

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

**Material Suplementar Ambiente Dulcícola**

**Tema: Qualidade de Água e Sedimento**

**RT- 46/ JUN 24**

**RA2023 PMBA/Fest**

Vitória,

Junho de 2024

## **EQUIPE TÉCNICA**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Vânia Mácia Durate Pasa

Prof. Dr. Paulo Jorge Sanches Barbeira

M.Sc. Danniel Brandão Mendes

Poliana Cardoso Lima

Emanuel Augusto de Matos Cruz

Matheus Filipe de Deus Silva

Cesar Augusto Alves dos Santos

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL.....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>5</b>
2.1	COLETA.....	5
2.2	ANÁLISE.....	6
2.2.1	Metais em água.....	6
2.2.2	Metais em sedimento.....	6
2.2.3	Orgânicos em água.....	8
2.2.4	Orgânicos em sedimento.....	12
2.3	INDICADORES.....	18
2.3.1	Metais em água (cwqi).....	18
2.3.2	Metais em sedimentos (sqq-q).....	20
2.3.3	Orgânicos em água (cwqi).....	21
2.3.4	Orgânicos em sedimentos (sqq-q).....	23
2.4	HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS.....	25
<b>3</b>	<b>RESULTADOS DOS INDICADORES.....</b>	<b>26</b>
3.1	METAIS EM ÁGUA (CWQI).....	27
3.2	METAIS EM SEDIMENTOS (SQQ-Q).....	34
3.3	ORGÂNICOS EM ÁGUA (CWQI).....	41
3.4	ORGÂNICOS EM SEDIMENTO (SQQ-Q).....	47
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS 5 ANOS DE MONITORAMENTO ACERCA DOS INDICADORES OBSERVADOS E O AMBIENTE MONITORADO.....</b>	<b>54</b>
<b>5</b>	<b>ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS.....</b>	<b>56</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>

## 1 HISTÓRICO DE MALHA E FREQUÊNCIA AMOSTRAL

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

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

## 2 METODOLOGIA

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

### 2.1 COLETA

Nas estações amostrais fluviais a amostragem foi realizada no meio da calha do rio. Para coleta de água subsuperficial foi utilizada garrafa de Niskin (2,8L) com montagem horizontal e para coleta de sedimento de fundo foi utilizada draga de van Veen.

Nas estações lacustres do tipo lagos foi realizada a coleta de água com garrafa de Niskin (2,8L) com montagem vertical nas profundidades de subsuperfície, 1% de luz (i.e., radiação fotossintética ativa) e 1,0 m próximo ao fundo. Nas lagoas e na laguna a coleta de água foi feita no meio da coluna d'água. Nos reservatórios a amostragem foi feita conforme os lagos.

As amostras de água acondicionadas em frascos de polipropileno (1 L), previamente descontaminados. Os frascos com as amostras de água para determinação das concentrações de material particulado em suspensão (MPS) armazenados refrigerados e ao abrigo da luz. As amostras para determinação da fração dissolvida de metais mantidas resfriadas até a filtração (membranas de acetato/éster de celulose 47 mm e 0,45 µm) e posteriormente congeladas até o momento das análises no Laboratório de Ensaio de Combustíveis – LEC da UFMG.

Em todas as estações amostrais lacustres as coletas de sedimento de fundo feitas com amostrador do tipo Ekman, sendo que devido ao sedimento arenoso da estação E25 (Laguna de Monsarás) será utilizado o coletor do tipo van Veen. Para evitar a contaminação da amostra para determinação de metais-traço serão coletadas alíquotas de sedimento úmido na parte central e superficial da amostra com colheres de plástico e acondicionadas em frascos de polipropileno (250 mL) com tampa, previamente descontaminados.

## 2.2 ANÁLISE

### 2.2.1 Metais em água

As amostras de água coletadas nas estações foram analisadas, pela técnica de Espectrometria Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado com detecção por Espectrometria de Massas (ICP-MS), sob três aspectos: Metais Totais; Metais Dissolvidos; Metais no Material Particulado em Suspensão (MPS). Para todas as amostras foram determinadas as concentrações, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de 30 elementos: Al, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hg, Ho, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Sm, Sn, Th, Tm, U, V, Yb e Zn. Para tal utilizou-se equipamento ICP-MS da marca Agilent – Modelo 8800-QQQ. As curvas analíticas foram construídas usando-se materiais de referência rastreáveis e solventes de elevada pureza.

#### 2.2.1.1 Metais traço totais

A fração de metais totais é obtida pela digestão em micro-ondas da amostra adicionada de uma mistura de ácidos ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ ) segundo norma EPA3515A.

#### 2.2.1.2 Metais traço particulados

A fração de metais em MPS foi obtida pela digestão da membrana utilizada na filtração da amostra para a análise de metais dissolvidos, em micro-ondas da amostra adicionada de uma mistura de ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), seguida de uma neutralização do  $\text{HF}$  com solução saturada de ácido bórico. Este procedimento segue a norma EPA3052.

#### 2.2.1.3 Metais traço dissolvidos

A fração de metais dissolvidos é obtida no filtrado em membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  da amostra coletada. A análise é feita de forma direta.

### 2.2.2 Metais em sedimento

As amostras de sedimentos coletadas nas estações foram analisadas, pela técnica de Espectrometria Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado com detecção por Espectrometria de Massas (ICP-MS), sob dois aspectos:

1. Metais Totais,
2. Metais Biodisponíveis;

### 3. Extração sequencial:

- a. Fração 1 – metais adsorvidos;
- b. Fração 2 – metais ligados a carbonatos;
- c. Fração 3 – metais ligados a óxidos de ferro e manganês;
- d. Fração 4 – metais ligados a matéria orgânica;

Para todas as amostras foram determinadas as concentrações, em ppm ou  $\text{mg kg}^{-1}$ , de 30 elementos: Al, As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Gd, Hg, Ho, La, Lu, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Sm, Sn, Th, Tm, U, V, Yb e Zn. Para tal, utilizou-se equipamento ICP-MS da marca Agilent –Modelo 8800-QQQ. As curvas analíticas foram construídas usando-se materiais de referência rastreáveis e solventes de elevada pureza.

#### 2.2.2.1 Metais totais

A fração de metais totais foi obtida pela digestão em forno micro-ondas da amostra adicionada de uma mistura de ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), seguida de uma neutralização do  $\text{HF}$  com solução saturada de ácido bórico, conforme metodologia EPA 3052.

#### 2.2.2.2 Metais biodisponíveis

A fração de metais biodisponíveis foi obtida pela digestão em forno micro-ondas da amostra adicionada de uma mistura de ácidos ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), seguida de uma filtração e análise do filtrado, conforme metodologia EPA 3051A.

#### 2.2.2.3 Metais traço na fração trocável (extração sequencial 1)

A Fração 1 foi obtida a partir da extração dos metais no sedimento por uma solução de cloreto de magnésio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , a pH 7, sob agitação contínua por uma hora à temperatura ambiente, seguida de uma filtração e análise do filtrado.

#### 2.2.2.4 Metais traço na fração adsorvida/carbonática (extração sequencial 2)

A Fração 2 foi obtida a partir da extração dos metais no sedimento por uma solução de acetato de sódio  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , a pH 5, sob agitação contínua por cinco horas à temperatura ambiente, seguida de uma filtração e análise do filtrado.

#### 2.2.2.5 Metais traço na fração reduzível (extração sequencial 3)

A Fração 3 foi obtida a partir da extração dos metais no sedimento por uma solução de  $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$   $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , com 25% de ácido acético, sob agitação esporádica por seis horas à temperatura de  $96^\circ\text{C}$ , seguida de uma filtração à frio e análise do filtrado.

#### 2.2.2.6 Metais traço na fração sulfídica/orgânica (extração sequencial 4)

A Fração 4 foi obtida a partir da extração dos metais no sedimento em três etapas: mistura de  $\text{HNO}_3$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 volumes, sob agitação esporádica por duas horas à temperatura de  $85^\circ\text{C}$ ; nova adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 volumes, sob agitação esporádica por três horas à temperatura de  $85^\circ\text{C}$ ; após resfriamento, adição de acetato de amônio  $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ , em 20 % de  $\text{HNO}_3$ , seguida de agitação contínua por trinta minutos à temperatura ambiente, de uma filtração e análise do filtrado.

### 2.2.3 Orgânicos em água

De acordo com a Proposta Técnica do Novo Ciclo do PMBA, as análises de orgânicos em água foram excluídas, sendo realizadas nas coletas até julho de 2022.

#### 2.2.3.1 Éter-aminas e aminas

As amostras de água coletadas nas estações foram submetidas a um processo de extração em fase sólida e analisadas, pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), conforme recomendado pelo termo de Referência 4 (TR4).

#### Metodologia Preparo de Amostra

A metodologia de preparo de amostras para análise das aminas aromáticas e éter-aminas consiste em um processo de extração em fase sólida (SPE), em que 800 mL das amostras de água permeiam por um cartucho (EN Lichrolut), no qual são retidos os analitos de interesse. Esse processo dura em média 12 horas para cada amostra. Os cartuchos são secos à vácuo (15 minutos), e posteriormente as aminas são extraídas com acetona, seguida de acetato de etila (20 minutos), e o extrato seco com nitrogênio por 10 minutos. O processo de extração dura em média 2 dias.

#### Metodologia de Análise

O resíduo seco é solubilizado com acetato de etila e submetido à análise cromatográfica, utilizando um padrão interno. A análise cromatográfica dos 5 analitos, um padrão interno e um surrogate, tem um tempo de eluição de uma hora por amostra.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .



### 2.2.3.2 Bifenilos policlorados – PCBs

As amostras de água coletadas nas estações foram submetidas a um processo de extração líquido-líquido, um cleanup conforme recomendado pela UNEP (1992), e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura de elétrons (GC-ECD), conforme sugerido pela USEPA 8082A.

#### **Metodologia Preparo de Amostra**

A metodologia de preparo de amostras para análise dos PCBs consiste em um processo de extração líquido-líquido com diclorometano (3 h/amostra), em que são utilizados 800 mL da amostra de água, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro com alumina, eluindo-se com mistura de n-hexano e diclorometano, seguida de rotaevaporação (30 minutos/amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

#### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano, onde são quantificados 7 analitos, um padrão interno e dois surrogates, esse procedimento possui um tempo de eluição de duas hora por amostra. O tratamento de dados requer a conferência manual da integração de cada um dos picos.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\text{ng L}^{-1}$ .

### 2.2.3.3 Pesticidas

As amostras de água coletadas nas estações foram submetidas a um processo de extração líquido-líquido, um cleanup conforme recomendado pela UNEP (1992), e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura de elétrons (GC-ECD), conforme sugerido pela USEPA 8082A.

#### **Metodologia Preparo de Amostra**

A metodologia de preparo de amostras para análise dos pesticidas consiste em um processo de extração líquido-líquido com diclorometano (3 h/amostra), em que são utilizados 800 mL da amostra de água, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro com alumina, eluindo-se com mistura de n-hexano e diclorometano, seguida de rotaevaporação (30 minutos/amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano para a análise cromatográfica dos 11 analitos, um padrão interno e dois surrogates, o procedimento tem um tempo de eluição de duas horas por amostra. O tratamento de dados requer a conferência manual da integração de cada um dos picos.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### **2.2.3.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs**

As amostras de água coletadas nas estações foram submetidas a um processo de extração líquido-líquido, conforme recomendado pela USEPA 3510c, um *cleanup* segundo a USEPA 3630C e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8270D.

### **Metodologia Preparo de Amostra**

A metodologia de preparo de amostras para análise dos HPAs consiste em um processo de extração líquido-líquido com diclorometano (3 h/amostra), em que são utilizados 800 mL da amostra de água, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro com sílica e alumina, eluindo-se com mistura de n-hexano e diclorometano (segunda fração coletada), seguida de rotaevaporação (30 minutos/amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano para a análise cromatográfica. A análise cromatográfica dos 16 analitos, os seis padrões internos e um surrogate, tem um tempo de eluição de uma hora por amostra, e as áreas de cada pico são cheçadas manualmente.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### **2.2.3.5 Hidrocarbonetos alifáticos**

As amostras de água coletadas nas estações foram submetidas a um processo de extração líquido-líquido, conforme recomendado pela USEPA 3510c, um *cleanup* segundo a USEPA 3630C e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização por chamas (GC-

FID), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8270D.

### **Metodologia Preparo de Amostra**

A metodologia de preparo de amostras para análise dos Hidrocarbonetos alifáticos consiste em um processo de extração líquido-líquido com diclorometano (3 h/amostra), em que são utilizados 800 mL da amostra de água, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro com sílica e alumina, eluindo-se com mistura de n-hexano (primeira fração coletada), seguida de rotoevaporação (30 minutos/amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano e a análise dos 34 analitos, um padrão interno e três surrogates, tem um tempo de eluição de uma hora por amostra, onde as áreas de cada pico são checadas manualmente.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### **2.2.3.6 Esteróis**

As amostras de água coletadas nas estações foram submetidas a um processo de extração líquido-líquido, conforme recomendado pela USEPA 3510c, um *cleanup* segundo a USEPA 3630c e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8270D.

### **Metodologia Preparo de Amostra**

A metodologia de preparo de amostras para análise dos esteróis consiste em um processo de extração líquido-líquido com diclorometano (3 h/amostra), em que são utilizados 800 mL da amostra de água, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro com sílica e alumina, eluindo-se com acetato de etila, sendo a terceira fração recolhida, seguida de rotoevaporação (30 minutos/amostra) e secagem com nitrogênio (5 minutos/por amostra). Adiciona-se padrão interno e derivatizante (BSTFA:TMS) levando à estufa (70 °C) por uma hora e meia, seguida de secagem com nitrogênio. O processo de extração dura em média 2 dias.

### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, adiciona-se padrão interno e derivatizante (BSTFA:TMS) levando à estufa (70 °C) por uma hora e meia, seguida de secagem com nitrogênio para finalizar, a amostra é solubilizada com n-hexano para a análise cromatográfica dos 11 analitos, um padrão interno e um surrogate, tem um tempo de eluição de uma hora por amostra, onde as áreas de

cada pico são checadas manualmente.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### 2.2.3.7 Fenóis

As amostras de água coletadas nas estações foram submetidas a um processo de extração líquido-líquido, conforme recomendado pela USEPA 3510c, um *cleanup* segundo a USEPA 3630A e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8041A.

#### Metodologia Preparo de Amostra

A metodologia de preparo de amostras para análise dos fenóis consiste em um processo de extração líquido-líquido com diclorometano (3 h/amostra), em que são utilizados 800 mL da amostra de água, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro com sílica, eluindo-se com três porções diferentes de tolueno em n-hexano e uma porção 2-propanol em tolueno, sendo as quatro frações reunidas e secas por de rotoevaporação (30 minutos/amostra) e nitrogênio (5 minutos/amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

#### Metodologia de Análise

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano para a análise cromatográfica dos 22 analitos, dois padrões internos e um surrogate, tem um tempo de eluição de uma hora por amostra, onde as áreas de cada pico são checadas manualmente.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 2.2.4 Orgânicos em sedimento

#### 2.2.4.1 Éter-aminas e aminas

As amostras de sedimento coletadas nas estações foram submetidas a um processo de extração em fase sólida e analisadas, pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS).

#### Metodologia Preparo de Amostra

A metodologia de preparo de amostras para análise das aminas aromáticas e éter-aminas em

sedimentos consiste em um processo de extração por ultrassom seguida de centrifugação (3 horas por amostra). O extrato é rotaevaporado (30 minutos/amostra) e seco com nitrogênio por 10 minutos. O processo de extração dura em média 2 dias.

### **Metodologia de Análise**

O resíduo é solubilizado com acetato de etila e submetido à análise cromatográfica, utilizando um padrão interno. São analisados 5 analitos, um padrão interno e um surrogate, tendo um tempo de eluição de uma hora por amostra.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

#### **2.2.4.2 Bifenilos policlorados – PCBs**

As amostras de sedimentos coletadas nas estações, previamente liofilizadas, foram submetidas a um processo de extração Soxhlet, a um cleanup conforme recomendado pela UNEP(1992) de Outubro de 2018 até o mês de Maio de 2022. Amostras de sedimentos coletadas a partir de Agosto de 2022 foram submetidas a um novo procedimento de preparo, extração por Ultrassom, conforme sugerido pelo protocolo USEPA 3550C, e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura de elétrons (GC-ECD), conforme sugerido pela USEPA 8082A.

#### **Metodologia Preparo de Amostra Outubro/2018 à Maio/2022**

A metodologia para análise de PCBs baseou-se em um processo de extração Soxhlet com diclorometano e n-hexano (8 h/amostra), em que são utilizados 10 g da amostra liofilizada de sedimento, acrescido de 2 g de cobre, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro com alumina, eluindo-se com mistura de n-hexano e diclorometano, seguida de rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem em nitrogênio (5 minutos/amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

#### **Metodologia Preparo de Amostra a partir de Agosto/2022**

A metodologia de preparo de amostras para análise de PCBs baseou-se em um processo de extração por Ultrassom, em que são utilizados 1 g da amostra liofilizada e masserada de sedimento, acrescido de aproximadamente 1 g de sulfato de sódio. A extração é realizada por 15 minutos com acetona e n-hexano (1:1), sendo este realizado três vezes visando garantir solubilização completa dos analitos presentes na amostra, entre cada batelada, a solução é centrifugada por 10 minutos e o resíduo solubilizado recolhido. Para finalizar, o resíduo solubilizado passa então pelo processo de concentração, onde é seco em nitrogênio (10 minutos/amostra). O processo de extração dura em média duas horas e é realizado em duplicata.

### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano para a análise cromatográfica e a análise cromatográfica dos 7 analitos, um padrão interno e dois surrogates, tem um tempo de eluição de duas horas por amostra. O tratamento de dados requer a conferência manual da integração de cada um dos picos.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

#### **2.2.4.3 Pesticidas**

As amostras de sedimentos coletadas nas estações, previamente liofilizadas, foram submetidas a um processo de extração Soxhlet, a um cleanup conforme recomendado pela UNEP(1992) de Outubro de 2018 até o mês de Maio de 2022. Amostras de sedimentos coletadas a partir de Agosto de 2022 foram submetidas a um novo procedimento de preparo, extração por Ultrassom, conforme sugerido pelo protocolo USEPA 3550C, e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a um detector de captura de elétrons (GC-ECD), conforme sugerido pela USEPA 8082A.

