

**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- 43/ JUN 23

RA2022 PMBA/FEST

Vitória,

Junho de 2023

SUMÁRIO

1	HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL	3
2	METODOLOGIA	3
2.1	COLETA	3
2.1.1	Procedimentos para coleta de água do mar.....	3
2.1.2	Procedimentos para coleta de sedimento marinho.....	5
2.2	ANÁLISE.....	5
2.2.1	Análise de nutrientes.....	5
2.2.2	Análise de metais.....	6
2.2.3	Análise de compostos orgânicos	7
2.2.4	Análise de dados auxiliares.....	10
2.3	HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS.....	11
3	RESULTADOS DOS INDICADORES	12
3.1	QUALIDADE DA ÁGUA DO MAR	12
3.1.1	Nutrientes - água.....	13
3.1.2	O Ano 1 do PMBA/Fest apresentou maior incremento (IIN) em nutrientes na água quando comparado aos demais anos do PMBA/Fest (.....	14
3.1.3	Orgânicos - água.....	15
3.1.4	Metais - água	20
3.2	QUALIDADE DO SEDIMENTO MARINHO	24
3.2.1	Orgânicos	24
3.2.2	Metais	28
4	ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS	33
5	REFERÊNCIAS	34

1 HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL

O histórico de malha e frequência amostrais do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da Área Ambiental I (PMBA/Fest) abrange informações de suma importância para o balizamento do presente programa, uma vez que passou por modificações ao longo do tempo, visando melhor atender aos objetivos do PMBA/Fest. Estas alterações foram aprovadas pela Câmara Técnica da Biodiversidade (CTBio) por meio de: (1) ofício SEI nº 1/2020-CTBio/DIBIO/ICMBio, de outubro de 2019 (para o período de transição) e (2) Proposta Técnica de continuação do monitoramento, apresentada no primeiro semestre de 2022 visando o “Novo Ciclo do PMBA/Fest”.

As modificações implementadas se encontram nos seguintes Materiais Suplementares: 1) **MS - Malha e frequência amostrais**, onde as diferentes malhas e frequências amostrais são apresentadas nas abas “Ano 1”, “Transição”, “Novo Ciclo” e “Histórico Frequências” e 2) **MS – Mapas das malhas amostrais**, com a espacialização referente às malhas amostrais dos Ambientes. Como forma de esclarecer os períodos contemplados em cada uma delas, “Ano 1” se refere às estações amostrais coletadas entre setembro de 2018 e setembro de 2019, “Transição” às estações entre outubro de 2019 e julho de 2022 e “Novo Ciclo” referente às estações amostrais coletadas a partir de agosto de 2022.

2 METODOLOGIA

A metodologia apresentada contempla o escopo em vigência no momento de entrega deste relatório, ou seja, as amostragens e análises previstas para o Novo Ciclo do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática – PMBA submetidas à Fundação Renova através do FORMULÁRIO DE APRESENTAÇÃO DE PLANO DE TRABALHO em 31 de agosto de 2022. Após a descrição da metodologia implementada, será apresentado um breve descritivo sobre as modificações metodológicas (parâmetros, análise de parâmetros ou grupo de parâmetros, dentre outros) que ocorreram ao longo da evolução do PMBA/Fest a fim de determinar os indicadores.

2.1 COLETA

2.1.1 Procedimentos para coleta de água do mar

A coleta d’água para as análises hidrogeoquímica deverá ser feita com garrafa horizontal e seguir a denominação de superfície (0 a 15cm) e fundo (cerca de 50cm acima do fundo). São realizadas análises de nutrientes, metais, orgânica e dados auxiliares (isótopos de C e N, pH e ORP) nesta matriz. Uma alíquota da água coletada é preservada integralmente para análise das frações totais dos elementos e outra alíquota é filtrada em campo para análise das frações dissolvidas e particuladas (MPS) dos elementos.

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

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

Para a limpeza e descontaminação dos recipientes é necessário:

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.2 Procedimentos para coleta de sedimento marinho

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

2.2 ANÁLISE

2.2.1 Análise de nutrientes

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

2.2.2 Análise de metais

Metais em água

- Metais totais em água

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

- Metais dissolvidos

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

Metais no material particulado em suspensão

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

- Metais parciais

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

Metais em sedimentos

- Extração total (Elementos Terras Raras)

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

- Extração parciais

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

2.2.3 Análise de compostos orgânicos

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Éter-aminas e aminas aromáticas

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

A determinação quantitativa das aminas será realizada por cromatografia em fase gasosa equipado com um espectrômetro de massas e amostrador automático. Injeção realizada no modo splitless, (ativação em 40 s em 280°C). Hélio utilizado como gás de arraste (1 mL min⁻¹). A temperatura do forno programada de 90°C (1 min) a 120°C a 10°C min⁻¹ e, em seguida, a 320°C a 6°C min⁻¹ mantendo a

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

2.2.4 Análise de dados auxiliares

Análise de carbono dissolvido na água

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

Isótopos de C e N no sedimento

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

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

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

Elementar C e N no sedimento

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

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

pH e ORP *in situ*

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

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

2.3 HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS

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

- Nutrientes: exclusão das análises de especiação de fósforo do sedimento. Este parâmetro não corresponde a um indicador da presença do rejeito.
- Metais: exclusão das análises de metais lábeis na água. Optou-se pela representação dos dados de metais pelas frações dissolvidas, totais e particuladas analisadas pelos métodos clássicos. Exclusão das análises de especiação de metais no sedimento. Esta análise não apresentou, até o momento, uma resposta ao impacto provocado pelo rejeito de minério. Exclusão da análise dos elementos terras raras no MPS. Esta matriz não responde adequadamente a análise da assinatura geoquímica proposta para este parâmetro. As análises dos elementos terras raras foram mantidas no sedimento.
- Compostos orgânicos: exclusão das análises de pesticidas, PCBs, fenóis e contaminantes emergentes em amostras de água e sedimento. Estes parâmetros não respondem efetivamente às alterações ambientais provocadas pelo rejeito de minério, ficando muitas vezes abaixo do limite de quantificação analítico. Também foram retirados os parâmetros de HPA, hidrocarbonetos alifáticos, esteróis e ácidos graxos em amostras de água.
- Exclusão das análises de aminas em amostras de sedimento. Ao longo de todo o monitoramento não foi observado registro de concentração nestas amostras, sendo portando um parâmetro dispensável a fim de avaliar a contaminação por rejeito nesta matriz.
- Dados auxiliares: foram retiradas as análises de isótopos de C e N no MPS, onde priorizou-se analisar a matéria orgânica na água do mar em função dos dados de carbono dissolvido e de matéria orgânica total, estes 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 neste Novo Ciclo do projeto, preservando o conjunto de dados necessários para alcançá-los.

3 RESULTADOS DOS INDICADORES

Nesta seção serão apresentados os resultados dos indicadores de qualidade ambiental e da biodiversidade aquática do Tema, os quais foram desenvolvidos pelo PMBA/Fest e obtidos ao longo do monitoramento (setembro/2018 – setembro/2022) 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 a gestores ambientais. A partir destes indicadores, pode-se identificar os impactos com relação direta ou indireta ao rompimento da Barragem de Fundão, em Mariana (MG).

