

**Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática da
Área Ambiental I – Porção Ca4pixaba do Rio Doce e Região
Marinha e Costeira Adjacente**

**SUPLEMENTO DO RELATÓRIO SEMESTRAL DE EVOLUÇÃO - RSE
ANEXO 4 – PRAIAS
S2 GEOQUÍMICA**

Coordenação

Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima

Equipe

Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

Jeferson Rodrigues de Souza

Vinícius Câmara Costa

Luiza Valli Vieira

Maiara Krause

Tiago Pereira Cunha

Matheus Barbosa Rasch

Bruna Silva Correa

Izabela Schaeffel

Vitória,
Junho de 2020

SUMÁRIO

1	<u>DETALHAMENTO DOS ASPECTOS GEOQUÍMICO DAS PRAIAS</u>	5
1.1	<u>COLETA DAS AMOSTRAS</u>	5
1.2	<u>PREPARO DAS AMOSTRAS</u>	5
1.3	<u>DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO</u>	6
2	<u>RESULTADOS OBTIDOS</u>	7
2.1	<u>DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL</u>	7
2.2	<u>DISTRIBUIÇÃO TRANSVERSAL</u>	17
2.2.1	<u>ESTAÇÃO AMOSTRAL FORMOSA - S2 (COMPARTIMENTO A)</u>	17
2.2.2	<u>ESTAÇÃO AMOSTRAL COMBOIOS - C5 (COMPARTIMENTO B)</u>	19
2.2.3	<u>ESTAÇÃO AMOSTRAL DE REGÊNCIA - S6 (COMPARTIMENTO B)</u>	20
2.2.4	<u>ESTAÇÃO AMOSTRAL DO FAROL DE REGÊNCIA - S7 (COMPARTIMENTO B)</u>	21
2.2.5	<u>ESTAÇÃO AMOSTRAL DE DEGREDÓ - N2 (COMPARTIMENTO C)</u>	23
2.2.6	<u>ESTAÇÃO AMOSTRAL DE ITAÚNAS - N6 (COMPARTIMENTO C)</u>	24
2.3	<u>ANÁLISE EXPLORATÓRIA NÃO-SUPERVISIONADA</u>	25
2.3.1	<u>PRAIA EMERSA</u>	25
2.3.2	<u>PRAIA SUBMERSA</u>	28
3	<u>REFERÊNCIAS</u>	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da berma ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	8
Figura 2: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da face superior ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	9
Figura 3: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da face inferior ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	11
Figura 4: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da antepraia rasa ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	12
Figura 5: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da isóbata 5 m ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	14
Figura 6: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da isóbata 10 m ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	15
Figura 7: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia Formosa - S2 (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	18
Figura 8: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia de Comboios – S5 (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	19
Figura 9: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia de Regência-S6 (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	21
Figura 10: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia Farol de Regência - S7 (Campanha Dezembro de 2019).	22
Figura 11: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia de Degredo – N2 (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).	23
Figura 12: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia Itaúnas – N6 (Campanha Dezembro de 2019).	24
Figura 13: Número de componentes principais em função da porcentagem da variância explicada.	26
Figura 14: a) Gráfico dos scores das PC1 x PC2 para os compartimentos A (preto), B (azul) e C (verde); b) Gráfico de pesos das PC1 x PC2 para as variáveis estudadas.	26
Figura 15: Gráfico de Pearson utilizado para avaliar a correlação das variáveis nos compartimentos das praias emersa.	28
Figura 16: Número de componentes principais em função da porcentagem da variância explicada.	29

Figura 17: a) Gráfico dos scores das PC1 x PC2 para os compartimentos A (preto), B (azul) e C (verde); b) Gráfico de pesos das PC1 x PC2 para as variáveis estudadas.	30
Figura 18: Gráfico de Pearson utilizado para avaliar a correlação das variáveis nos compartimentos das praias emersa.	31

1 DETALHAMENTO DOS ASPECTOS GEOQUÍMICO DAS PRAIAS

1.1 COLETA DAS AMOSTRAS

Durante o período de transição (Outubro de 2019 a Março de 2020) do subprojeto Geoquímica, foram realizadas quatro campanhas amostrais, das quais três envolveram a coleta de sedimentos. Dessas, a campanha realizada entre os dias 20 de novembro a 06 de dezembro de 2019 é a campanha regular semestral referente ao Ano 2. As demais, foram campanhas associadas a eventos de cheias, chuvas e ondas. A coleta de amostras de sedimento foi realizada concomitantemente a amostragem realizada pela equipe de morfodinâmica do anexo 4 – praias, na mesma malha amostral e nas mesmas campanhas (especificadas no Material Suplementar S1 MORFODINÂMICA).

A amostragem de sedimento superficial na porção emersa do perfil praiar foi realizada em diferentes pontos do perfil (berma, face superior, face inferior) utilizando todo o protocolo necessário para evitar contaminação. Sedimento também foi coletado na antepraia rasa. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos do tipo Ziplock, identificadas e armazenadas em caixas térmicas com gelo.

O sedimento superficial na porção submersa do perfil praiar nas isóbatas de 5 m e 10 m foi coletado com o amostrador de fundo do tipo Van Veen e transferido para bandejas plásticas. Depois, com o auxílio de um coletor de plástico (colher de polipropileno), uma amostra de sedimento foi transferida para sacos de plástico do tipo Ziplock, previamente identificados. Durante essa etapa, visando minimizar os riscos de contaminação, tomou-se o cuidado de não coletar o sedimento que teve contato com a superfície interna do amostrador Van Veen (CETESB, 2011). Além disso, uma lavagem abundante do amostrador, com água do próprio ponto de coleta, foi realizada evitando a contaminação cruzada entre as amostras coletadas nas diferentes estações amostrais. As amostras de sedimento foram mantidas refrigeradas em caixa térmica com gelo. No laboratório as amostras de sedimento foram armazenadas em freezer a -22°C observando os prazos de validade para a análise. (CETESB, 2011).

