral, mesolitoral superior, mesolitoral inferior e infralitoral. O mesolitoral é o local que compreende a distância entre a linha da maré mais alta e o limite inferior de recuo máximo das ondas no horário previsto para a maré mais baixa de sizígia. Dentro do mesolitoral, a metade superior é o mesolitoral superior e a metade inferior, o mesolitoral inferior. O supralitoral encontra-se acima do mesolitoral, em direção às dunas e o infralitoral é a região submersa, onde as amostras foram coletadas a uma profundidade aproximada de 1 m. Nas isóbatas de 5 e 10 m, a amostragem ocorreu embarcada e as amostras foram coletadas sempre em triplicata. Foi coletada uma amostra de macrofauna e uma amostra de meiofauna em cada um dos níveis de cada transecto e nas isóbatas, totalizando 18 amostras de cada componente bentônico por estação amostral (as amostras foram coletadas em triplicata em cada faixa de cada estação). Dados de salinidade e temperatura da água do mar foram registrados em campo com refratômetro e termômetro e inseridas na planilha de campo.

##### 3.3.1.1 Macrofauna

Na praia emersa, as amostras foram tomadas com coletores cilíndricos de 15 cm de diâmetro e 20 cm de profundidade. Nas isóbatas, as amostras foram coletadas com pegador de fundo do tipo Van Veen. Todas as amostras da macrofauna foram lavadas em água do mar no próprio campo, em malha de 0,5 mm de abertura. Após serem lavadas, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados e fixadas em álcool anidro, garantindo a preservação de dados moleculares e morfológicos para estudos futuros.

##### 3.3.1.2 Meiofauna

Para a meiofauna as amostras foram coletadas com coletores cilíndricos de 2 cm de diâmetro e 10 cm de profundidade. Nas isóbatas, as amostras foram coletadas em triplicata com pegador de fundo do tipo Van Veen, de onde inicialmente foi retirada a amostra de meiofauna (2 cm de diâmetro e até 10 cm de profundidade, quando era possível) e o restante foi usado para a análise da macrofauna. Todas as amostras foram diretamente acondicionadas em frascos plásticos etiquetados, fixados em solução



de formalina a 10% e adicionado corante rosa de bengala para melhor visualização dos organismos no momento da triagem em laboratório.

### 3.3.2 Processamento das amostras

Todas as amostras de sedimento para as análises da fauna bentônica (macro e meiofauna), foram encaminhadas ao Laboratório de Ecossistemas Marinhos do Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Em laboratório, a macrofauna foi triada manualmente e os organismos encontrados foram identificados até a menor categoria taxonômica possível sob microscópio estereoscópico e óptico, com auxílio de bibliografia especializada. A meiofauna das amostras da porção emersa foi extraída do sedimento por elutriação em água, sendo o sobrenadante passado em peneira de 0,063 mm de abertura e triagem manual. No entanto, como as amostras das isóbatas são lamosas e com sedimento muito fino (diferente das amostras da porção emersa e antepraia rasa), a meiofauna da antepraia foi extraída por um processo de flotação em solução de açúcar com densidade 1,14 g/ml, como descrito por Esteves *et al.* (1995). O tratamento constitui em agitação manual das amostras e repouso. Após 40 minutos as amostras foram lavadas em malha de 0,063 mm. Em seguida foram armazenadas e fixadas com solução de formol a 10%. Com essa metodologia, a meiofauna é totalmente separada do sedimento, facilitando a triagem e a preparação das lâminas para identificação.

Posteriormente, o material foi identificado ao nível de grandes grupos em placas de Dollfus compostas por 200 quadrados utilizando, para tal, um microscópio estereoscópio. Para o estudo taxonômico de Nematoda, foram retirados 100 organismos de cada amostra para diafanização e identificação. A diafanização dos animais foi efetuada através da técnica descrita por De Grisse (1969), que consiste em introduzi-los sequencialmente em três soluções: Solução 1: 99% de Formol a 4% mais 1% de Glicerina (12 horas de repouso em dessecador); Solução 2: 95% de Etanol mais 5% de Glicerina (8 horas em estufa); Solução 3: 50% de Etanol mais 50% de Glicerina. Aproximadamente dez animais foram destinados à montagem de cada lâmina permanente, previamente preparada com um círculo de parafina, contendo uma gota de glicerina. A lâmina foi fechada com uma lamínula, sendo o conjunto levado ao aquecimento até a parafina derreter.

Os demais grupos de organismos como Amphipoda, Isopoda, Tanaidacea, Echinodermata, Insecta e outros, foram enviados a diversos especialistas em diferentes universidades do país para identificação.