#### **Metodologia Preparo de Amostra Outubro/2018 à Maio/2022**

A metodologia para análise de pesticidas baseou-se em um processo de extração Soxhlet com diclorometano e n-hexano (8 h/amostra), em que são utilizados 10 g da amostra liofilizada de sedimento, acrescido de 2 g de cobre, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro com alumina, eluindo-se com mistura de n-hexano e diclorometano, seguida de rotaevaporação (30 minutos/amostra) O processo de extração dura em média 2 dias.

#### **Metodologia Preparo de Amostra a partir de Agosto/2022**

A metodologia para análise de Pesticidas baseou-se em um processo de extração por Ultrassom, em que são utilizados 1 g da amostra liofilizada e masserada de sedimento, acrescido de aproximadamente 1 g de sulfato de sódio. A extração é realizada por 15 minutos com acetona e n-hexano (1:1), o procedimento de extração é realizado três vezes visando garantir solubilização completa dos analitos presentes na amostra, entre cada batelada, a solução é centrifugada por 10 minutos e o resíduo solubilizado recolhido. Para finalizar, o resíduo solubilizado passa então pelo processo de concentração, onde é seco em nitrogênio (10 minutos/amostra). O processo de extração dura em média duas horas e é realizado em duplicata.

### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano para a análise dos 11 analitos, um padrão interno e dois surrogates, tem um tempo de eluição de duas horas



por amostra. O tratamento de dados requer a conferência manual da integração de cada um dos picos.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

#### 2.2.4.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs

As amostras de sedimentos coletadas nas estações, previamente liofilizadas, foram submetidas a um processo de extração Soxhlet conforme recomendado pela USEPA 3540c, a um *cleanup* segundo a USEPA 3630C, de Outubro de 2018 até o mês de Maio de 2022. Amostras de sedimentos coletadas a partir de Agosto de 2022 foram submetidas a um novo procedimento de preparo, extração por Ultrassom, conforme sugerido pelo protocolo USEPA 3550C, e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8270D.

#### **Metodologia Preparo de Amostra Outubro/2018 à Maio/2022**

A metodologia para análise de HPA baseou-se em um processo de extração Soxhlet com diclorometano (8 h/amostra), em que são utilizados 10 g da amostra liofilizada de sedimento, acrescido de 2 g de cobre, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo foi solubilizado em n-hexano, passando por uma coluna de vidro com sílica e alumina, eluindo-se com mistura de n-hexano e diclorometano (segunda fração coletada), seguida de rotoevaporação (30 minutos / amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

#### **Metodologia Preparo de Amostra a partir de Agosto/2022**

A metodologia para análise de HPA's baseou-se em um processo de extração por Ultrassom, em que são utilizados 1 g da amostra liofilizada e masserada de sedimento, acrescido de aproximadamente 1 g de sulfato de sódio. A extração é realizada por 15 minutos com acetona e n-hexano (1:1), o procedimento de extração é realizado três vezes visando garantir solubilização completa dos analitos presentes na amostra, entre cada batelada, a solução é centrifugada por 10 minutos e o resíduo solubilizado recolhido. Para finalizar, o resíduo solubilizado passa então pelo processo de concentração, onde é seco em nitrogênio (10 minutos/amostra), processo de extração dura em média duas horas e é realizado em duplicata.

#### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano para a análise cromatográfica dos 16 analitos, os seis padrões internos e um surrogate, tem um tempo de eluição de uma hora por amostra, onde as áreas de cada pico são quantificadas manualmente.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e os resultados são

reportados em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

#### 2.2.4.5 Hidrocarbonetos alifáticos

As amostras de sedimentos coletadas nas estações, previamente liofilizadas, foram submetidas a um processo de extração Soxhlet conforme recomendado pela USEPA 3540C, a um *cleanup* segundo a USEPA 3630C e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização por chamas (GC-FID), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8270D.

##### **Metodologia Preparo de Amostra**

A metodologia para análise de Hidrocarbonetos alifáticos baseou-se em um processo de extração Soxhlet com diclorometano (8 h/amostra), em que são utilizados 10 g da amostra liofilizada de sedimento, acrescido de 2 g de cobre, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo foi solubilizado em n-hexano, passando por uma coluna de vidro com sílica e alumina, eluindo-se com n-hexano (primeira fração coletada), seguida de rotoevaporação (30 minutos/amostra). O processo de extração durou em média 2 dias.

##### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano para a análise cromatográfica. Procede-se a análise cromatográfica dos 34 analitos, o padrão interno e três surrogates, em um tempo de eluição de uma hora por amostra, onde as áreas de cada pico foram quantificadas manualmente.

A análise quantitativa foi feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno, em função da concentração do analito, e os resultados foram reportados em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

#### 2.2.4.6 Esteróis

As amostras de sedimentos coletadas nas estações, previamente liofilizadas, foram submetidas a um processo de extração Soxhlet conforme recomendado pela USEPA 3540C, a um *cleanup* segundo a USEPA 3630c e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8270D.

##### **Metodologia Preparo de Amostra**

A metodologia para análise de esteróis baseou-se em um processo de extração Soxhlet com diclorometano (8 h/amostra), em que são utilizados 10 g da amostra liofilizada de sedimento, acrescido de 2 g de cobre, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo é solubilizado em n-hexano, passa por uma coluna de vidro



com sílica e alumina, eluindo-se com acetato de etila, sendo a terceira fração recolhida, seguida de rotoevaporação (30 minutos/amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

### **Metodologia de Análise**

Para o procedimento de análise cromatográfica, adiciona-se padrão interno e derivatizante (BSTFA:TMS) levando à estufa (70 °C) por uma hora e meia, seguida de secagem com nitrogênio e solubilização com n-hexano para a análise cromatográfica dos 11 analitos, um padrão interno e um surrogate, tem um tempo de eluição de uma hora por amostra, onde as áreas de cada pico são checadas manualmente.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ .

#### **2.2.4.7 Fenóis**

As amostras de sedimentos coletadas nas estações serão submetidas a um processo de Head Space, conforme recomendado pela USEPA 5021A, e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8041A de Outubro de 2018 até o mês de Maio de 2022. Amostras de sedimentos coletadas a partir de Agosto de 2022 foram submetidas a um novo procedimento de preparo, extração por Ultrassom, conforme sugerido pelo protocolo USEPA 3550C, e analisadas pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS), conforme sugerido pelo protocolo USEPA 8270D.

### **Metodologia Preparo de Amostra Outubro/2018 à Maio/2022**

A metodologia para análise de Fenóis baseou-se em um processo de extração Soxhlet com diclorometano (8 h/amostra), em que são utilizados 10 g da amostra liofilizada de sedimento, acrescido de 2 g de cobre, seguida de uma rotaevaporação (30 minutos/amostra) e secagem do extrato em nitrogênio (5 minutos/amostra). O resíduo foi solubilizado em n-hexano, passando por uma coluna de vidro com sílica e alumina, eluindo-se com mistura de n-hexano e diclorometano (segunda fração coletada), seguida de rotoevaporação (30 minutos / amostra). O processo de extração dura em média 2 dias.

### **Metodologia Preparo de Amostra a partir de Agosto/2022**

A metodologia para análise de Fenóis baseou-se em um processo de extração por Ultrassom, em que são utilizados 1 g da amostra liofilizada e masserada de sedimento, acrescido de aproximadamente 1 g de sulfato de sódio. A extração é realizada por 15 minutos com acetona e n-hexano (1:1), o procedimento de extração é realizado três vezes visando garantir solubilização completa dos analitos presentes na amostra, entre cada batelada, a solução é centrifugada por 10 minutos e o resíduo solubilizado recolhido. Para finalizar, o resíduo solubilizado passa então pelo processo de concentração, onde é seco em nitrogênio (10 minutos/amostra), processo de extração dura em média

duas horas e é realizado em duplicata.

## Metodologia de Análise

Para o procedimento de análise cromatográfica, o extrato final é solubilizado com n-hexano para a análise cromatográfica dos 21 analitos, os 2 padrões internos e um surrogate, tem um tempo de eluição de uma hora por amostra, onde as áreas de cada pico são quantificadas manualmente.

A análise quantitativa é feita segundo o método da curva analítica utilizando-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno apropriado, em função da concentração do analito, e as concentrações foram reportadas em mg kg<sup>-1</sup>.

## 2.3 INDICADORES

### 2.3.1 Metais em água (cwqi)

O indicador de poluição utilizado para verificar a qualidade da água foi o Canadian Water Quality Index (CWQI) considerando-se os limites estabelecidos no NOAA Crônico para metais dissolvidos.

O cálculo deste índice leva em consideração três aspectos:

- **Escopo (F1):** que representa o percentual de parâmetros que ultrapassam os limites estabelecidos na legislação, pelo menos uma vez, durante um determinado período;

$$F1 = \left( \frac{\text{número de parâmetros não conformes}}{\text{número total de parâmetros}} \right) \times 100$$

- **Frequência (F2)** que representa o percentual de ensaios que ultrapassam os limites estabelecidos na legislação, durante um determinado período;

$$F2 = \left( \frac{\text{número de ensaios não conformes}}{\text{número total de ensaios}} \right) \times 100$$

- **Amplitude (F3)** que representa a quantidade de ensaios não conformes, calculado em três etapas:

$$excursion_i = \left( \frac{\text{valor do ensaio não conforme}}{\text{limite estabelecido}} \right) - 1$$

$$nse = \frac{\sum_{i=1}^n excursion_i}{\text{número de ensaios}}$$

$$F3 = \frac{nse}{0,01nse + 0,01}$$

Uma vez obtidos os valores de F1, F2 e F3, o CWQI é calculado da seguinte forma:

$$CWQI = 100 - \frac{\sqrt{F1^2 + F2^2 + F3^2}}{1,732}$$

Tabela 1 - Classificação da qualidade das águas segundo o índice CWQI

<b>CWQI</b>	<b>Classificação</b>	<b>Observação</b>
95 – 100	Excelente	ausência virtual de ameaça
80 – 94	Bom	pequeno grau de ameaça
65 – 79	Razoável	ameaças ocasionais
45 – 64	Marginal	ameaça frequente
0 – 44	Ruim	ambiente ameaçado

Tabela 2 - Limites de concentração estabelecidos no NOAA Crônico para metais dissolvidos em águas, utilizados nos cálculos do CWQI

<b>Elemento</b>	<b>Limite (µg/L)</b>	<b>Elemento</b>	<b>Limite (µg/L)</b>
Al	87	La	0,04
As	150	Mn	80
Ba	3,9	Ni	52
Cd	0,25	Pb	2,5
Co	3	U	0,5
Cu	9	V	19
Fe	1000	Zn	120
Hg	0,77	-	-

### 2.3.2 Metais em sedimentos (sqg-q)

O indicador de poluição utilizado para verificar a qualidade dos sedimentos foi o Sediment Quality Guideline Quotient (SQG-q) considerando-se os limites estabelecidos no NOAA PEL para metais.

Na primeira etapa são calculados os valores do Effect Range Median (ERM) individualmente para cada metal ou composto orgânico, utilizando-se a concentração obtida experimentalmente em cada coleta e o valor limite estabelecido na legislação. No caso de concentrações obtidas abaixo do limite de quantificação, foi utilizado o valor do limite de quantificação de cada elemento no cálculo.

$$ERM_i = \frac{C_i}{PEL}$$

O valor do SQG-q é obtido pela média dos valores de ERM obtidos para cada elemento:

$$SQG - q = \frac{\sum ERM_i}{n}$$

A qualidade do sedimento é mensurada segundo a classificação apresentada na Tabela .

Tabela 3 - Classificação dos sedimentos segundo o índice SQG-q

SQG-q	Classificação	Cor
< 0,1	não impactado	verde
0,1 a 1,0	moderadamente impactado	amarelo
≥ 1,0	altamente impactado	vermelho

Tabela 4 - Limites de concentração estabelecidos no NOAA PEL e os respectivos limites de quantificação para cada metal em sedimentos

Elemento	Limite de Quantificação	Limite NOAA PEL
	(mg/kg)	(mg/kg)
As	0,4	17
Cd	0,5	3,53
Cr	0,4	90
Cu	2,4	197
Hg	0,1	0,486
Ni	0,5	36
Pb	0,5	91,3
Zn	0,9	315

### 2.3.3 Orgânicos em água (cwqi)

O indicador de poluição utilizado para verificar a qualidade da água foi o Canadian Water Quality Index (CWQI) considerando-se os limites estabelecidos no NOAA Crônico para compostos orgânicos.

O cálculo deste índice leva em consideração três aspectos:

- **Escopo (F1)** que representa o percentual de parâmetros que ultrapassam os limites estabelecidos na legislação, pelo menos uma vez, durante um determinado período;

$$F1 = \left( \frac{\text{número de parâmetros não conformes}}{\text{número total de parâmetros}} \right) \times 100$$

- **Frequência (F2)** que representa o percentual de ensaios que ultrapassam os limites estabelecidos na legislação, durante um determinado período;

$$F2 = \left( \frac{\text{número de ensaios não conformes}}{\text{número total de ensaios}} \right) \times 100$$

- **Amplitude (F3)** que representa a quantidade de ensaios não conformes, calculado em três etapas:

$$excursion_i = \left( \frac{\text{valor do ensaio não conforme}}{\text{limite estabelecido}} \right) - 1$$

$$nse = \frac{\sum_{i=1}^n excursion_i}{\text{número de ensaios}}$$

$$F3 = \frac{nse}{0,01nse + 0,01}$$

Uma vez obtidos os valores de  $F1$ ,  $F2$  e  $F3$ , o  $CWQI$  é calculado da seguinte forma:

$$CWQI = 100 - \frac{\sqrt{F1^2 + F2^2 + F3^2}}{1,732}$$

Tabela 5 - Classificação da qualidade das águas segundo o índice  $CWQI$

$CWQI$	Classificação	Observação
95 – 100	Excelente	ausência virtual de ameaça
80 – 94	Bom	pequeno grau de ameaça
65 – 79	Razoável	ameaças ocasionais
45 – 64	Marginal	ameaça frequente
0 – 44	Ruim	ambiente ameaçado

Tabela 6 - Limites de concentração estabelecidos no NOAA Crônico para compostos orgânicos em águas, utilizados no cálculo do  $CWQI$

PCBs e Pesticidas	Limite (ng/L)	Hidrocarbonetos Poliaromáticos	Limite (ng/L)	Fenóis	Limite (ng/L)
PCBs Totais	14	Acenaftileno	4840000	2-Clorofenol	490
$\alpha$ -BHC	2200	Acenafteno	5800	2,4-Diclorofenol	160
$\beta$ -BHC	2200	Antraceno	730	2,6-Diclorofenol	0,2
$\gamma$ -BHC	80	Benzo(a)antraceno	27	2,4-Dimetilfenol	100
$\Delta$ -BHC	2200	Benzo(a)pireno	14	2,4-Dinitrofenol	45
DDD	11	Benzo(b)fluoranteno	9070	Dinoseb	0,05
DDE	10500	Benzo(g,h,i)perileno	7640	Fenol	320
DDT	0,5	Fenantreno	6300	4-Nitrofenol	300
Dieldrin	56	Fluoranteno	40	Pentaclorofenol	15
Endrin	36	Fluoreno	3900	2,3,4,5-Tetraclorofenol	1

PCBs e Pesticidas	Limite (ng/L)	Hidrocarbonetos Poliaromáticos	Limite (ng/L)	Fenóis	Limite (ng/L)
DDD+DDE+DDT	0,5	Indeno(1,2,3-cd)pireno	4310	2,3,4,6-Tetraclorofenol	20
-	-	Naftaleno	1100	2,4,5-Triclorofenol	63
-	-	Pireno	25	2,4,6-Triclorofenol	20

### 2.3.4 Orgânicos em sedimentos (sqg-q)

O indicador de poluição utilizado para verificar a qualidade dos sedimentos foi o Sediment Quality Guideline Quotient (SQG-q) considerando-se os limites estabelecidos no NOAA PEL para compostos orgânicos.

Na primeira etapa são calculados os valores do Effect Range Median (ERM) individualmente para cada metal ou composto orgânico, utilizando-se a concentração obtida experimentalmente em cada coleta e o valor limite estabelecido na legislação. No caso de concentrações obtidas abaixo do limite de quantificação, foi utilizado o valor do limite de quantificação de cada elemento no cálculo.

$$ERM_i = \frac{C_i}{PEL}$$

O valor do SQG-q é obtido pela média dos valores de ERM obtidos para cada elemento:

$$SQG - q = \frac{\sum ERM_i}{n}$$

A qualidade do sedimento é mensurada segundo a classificação apresentada na Tabela .

Tabela 7 - Classificação dos sedimentos segundo o índice SQG-q

SQG-q	Classificação	Cor
< 0,1	não impactado	verde
0,1 a 1,0	moderadamente impactado	amarelo
≥ 1,0	altamente impactado	vermelho

Tabela 8 - Limites de concentração estabelecidos no NOAA PEL e os respectivos limites de quantificação para cada composto orgânico em sedimentos, utilizados nos cálculos do índice SQG-q

Elemento	Limite de Quantificação	Limite NOAA PEL
	(µg/kg)	(µg/kg)
PCB	0,25	277
γ-BHC	0,01	1,38
DDD	0,01	8,51
DDE	0,01	6,75
DDT	0,01	4,77
Dieldrin	0,01	6,67
Endrin	0,01	62,4
DDD + DDE + DDT	0,03	4,45
Acenafteno	0,1	88,9
Acenaftileno	0,1	128
Antraceno	0,1	245
Benzo(a)antraceno	0,1	385
Benzo(a)pireno	0,2	782
Criseno	0,1	862
Dibenzo(a,h)antraceno	0,2	135
Fenantreno	0,2	515
Fluoranteno	0,2	2355
Fluoreno	0,1	144
Naftaleno	0,1	391
Pireno	0,2	875



## 2.4 HISTÓRICO DE ALTERAÇÕES E ADAPTAÇÕES DE METODOLOGIAS

De acordo com a Proposta Técnica do Novo Ciclo do PMBA, as seguintes alterações ocorreram no escopo do tema:

- Excluídos: Isótopos no MPS; Análise elementar no MPS;
- Excluídos: Análises de lipídios totais e ácidos graxos em água e sedimentos;
- Excluídos aminas, esteróis, hidrocarbonetos totais em sedimentos.
- Excluídas todas as análises de orgânicos em água.