1.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

No laboratório as amostras de sedimento foram secadas em estufa a 60°C até peso constante por aproximadamente 72 horas. A fração (<1mm) foi separada usando peneiras de nylon de 10 mesh, e quarteada para obtenção da fração representativa. Após o quarteamento, as amostras foram acondicionadas em sacos de plástico do tipo ziplock, previamente identificados.

Para a decomposição *pseudo total* das amostras de sedimento, foi empregado o método normalizado U.S EPA 3051A. Para tal, aproximadamente 250 mg da amostra de sedimento fino (\varnothing partículas < 1mm) e seco, foram pesadas em frascos de PTFE próprios para o uso no forno micro-ondas, seguindo-se a adição de 10 mL de HNO₃ concentrado (purificado por subdestilação). As amostras foram submetidas ao aquecimento assistido por radiação micro-ondas utilizando o programa que consiste em

uma rampa de aquecimento de $5,5 \pm 0,25$ min até atingir a temperatura de $175 \pm 5^\circ\text{C}$ e uma permanência de 4,5 min a temperatura de $175 \pm 5^\circ\text{C}$. Após o resfriamento, as amostras foram filtradas e transferidas quantitativamente para tubos de polipropileno e o volume aferido para 25 mL com água ultrapura de resistividade 18 M Ω .cm. (U.S. EPA, 2007)

1.3 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, NexION 300D, Perkin Elmer, USA) foi utilizada para determinação dos elementos minoritários enquanto para os elementos majoritários a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, OPTIMA 7000 DV, Perkin Elmer, USA) foi empregada. A concentração de mercúrio nas amostras de sedimento foi determinada pelo analisador de mercúrio (DMA-80, Milestone, Itália).

As condições operacionais do ICP-MS foram otimizadas diariamente de maneira a maximizar as intensidades de Mg (> 6000 cps), In (> 30000 cps) e U (> 20000 cps) e minimizar a incidência de íons dupla carga (Ce^{2+}) e óxidos (CeO^+) não podendo ultrapassar o limite de 3%. Para corrigir eventuais interferências não espectrais ocasionadas pela matriz da amostra, o uso de padrão interno é altamente recomendado. Nesse sentido, os elementos Índio (In), Ródio (Rh) e Bismuto (Bi) foram utilizados. A faixa linear de trabalho da curva analítica foi definida observando-se parâmetros estatísticos como: (i) dispersão dos resíduos; (ii) significância estatística da regressão linear; (iii) coeficiente de determinação (R^2) ($> 0,999$). Dessa forma, a curva analítica utilizada foi construída utilizando-se 10 níveis de concentração em triplicata sendo a faixa linear de trabalho de $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ a 30 ng mL^{-1} para As, Ba, Co, Cr, Mn, Ni, Pb e V.

Nas análises por ICP OES o desempenho analítico foi estabelecido diariamente em termos de sensibilidade, realizando o alinhamento das vistas axial e radial do plasma com soluções de manganês. Escândio (Sc) e Ítrio (Y) foram usados como padrões internos. A faixa linear de trabalho da curva analítica foi definida observando-se os seguintes parâmetros estatísticos: (i) dispersão dos resíduos; (ii) significância estatística da regressão linear; (iii) coeficiente de determinação (R^2) ($> 0,9999$). Dessa forma, a curva analítica utilizada foi construída utilizando-se 7 níveis de concentração em triplicata sendo a faixa linear de trabalho de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ a 10 mg L^{-1} Al.

A quantificação de mercúrio nas amostras de sedimento foi realizada usando o DMA-80. O procedimento consiste na pesagem de 0,1 g de amostra em barquinhas de níquel que são introduzidas no equipamento. Posteriormente, as amostras são aquecidas a 200°C , para a formação do vapor de mercúrio, o qual é retido no amalgamador. A temperatura é elevada a 700°C e o vapor de mercúrio desprendido do amalgamador é direcionado para o caminho óptico, sendo então medida a absorbância do mercúrio atômico. A faixa linear de trabalho compreende um intervalo de 0,1 ng a 30 ng de mercúrio com um coeficiente de determinação ($> 0,99$). O limite de quantificação (LQ) foi estimado em 1 ng g^{-1} e, para fins de controle de qualidade, o LQ foi adicionado como o primeiro ponto da curva analítica. Uma solução controle foi analisada a cada grupo de amostras para avaliar a influência do drift instrumental

nos resultados analíticos. O material de referência certificado de sedimento marinho (SRM 2702) foi utilizado para avaliação da exatidão do método, e os resultados encontrados estavam em concordância com o valor certificado a um nível de 95% de confiança. Todas as soluções analíticas (curva analítica, brancos, etc) foram preparadas em meio de ácido clorídrico (HCl) 7% (v/v).

2 RESULTADOS OBTIDOS

Nesse período de transição, do ponto de vista da composição química das praias em estudo, estão sendo avaliadas as concentrações dos elementos químicos no sedimento. Contudo, vale ressaltar que para uma avaliação mais completa do ambiente praias estão sendo propostas alterações metodológicas para a análise de sedimentos, assim como está sendo proposta a inclusão de coleta e análise de água. Além disso, também serão realizadas análises por difração de raios-X. A equipe de geoquímica está aguardando autorização dos órgãos ambientais competentes para iniciar os trabalhos nessa nova vertente, que certamente trará um maior esclarecimento sobre as consequências do impacto gerado às praias adjacentes à foz do rio Doce, após o evento do rompimento da barragem de Fundão ocorrido em Mariana (MG) em 2015.