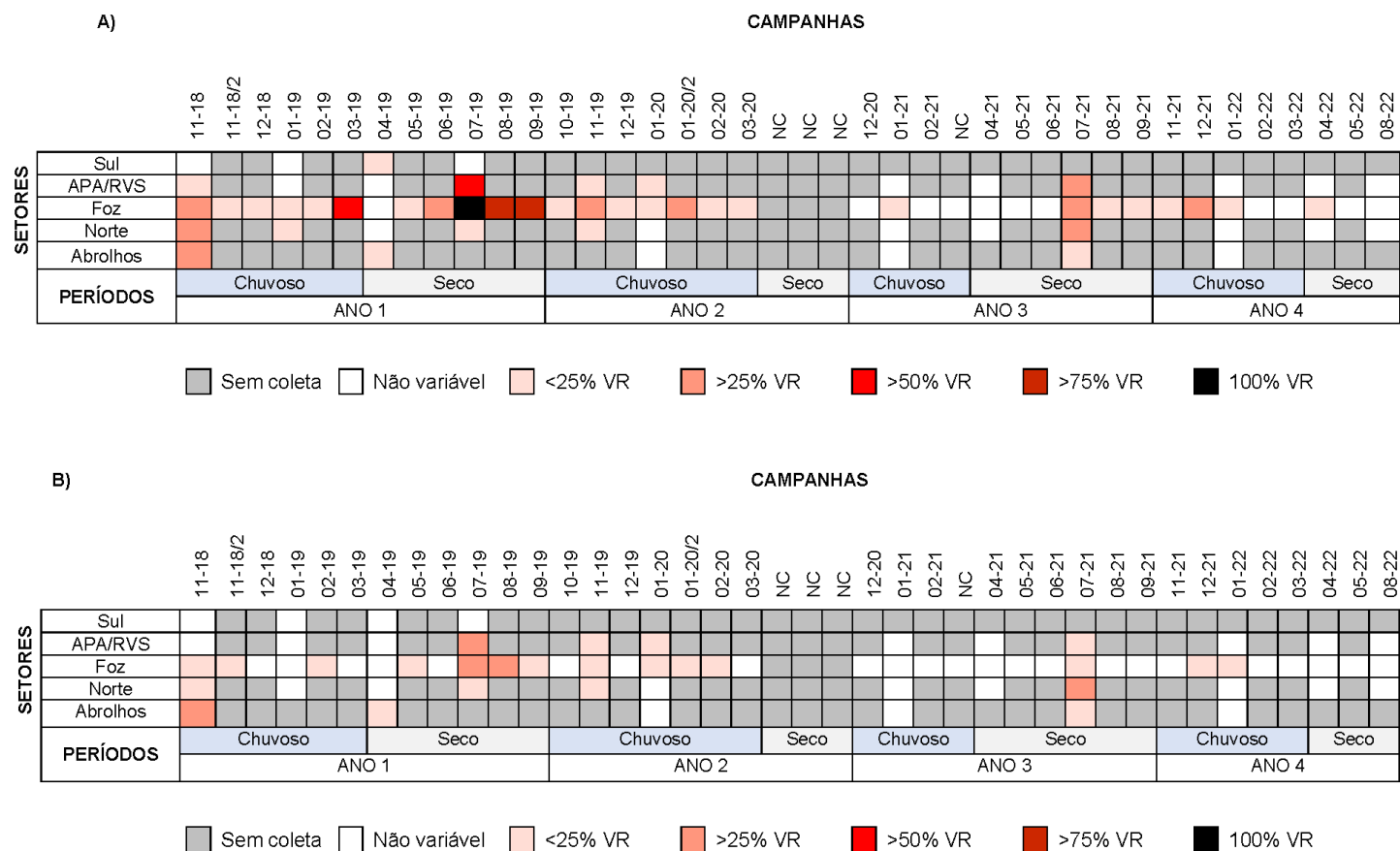
Os indicadores do PMBA/Fest vêm se consolidando ao longo de quatro anos de monitoramento, onde seus principais resultados foram discutidos em todos os relatórios técnicos entregues até o presente, entretanto a partir do novo modelo de relatório solicitado via ofício SEI nº 85/2022-CTBio/DIBIO/ICMBio, proposto via ofício FR.2023.0214 (SEI13515133) e aprovado via ofício SEI nº4/2023-CTBio/DIBIO/ICMBio, a apresentação dos resultados será exclusivamente a partir da apresentação dos indicadores, acompanhados de legenda estendida com a explicação de sua variação espaço-temporal de forma mais direta e objetiva como se segue:

3.1 QUALIDADE DA ÁGUA DO MAR

Neste resumo serão abordados os dados do Tema Hidrogeoquímica ao longo das 35 campanhas amostrais do PMBA/Fest, com base na concentração de cada variável química analisada e por meio da aplicação de índices para avaliação espaço-temporal da qualidade da água e do sedimento marinhos, que compõem os indicadores propostos por este tema. A qualidade da água foi avaliada pelos índices CCME WQI para metais e compostos orgânicos, baseados em valores orientadores nacionais e internacionais, e pelo Índice de Incremento em Nutrientes (IIN) – Adaptado do Índice de Carga de Poluição (PLI, Longhini et al., 2022) – que foi calculado dividindo os valores encontrados no PMBA/Fest pelos valores de referência pré- Rompimento da Barragem (Figueiredo et al., 2016) e pós- Rompimento da Barragem (UFES, 2016), devido ao fato dos nutrientes se apresentarem dentro dos valores permitidos por lei na região marinha monitorada. Uma vez 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 de acordo com o procedimento padrão para o cálculo do índice CCME WQI

3.1.1 Nutrientes - água

Figura 1: Índice de Incremento de Nutrientes (IIN) aplicado com o objetivo de avaliar o indicador de Qualidade da Água proposto pelo Tema Hidrogeoquímia. O índice foi calculado integrando as concentrações de nutrientes totais (nitrogênio e fósforo) e dissolvidos (n-amoniacoal, nitrito, nitrato, sílica e ortofosfato) para todas as campanhas e setores do PMBA/Fest contemplados neste relatório. Os valores de referência do índice adaptado foram: A) Pré-Rompimento da Barragem (Figueiredo et al., 2016); e B) Pós-Rompimento da Barragem no Âmbito do PMBA/Fest (UFES, 2016). NC ("Não Coletado") corresponde ao período da pandemia. Na legenda estão representadas em cores a % de amostras acima de cada valor de referência (VR).

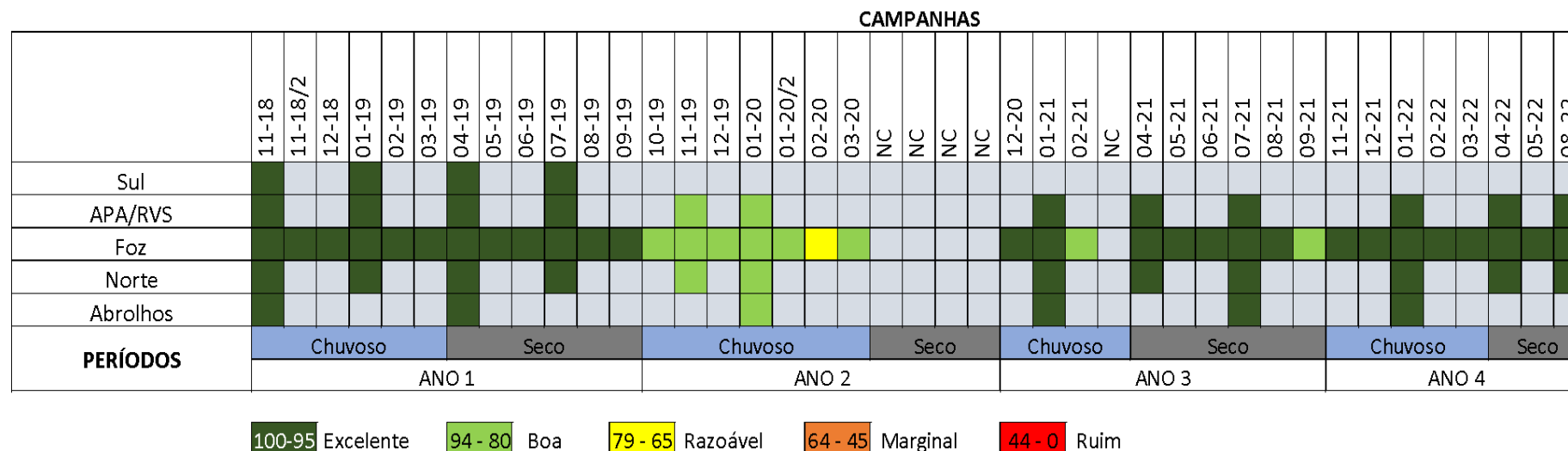


3.1.2 O Ano 1 do PMBA/Fest apresentou maior incremento (IIN) em nutrientes na água quando comparado aos demais anos do PMBA/Fest (