Ao longo do monitoramento do PMBA/Fest observou-se ausência de correlação dos parâmetros e análises supracitados com o rejeito. Assim, visando a otimização das análises, decidiu-se por sua exclusão.

Além disso, foram alteradas as metodologias de preparo de amostra de orgânicos em sedimentos a partir das coletas de agosto/2022 (Novo Ciclo do PMBA), substituindo a extração por soxhlet pela extração por ultrassom, conforme também está previsto na norma USEPA 3550C.

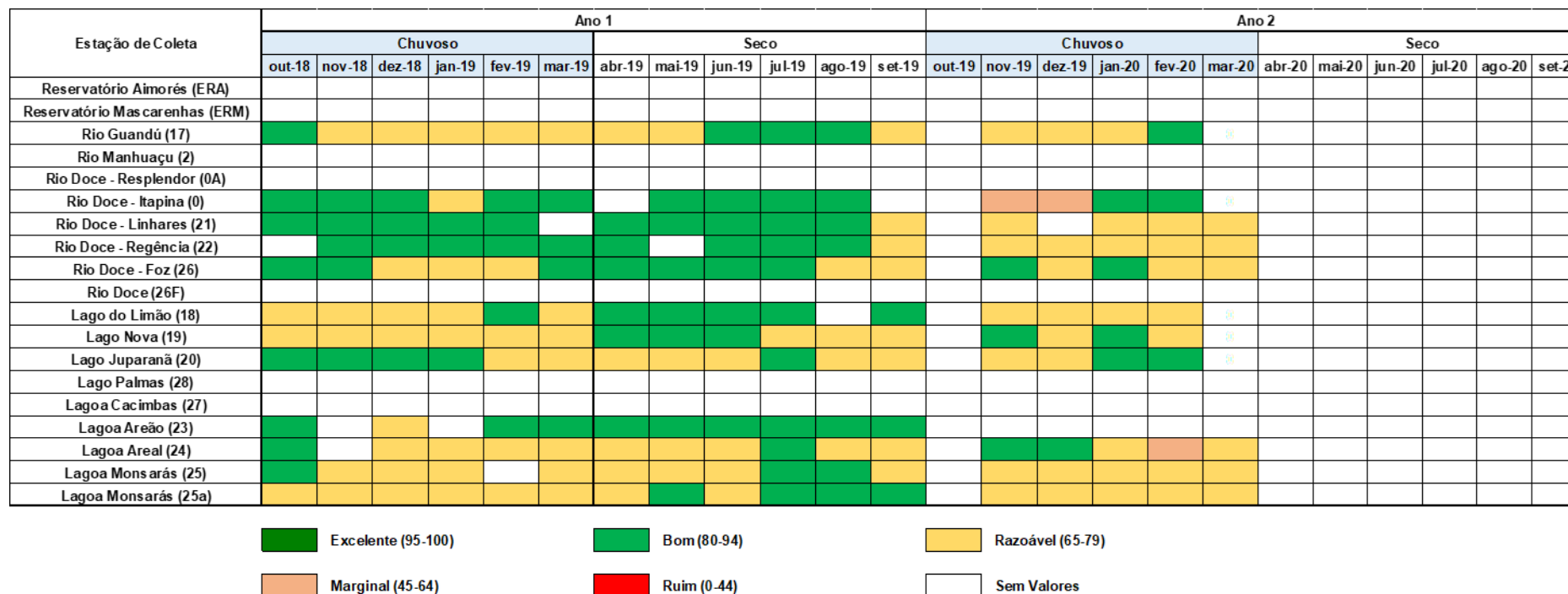
### 3 RESULTADOS DOS INDICADORES

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

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

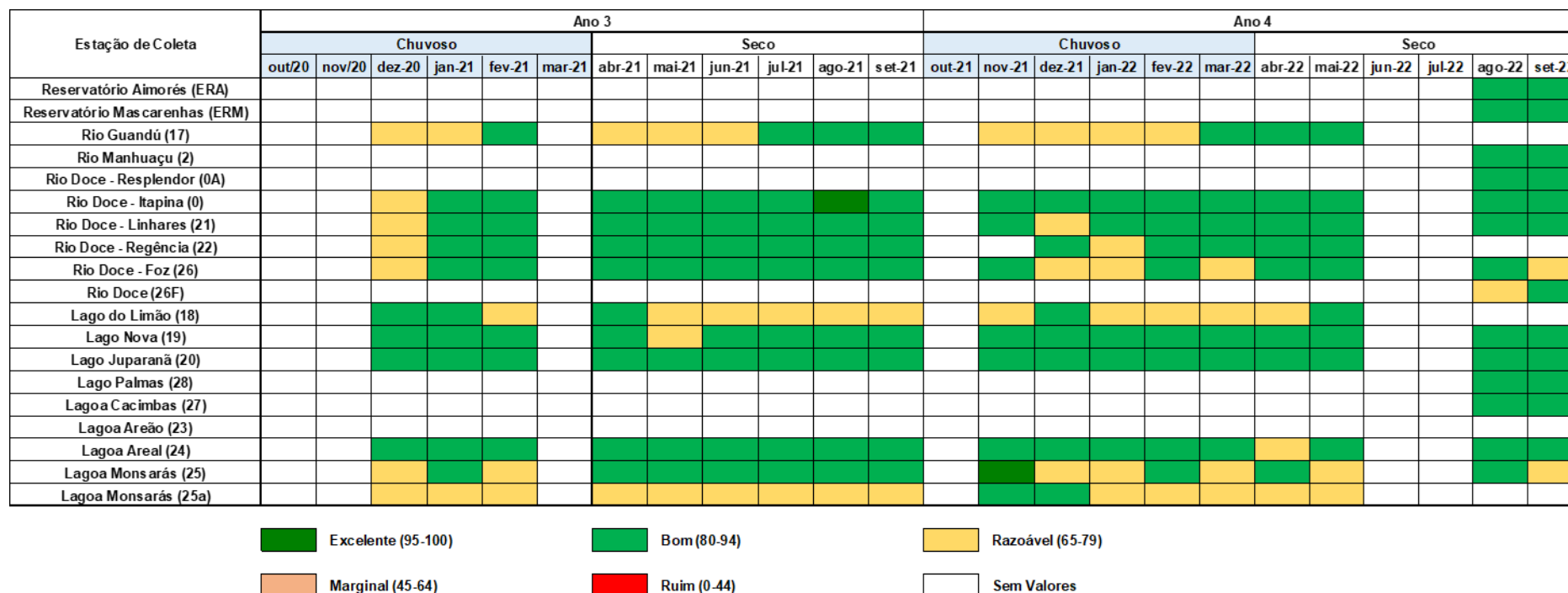
### 3.1 METAIS EM ÁGUA (CWQI)

Figura 1 - Evolução dos índices de poluição CWQI para metais dissolvidos em água, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e setembro de 2020 (Campanha 01 a 24), para diferentes pontos de coleta.



Os dados mostram a evolução da qualidade da água em diferentes ambientes dulcícolas, indicando haver diferença entre os períodos de chuva e seca devido ao aporte de água da chuva na bacia e arraste de material. Observou-se que os piores resultados foram obtidos no período de nov/19 e dez/19 estando o ponto amostral 0 do rio Doce e o ponto amostral na Lagoa do Areal em fev/20 com qualidade de água marginal. Para os demais subambientes predominou o status qualidade de água limítrofe (razoável) e bom. No período seco de 2020, os resultados não foram gerados devido à pandemia da COVID19.

Figura 2 - Evolução dos índices de poluição CWQ/para metais em água, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2020 e setembro de 2022 (Campanha 25 a 45), para diferentes pontos de coleta21/22.



A figura mostra que houve uma tendência de maior impacto nos períodos chuvosos, resultando em uma maior frequência de pontos com qualidade razoável, provavelmente devido ao arraste de material inorgânico, rico em metais, das margens para os subambientes monitorados. Estavam mais impactadas as estações amostrais de Linhares, Regência e Foz, além do rio Guandu, e as lagoas Areal e Monsarás, no período chuvoso

Figura 3 - Evolução dos índices de poluição *CWQI* para metais em água, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2022 e janeiro de 2024 (Campanha 46 a 58), para diferentes pontos de coleta.

Estação de Coleta	Ano 5												Ano 6					
	Chuvoso						Seco						Chuvoso					
	out-22	nov-22	dez-22	jan-23	fev-23	mar-23	abr-23	mai-23	jun-23	jul-23	ago-23	set-23	out-23	nov-23	dez-23	jan-24	fev-24	mar-24
Reservatório Aimorés (ERA)																		
Reservatório Mascarenhas (ERM)																		
Rio Guandú (17)																		
Rio Manhuaçu (2)																		
Rio Doce - Resplendor (0A)																		
Rio Doce - Itapina (0)																		
Rio Doce - Linhares (21)																		
Rio Doce - Regência (22)																		
Rio Doce - Foz (26)																		
Rio Doce (26F)																		
Lago do Limão (18)																		
Lago Nova (19)																		
Lago Juparanã (20)																		
Lago Palmas (28)																		
Lagoa Cacimbas (27)																		
Lagoa Areão (23)																		
Lagoa Areal (24)																		
Lagoa Monsarás (25)																		
Lagoa Monsarás (25a)																		

Excelente (95-100)

Bom (80-94)

Razoável (65-79)

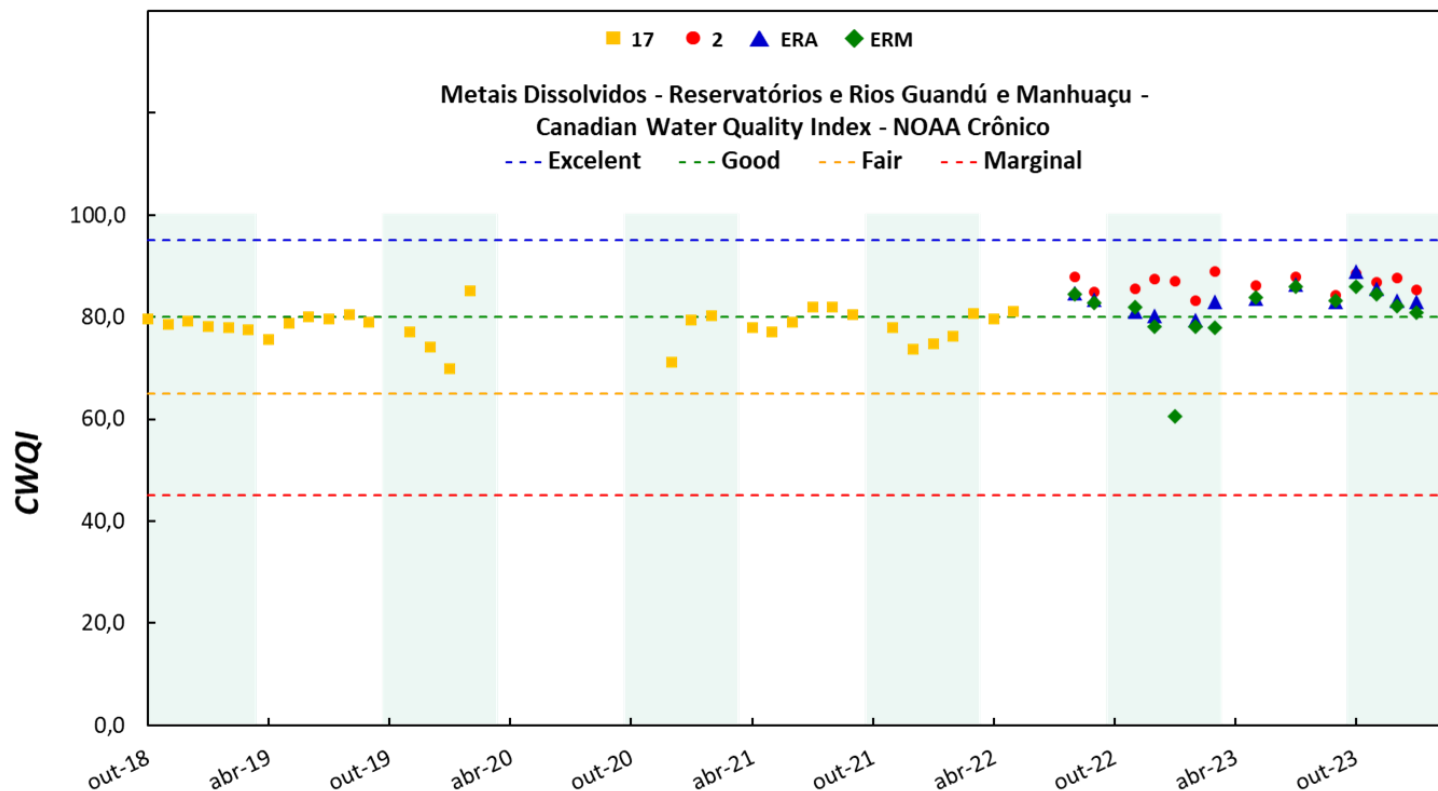
Marginal (45-64)

Ruim (0-44)

Sem Valores

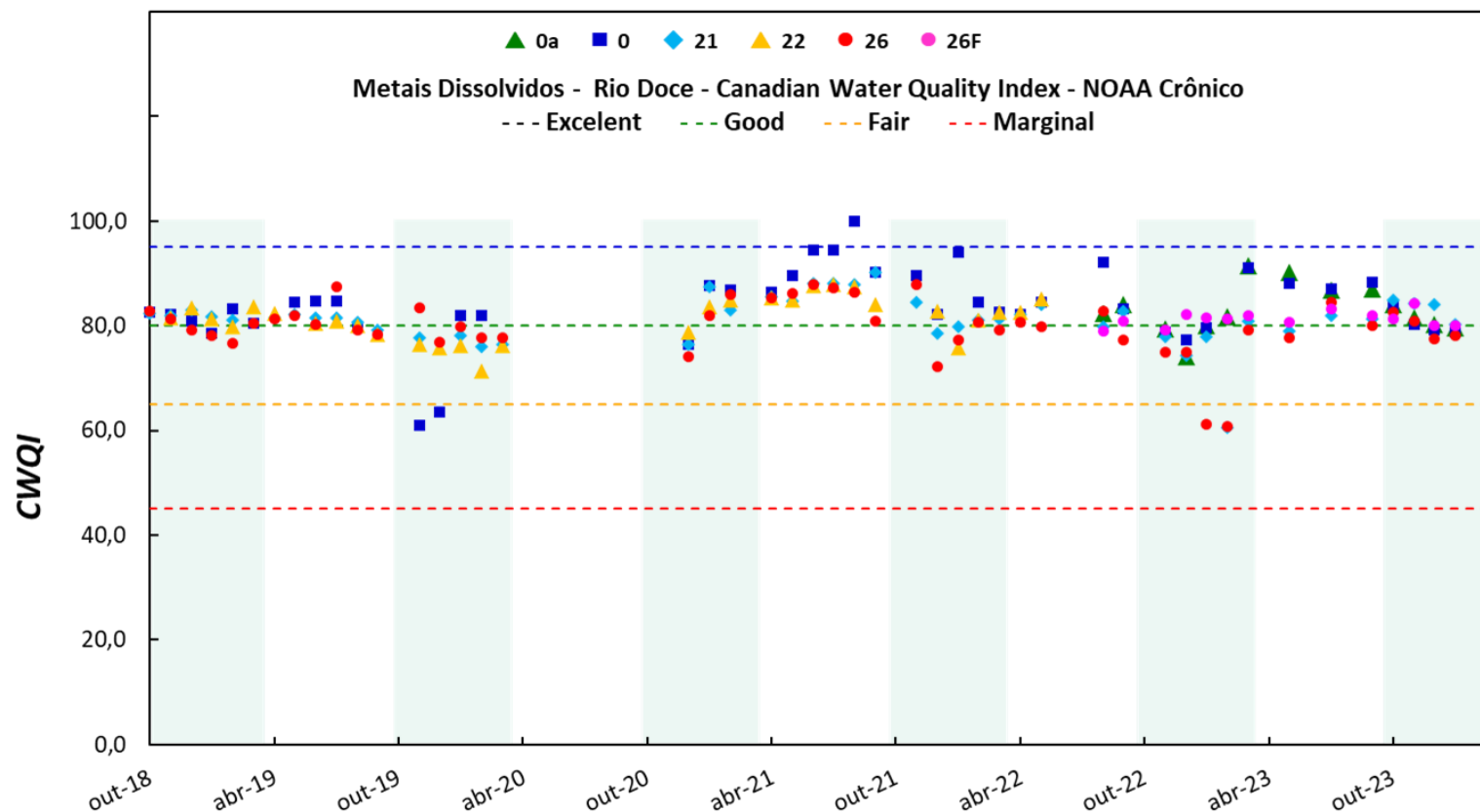
Novamente observa-se um maior impacto nos subambientes nos períodos de chuva. A calha do Rio Doce, os reservatórios e as lagoas se mostraram mais impactados que os lagos, com qualidade variando entre razoável e boa. Os lagos foram os ambientes menos impactados provavelmente por serem fechados e não receberem aporte de minérios e rejeitos arrastados das margens, ou até revolvidos do fundo.

Figura 4 - Evolução dos índices de poluição CWQ/para os metais dissolvidos em águas, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024.(Campanha 01 a 58) (▲) Reservatório de Aimorés, (◆) Reservatório Mascarenhas, (■) Rio Guandú, (●) Rio Manhuaçu.