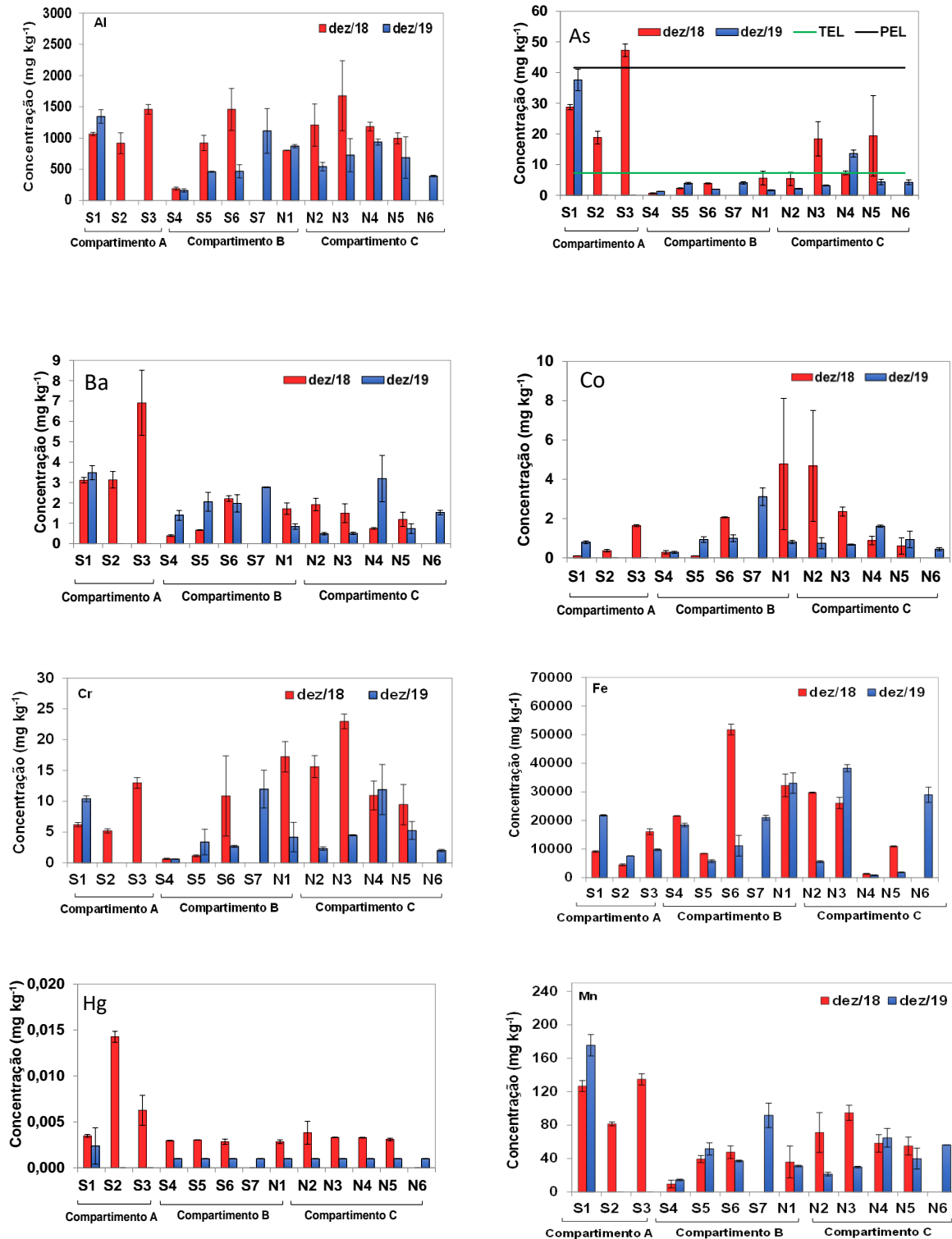
As amostras analisadas foram identificadas de acordo com o ponto coletado ao longo do perfil transversal das praias, a saber: berma (BS), face superior (FS), face inferior (FI), antepraia rasa (AR), isóbata de 5 m (I5) e isóbata de 10 m (I10). Os resultados apresentados a seguir são referentes aos três compartimentos, identificados de acordo com suas características morfodinâmicas (Material Suplementar S1-Anexo4).

Os resultados serão apresentados a partir da comparação dos períodos amostrais referentes a dezembro de 2018 e dezembro de 2019.

2.1 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL

O Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática (PMBA) estabelece o monitoramento de 15 elementos químicos (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, V e Zn) ao longo da costa do Espírito Santo. No entanto, nesse relatório de evolução a discussão dos dados obtidos está sendo apresentada para Al, As, Ba, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e V. As Figuras 1, 2, 3, 4, 5, e 6 apresentam a distribuição espacial para Al, As, Ba, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e V na berma, face superior, face inferior, antepraia rasa, isóbata de 5 m e isóbata de 10 m, respectivamente.

Figura 1: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da berma ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).