Figura 1). O período seco do Ano 1 foi significativamente mais alterado em relação aos demais períodos, incluindo os secos dos Anos 3 e 4 (Kruskal-Wallis $p < 0,05$). Na campanha 07-19 todas as estações amostrais estavam acima dos valores de referência pré-Rompimento da Barragem no Setor Foz. Mais de 50% das estações amostrais da APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz tiveram concentrações alteradas de nutrientes nesta campanha de 07-19. Em geral, os períodos secos têm maior IIN que os períodos chuvosos, provavelmente em decorrência da ressuspensão do sedimento pela energia das ondas, propiciando a proliferação de microalgas a partir da produção primária regenerada (Lin et al., 2005). O Setor Foz foi o que teve os maiores IIN, com 65% campanhas apresentando pelo menos 25% das amostras acima dos valores de referência pré-Rompimento da Barragem. O Setor Norte e o Setor APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz apresentaram 58% das campanhas com índice elevado, já o Setor Abrolhos teve 50% de campanhas com maior IIN, sendo estas as campanhas de 11-18, 04-19 e 07-21. O IIN mostra a persistência da alteração do ambiente anos após o Rompimento da Barragem, com as campanhas 12-21 e 01-22 do Ano 4 com concentrações maiores de nutrientes do que no impacto agudo nos anos de 2015 e 2016 no Setor Foz (Figura 1 B). A estação que mais frequentemente se encontra alterada é a SD01. O nutriente que apresenta os maiores valores de IIN é a sílica reativa dissolvida, sendo este o principal mineral constituinte do rejeito (Orlando et al., 2020). O aumento da vazão tende a aportar maiores quantidades de silicatos no oceano, aumentando o teor de sílica dissolvida nesse período, especialmente no Setor Foz. Além da sílica, é importante destacar a influência indireta do rejeito de minério nas concentrações dos demais nutrientes. O nitrogênio, por exemplo, pode ser mais facilmente fixado pelas bactérias por intermédio do ferro (Cagnin, et al., 2022), que é um micronutriente necessário para o metabolismo das microalgas fixadoras de nitrogênio (Morel et al., 1991). Além disso, as espécies nitrogenadas podem ser afetadas pelo uso de floculantes a base de aminas na Barragem (Costa et al., 2022). Sobre os fosfatos, embora estes sejam majoritariamente provenientes do esgoto, o rejeito de minério altera a disponibilidade a longo prazo no estuário e na plataforma continental devido à sua adsorção aos óxidos de ferro e posterior dessorção com o aumento da salinidade (Cagnin et al., 2022; Costa et al., 2021; Queiroz et al., 2021). Os nutrientes variam constantemente devido a hidrodinâmica da plataforma continental. Ao longo do PMBA/Fest foi visto, por exemplo, o aumento do n-amoniaco nos períodos secos em todos os setores, atribuído a reciclagem do nitrogênio a partir da ressuspensão do sedimento pelo aumento dos ventos e das ondas. O escoamento continental e a remobilização do rejeito influenciam também nas concentrações de nitrito a longo prazo, assim como os fosfatos (Costa et al., 2021; Cagnin, et al., 2022). As espécies nitrogenadas oxidadas são controladas tanto pela vazão, quanto por processos de reciclagem do nitrogênio (Cagnin, et al., 2022). Há uma tendência de restabelecimento das concentrações de nutrientes a valores menores ou iguais ao pré-Rompimento da Barragem a partir do Ano 3, incluindo na campanha de 08-22 contemplada neste relatório, a qual esteve 100% não alterada.

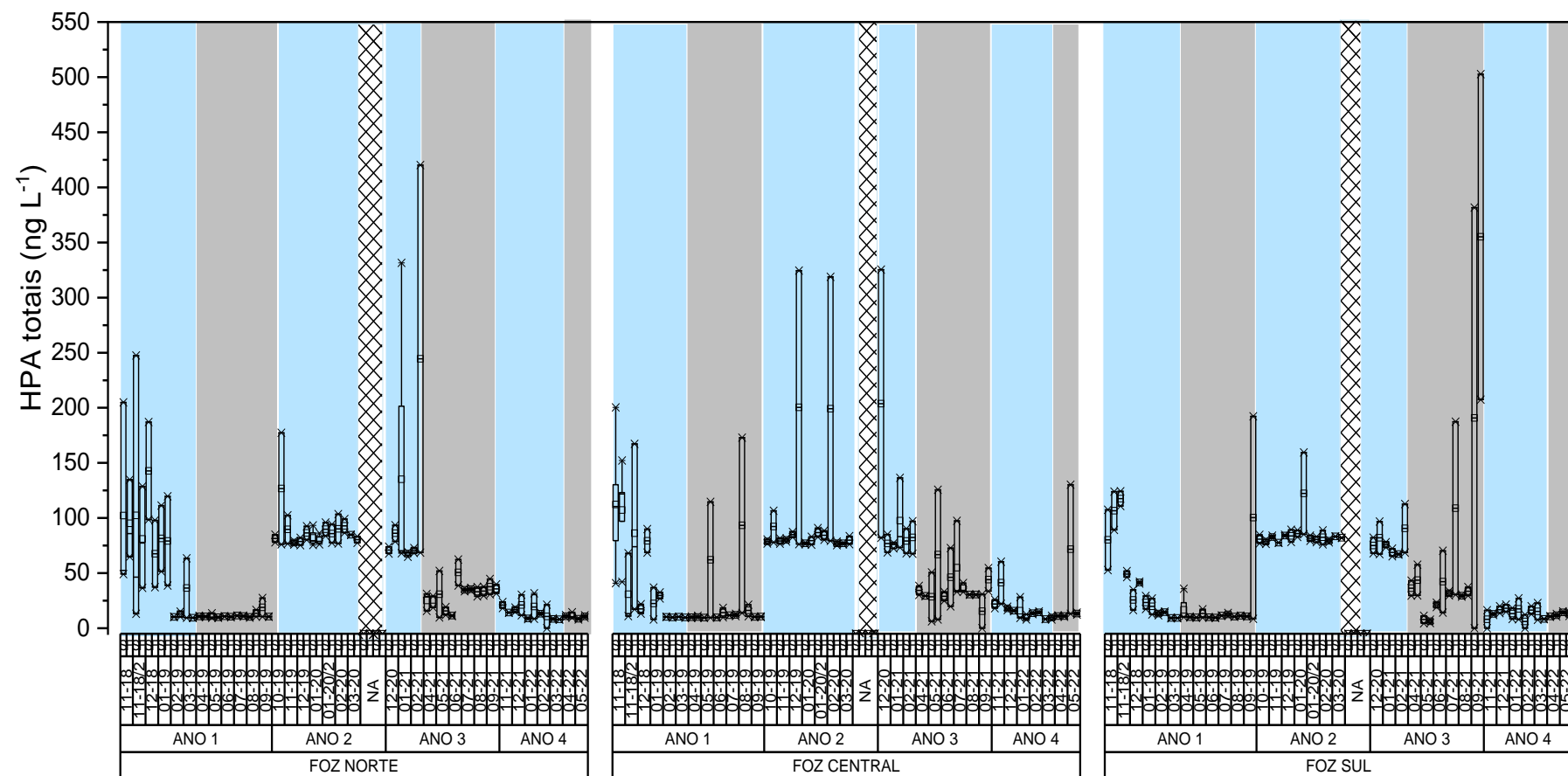
3.1.3 Orgânicos - água

Figura 2: Valores dos índices CWQI para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em amostras de água com o objetivo de avaliar o indicador de Qualidade de Água proposto pelo Tema Hidrogeoquímica.