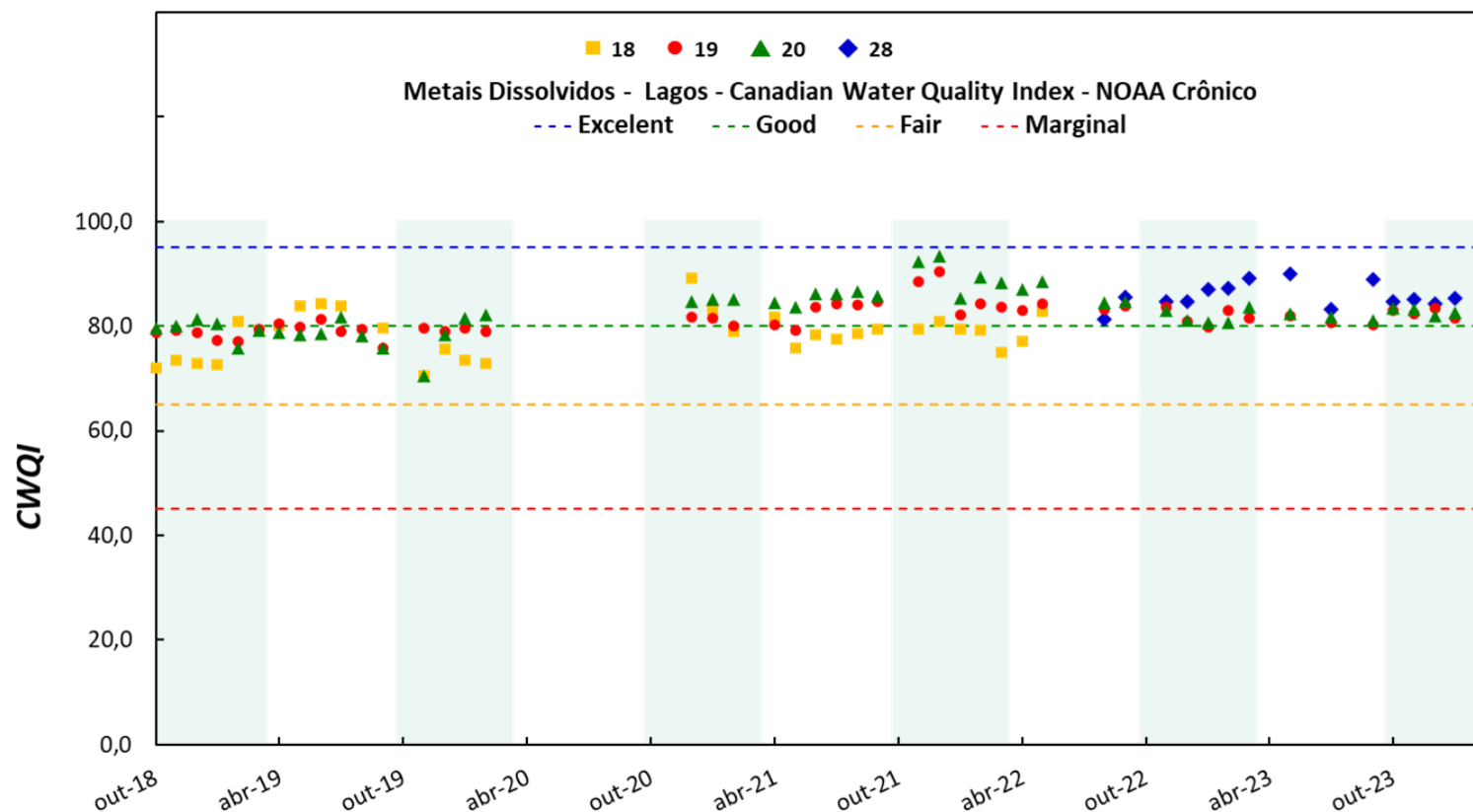
Os dados mostram que o rio Guandu apresentou uma água de qualidade variando entre razoável e bom em praticamente todo o período analisado. Já o Rio Manhuaçu e os reservatórios de Aimorés e Mascarenhas apresentaram indicadores acima de 80, indicando água de qualidade melhor. Nos períodos chuvosos (faixas azul-claras- out/abr) esses ambientes tiveram uma queda significativa no indicador e na qualidade da água, provavelmente devido à ressuspensão de minério e/ou entrada de material rico em metais nesses subambientes.

Figura 5 - Evolução dos índices de poluição *CWQI* para os metais dissolvidos em águas na calha do Rio Doce, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58) (▲) 0a - Resplendor, (■) 0 - Itapina, (◆) 21 - Linhares, (▲) 22 - Regência, (●) 26 - Foz, (●) 26F - Foz.



Este gráfico mostra de forma inequívoca a flutuação da qualidade da água com os períodos de chuva e estiagem, onde ocorre a piora e a melhoria de qualidade, para todos os pontos amostrais, variando entre o razoável e o bom e, eventualmente, marginal para Itirapina e a Foz.

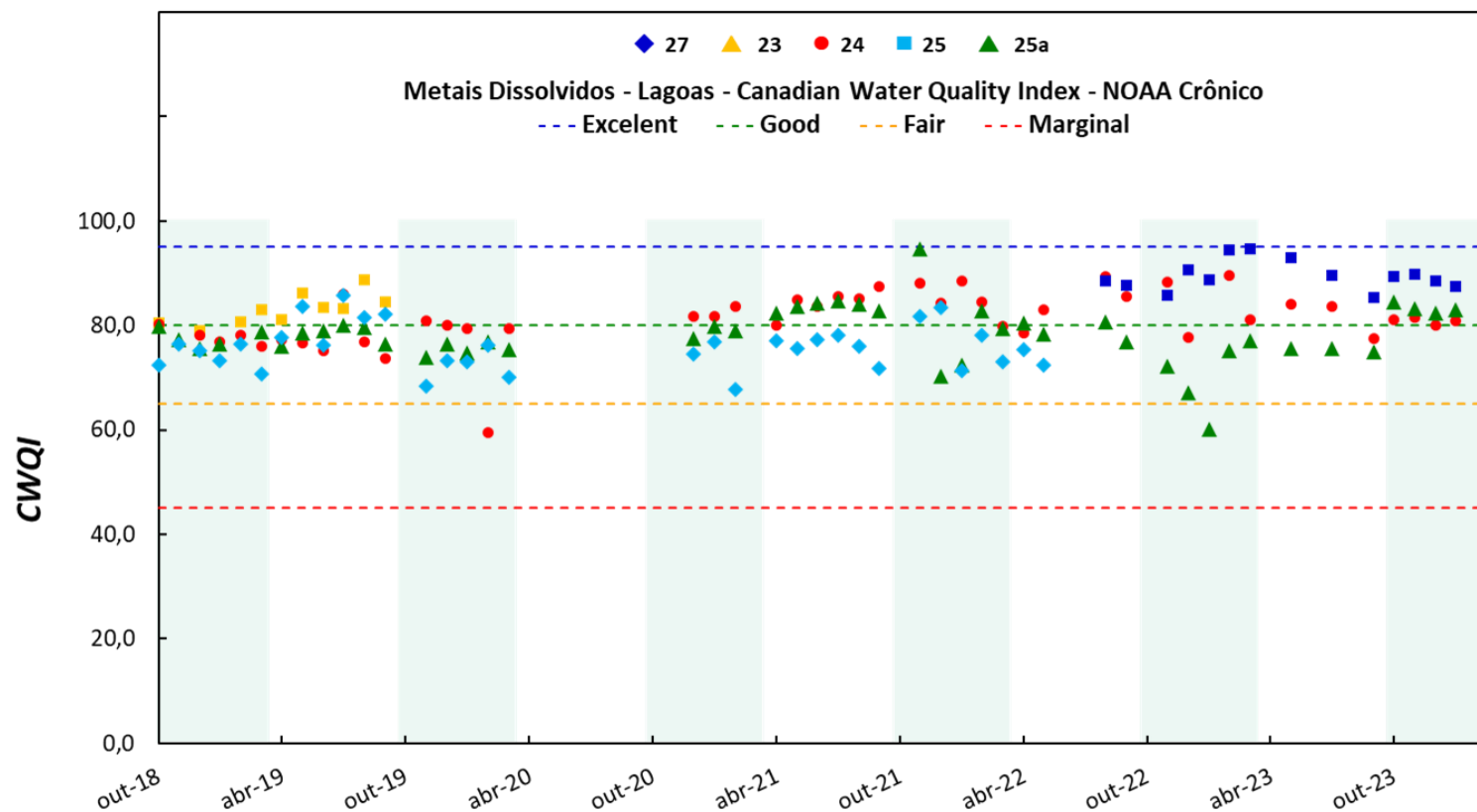
Figura 6 - Evolução dos índices de poluição *CWQI* para os metais dissolvidos em águas para os lagos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (■) 18 – Lago do Limão, (●) 19 – Lago Nova, (▲) 20 – Lago Juparanã, (◆) 28 – Lago Palmas.



A Figura mostra uma qualidade de água melhor (entre razoável e boa) nos lagos se comparado aos dados da calha dos rios (Figura 5) dos Reservatórios (Figura 4). Observou-se uma menor flutuação do indicador entre os períodos de chuva e estiagem. Após o período da pandemia (mar a nov/20), os lagos passaram a apresentar água de qualidade sensivelmente melhor.



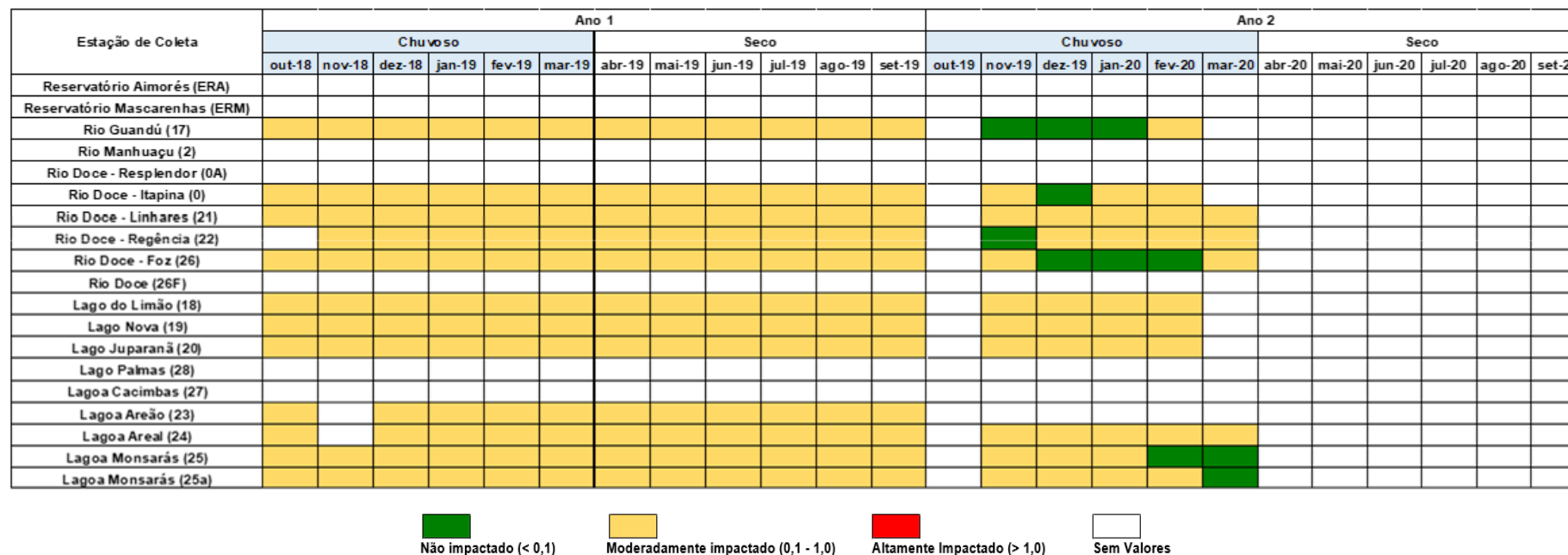
Figura 7 - Evolução dos índices de poluição CWQI para os metais dissolvidos em águas para as lagoas, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58) para (♦) 27 – Lagoa Cacimbas, (▲) 23 – Lagoa Areão, (●) 24 – Lagoa Areal, (■) 25 – Lagoa Monsarás, (▲) 25a – Lagoa Monsarás.



Se comparado esses resultados de qualidade de água em lagoas com as dos lagos (Figura 6), vê-se que as lagoas são mais impactadas, com indicadores fluando de razoável a bom, havendo tendência de queda nos períodos chuvosos dos anos, provavelmente por serem ambientes abertos, com comunicação com os rios. A lagoa de Monsarás mostrou ser a mais impactada, com menores índices CWQI praticamente em toda a extensão do PMBA.

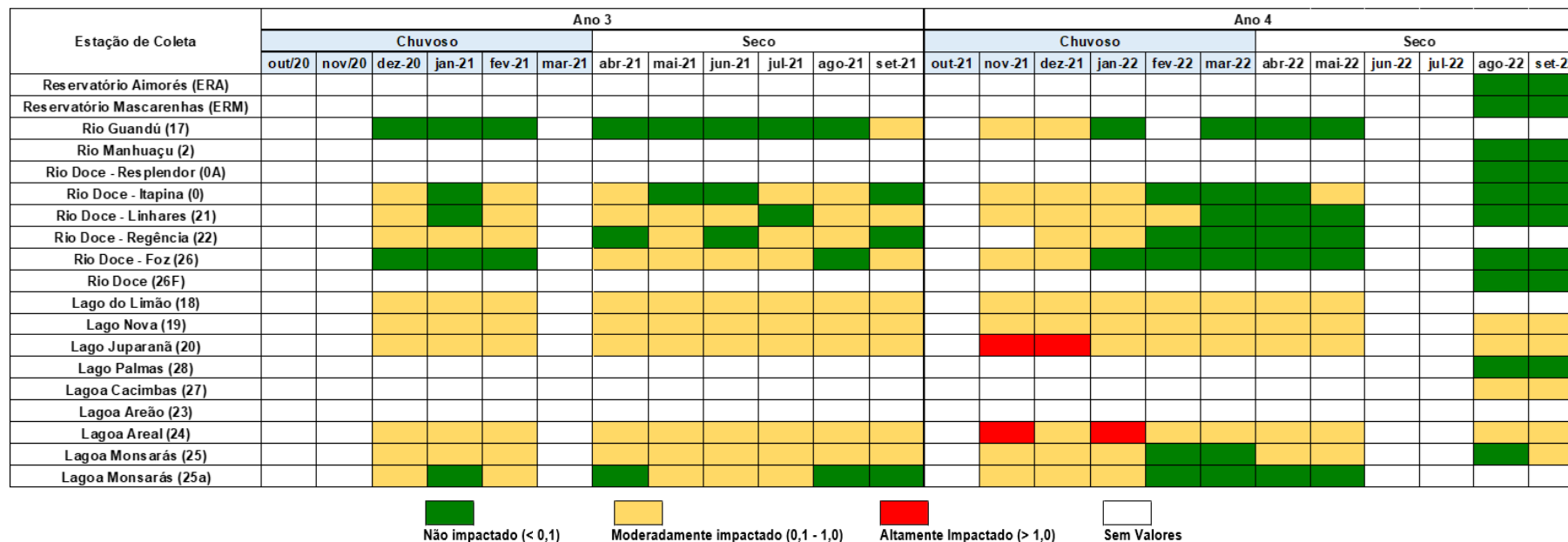
### 3.2 METAIS EM SEDIMENTOS (SQG-Q)

Figura 8 - Evolução dos índices de poluição SQG-q para metais totais em sedimentos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e setembro de 2020 (Campanha 01 a 24), para diferentes pontos de coleta.



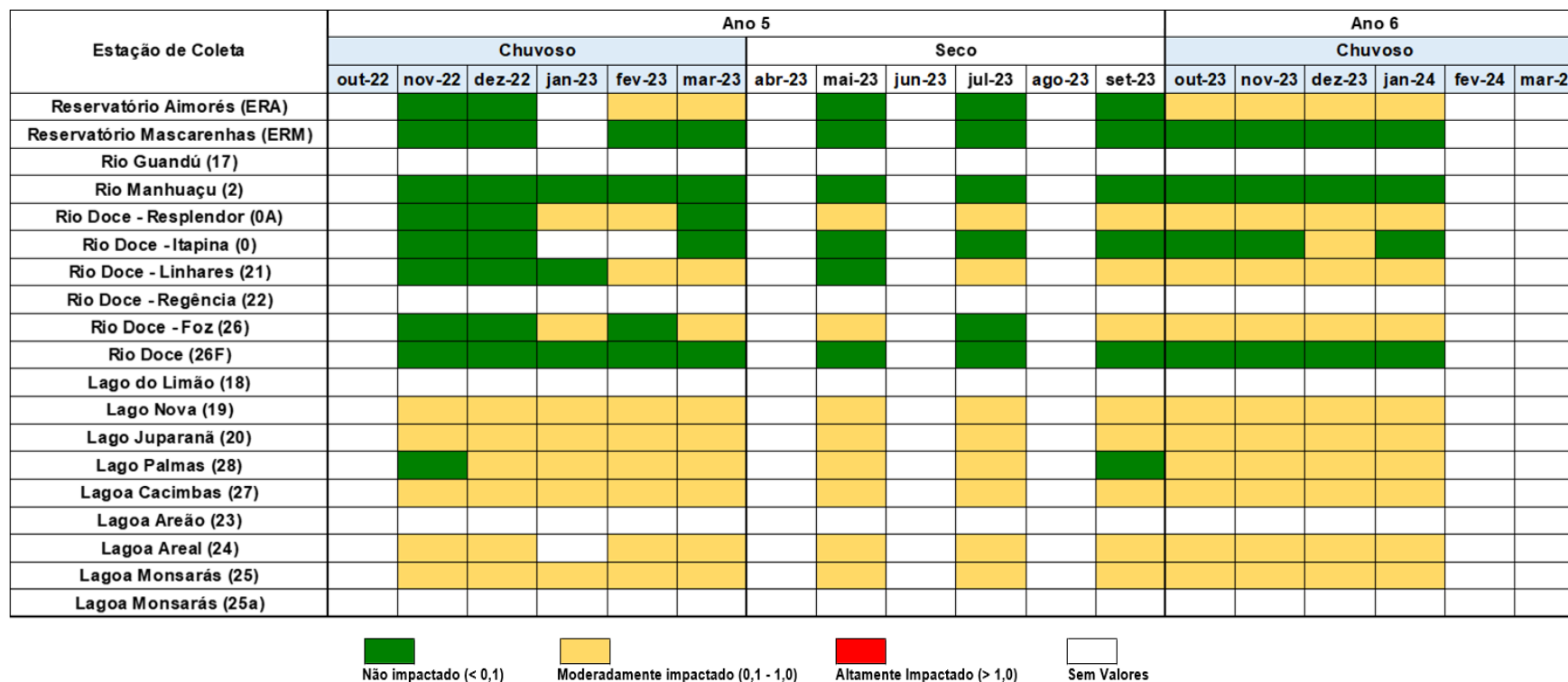
Os dados mostram indicadores de poluição de sedimentos em diferentes ambientes para os períodos chuvosos dos anos 1 e 2 e para o período de estiagem do ano 1 do PMBA. No primeiro ano os sedimentos de todos os ambientes estavam moderadamente impactados no que tange ao parâmetro SQG-q para sedimentos. No período chuvoso do ano 2 foram observados alguns pontos com uma boa qualidade (verde), isto aconteceu provavelmente devido à lixiviação dos metais com a chuva.