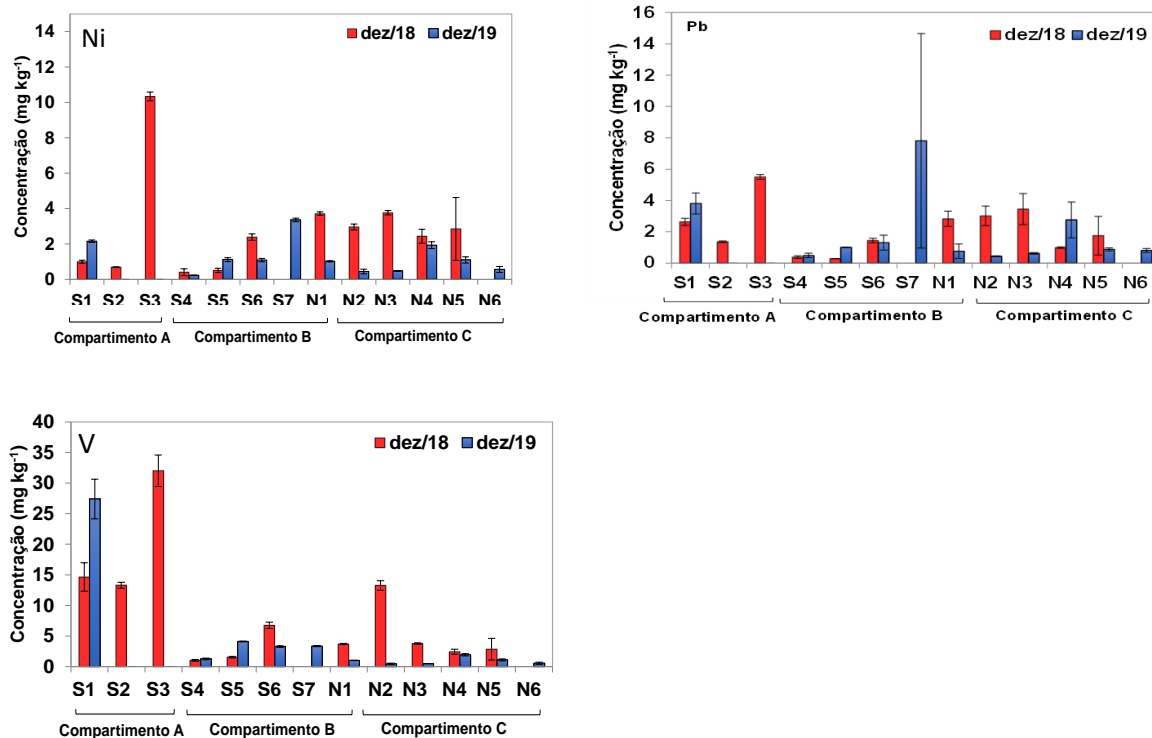
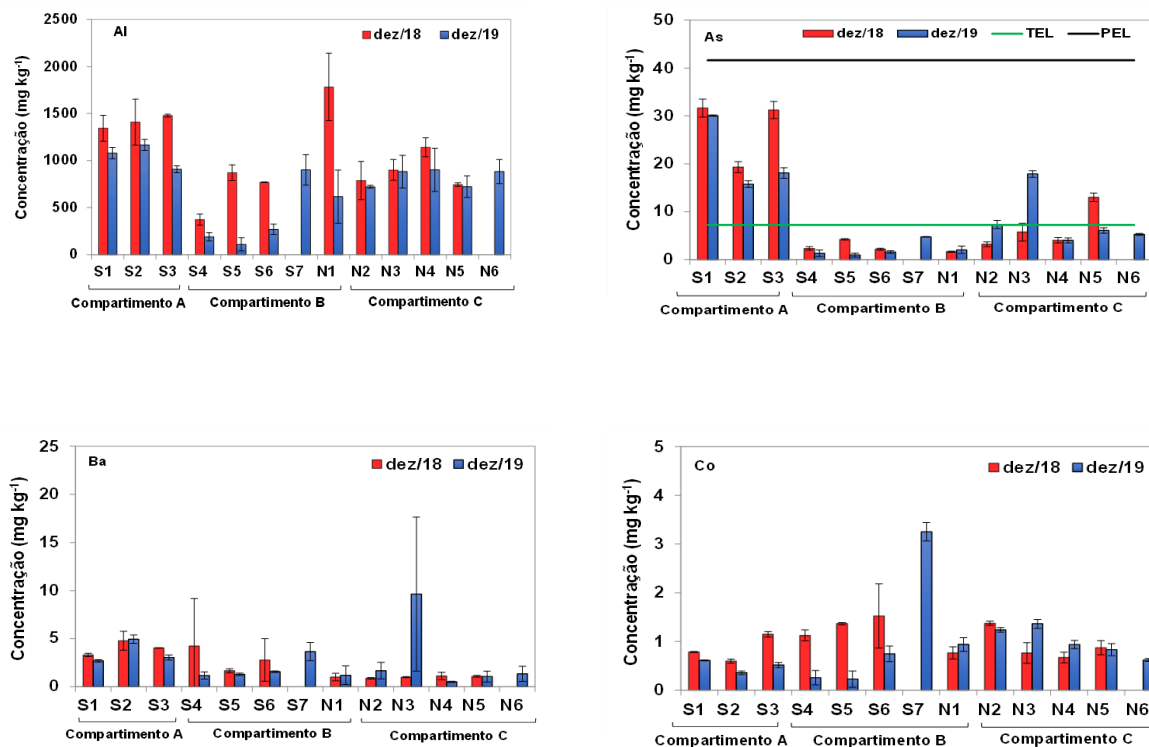


Figura 2: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da face superior ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).