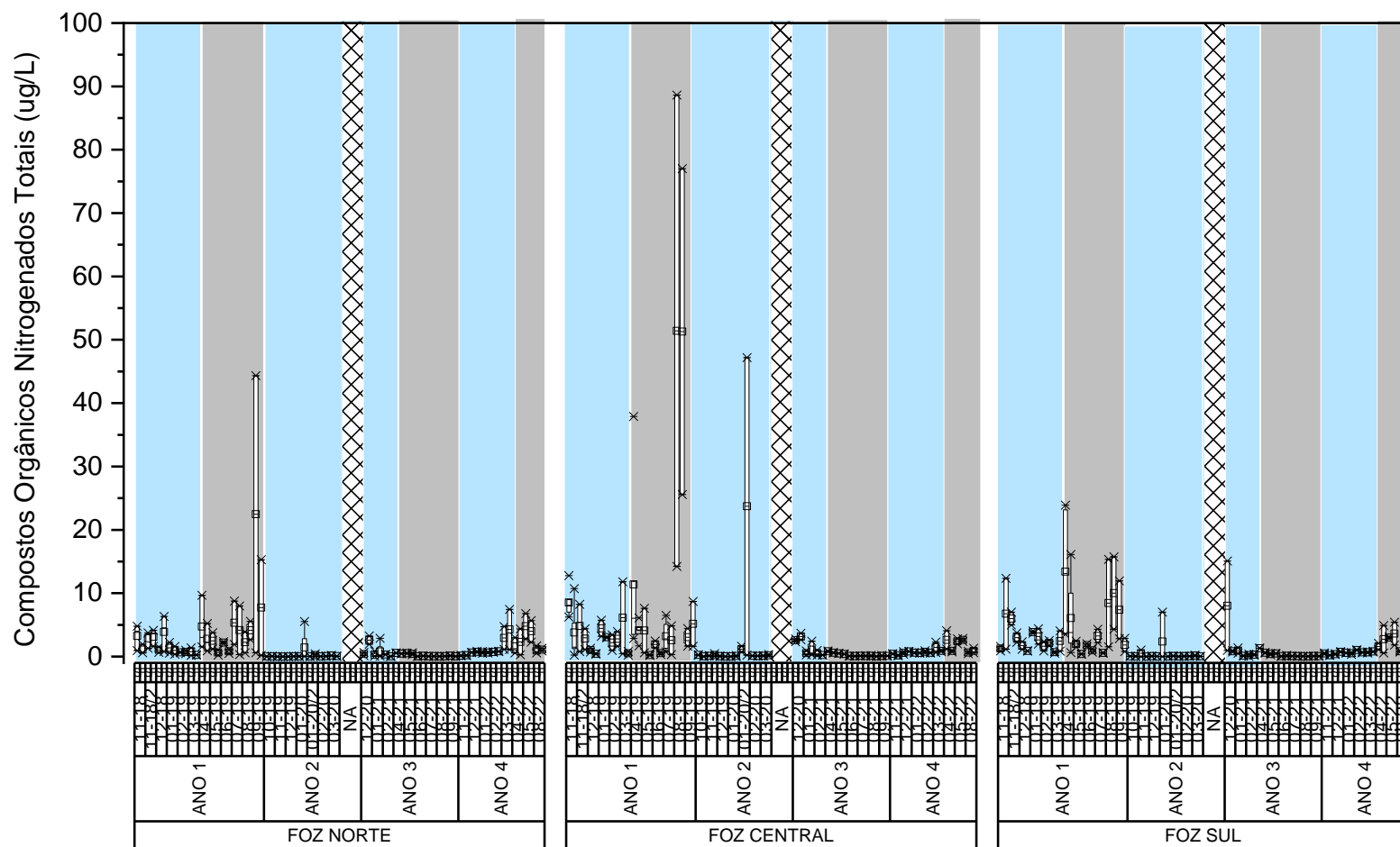
O índice CWQI foi calculado integrando as concentrações de HPA em amostras de água para todas as campanhas e setores do PMBA/Fest contemplados neste relatório. O Ano 2 foi o mais impactado até o momento no PMBA/Fest, sendo classificado durante o período chuvoso com os índices de boa e razoável qualidade. Neste período a piora foi observada no Setor Foz do Rio Doce (Outubro/2019 a Março/2020). Para os setores APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz e Setor Norte momentos de piora na qualidade foram observados nos meses de novembro/2019 e janeiro/2020. Durante o Ano 3, no setor Foz do Rio Doce, momentos de piora ocorreram durante o período chuvoso nas campanhas de fevereiro e 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. Observa-se uma tendência de retorno à condição de qualidade excelente de água em relação às concentrações HPA a partir do Ano 4. Destaca-se a ocorrência de ambientes impactados no Setor Foz do Rio Doce. Apesar da classificação como ambiente não impactado em diversos setores, ressaltamos que existem estações amostrais, consideradas *hotspots* que ao longo do monitoramento se enquadraram como moderadamente impactadas.

Figura 3: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais em águas de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce nas campanhas amostrais do monitoramento PM PMBA/Fest. Área sombreada em azul: período chuvoso; área sombreada em cinza: período seco (novembro/2018 a maio/2022).



No Setor Foz do Rio Doce 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 chuvoso do Ano 3. Nos períodos chuvosos, as concentrações atingiram máximos de concentração em períodos chuvosos de novembro/2018, dezembro/2019 e fevereiro/2021. Já para os períodos secos, a concentração de HPAs se equipara aos máximos observados nos períodos chuvosos, apenas durante no Ano 3, principalmente na Foz Sul (agosto e setembro/2021). No Ano 4, durante o período chuvoso foi registrado uma tendência de diminuição nos níveis de concentração em todos os subsetores. As altas concentrações observadas durante o Ano 1 evidenciam o transporte destes contaminantes em função da passagem da lama de rejeito.

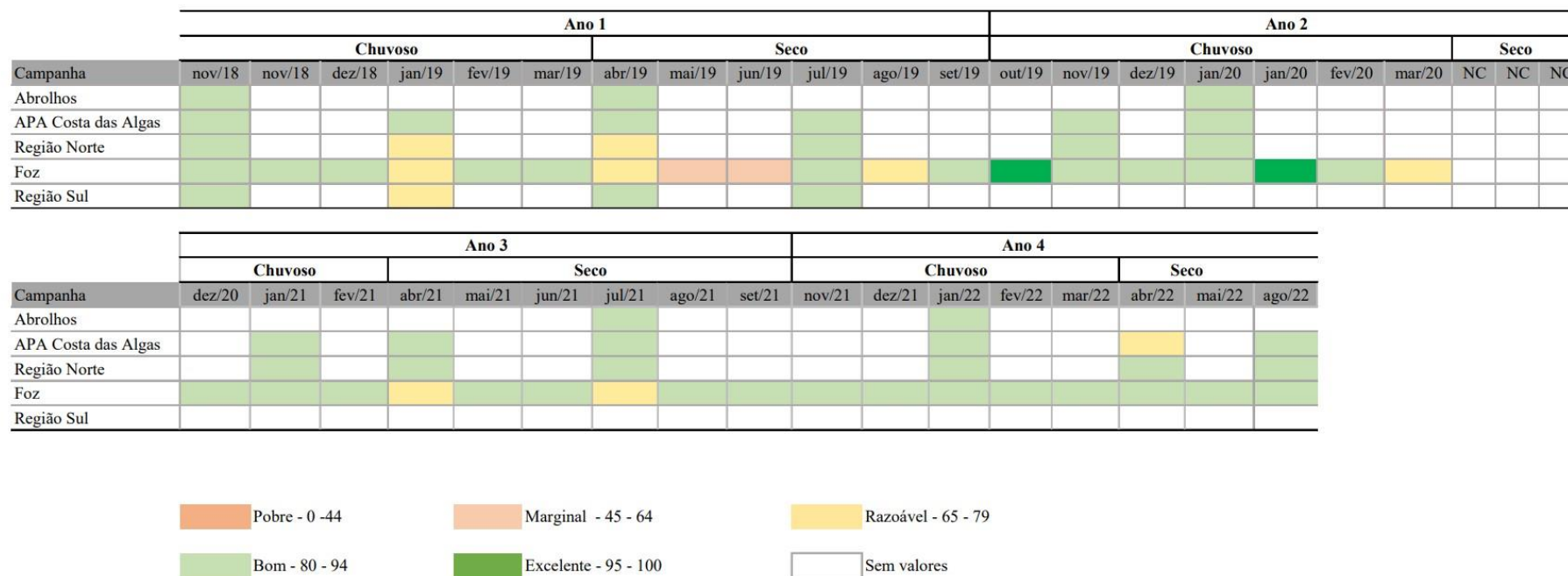
Figura 4: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (µg/L) em águas de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce nas campanhas amostrais do monitoramento PMBA/Fest. Área sombreada em azul: período chuvoso; área sombreada em cinza: período seco (novembro/2018 a agosto/2022).