Figura 9 - Evolução dos índices de poluição SQG-q para metais totais em sedimentos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2020 e setembro de 2022 (Campanha 25 a 45), para diferentes pontos de coleta.



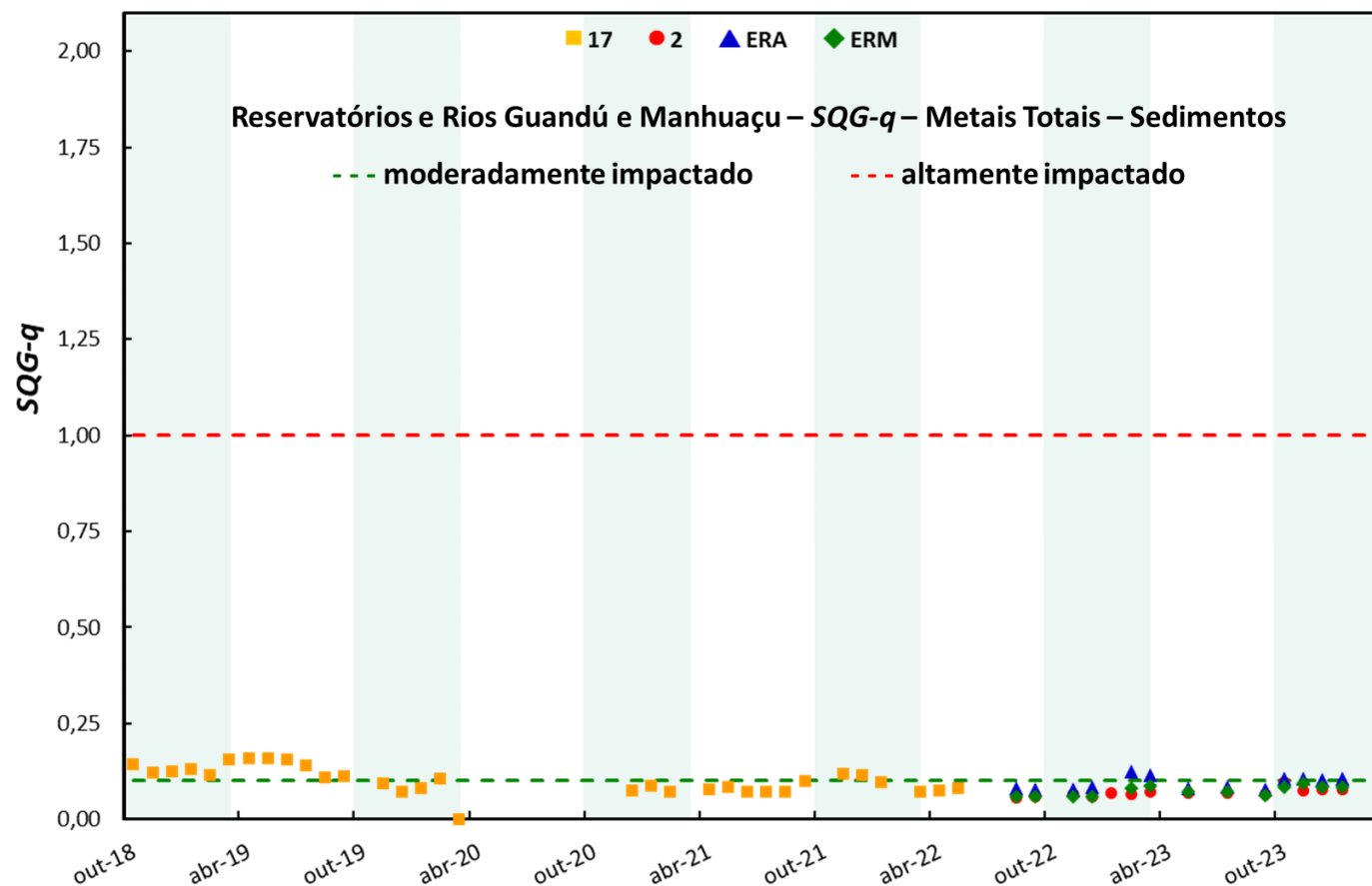
A Figura mostra dados dos anos 3 e 4 do PMBA, que indicam um aumento gradativo de marcações verdes com o passar do tempo, o que mostra uma redução do impacto. Isso provavelmente ocorre porque tem havido cada vez mais lixiviação e arraste dos metais presentes nos sedimentos. Regiões vermelhas que indicam grande impacto foram detectadas no período chuvoso de 21/22 para o lago Juparanã e a lagoa Monsarás.

Figura 10 - Evolução dos índices de poluição SQG-q para metais totais em sedimentos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2022 e janeiro de 2024 (Campanha 46 a 58), para diferentes pontos de coleta.



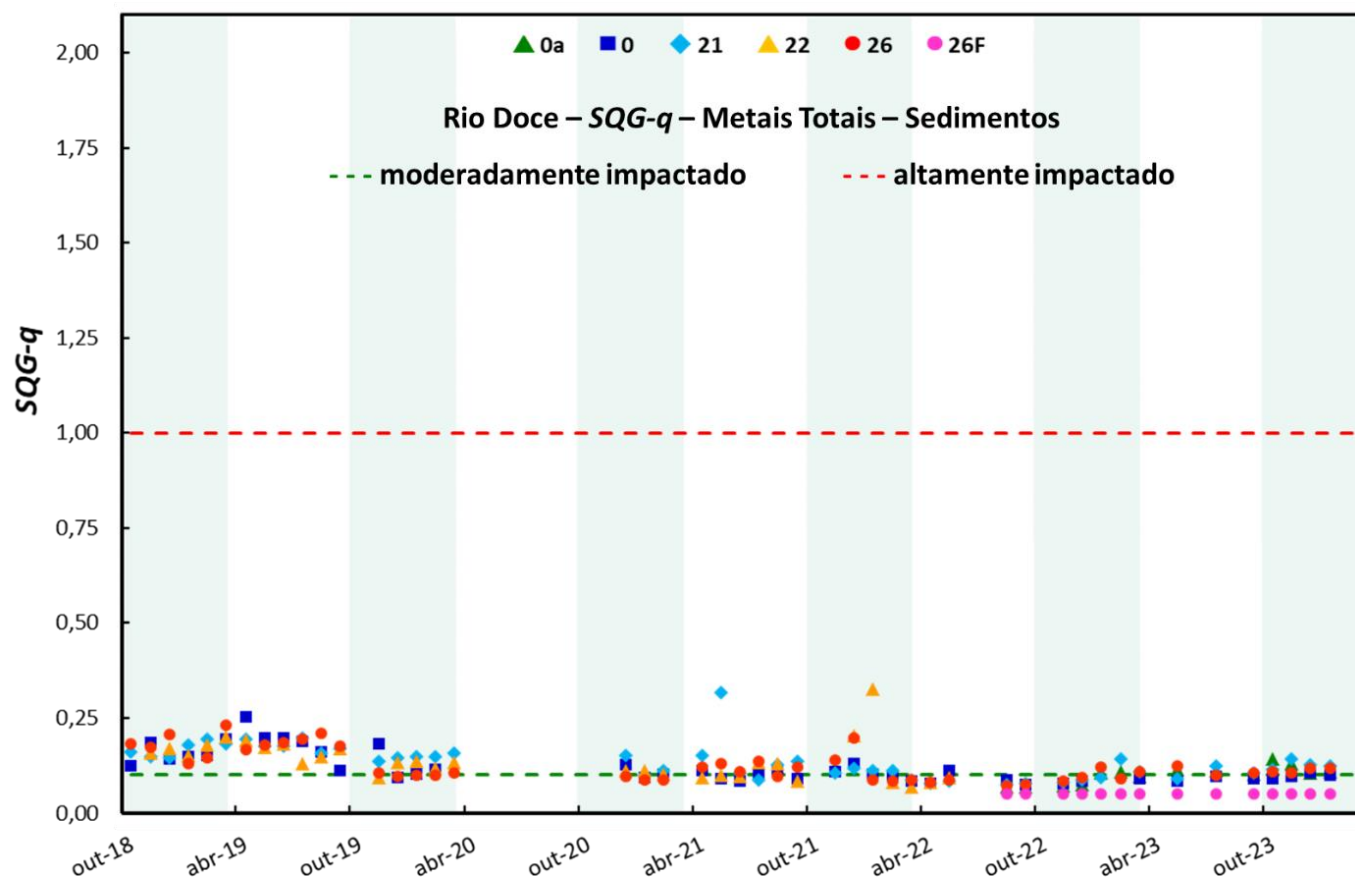
Os dados da figura mostram que considerando os sedimentos de lagos e lagoas, estes ambientes estão moderadamente impactados, o que não acontece com o Rio Doce, que tem alguns pontos não impactados, como Itapina e a estação 26F, embora a Foz (26) também tenha impacto moderado no que tange à qualidade do sedimento. Considerando o parâmetro SQG, o Rio Manhuaçu e o Reservatório Mascarenhas, estão não impactados para os Anos 5 e 6 do PMBA. No período chuvoso do Ano 6, aumentou o impacto nos sedimentos do Reservatório Aimorés. Não se observou nenhum ponto de grande impacto nos anos 5 e 6, segundo este parâmetro.

Figura 11 - Evolução dos índices de poluição SQG-q para os metais totais em sedimentos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (▲) Reservatório de Aimorés, (◆) Reservatório Mascarenhas, (■) Rio Guandú, (●) Rio Manhuaçu.



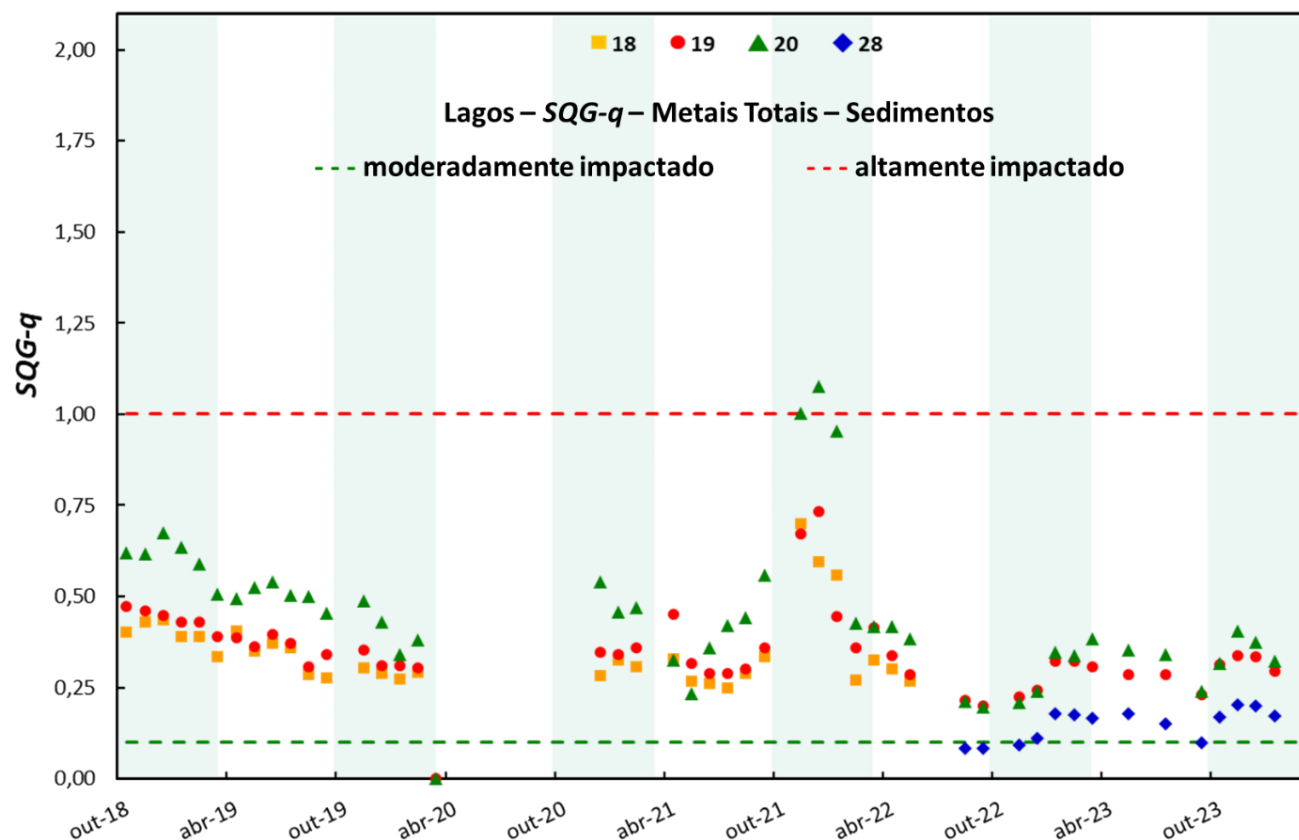
Os resultados mostram que os reservatórios e o Rio Manhuaçu estão com índices sobre a linha ou logo abaixo do SQG-q igual a 0,1, o que sugere um status de moderadamente impactado em relação aos sedimentos. Estes resultados são similares aos obtidos para o Rio Guandú.

Figura 12 - Evolução dos índices de poluição SQG-q para os metais totais em sedimentos na calha do Rio Doce, calculados com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (▲) 0a - Resplendor, (■) 0 - Itapina, (◆) 21 - Linhares, (▲) 22 - Regência, (●) 26 - Foz, (●) 26F - Foz.



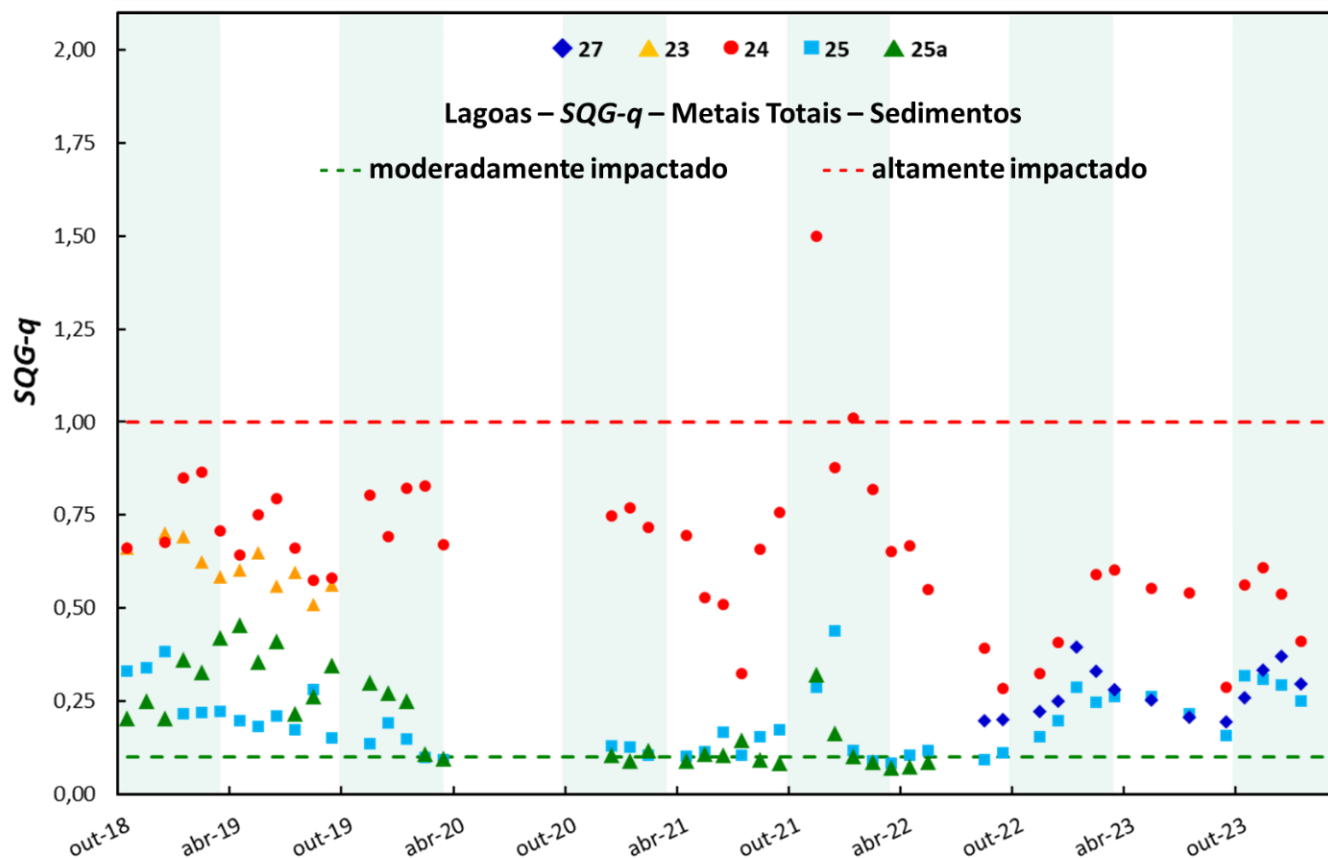
Os dados mostram que os sedimentos das estações da calha do Rio Doce estavam acima de 0,1 no início do PMBA, indicando um impacto mais significativo, o que tem reduzido nos últimos anos. A Foz tem apresentado maior impacto que o ponto 26F em 2023.

Figura 13 - Evolução dos índices de poluição SQG-q para os metais totais em sedimentos para os lagos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (■) 18 – Lago do Limão, (●) 19 – Lago Nova, (▲) 20 – Lago Juparanã, (◆) 28 – Lago Palmas.