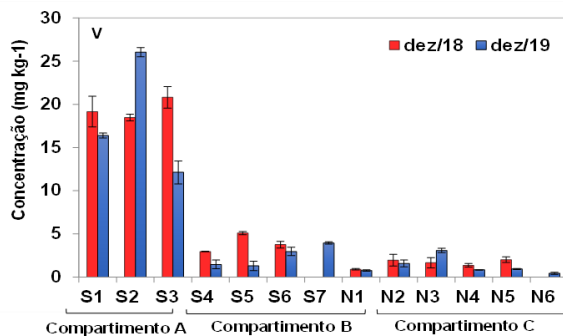
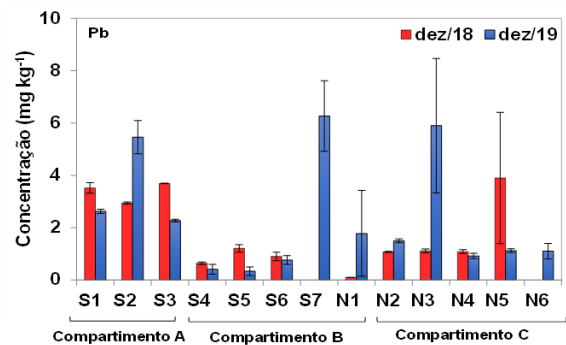
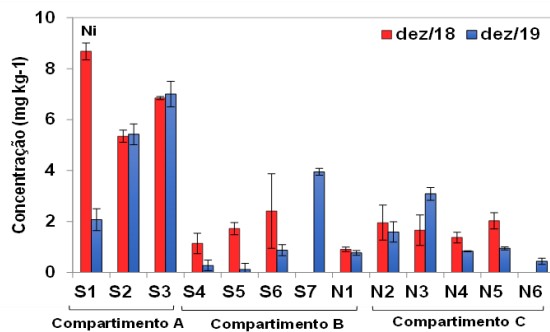
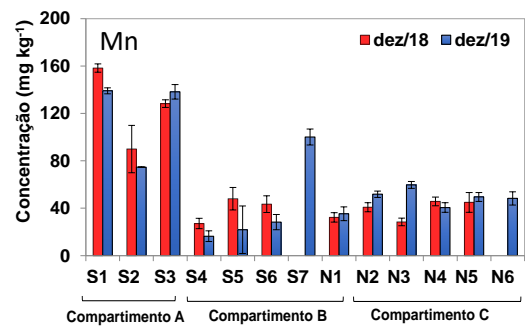
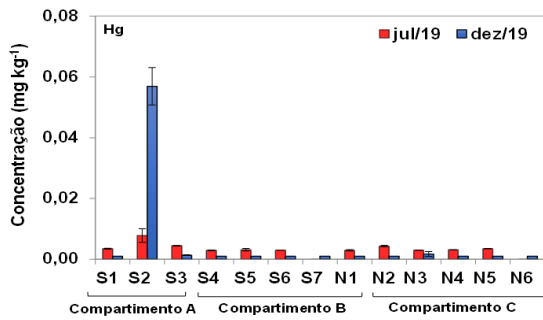
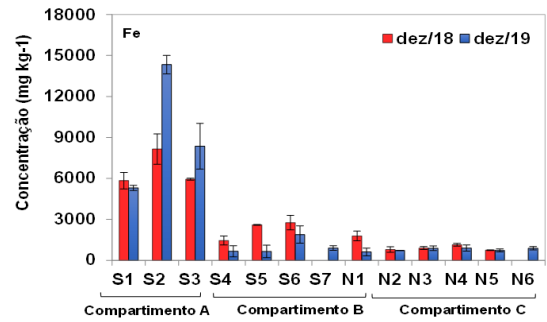
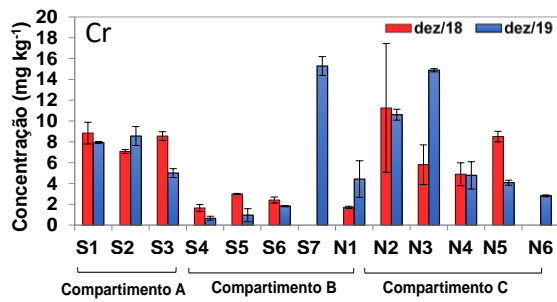
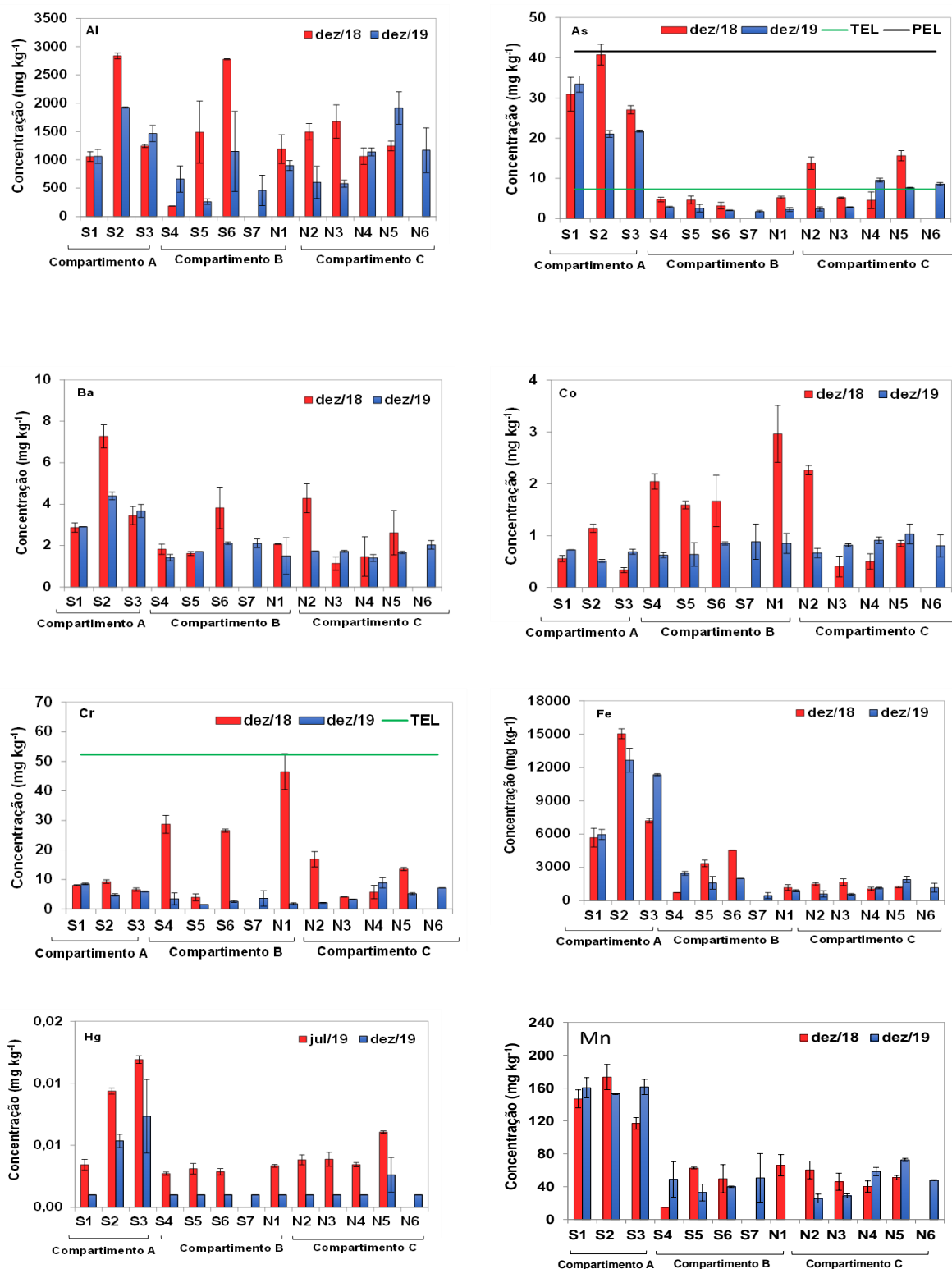