Os dados referentes à concentração de aminas, ao longo dos 04 anos de monitoramento, apresentaram uma grande variação espaço-temporal, sendo principalmente influenciados por ação de mecanismos hidrodinâmicos e meteoceanográficos. Na Foz do Rio Doce os maiores níveis foram registrados durante o Ano 1. Durante este período de amostragem, os maiores valores de concentração detectados ocorreram no período seco, atingindo os níveis máximos reportados durante todo o monitoramento, principalmente na Foz Central. No ano seguinte, Ano 2, notou-se uma redução significativa na concentração destes contaminantes. Ainda assim, os maiores registros continuaram sendo registrados no Setor Foz do Rio Doce, em especial nos subsetores Central e Norte. Nos períodos chuvosos dos anos 3 e 4, as concentrações atingiram máximos de concentração em dezembro/2020 e março/2022. Durante o Ano 4, a partir de março/2022, essa tendência de aumento foi confirmada. Essa nova tendência de aumento, ainda que apresentando valores muito inferiores quando comparados aos períodos anteriores, denota a importância de avaliação deste parâmetro, no que diz respeito a sua relação com o rejeito. Embora os níveis remanescentes de concentração desses compostos sejam pequenos em relação aos registros observados próximos ao rompimento da barragem, devemos também ressaltar a persistência desses poluentes nas lamas de rejeitos de minério de ferro, que ainda são remobilizados e disponibilizados ao meio ambiente.

3.1.4 Metais - água

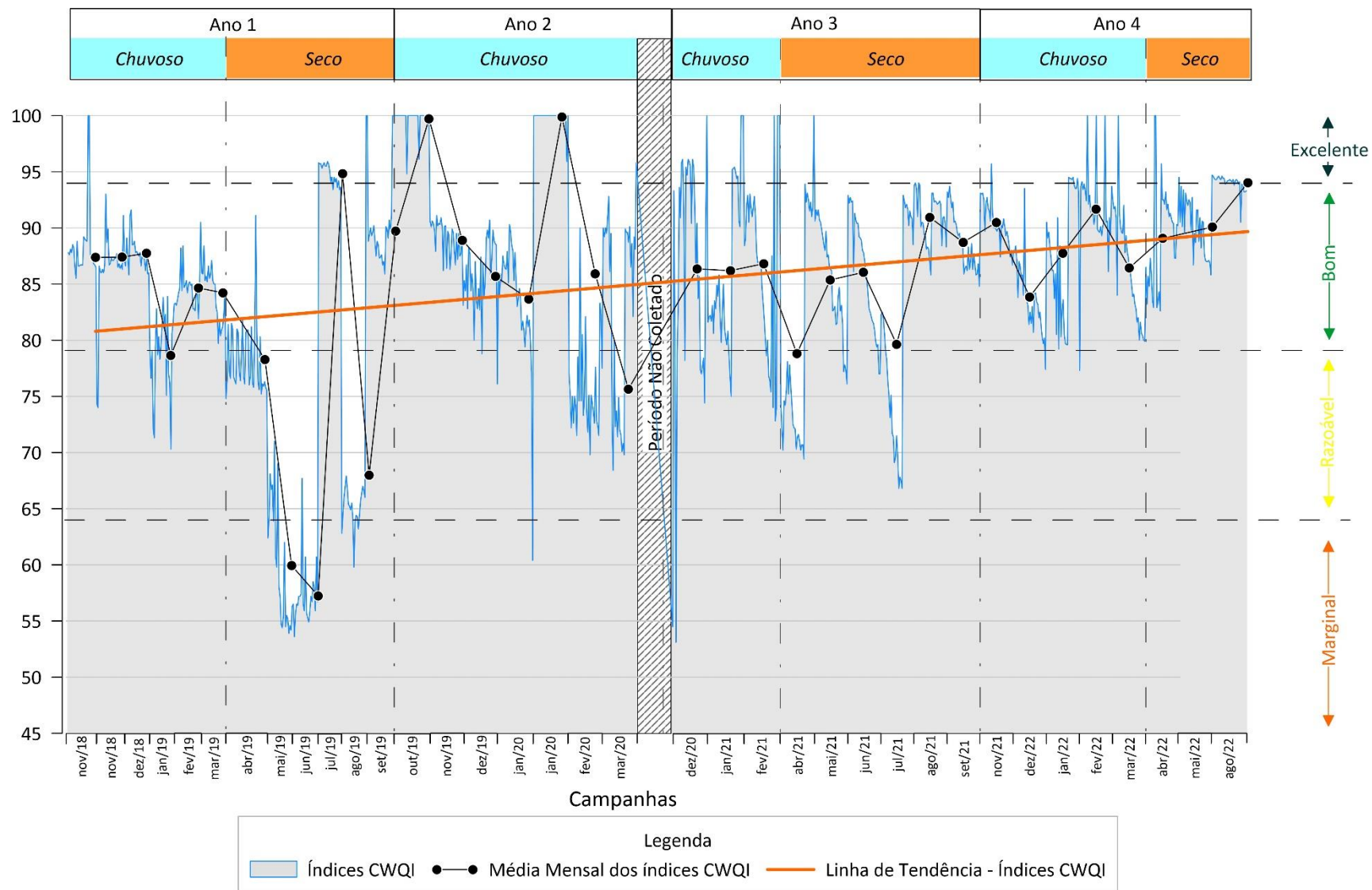
Figura 5: Valores dos índices CWQI para metais em água durante o período de monitoramento do PMBA/Fest entre o ano de 2018 a 2022.



Os índices foram calculados com o auxílio do software *WQI Calculator* desenvolvido pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME). O índice incorpora três elementos: escopo (o número de parâmetros que não atendem às diretrizes de qualidade da água), frequência (o número de vezes que essas diretrizes não são atendidas) e amplitude (o quanto as diretrizes não são atendidas). O índice classifica em 0 (pior qualidade da água) e 100 (melhor qualidade da água), sendo classificado em cinco categorias: Excelente (CCME WQI valores entre 95-100) apresentando qualidade da água protegida com uma ausência virtual de ameaça ou prejuízo e condições muito próximas dos níveis naturais ou primitivos; Bom (CCME WQI valores entre 80-94) com qualidade da água protegida com apenas um pequeno grau de ameaça ou prejuízo e condições raramente se afastam dos níveis naturais ou desejáveis; Razoável (CCME WQI valores entre 65-79) com qualidade da água geralmente protegida, mas ocasionalmente ameaçada ou prejudicada e condições às vezes se afastam dos níveis naturais ou desejáveis; Marginal (CCME WQI valores entre 45-64) com qualidade da água frequentemente ameaçada ou prejudicada e condições muitas vezes se afastam dos níveis naturais ou desejáveis, por fim, Ruim (CCME WQI valores entre 0-44) com qualidade da água quase sempre ameaçada ou prejudicada e condições geralmente se afastam dos níveis naturais ou desejáveis. As concentrações de V, Co, Ni, Cu, As, Cd, Ba, Pb, Fe, Al, Mn, Zn e Hg na fração dissolvida e de Ni, As, Cd, Ba, Pb, Cr, Mn e Zn para a fração total foram utilizadas para o cálculo desses índices.