Os resultados da figura acima mostram que os lagos estão moderadamente impactados no que tange aos sedimentos, com uma condição pior que a observada para a calha do Rio Doce (Figura 12), bem como para os reservatórios de Aimorés e Mascarenhas e para os rios Guandu e Manhuaçu (Figura 11). No período chuvoso de out21/mar22 o lago Juparanã atingiu o status de altamente impactado.

Figura 14 - Evolução dos índices de poluição SQG-q para os metais totais em sedimentos para as lagoas, calculados com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (♦) 27 – Lagoa Cacimbas, (▲) 23 – Lagoa Areão, (●) 24 – Lagoa Areal, (■) 25 – Lagoa Monsarás, (▲) 25a – Lagoa Monsarás.

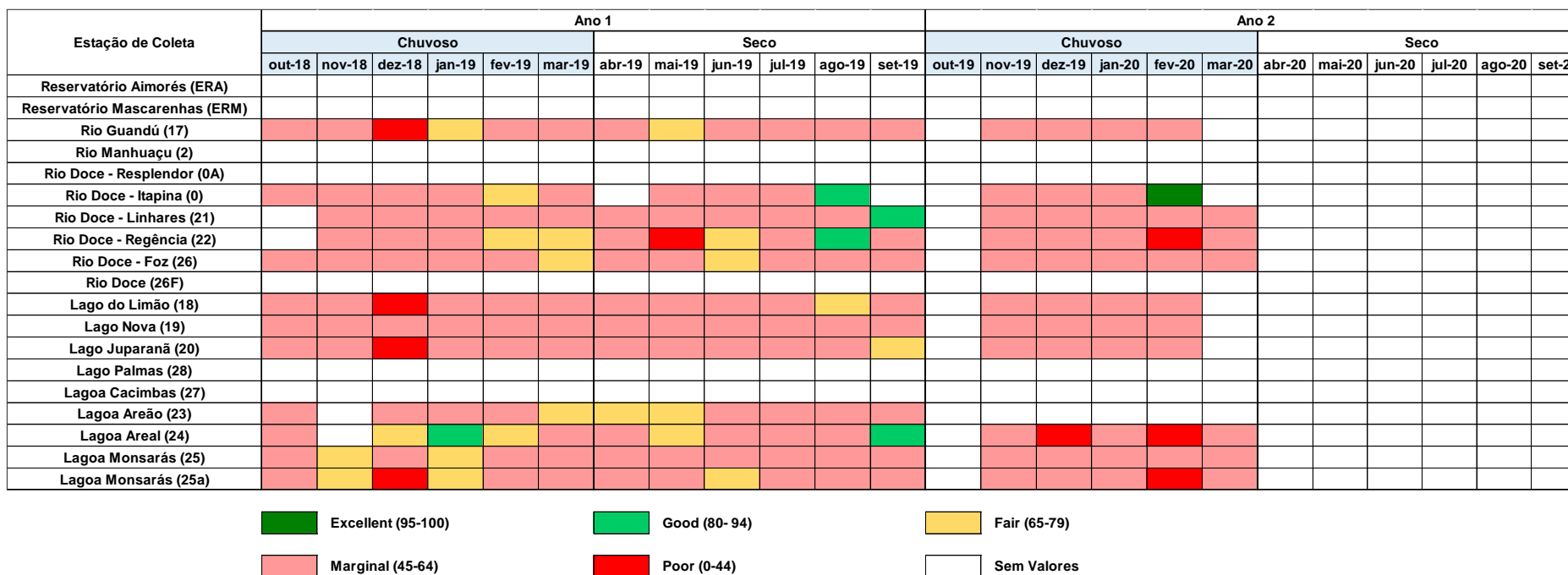


Os dados da figura acima mostram um impacto moderado para as lagoas, sendo a Areal a mais impactada em todo o PMBA, chegando a atingir o status de altamente impactada no período chuvoso de out/21 a abr/22. Segundo o indicador SQG-q as lagoas apresentam sedimentos com qualidade pior que a dos lagos, rios e reservatórios..



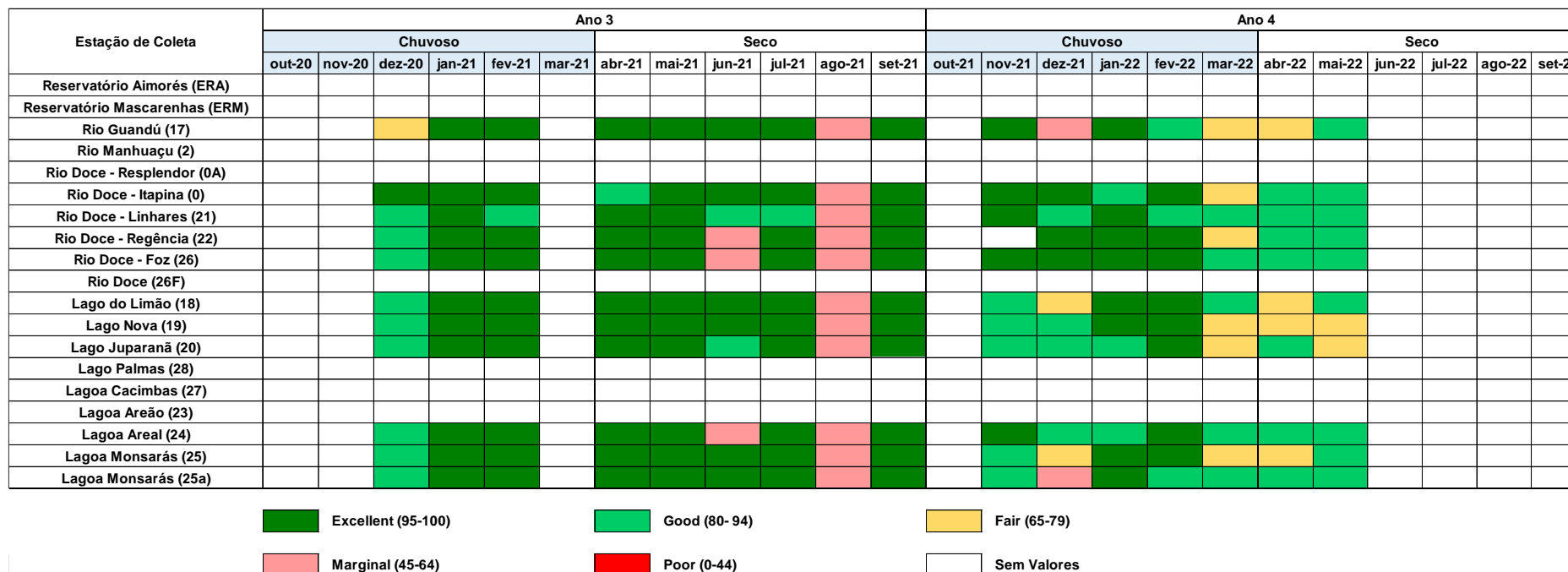
### 3.3 ORGÂNICOS EM ÁGUA (CWQI)

Figura 15 -Evolução dos índices de poluição CWQ/ para compostos orgânicos/PCBs/Pesticidas/HPAs e fenóis em água, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e setembro de 2020 (Campanha 01 a 24), para diferentes pontos de coleta.



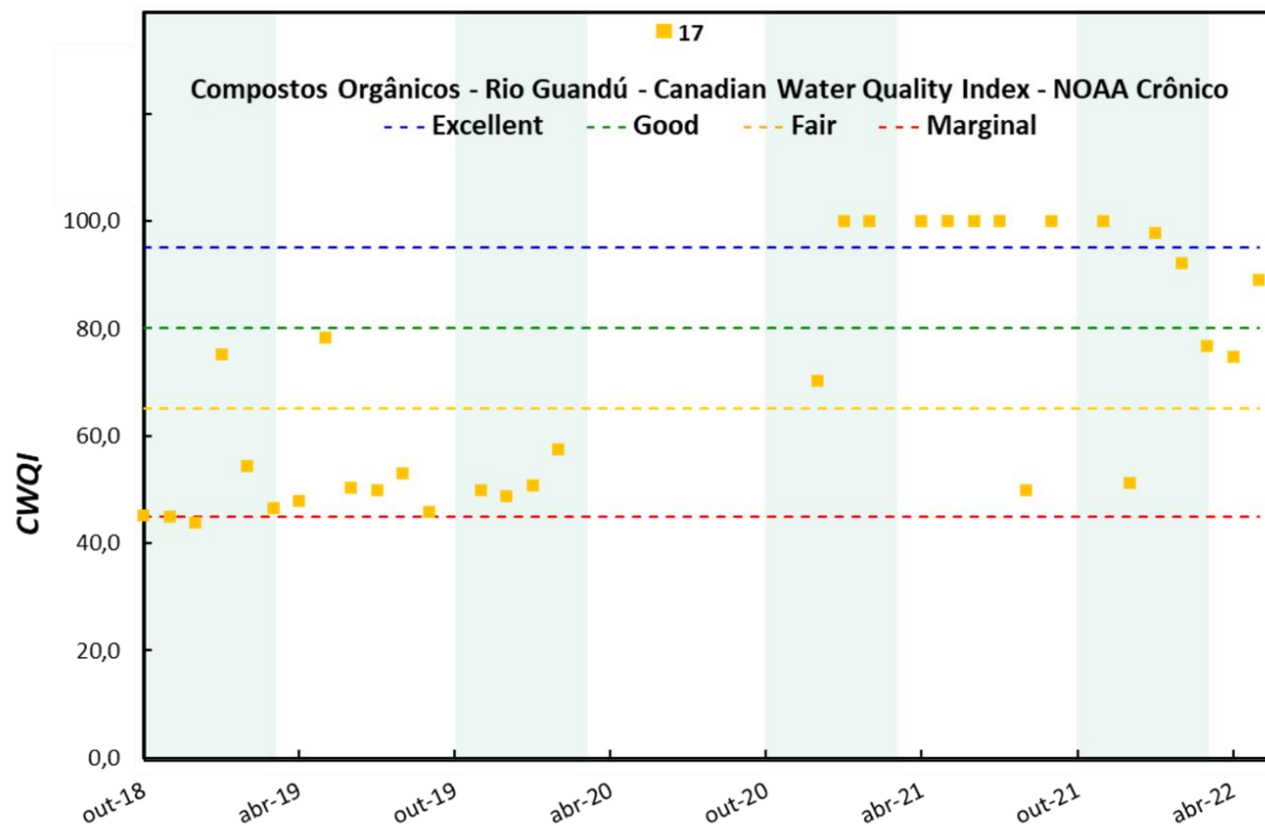
Os resultados mostram que há uma variabilidade nos dados, mas há uma predominância da classificação limite (marginal) e ruim (poor) em especial no período chuvoso do ano 2, provavelmente devido ao arraste de poluentes para os ambientes pela água da chuva. A variabilidade dos resultados pode estar associada a fatores antrópicos ou ao grande número de analitos reunidos nesse indicador. As lagoas Monsarás e Areal apresentaram resultados de indicador ruim nesse período.

Figura 16 - Evolução dos índices de poluição *CWQI* para compostos orgânicos/PCBs/HPAs e fenóis em água, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2020 e setembro de 2022 (Campanha 25 a 45), para diferentes pontos de coleta.



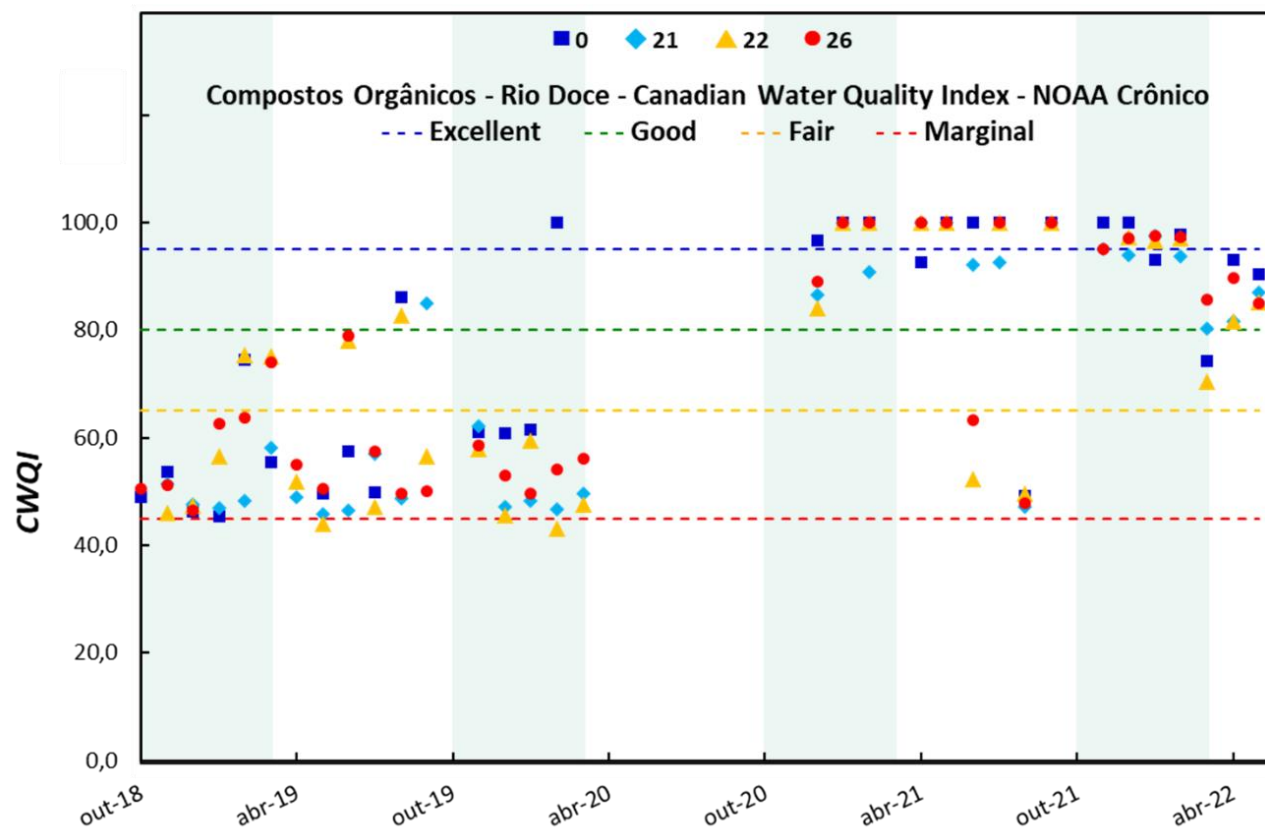
É interessante observar que para os anos 3 e 4 do PMBA houve grande alteração da qualidade da água, o que pode ser atribuído em parte pela pandemia da COVID 19, que causou paralisações ou redução de atividades agrícolas e geradoras de PCBs, HPAs, fenóis como as e industriais que podem liberar poluentes. O retorno dos indicadores bom (good), razoável (fair), limítrofe (marginal) se deu a partir de junho de 2021. A variabilidade pode estar associada ao grande número de analitos reunidos nesse indicador.

Figura 17 - Evolução dos índices de poluição *CWQI* para os compostos orgânicos/PCBs/pesticidas/HPAs e fenóis em água do Rio Guandú, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e maio de 2022 (Campanha 01 a 44).



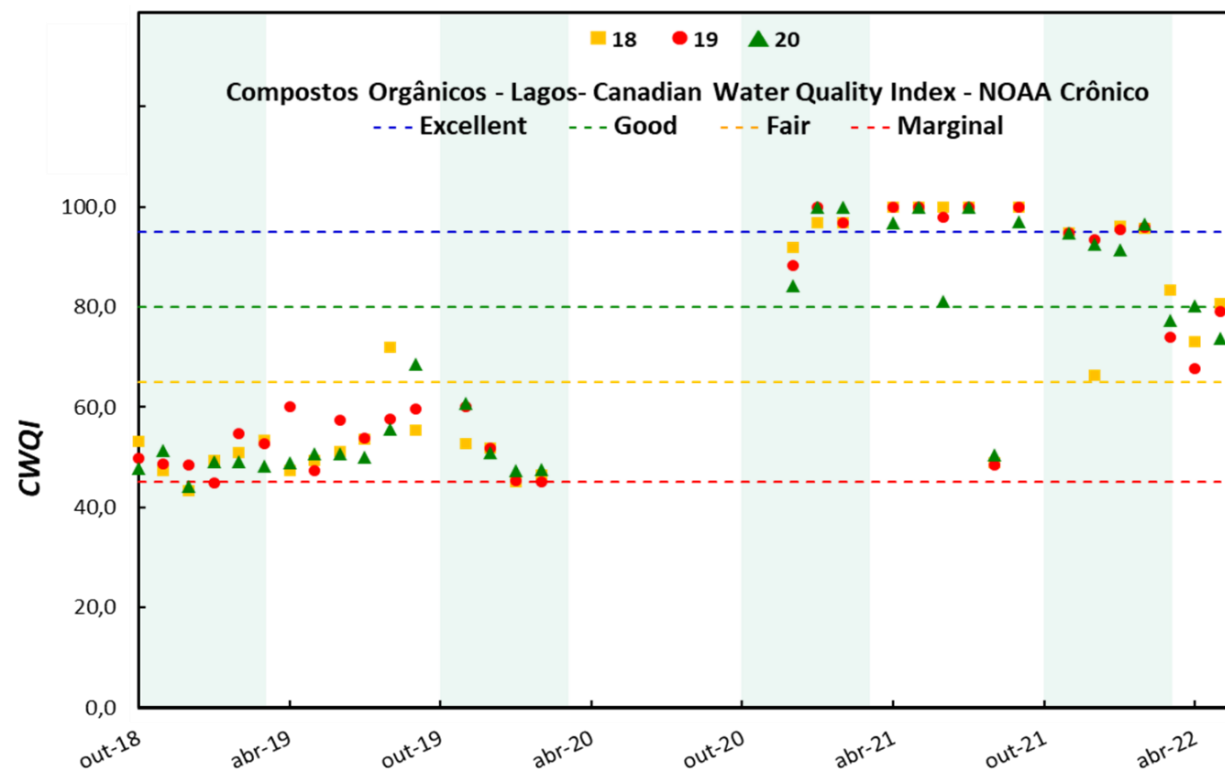
Os dados indicam que no início do PMBA a água do Rio Guandu era de qualidade ruim, passando a excelente em 2021, mas com tendência de piora no período seco de 2022. Esta variabilidade está associada a fatores antrópicos e à pandemia da COVID19.