Figura 3: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da face inferior ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).



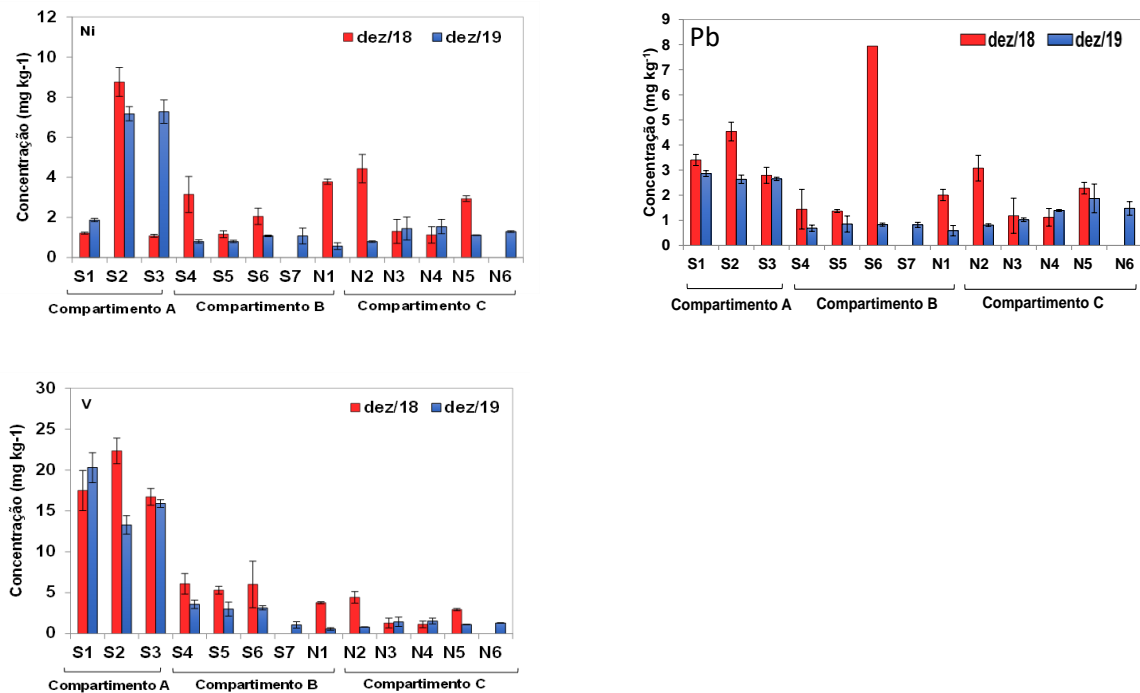
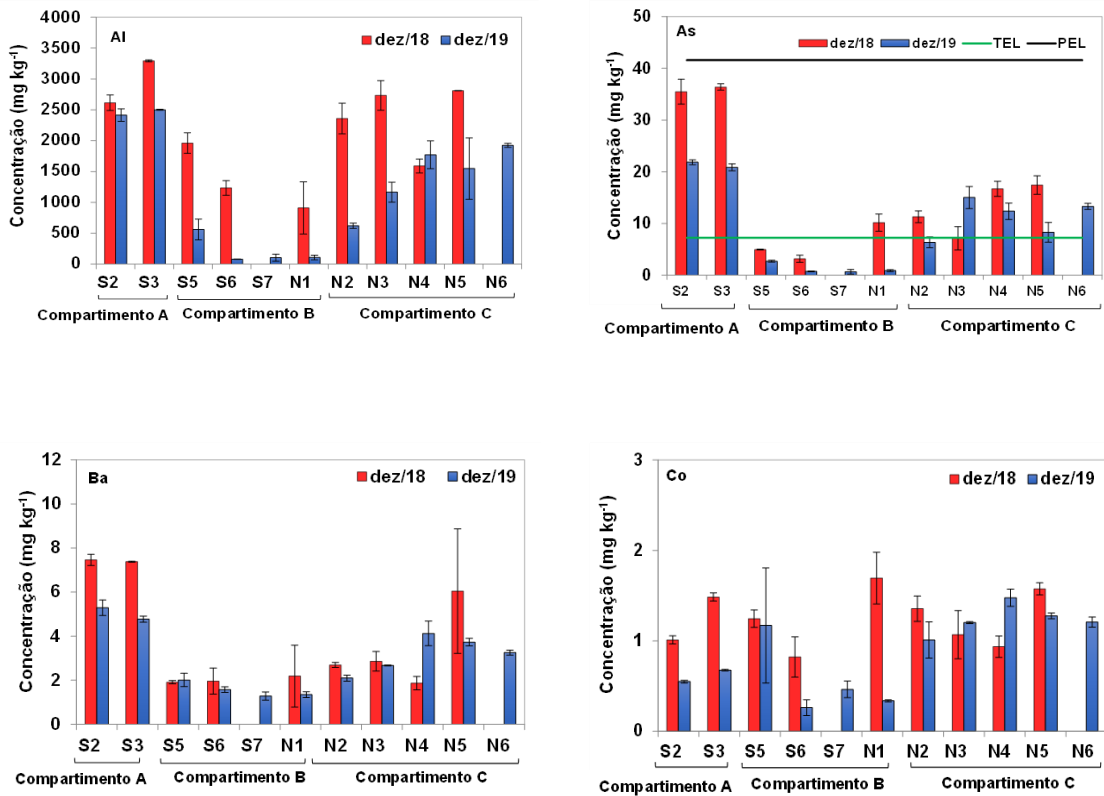