O Ano 1 apresentou uma grande variação nos índices de qualidade para metais em água, variando de qualidade marginal a bom. O período chuvoso foi caracterizado com o maior predomínio de índices bom 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 houve o predomínio de qualidade bom com índices variando de 80,2 a 94,8. Contudo, esse foi o período que registrou índices de qualidade razoável para a Região da Foz em maio e junho de 2019, com índices de 59,9 e 57,2, respectivamente. Além disso, índices de qualidade razoável foram registrados para o período seco do Ano 1 para o mês de abril de 2019 na Região Norte (79,9) e Foz (78,3) e em agosto de 2019 para a Foz (68,0). O Ano 2 foi observado uma melhora nos índices de qualidade em quase todos os meses analisados, variando de índices bom (83,7 a 88,9) a excelente (99,7 a 99,9). Com exceção do mês de março de 2020 que apresentou uma queda nos índices de qualidade, registrando valor de 75,6, classificado como índice razoável. Para o Ano 3, o período chuvoso foi predominantemente classificado com índice bom, valores variando de 86,2 a 91,7. Já o período seco, foi classificado em sua maioria com índice bom com valores variando de 85,4 a 92,2. Contudo, a Região da Foz do Rio Doce registrou dois índices razoáveis para os meses de abril (78,8) e julho de 2021 (79,6). No 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 foi classificado como índice bom em praticamente todos os meses e locais com valores variando de 85,3 a 94,8, exceto para a Região da APA Costa das Algas em abril de 2022 que foi classificada com índice razoável (75,3).

Figura 6: Comportamento dos índices de qualidade em água para a região da Foz do Rio Doce durante o período do PMBA/Fest entre os anos de 2018 a 2022.



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

Dentre todas as áreas monitoradas ao longo dos 4 anos, a região da Foz do Rio do Doce registrou a maior variação nos índices de qualidade de água variando de marginal (5.8% das campanhas – 2/34), razoável (17.6% das campanhas - 6/34), boa (75.5% das campanhas – 25/34) e excelente (com 5.8% das campanhas – 2/34). Nos episódios marginais, as concentrações de ferro e cobalto na análise da fração dissolvida registraram valores de 567,982 a 844,414 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 2.41 a 2.695 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Somado a isso, as concentrações de manganês, arsênio e níquel apresentaram valores de 12.527 a 202,239 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 36,025 a 55.148 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 41.267 a 851,033 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. As concentrações de níquel na fração total ficaram acima dos valores de referência em até 47 vezes. O Ano 2 registrou índices de qualidade predominantemente de razoável para bom, com episódios de índices excelentes. O Ano 3 apresentou o predomínio de índices de bom a excelente durante o período chuvoso, com episódios de índices razoáveis. Ao contrário, o período seco do referido ano registrou predomínio de índices variando de razoável a bom, com um episódio de índice excelente para o período. O Ano 4 apresentou um comportamento bem diferente aos outros anos monitorados. Esse Ano apresentou menor variação, com predomínio de índices Bom, com dois episódios de índices razoáveis e seis episódios de índices excelentes. Com a análise da linha de tendência (em laranja) é possível observar uma sensível melhora nos índices de qualidade de água para a região da foz do Rio Doce.

3.2 QUALIDADE DO SEDIMENTO MARINHO

3.2.1 Orgânicos

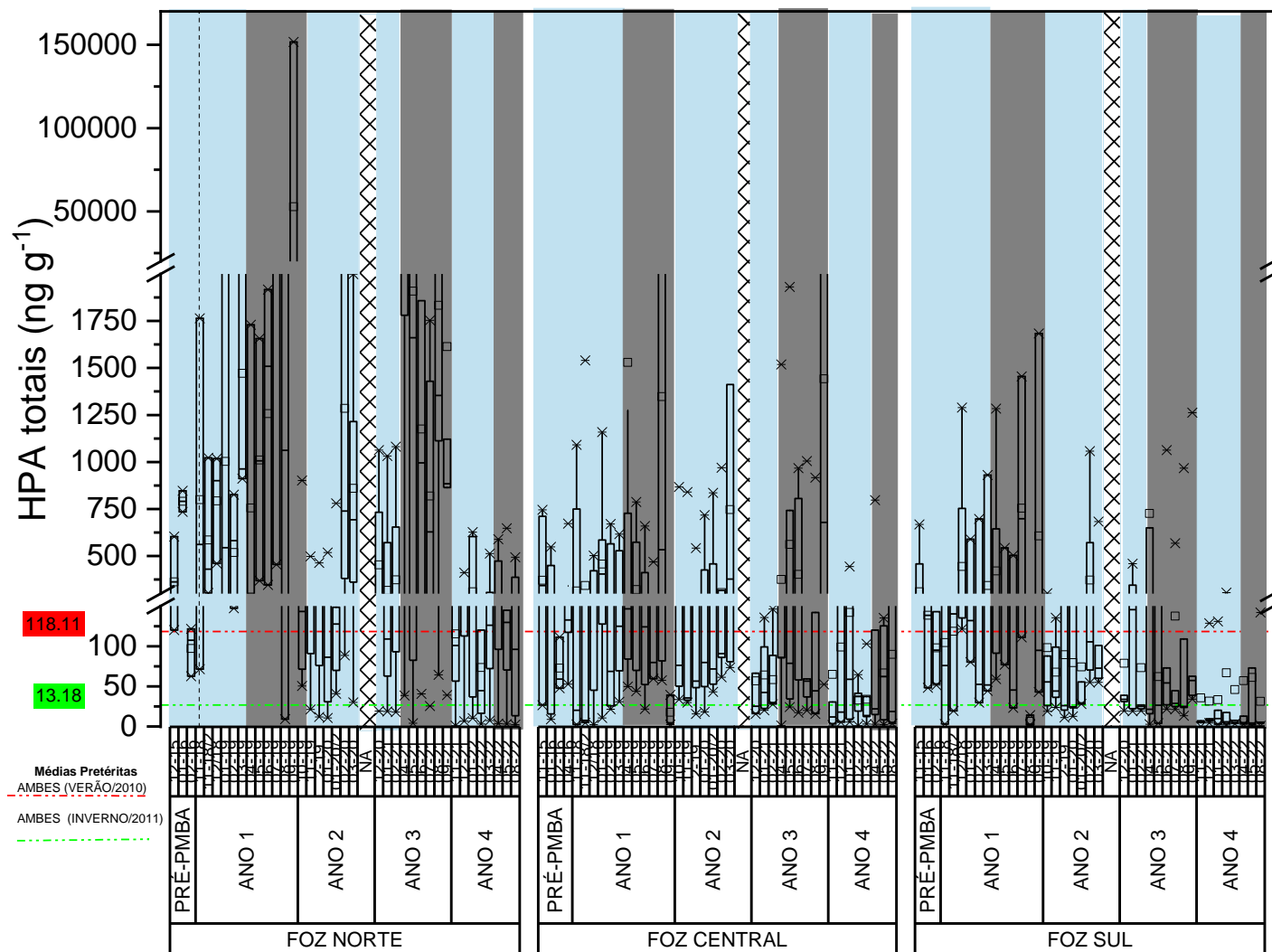
Figura 7: Valores dos índices SQG-q para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em amostras de sedimentos com o objetivo de avaliar o indicador de Qualidade da Sedimento proposto pelo Tema Hidrogeoquímica. O índice foi calculado integrando as concentrações de HPA para todas as campanhas e setores do PMBA/Fest contemplados neste relatório.