### 3.3.3 Análise dos dados

De posse dos dados referentes aos atributos físico-químicos presentes no ambiente, como a granulometria e as concentrações dos elementos químicos, foram feitos testes estatísticos para verificar como a diversidade de invertebrados bentônicos responde a tais parâmetros, bem como entre os compartimentos (resposta espacial) e as campanhas de amostragem (resposta temporal). As variáveis



resposta (dependentes) num primeiro momento foram os parâmetros de diversidade básicos da comunidade: densidade, riqueza de espécies observada e diversidade de Shannon-Wiener ( $H'$ , Log2) e as variáveis explicativas (independentes) foram os compartimentos morfológicos das praias, bem como as campanhas de amostragem, além das concentrações dos principais elementos químicos advindos do rejeito. Para todas as análises (ANOVA, ANCOVA e regressões múltiplas, dependendo do tipo da variável  $x$ ) relativas aos parâmetros numéricos das comunidades foram construídos modelos lineares generalizados (GLMs), utilizando-se as distribuições de erros adequadas e corrigindo sub ou sobredispersões (Warton, 2016) quando necessário. Além disso, os mesmos protocolos de análises descritos para os parâmetros da diversidade bentônicas também foram realizados para grupos-chave, para os quais suas densidades foram sempre as variáveis resposta nos modelos ajustados. Todos os modelos construídos, bem como todos os testes estatísticos foram realizados na plataforma R (R Core Team, 2018). Todas as análises foram submetidas à análise de resíduos para verificação das distribuições de erro utilizadas, adequação dos modelos e retirada de possíveis 'outliers'.

Apesar do tamanho macrofaunal dos poliquetas intersticiais *Saccocirrus pussicus* e *Hesionura cf. variodentata*, esses habitam os espaços entre os grãos de sedimento, justificando que sejam tratados como um único grupo funcional, os "poliquetas intersticiais" ou "meiofaunais" (Westheide, 2008). Quando considerados na macrofauna, a alta abundância desses organismos em praias arenosas, principalmente de grãos mais grossos, causa a superestimação da densidade e biomassa do local (Vanosmael, 1982). Dessa forma, visando uma melhor acuidade das análises da macrofauna, os poliquetas intersticiais *S. pussicus* e *H. variodentata* foram retirados das análises dos descritores desse grupo e tratados agora separadamente como grupos chave.

Além disso, para testar os efeitos sobre a composição da comunidade bentônica, foram realizadas análises multivariadas. Primeiramente, os dados foram ordenados e plotados através da análise de proximidade (NMDS, Multidimensional Scaling) e as diferenças dos dados da fauna entre os compartimentos, bem como entre os períodos, foram testadas através da análise não paramétrica ANOSIM (Clarke & Green, 1988). Quando havia diferenças significativas ( $p < 0,05$ ), comparações par-a-par foram realizadas para explorar diferenças entre todos os níveis de pares do fator selecionado. Porcentagens de similaridade (SIMPER) (Clarke, 1993) foram realizadas para identificar quais táxons contribuíram para as diferenças identificadas pelo ANOSIM.

Mais uma vez, essas abordagens e testes robustos, utilizados no monitoramento da biodiversidade, permitiram responder se as modificações observadas nas comunidades bentônicas estão relacionadas aos impactos por elas experimentados, mesmo embora não existam áreas controles e dados pretéritos. Todas as análises relativas à composição de espécies foram realizadas no pacote Primer 7.

### 3.3.4 Coleção

Uma coleção biológica pode ser entendida como um conjunto de organismos, ou partes destes, preservados fora do ambiente natural, isto é, de seu sítio de coleta. Seus componentes são preparados

e organizados de modo a informar a procedência e identificação taxonômica de cada um dos espécimes, o que lhe confere status científico. Tais acervos, muito mais que servirem como repositórios de material biológico à pesquisa científica, subsidiam atividades de ensino e importante prestação de serviços, além de apresentarem valioso material de importância histórica. Sumarizando, organizar, qualificar e disseminar a informação taxonômica e biogeográfica, além de promover a conservação *ex situ* de exemplares da biodiversidade são os maiores objetivos de uma coleção biológica.

A importância das coleções científicas, mantidas especialmente nos museus de história natural, é inegável. Algumas dessas coleções são de abrangência mundial, abrigam dezenas de milhões de exemplares e têm um fluxo de visitação ininterrupto de biólogos, ambientalistas e outros pesquisadores que necessitam consultar o seu acervo. As coleções científicas constituem, de fato, uma fonte crucial de informação para todos os que, por sua atividade, têm contato com seres vivos.