Figura 4: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da antepiraia rasa ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).



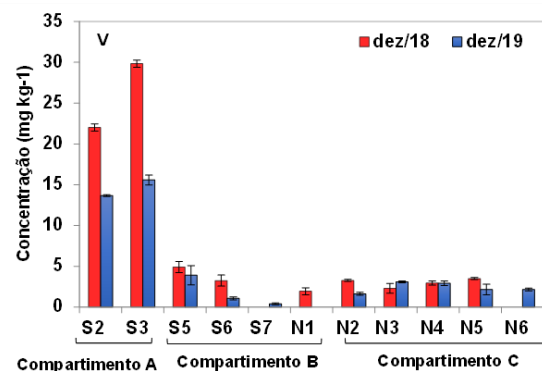
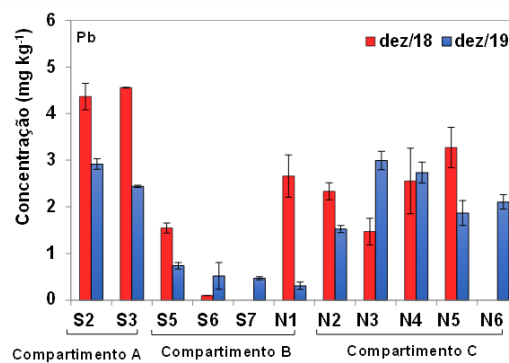
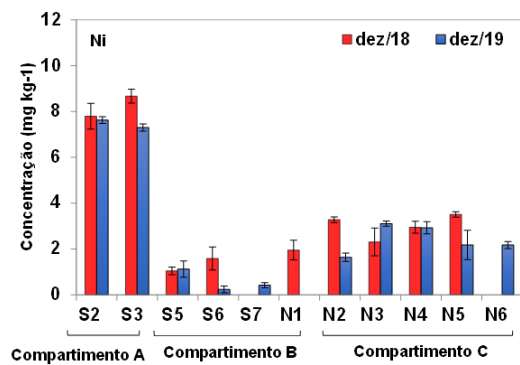
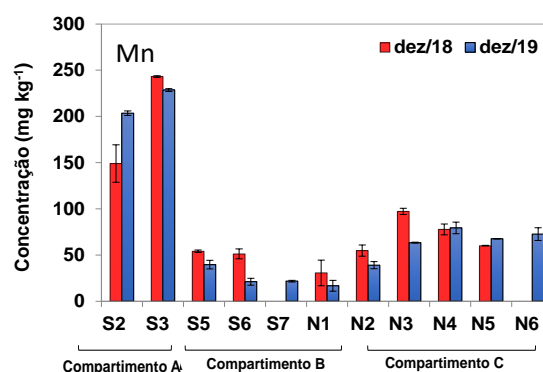