		CAMPANHAS																																														
		11-18	11-18/2	12-18	01-19	02-19	03-19	04-19	05-19	06-19	07-19	08-19	09-19	10-19	11-19	12-19	01-20	01-20/2	02-20	03-20	NC	NC	NC	NC	12-20	01-21	02-21	NC	04-21	05-21	06-21	07-21	08-21	09-21	11-21	12-21	01-22	02-22	03-22	04-22	05-22	08-22						
Sul																																																
APA/RVS																																																
Foz																																																
Norte																																																
Abrolhos																																																
PERÍODOS		Chuvoso				Seco				Chuvoso				Seco				Chuvoso				Seco				Chuvoso				Seco				Chuvoso				Seco										
		ANO 1												ANO 2												ANO 3												ANO 4										
		<div><div></div> sem coleta<div></div> não impactado<div></div> moderadamente impactado<div></div> altamente impactado</div>																																														

sem coleta
 não impactado
 moderadamente impactado
 altamente impactado

O parâmetro de Qualidade de Sedimento - Índice SQGQ para HPAs revela a contaminação por HPAs, principalmente por fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno. Destaca-se a ocorrência de ambientes impactados, em especial na Foz do Rio Doce, nas áreas de preservação ambiental APA Costa das Algas/RVS Santa Cruz e Setor Norte em períodos secos. Para a Foz, a piora da qualidade ocorreu nas campanhas julho a setembro de 2019. O Ano 1 foi o mais impactado até o momento no PMBA/Fest e há uma tendência de melhora do ambiente marinho em relação às concentrações HPA a partir do Ano 2 no Setor Foz do Rio Doce. Durante os períodos chuvosos 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. Apesar da classificação como ambiente não impactado em diversos setores, ressaltamos que existem estações amostrais, consideradas *hotspots*, que ao longo do monitoramento se enquadraram como moderadamente impactadas. A aplicação deste índice como critério de qualidade para sedimentos pós-Rompimento da Barragem no Âmbito do PMBA (pré-PMBA/Fest) evidencia que houve uma piora do ambiente, inferindo assim uma relação com o transporte de material continental com a passagem da lama, porém um comportamento de melhora da qualidade vem sendo observado.

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



Para o Setor Foz, as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento mantêm um perfil de distribuição e concentração muito semelhante entre os períodos secos e chuvosos dos Anos 1, 2 e 3. Durante o período chuvoso do Ano 4 as concentrações continuam a apresentar elevados níveis de concentração (agosto/2022), entretanto ainda inferiores aos observados nos anos anteriores. Em quase todos os setores monitorados, com exceção do Setor Foz, os mais elevados níveis de concentração são detectados durante o período seco em todos os Anos de monitoramento deste projeto. Portanto, é de notar que os níveis de concentração ainda excedem os dados pretéritos ao rompimento da barragem de rejeitos. Também, cabe aqui ressaltar a importância da contribuição continental, além da disponibilização de material em sedimento de fundo principalmente em *hotspots*, onde condições físicas e geológicas podem favorecer ao acúmulo desse tipo de material. Ressalta-se que os níveis de concentração observados ao longo do monitoramento, apresentaram em sua maioria, concentrações acima do que foi observado no pré-Rompimento da Barragem evidenciando o aumento da poluição, confirmando o transporte destes contaminantes em função da passagem da lama de rejeito.

3.2.2 Metais

Figura 9: Índice de qualidade de sedimentos para metais em sedimentos superficiais durante o período do PMBA/Fest entre os anos de 2018 e 2022. NC (Não Coletado) corresponde ao período de pandemia.

	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/18	jul/19	ago/19	set/19	out/19	nov/19	dez/19	jan/20	jan/20	fev/20	mar/20	NC	NC	NC	NC	
Abrolhos																								
APA Costa das Algas																								
Região Norte																								
Foz																								
Região Sul																								

	Ano 3								Ano 4								
	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
Abrolhos																	
APA Costa das Algas																	
Região Norte																	
Foz																	
Região Sul																	

Não impactado

Moderadamente impactado

Altamente impactado

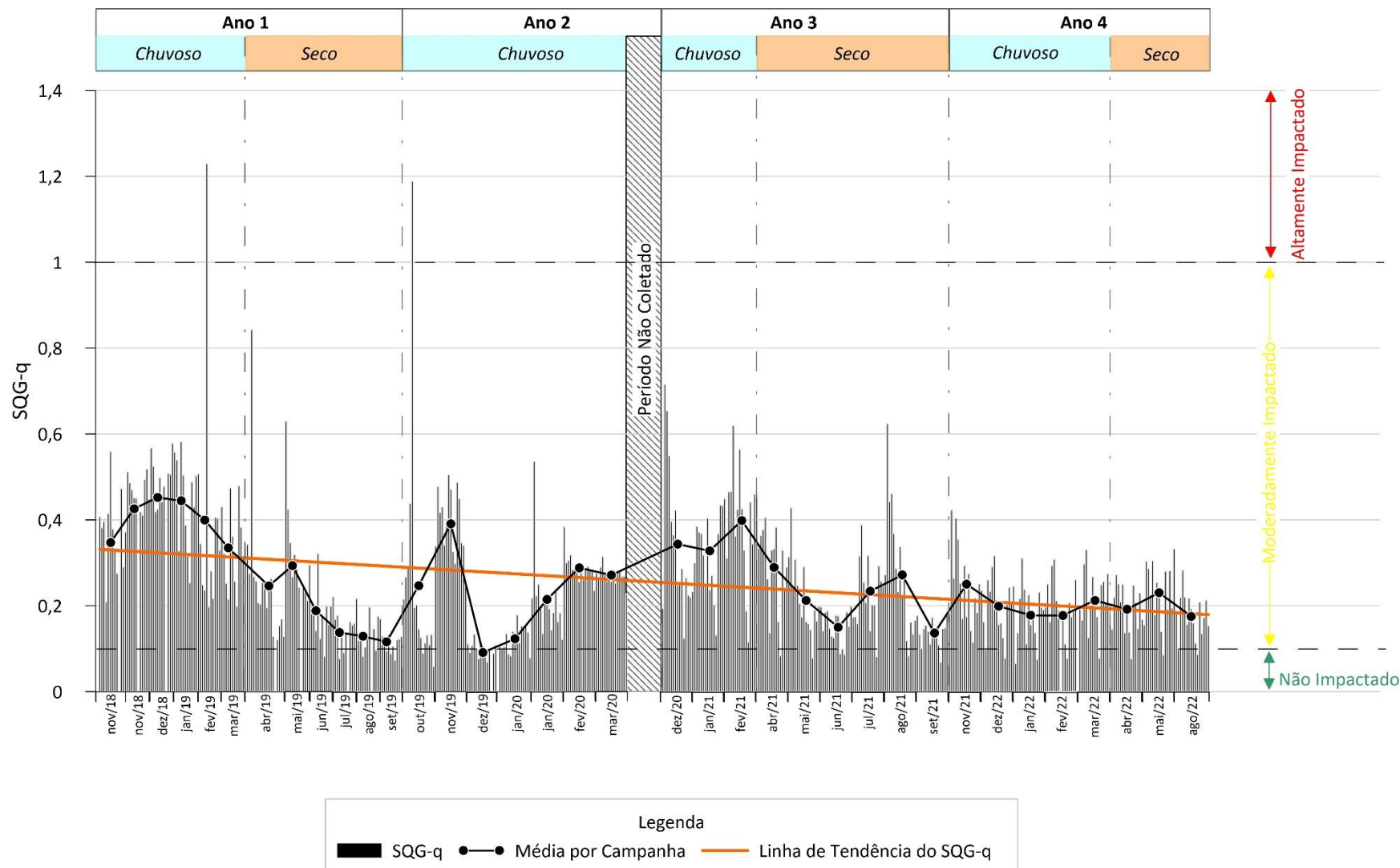
Sem valores

Os índices foram calculados a partir da razão entre a concentração registrada na amostra pelos níveis de efeitos provável (*Probable Effects Levels* - PEL) para os elementos níquel, cobre, arsênio, prata, cádmio, chumbo, cromo, zinco e mercúrio.