Em 2014, a instituição UFES-CEUNES, recebeu a aprovação do credenciamento como fiel depositária de amostras de componentes do patrimônio genético para a Coleção Zoológica Norte Capixaba – CZNC (Credenciamento nº 114/2014/SECEX/CGEN, publicado no D.O.U nº 200, de 16 de outubro de 2014, Seção 3, página 143.), sendo, portanto, todo produto deste monitoramento tombado na referida coleção (carta de aceite CZNC disponível no *Material Suplementar A4PBS1*). As autorizações para atividades com finalidade científica SISBIO nºs 64178-7 e 73539-2 e IEMA Proc. nº 89091876, Autorização de Pesquisa NUBIO nº 004-2020 para o Parque Estadual de Itaúnas estão disponíveis no *Material Suplementar A4PBS1*.

Os indivíduos identificados (macro e meiofauna) foram registrados na Coleção Zoológica Norte Capixaba - CZNC na divisão de invertebrados. Organismos da macrofauna foram colocados em frascos, fixados em álcool 70%, registrados, numerados, etiquetados e guardados. Os representantes da meiofauna são condicionados em frascos tipo flaconete ou eppendorfs, fixados em formol, registrados, numerados e etiquetados. Apenas os representantes do filo Nematoda são preservados em lâminas permanentes para manutenção na coleção, conforme a metodologia supracitada. A planilha dos lotes registrados na coleção está disponível no *Material Suplementar A4PBS2*.

#### 4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM D3974-09. **Standard Practices for extraction of trace elements from sediments**. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2015.

BIGARELLA, J.J.; SALAMUNI, R.; MARQUES FILHO, P.L. Método para avaliação do nível oceânico à época da formação dos terraços de construção marinha. **Boletim Paranaense de Geografia**, v. 4, n. 5, 1961.

BLOTT, S.J.; PYE, K. GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. **Earth surface processes and Landforms**, v. 26, n. 11, p. 1237-1248, 2001.

CLARKE, K.R. Non-parametric multivariate analyses of changes in community structure. **Australian journal of ecology**, v. 18, n. 1, p. 117-143, 1993.

CLARKE, K.R.; GREEN, R.H. Statistical design and analysis for a 'biological effects' study. **Marine Ecology Progress Series**, p. 213-226, 1988.

DE GRISSE, A.T. Redescription ou modification de quelques techniques utilisées dans l'étude des nematodes phytoparasitaires. **Mededelingen Rijksfaculteti der Landbouwen Gent**, p. 351-369, 1969.

DHN, Diretoria de Hidrologia e Navegação. Tábua de Marés. Terminal de Barra do Riacho - Estado do Espírito Santo. Marinha do Brasil, 2021.

ESTEVES, A. M.; ABSALÃO, R. S.; SILVA, V. M. A. P. Padronização e avaliação da eficácia da técnica de flotação na extração da meiofauna em uma praia de areia grossa (Praia Vermelha, RJ). **Publicação Especial do Instituto Oceanográfico**, v. 11, p. 223-227, 1995.

FOLK, R.L.; WARD, W.C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Research**, v. 27, n. 1, p. 3-26, 1957.

GALEHOUSE, J.S. Sedimentation analysis. In: Caver, R. E (Ed). **Procedures in sedimentary petrology**, p. 69-94, 1971.

HUBERT, J.F. A zircon-tourmaline-rutile maturity index and the interdependence of the composition of heavy mineral assemblages with the gross composition and texture of sandstones. **Journal of Sedimentary Research**, v. 32, n. 3, p. 440-450, 1962.

LIGUS (Laboratoire de l'Institut de Géographie de l'Université de Strasbourg). Méthode améliorée pour l'étude des sables. **Rev. Géom. Dyn**, p. 43-53., 1958.

PETTJOHN, F.J. **Sedimentary rocks**. New York: Harper e Bros, 718p., 1957.

R. CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Austria: Vienna, 2018.

U.S. EPA. **Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils.** Revision 1. Washington, DC, 2007.

VANOSMAEL, C.; WILLEMS, K., CLAEYS, D.; VINCX, M.; HEIP, C. H. R. Macrobenthos of a Sublittoral Sandbank in the Southern Bight of the North Sea. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 62, p. 521 – 534, 1982.

WARTON, D. I. et al. Three points to consider when choosing a LM or GLM test for count data. **Methods in Ecology and Evolution**, v. 7, n. 8, p. 882-890, 2016.

WESTHEIDE, W. **Polychaetes:** Interstitial families. Shrewsbury: Field Studies Council, 169 pp., 2008.