Figura 18 - Evolução dos índices de poluição *CWQI* para os compostos orgânicos/PCBs/pesticidas/HPAs e fenóis em água do Rio Doce, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e maio de 2022 (Campanha 01 a 44). (■) 0 - Itapina, (◆) 21 - Linhares, (▲) 22 - Regência, (●) 26 - Foz.



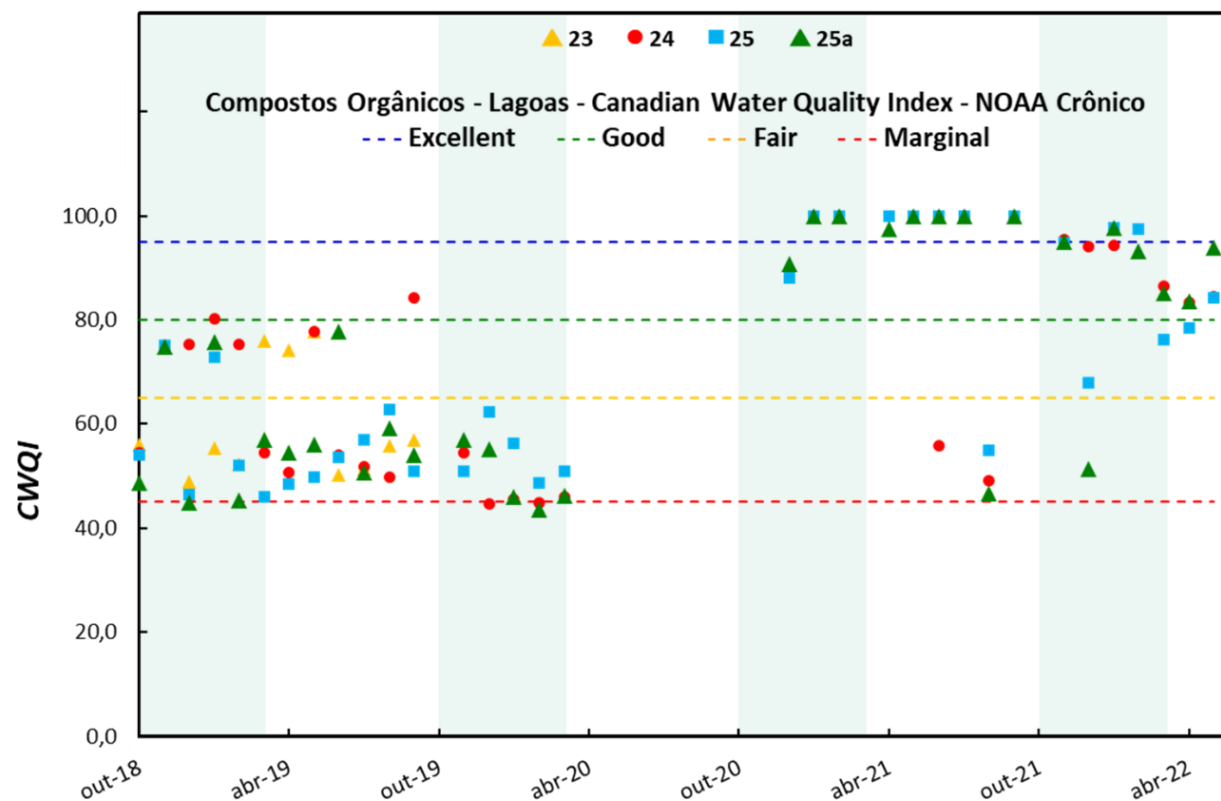
Os dados mostram que a qualidade da água estava entre razoável e limítrofe de outubro/18 até março de 2020, mas teve uma melhora significativa para todos os pontos de coleta da calha do Rio Doce, provavelmente devido à redução das atividades industriais e agrícolas com a pandemia da COVID 19.

Figura 19 - Evolução dos índices de poluição CWQI para os compostos orgânicos/PCBs, HPA, pesticidas e fenóis em água dos lagos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e maio de 2022 (Campanha 01 a 44). (■) 18 – Lago do Limão, (●) 19 – Lago Nova, (▲) 20 – Lago Juparanã.



Os dados mostram que a qualidade da água estava entre razoável e limítrofe de outubro/18 até março de 2020, mas teve uma melhora significativa para todos os pontos dos lagos monitorados, provavelmente devido à redução das atividades industriais e agrícolas com a pandemia da COVID 19, que jogam poluentes nos subambientes. Em 2021 a qualidade da água atingiu o patamar excelente em relação aos contaminantes orgânicos, mas já apresenta tendência de redução a partir de abril de 2022.

Figura 20 - Evolução dos índices de poluição CWQ/ para os compostos orgânicos/PCBs/ HPAs/ pesticidas e fenóis em água das lagoas, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e maio de 2022 (Campanha 01 a 44). (▲) 23 – Lagoa Areão, (●) 24 – Lagoa Areal, (■) 25 – Lagoa Monsarás, (▲) 25a – Lagoa Monsarás.



Os dados mostram que a qualidade da água estava entre razoável e boa de outubro/18 até março de 2020, mas teve uma melhora significativa para todos os pontos de coleta nas lagoas monitoradas, provavelmente devido à redução das atividades industriais e agrícolas com a pandemia da COVID 19, atingindo patamar excelente em 2021 em relação a pesticidas e fenóis, mas já aparece uma tendência de piora no período seco de 2022.

### 3.4 ORGÂNICOS EM SEDIMENTO (SQG-Q)

Figura 21 - Evolução dos índices de poluição SQG-q para compostos orgânicos/ pesticidas e HPAs em sedimentos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2018 e setembro de 2020 (Campanha 01 a 24), para diferentes pontos de coleta.

Estação de Coleta	Ano 1												Ano 2											
	Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco					
	out-18	nov-18	dez-18	jan-19	fev-19	mar-19	abr-19	mai-19	jun-19	jul-19	ago-19	set-19	out-19	nov-19	dez-19	jan-20	fev-20	mar-20	abr-20	mai-20	jun-20	jul-20	ago-20	set-20
Reservatório Aimorés (ERA)																								
Reservatório Mascarenhas (ERM)																								
Rio Guandú (17)																								
Rio Manhuaçu (2)																								
Rio Doce - Resplendor (0A)																								
Rio Doce - Itapina (0)																								
Rio Doce - Linhares (21)																								
Rio Doce - Regência (22)																								
Rio Doce - Foz (26)																								
Rio Doce (26F)																								
Lago do Limão (18)																								
Lago Nova (19)																								
Lago Juparanã (20)																								
Lago Palmas (28)																								
Lagoa Cacimbas (27)																								
Lagoa Areão (23)																								
Lagoa Areal (24)																								
Lagoa Monsarás (25)																								
Lagoa Monsarás (25a)																								

Não Impactado (< 0,1)
  Moderadamente Impactado (0,1 - 1,0)
  Altamente Impactado (> 1,0)
  Sem Valores

Os resultados para os pontos amostrais na calha do Rio Doce, Rio Guandu, e reservatórios de Aimorés e Mascarenhas são apresentados acima e mostram valores com predominância do status moderadamente impactado, em especial para as lagoas Areão e Areal e dos lagos Limão, Juparanã e Nova para o ano 1 do PMBA. No ano 2, período chuvoso, a qualidade dos sedimentos ficou excelente para todos os ambientes, provavelmente devido à lixiviação e solubilização dos contaminantes orgânicos presentes nos sedimentos em consequência da água da chuva aportada nesses ambientes. Outra causa dessa melhora pode ser a redução das atividades industriais e agrícolas, que aportam os poluentes, devido à pandemia da COVID19.

Figura 22 -Evolução dos índices de poluição SQG-q para compostos orgânicos/ pesticidas e HPAs em sedimentos calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2020 e setembro de 2022 (Campanha 25 a 45), para diferentes pontos de coleta.

Estação de Coleta	Ano 3												Ano 4											
	Chuvoso						Seco						Chuvoso						Seco					
	out-20	nov-20	dez-20	jan-21	fev-21	mar-21	abr-21	mai-21	jun-21	jul-21	ago-21	set-21	out-21	nov-21	dez-21	jan-22	fev-22	mar-22	abr-22	mai-22	jun-22	jul-22	ago-22	set-22
Reservatório Aimorês (ERA)																								
Reservatório Mascarenhas (ERM)																								
Rio Guandú (17)																								
Rio Manhuaçu (2)																								
Rio Doce - Resplendor (0A)																								
Rio Doce - Itapina (0)																								
Rio Doce - Linhares (21)																								
Rio Doce - Regência (22)																								
Rio Doce - Foz (26)																								
Rio Doce (26F)																								
Lago do Limão (18)																								
Lago Nova (19)																								
Lago Juparanã (20)																								
Lago Palmas (28)																								
Lagoa Cacimbas (27)																								
Lagoa Areão (23)																								
Lagoa Areal (24)																								
Lagoa Monsarás (25)																								
Lagoa Monsarás (25a)																								

Não Impactado (< 0,1)
 Moderadamente Impactado (0,1 - 1,0)
 Altamente Impactado (> 1,0)
 Sem Valores

Os dados mostram que a qualidade dos sedimentos é reduzida nos períodos de estiagem dos anos 3 e 4, com surgimento de pontos moderadamente impactados e até um altamente impactado. Os dados sugerem que com a chuva os poluentes orgânicos são solubilizados ou arrastados dos sedimentos, melhorando a qualidade dos mesmos.



Figura 23 -Evolução dos índices de poluição SQG-q para compostos orgânicos/ pesticidas e HPAs em sedimentos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA Crônico, entre outubro de 2022 e janeiro de 2024 (Campanha 46 a 58), para diferentes pontos de coleta.

Estação de Coleta	Ano 5												Ano 6					
	Chuvoso						Seco						Chuvoso					
	out-22	nov-22	dez-22	jan-23	fev-23	mar-23	abr-23	mai-23	jun-23	jul-23	ago-23	set-23	out-23	nov-23	dez-23	jan-24	fev-24	mar-24
Reservatório Aimorés (ERA)																		
Reservatório Mascarenhas (ERM)																		
Rio Guandú (17)																		
Rio Manhuaçu (2)																		
Rio Doce - Resplendor (0A)																		
Rio Doce - Itapina (0)																		
Rio Doce - Linhares (21)																		
Rio Doce - Regência (22)																		
Rio Doce - Foz (26)																		
Rio Doce (26F)																		
Lago do Limão (18)																		
Lago Nova (19)																		
Lago Juparanã (20)																		
Lago Palmas (28)																		
Lagoa Cacimbas (27)																		
Lagoa Areão (23)																		
Lagoa Areal (24)																		
Lagoa Monsarás (25)																		
Lagoa Monsarás (25a)																		



Não Impactado (< 0,1)



Moderadamente Impactado (0,1 - 1,0)



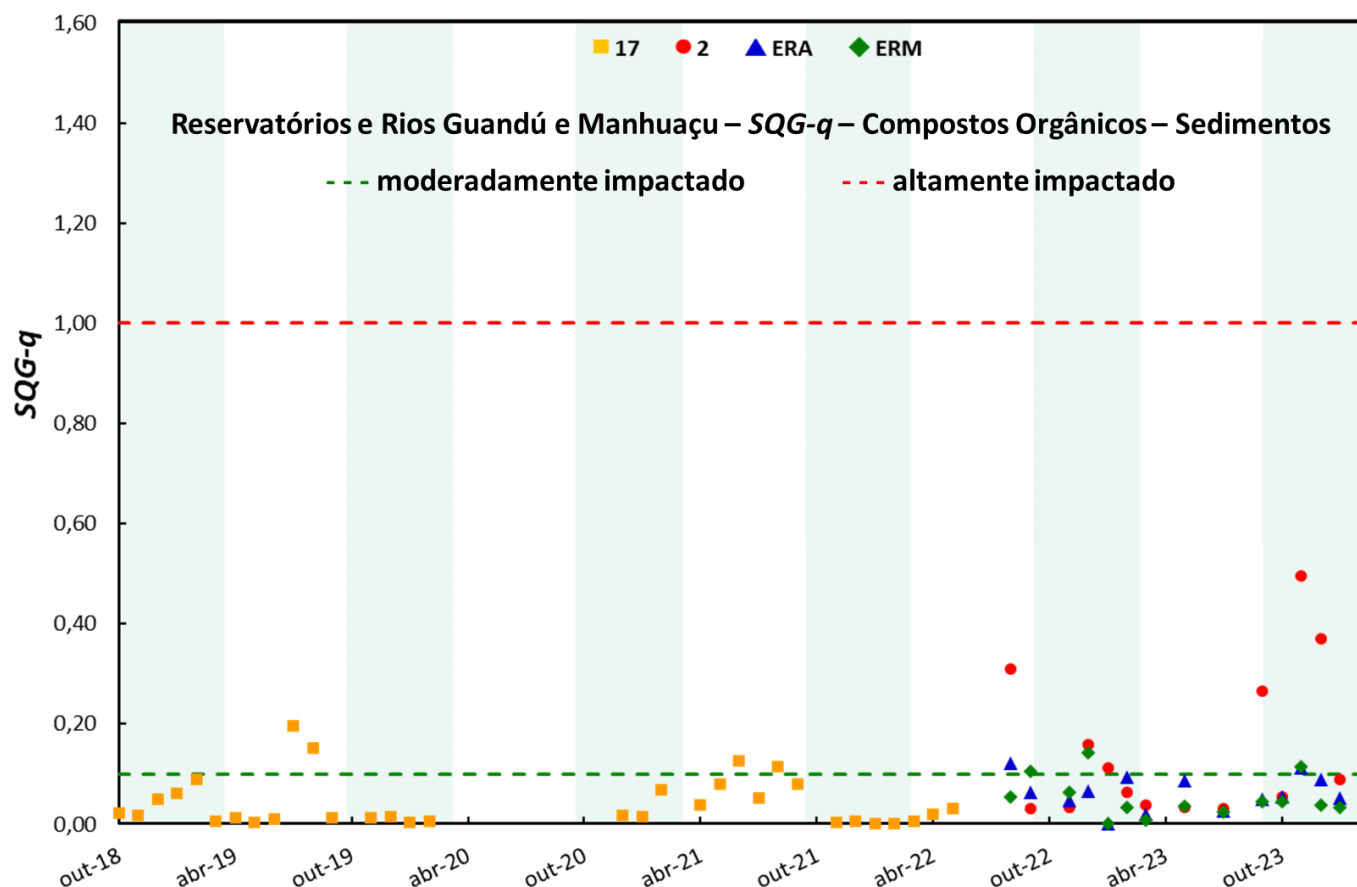
Altamente Impactado (> 1,0)



Sem Valores

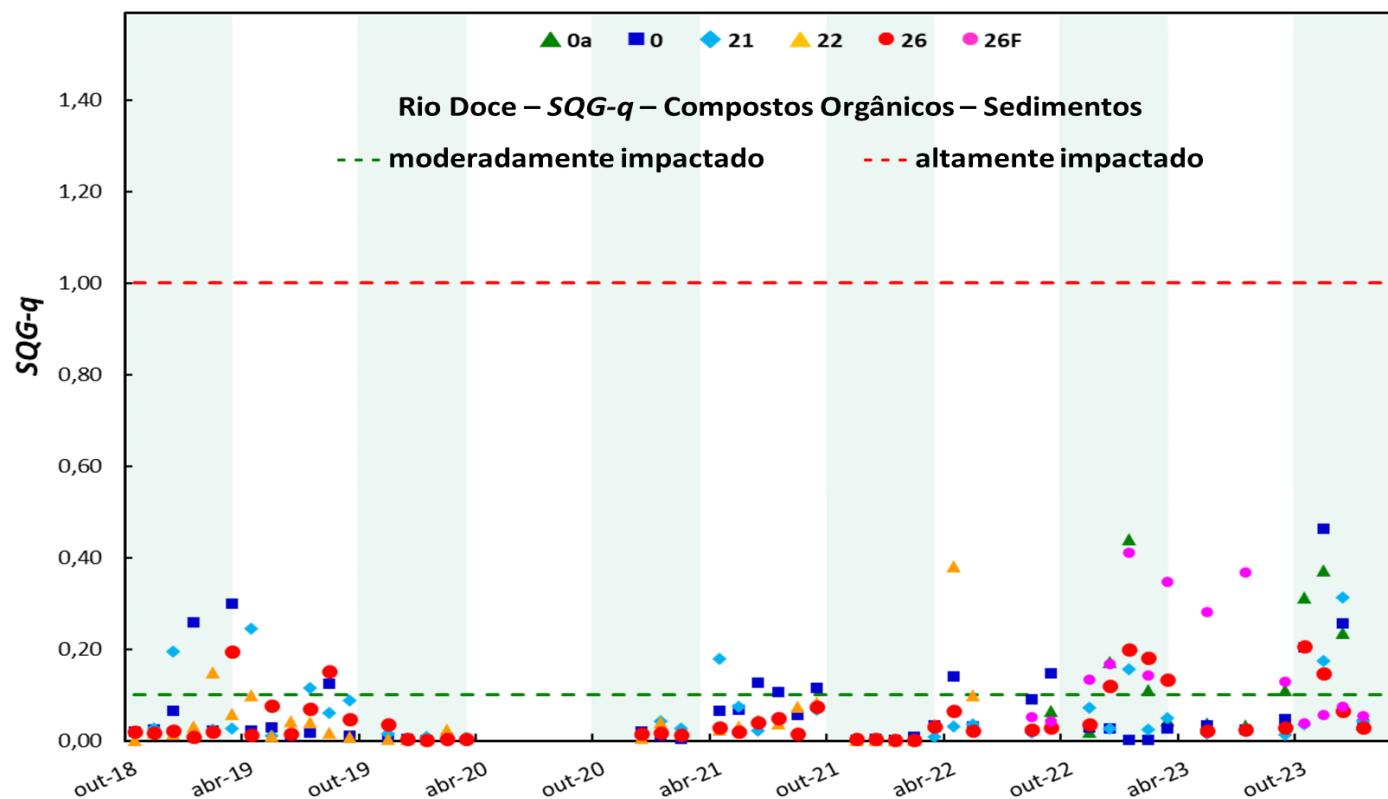
Neste período foram observados vários pontos moderadamente impactados, muito provavelmente devido à retomada das atividades industriais e agrícolas após a fase crítica da pandemia da COVID 19. Ressalta-se que no período chuvoso de 22/23 se mostraram impactados os ambientes da foz do Rio Doce, os lagos e a lagoa Monsarás.