O Ano 1 registrou índices de qualidade de sedimentos classificados como moderadamente impactado em quase todas as áreas e períodos amostrados variando de 0,23 a 0,50 e média de $0,38 \pm 0,08$ para o período chuvoso e 0,10 a 0,37 com média de $0,36 \pm 0,12$ para o período seco. 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, classificando a região 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, variando de 0,12 a 0,60 com média de $0,28 \pm 0,09$. O Ano 2 também apresentou exceção para a Região da Foz para o mês de dezembro de 2019 e para a Região de Abrolhos para o mês de janeiro de 2020, registrando índices não impactados (0,08 e 0,09, respectivamente). O Ano 3 foi classificado em sua totalidade com índices moderadamente impactados, para todas as regiões e todos os períodos analisados. Contudo, o período chuvoso registrou variação de 0,20 a 0,49 com média de $0,37 \pm 0,05$ e o período seco variou de 0,10 a 0,49 com média de $0,25 \pm 0,05$. Desta maneira é possível observar que o período chuvoso se apresenta ligeiramente mais impactado quando comparado ao período seco do referido ano. Para o Ano 4, o período chuvoso foi classificado como moderadamente impactado com índices variando de 0,16 a 0,25 com média de $0,20 \pm 0,03$, exceto para a Região de Abrolhos para o mês de janeiro de 2022, apresentando índice não impactado (SQG-q = 0,09). Já o período seco do Ano 4 foi classificado com índice moderadamente impactado para todos os períodos analisados, variando de 0,17 a 0,24 com média de $0,21 \pm 0,03$. Quando comparados o período chuvoso e seco é possível observar um ligeiro incremento nos valores médios para o período seco, indicando a possibilidade de uma piora na qualidade dos sedimentos.

Os principais elementos que determinam o decaimento nos índices de qualidade para o sedimento foram: i) para Abrolhos, a concentração dos elementos mercúrio e arsênio foram os responsáveis para o período chuvoso do Ano 1 e do Ano 3; ii) para a Região Sul e a APA Costa das Algas foram os elementos arsênio, níquel e mercúrio; iii) para a Região Norte foram as concentrações de níquel, arsênio, prata e mercúrio; e por fim, iv) para a região da Foz do Rio Doce foram as concentrações dos elementos arsênio, prata e mercúrio.

Figura 10: Comportamento dos índices de qualidade de sedimento (SQG-q) para a região da foz do Rio Doce.



A Região da Foz do Rio Doce apresentou uma alta variabilidade em relação aos valores dos índices de qualidade de sedimentos durante o período de monitoramento. 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, a média dos índices foram ligeiramente maiores durante o período chuvoso quando comparados ao período seco, registrando dois picos de índices classificados como altamente impactados, um 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 foram registrados 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 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), classificadas como moderadamente impactadas, sem episódios de picos com índices altamente impactados. Entretanto, foi observado 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. Ao longo do monitoramento é possível registrar uma ligeira melhora nos índices de qualidade de sedimentos na Região da Foz do Rio Doce, como observado pelo cálculo da linha de tendência (em laranja) apresentando uma declividade levemente negativa, com tendência de valores de $SQG-q$ menores que a 0,1.

Tabela 2: Frequência de ocorrência para as alterações nas concentrações de Fe no sedimento considerando os dados Pré-Rompimento da Barragem como valores de referência (Petrobras, 2015). NC ("Não Coletado") corresponde ao período da pandemia. ADP: Acima dos Dados Pretéritos. Os números indicam a taxa de incremento (número de vezes acima dos valores pretéritos).

COLETAS									
		Ano 1 (11-18 a 03-19)	Ano 1 (04-19 a 09-19)	Ano 2 (10-19 a 03-20)	Ano 2 (NC)	Ano 3 (12-20 a 02-21)	Ano 3 (04-21 a 09-21)	Ano 4 (11-21 a 03-22)	Ano 4 (04-22 a 08-22)
S E T O R E S	Sul								
	APA/RVS	2	1	2		1	1	1	1
	Foz	2	1	1		1	1	1	1
	Norte								
	Abrolhos	2	1	3		3	2	2	
	PERÍODO	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco

 Sem dados pretéritos/não coletado
  Não alterado
  <25% ADP
  >25% ADP
  >50% ADP
  >75% ADP
  100% ADP

Com relação à qualidade do sedimento quanto às alterações nas concentrações de Fe, foi avaliada a frequência de ocorrência de amostras que apresentaram níveis acima dos dados Pré-Rompimento da barragem (ADP; PETROBRAS, 2015) para os setores Abrolhos, Foz do Rio Doce e APA/RVS Costa das Algas. A variação espaço-temporal para este indicador mostrou condições mais degradadas durante os períodos chuvosos, embora a evolução entre os anos de amostragem tenha variado para os diferentes setores. Ao longo dos períodos secos, a frequência de ocorrência ocorreu predominantemente no intervalo $25 \% < ADP < 25 \%$ para todos os setores, com exceção de Abrolhos, em que a condição mais impactada ocorreu no período seco do Ano 3, com frequência de ocorrência maior que 75 %. Nos períodos chuvosos dos Anos 2, 3 e 4 as concentrações registradas em Abrolhos foram maiores que os dados Pré-Rompimento em mais de 50 % das amostras avaliadas. Na Foz do Rio Doce, a frequência de ocorrência foi maior que 75 % durante o período chuvoso do Ano 1 e maior que 50 % para o Ano 3, enquanto foi observada uma melhora da condição no Ano 4 (frequência de ocorrência maior que 25 %). Na APA/RVS Costa das Algas, em contrapartida, esse resultado foi marcante durante os períodos chuvosos de todos os anos do monitoramento ($> 50 \%$, Ano 1 a Ano 4). As taxas de incremento (número de vezes em que os valores ocorreram acima das concentrações Pré-Rompimento) foram mais representativas para o setor Abrolhos, em que os níveis de Fe foram até 3 vezes superiores aos valores de referência nos períodos chuvosos dos anos 2 e 3. Na Foz do Rio Doce e APA/RVS Costa das Algas, o nível máximo de incremento foi de até 2 vezes para o período chuvoso do Ano 1 (Tabela 2).

Estudos realizados no Banco de Abrolhos confirmaram através de assinatura isotópica a mistura de sedimentos provenientes do Rio Doce e do rejeito enriquecido com minério de Ferro. O enriquecimento com Fe nesse setor foi mais significativo durante o período seco, associado à passagem de sistemas frontais e ventos do quadrante sul, com consequente dispersão de plumas de sedimento na direção Sul-Norte (i.e., do Rio Doce para o Banco de Abrolhos) (EVANGELISTA et al., 2022). O ciclo temporal de aumento e diminuição das taxas de contaminação por Fe no sedimento da Foz do Rio Doce deve refletir os processos hidrodinâmicos e meteocanográficos da área, em que os aportes externos decorrentes da vazão do Rio Doce são mais expressivos nos períodos chuvosos, enquanto os eventos de ressuspensão de fundo e liberação de metais sedimento-água são mais significativos nos períodos secos (LONGHINI et al., 2022). Similar ao que foi observado para o Ano 2, no Ano 4 foi constatado um aumento das forçantes físicas, principalmente com a ocorrência de vazão de inundação do Rio Doce (maior que $5000 \text{ m}^3/\text{s}$ em janeiro de 2022) e aumento da altura significativa de ondas em relação ao ano anterior. Esses fatores podem ter provocado o transporte advectivo de sedimentos para áreas mais externas, refletindo no decréscimo das concentrações de Fe na plataforma continental.

4 ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS

As amostras de isótopos $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$ e de carbono e nitrogênio elementares no sedimento marinho da campanha de agosto de 2022 encontram-se em análise, entretanto, não há prejuízo as informações contidas neste relatório, pois estes parâmetros não compõem os indicadores do tema.

5 REFERÊNCIAS

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

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

FIGUEIREDO, J. A.; COSTA, E.; MILÁN, E.; BARROSO, G. F.; NETO, R. R. Nutrientes limitantes e as relações orgânicas e inorgânicas entre o fósforo, nitrogênio e silício no sistema pelágico da BES e PNBC. *Geochimica Brasiliensis*, 30(2), 95-95, 2016.

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.

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

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

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

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