Figura 24 -Evolução dos índices de poluição SQG-q para os compostos orgânicos/ pesticidas e HPAs em sedimentos, calculados com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (▲) Reservatório de Aimorés, (◆) Reservatório Mascarenhas, (■) Rio Guandú, (●) Rio Manhuaçu.



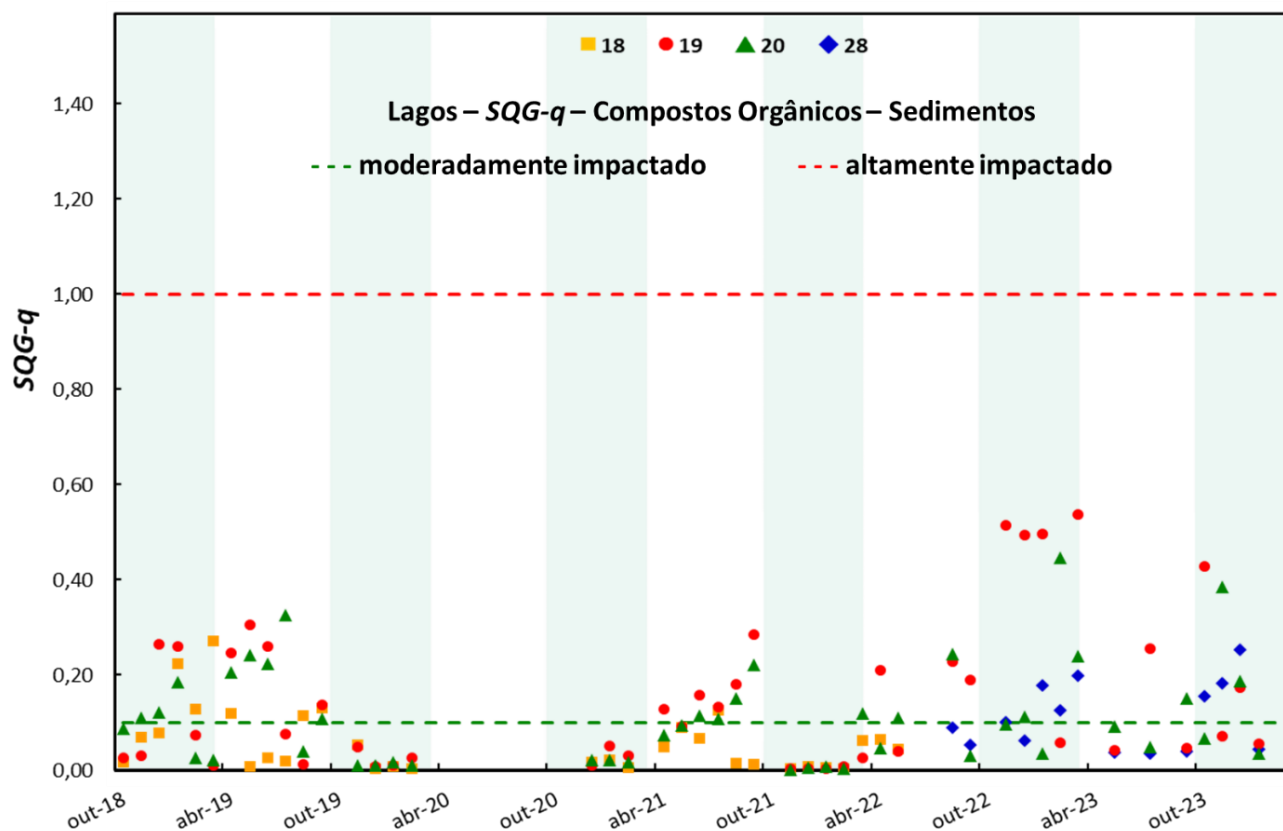
Estes resultados mostram que o Rio Manhuaçu sofreu uma piora da qualidade em sedimentos na época das chuvas de out/23 a março de 2024, mas que de modo geral é um ambiente pouco impactado por pesticidas e HPAs, como também ocorre com o rio Guandu e os reservatórios de Aimorés e Mascarenhas.

Figura 25 -Evolução dos índices de poluição SQG-q para os compostos orgânicos/ pesticidas e HPAs em sedimentos na calha do Rio Doce, calculado com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (▲) 0a - Resplendor, (■) 0 - Itapina, (◆) 21 - Linhares, (▲) 22 - Regência, (●) 26 – Foz, (●) 26F – Foz.



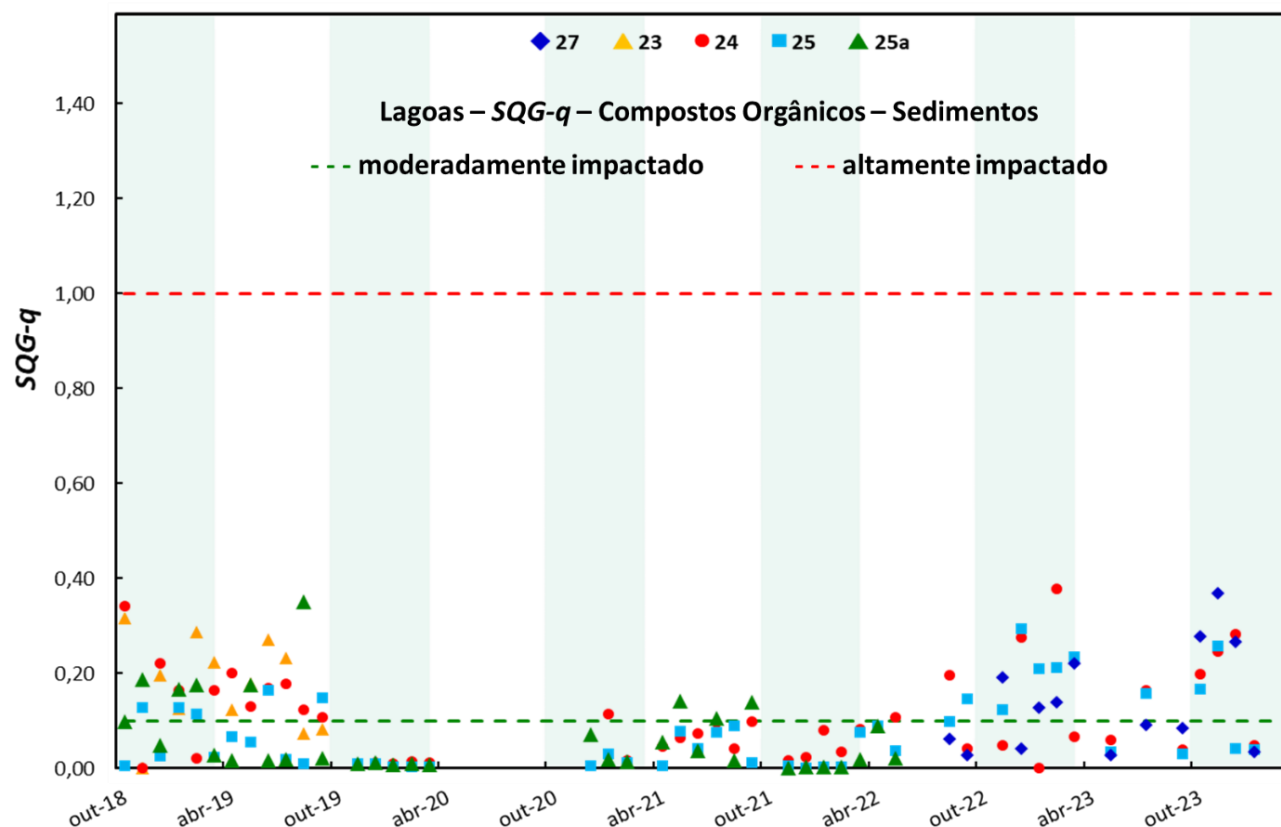
Os resultados apresentados mostram que o Rio Doce possui pontos mais impactados e que esse status piora com o período chuvoso, onde surgem sedimentos mais ricos em contaminantes orgânicos, mesmo com a possibilidade de diluição e lixiviação. Essa piora da qualidade se deve, provavelmente, ao arraste de material contaminado com pesticidas e compostos fenólicos para a calha do Rio Doce. Este comportamento é quase nulo de outubro de 2020 até outubro de 2022 devido às reduções de atividades pós pandemia da COVID19. A estação amostral da foz 26F se destaca pelo maior impacto por pesticidas e HPAs, bem como as estações de Itapina e Resplendor.

Figura 26 -Evolução dos índices de poluição SQG-q para os compostos orgânicos/ pesticidas e HPAs em sedimentos para os lagos, calculado com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (■) 18 – Lago do Limão, (●) 19 – Lago Nova, (▲) 20 – Lago Juparanã, (◆) 28 – Lago Palmas.



Os resultados mostram que o ambiente de lagos é mais impactado com pesticidas e fenóis que as estações amostrais de referências (Figura 24), que o Rio Doce (Figura 25) e que as lagoas (Figura 27) no que tange aos sedimentos, o que é explicado por ser o único subambiente fechado, onde a lavagem dos sedimentos e arraste para o mar não acontecem. Destacam-se. Negativamente, os lagos Nova e Juparanã em todo o PMBA. No ano 1 de monitoramento, o lago do Limão também esteve por vezes moderadamente impactado com poluentes orgânicos.

Figura 27 -Evolução dos índices de poluição SQG-q para os compostos orgânicos/ pesticidas e HPAs em sedimentos para as lagoas, calculado com os limites estabelecidos no NOAA PEL, entre outubro de 2018 e janeiro de 2024 (Campanha 01 a 58). (♦) 27 – Lagoa Cacimbas, (▲) 23 – Lagoa Areão, (●) 24 – Lagoa Areal, (■) 25 – Lagoa Monsarás, (▲) 25a – Lagoa Monsarás.



A figura mostra que no início do PMBA os sedimentos das lagoas se mostravam moderadamente impactados, o que reduziu no período da pandemia provavelmente devido à redução de atividades industriais e de pulverizações com pesticidas. A partir de meados de 2022 houve aumento de contaminantes que elevaram esse indicador, em especial nos períodos chuvosos, onde contaminantes são arrastados das margens para as lagoas, comportamento comum praticamente a todas as lagoas monitoradas.

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

Durante os cinco anos do PMBA foram obtidos resultados muito robustos que permitem concluir que a bacia do Rio Doce se encontra razoavelmente impactada, tanto pela presença de poluentes orgânicos como pela presença de contaminantes inorgânicos, que apresentaram valores acima dos limites estabelecidos pela legislação nacional (CONAMA) e/ou pela legislação internacional (NOAA- crônico e NOAA Pel).

As não conformidades encontradas tanto nas análises da água como dos sedimentos são diversas, uma vez que foram quantificados muitos analitos. Ressalta-se que foram usados como referências os trabalhos publicados apresentando a composição do rejeito despejado no ambiente, quando do rompimento da barragem de Fundão, para a escolha dos elementos a serem monitorados, na tentativa de avaliar a presença desses nos ambientes de rios, lagos e lagoas em estudo.

Também foram avaliados dados geológicos de modo a entender se a presença daquele elemento inorgânico naquela estação poderia ser do próprio ambiente ou advindo de material externo que pudesse ter sido arrastado com a água das chuvas. Esta avaliação é complexa devido à riqueza mineral da bacia como um todo.

Outra alternativa para garantir uma avaliação crítica mais confiável foi o uso de dados pretéritos disponíveis na literatura e até dados gerados pelo PMQQS, anteriores ao início do PMBA que permitiram avaliar, uma redução dos teores de alguns contaminantes inorgânicos em água com o passar dos anos, devido ao arraste destes para o ambiente marinho. Este arraste teve como consequência um maior impacto na foz do Rio Doce, com valores geralmente mais elevados de alguns contaminantes inorgânicos e orgânicos ao longo de todo o PMBA.

Observou-se, também, que os rios que seriam usados como referência, em especial o Guandu encontra-se muitas vezes com elementos inorgânicos acima dos limites, em especial nos períodos de chuva. Destaca-se que o rio Manhuaçu se encontra com uma qualidade de água melhor que o Guandu e, principalmente, superior ao Rio Doce.

Importante ressaltar os cenários distintos observados para as lagoas e lagos. Diferentemente dos lagos, as lagoas são abertas e se comunicam com os rios, recebendo muitas vezes materiais advindos destes, o que afeta negativamente a qualidade da água e de seus sedimentos. Os lagos, por também serem mais profundos, apresentaram, de modo geral, uma qualidade de água melhor, se comparado tanto com as lagoas como rios.

Durante os cinco anos do PMBA destacou-se um comportamento padrão cíclico, ou seja, um aumento substancial dos teores de alguns metais totais importantes como o Fe, Al, V, Mn, Co, Cu nas águas dos rios, em especial na calha do Rio Doce e nas lagoas, com o aumento das chuvas. Este aumento de teor de contaminantes foi proporcional ao volume de água de chuva derramada sobre a bacia, sugerindo se tratar de material advindo do rejeito depositado nas margens dos rios, o que

provavelmente se refere ao rejeito derramado sobre a região com o desastre de Fundão. Observou-se, também, que os metais dissolvidos apresentaram valores mais baixos que o parâmetro metal total de um dado elemento, mas no caso do Fe e Al, esses valores ficaram também muito elevados no período chuvoso, superando até os limites do CONAMA e NOAA-crônico. A concentração de Al dissolvido nas águas da calha do Rio Doce teve peso significativo no índice de poluição CQWI, principalmente no período chuvoso. Chamaram a atenção, para todos os ambientes, os valores altos do Ba, superiores ao limite estabelecido pelo NOAA, durante todo o PMBA, sendo o de maior peso no índice CWQI.

Os resultados também mostraram valores elevados de arsênio em sedimentos nas lagoas Areal e Cacimbas, sendo a primeira lagoa monitorada durante todos os anos do PMBA. Os valores de As na lagoa Areal tem sido, em média, o quádruplo do limite permitido pelo CONAMA e NOAA crônico, o que merece maior investigação da causa e ações para mitigação, já que este é um elemento muito tóxico.

Considerando os resultados obtidos para todos os sedimentos foi calculado o indicador SQG-q que categoriza a bacia como moderadamente impactada exceto os rios Guandu e Manhuaçu (não impactados) e a lagoa do Areal (impactada) em algumas épocas do monitoramento. No período chuvoso de out21/mar22 o lago Juparanã também atingiu o status de altamente impactado. Segundo o indicador SQG-q as lagoas apresentam sedimentos com qualidade pior que a dos lagos, rios e reservatórios.

Importante ressaltar a tendência observada para a redução do Fe total em sedimentos de lagoas a partir de abril de 2020 e em lagos a partir de abril de 2022.

No que tange aos contaminantes orgânicos pode-se constatar que a bacia recebe grande quantidade de pesticidas, inclusive alguns de uso proibido, devido às atividades agrícolas desenvolvidas na região. Também se observa uma contaminação importante com compostos poliaromáticos, muito provavelmente devido às atividades industriais da bacia. Contudo, observou-se uma queda destes contaminantes no período da pandemia da COVID 19, ratificando a ligação destes poluentes com a atividade humana. Com os dados de HPAS, PCBs e fenóis calculou-se o indicador CWQI que mostra uma qualidade de água muito ruim para os anos 1 e 2, melhorando fortemente no período pós pandemia.

Os resultados apontaram para o fato de que os lagos são mais impactados com pesticidas e HPAs que as estações amostrais de referências (rios Manhuaçu e Guandu e reservatórios de Aimorés e Mascarenhas), bem como o Rio Doce e que as lagoas, no que tange aos sedimentos. Isto é explicado por ser o único subambiente fechado, onde a lavagem dos sedimentos e arraste para o mar não acontecem. Destacam-se, negativamente, os lagos Nova e Juparanã em todo o PMBA. No ano 1 do monitoramento, o lago do Limão também esteve por vezes moderadamente impactado com poluentes orgânicos.

Os resultados mostram que os contaminantes orgânicos não podem ser negligenciados, uma vez que estão presentes e são tóxicos aos seres bióticos.

Por fim, destaca-se a complexidade da análise desses vários ambientes em que nem todos os pontos amostrais se comportam de forma idêntica. Outro dificultador é o grande número de analitos e a dinâmica de mudanças constantes ocasionadas por arrastes, e ressuspensão de material devido à ação das águas das chuvas. Um trabalho de mapeamento do rejeito existente fora dos mananciais aquosos deve ser feito para avaliar as possibilidades de retirada do material de forma eficaz. Acredita-se que os pontos mais críticos, com maior impacto, poderão ser trabalhados para garantir uma água de qualidade para os seres vivos que dela dependem a partir de tecnologias modernas de ultrafiltração com membranas, adsorções seletivas etc.

## **5 ITENS PREVISTOS E NÃO REALIZADOS: JUSTIFICATIVAS**

Todas as metas propostas para o tema Qualidade de água e sedimento foram cumpridas.

## **6 REFERÊNCIAS**

- U.S. EPA. 1996. "Method 3550C (SW-846): Soxhlet Extraction," Washington, DC.
- U.S. EPA. 1996. "Method 3630C (SW-846): Silica Gel Cleanup," Washington, DC.
- U.S. EPA. 1996. "Method 3052 (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices". Washington, DC.
- U.S. EPA. 1996. "Method 3052 (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices" Revision 1. Washington, DC.
- U.S. EPA. 1996. "Method 3510C (SW-846): Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction" Revision 1. Washington, DC.
- U.S. EPA. 2007. "Method 3550C (SW-846): Ultrasonic Extraction," Washington, DC.
- U.S. EPA. 2007. "Method 8041A (SW-846): Phenols by Gas Chromatography," Washington, DC.
- U.S. EPA. 2007. "Method 3015A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts," Revision 1. Washington, DC
- U.S. EPA. 2007. "Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils," Revision 1. Washington, DC.
- U.S. EPA. 2007. "Method 8082A (SW-846): Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Gas Chromatography" Revision 1. Washington, DC.
- U.S. EPA. 2014. "Method 8270E (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)," Washington, DC.