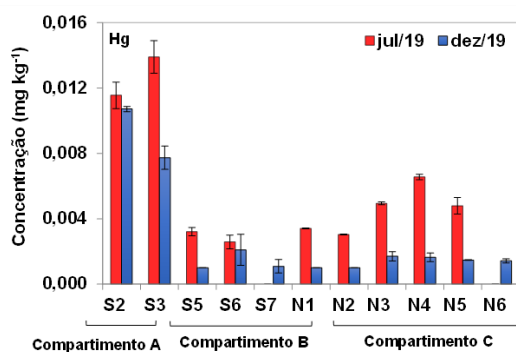
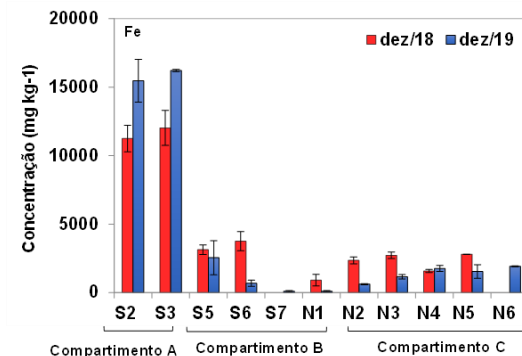
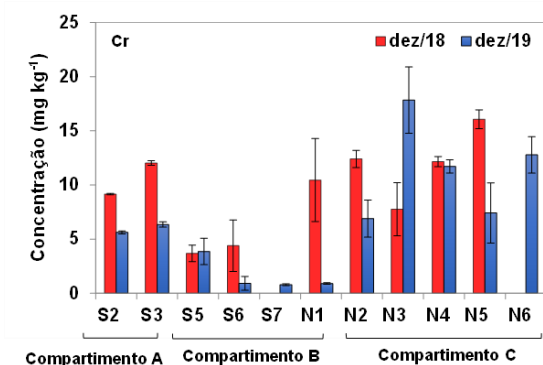
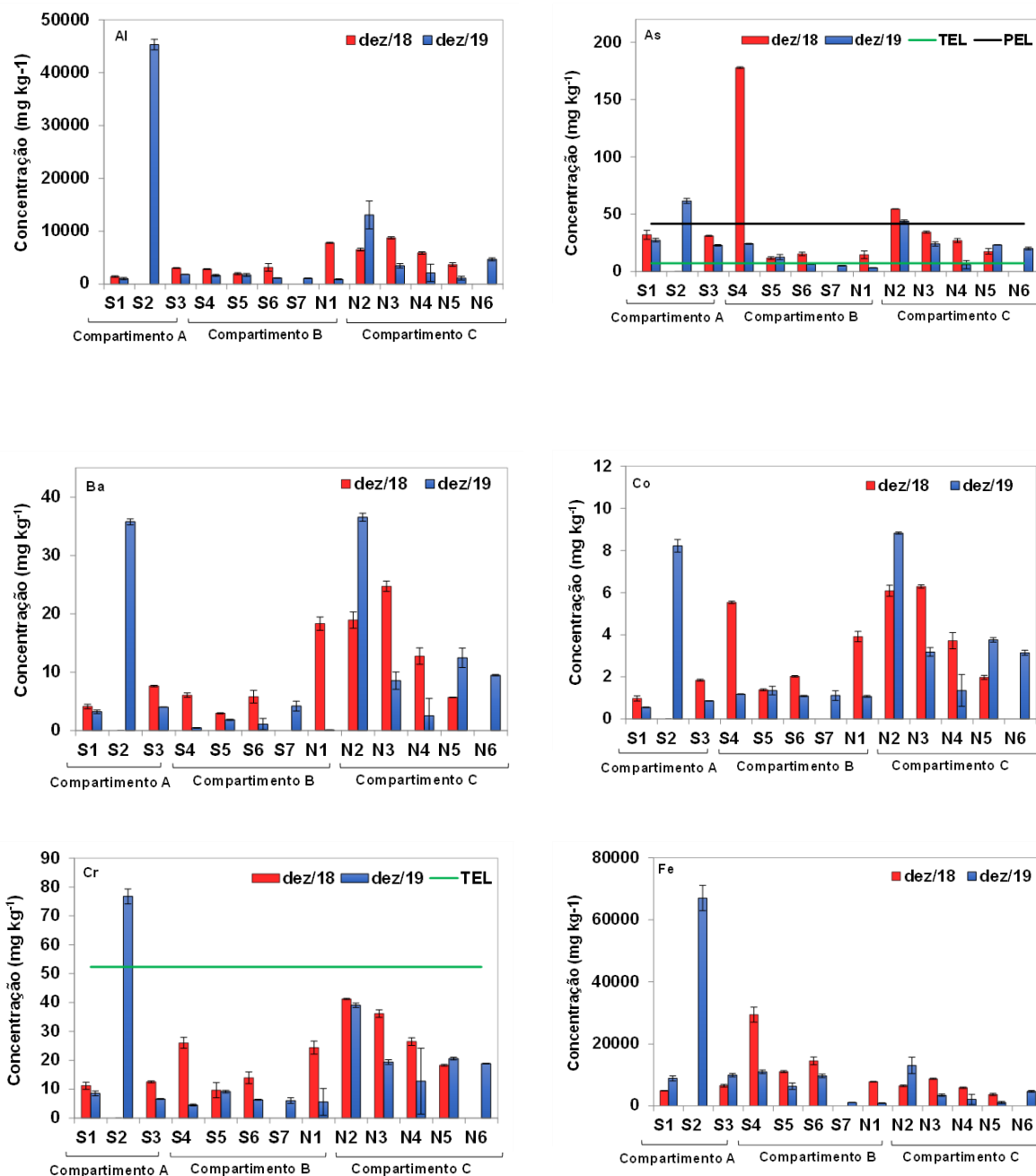


Figura 5: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da isóbata 5 m ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).



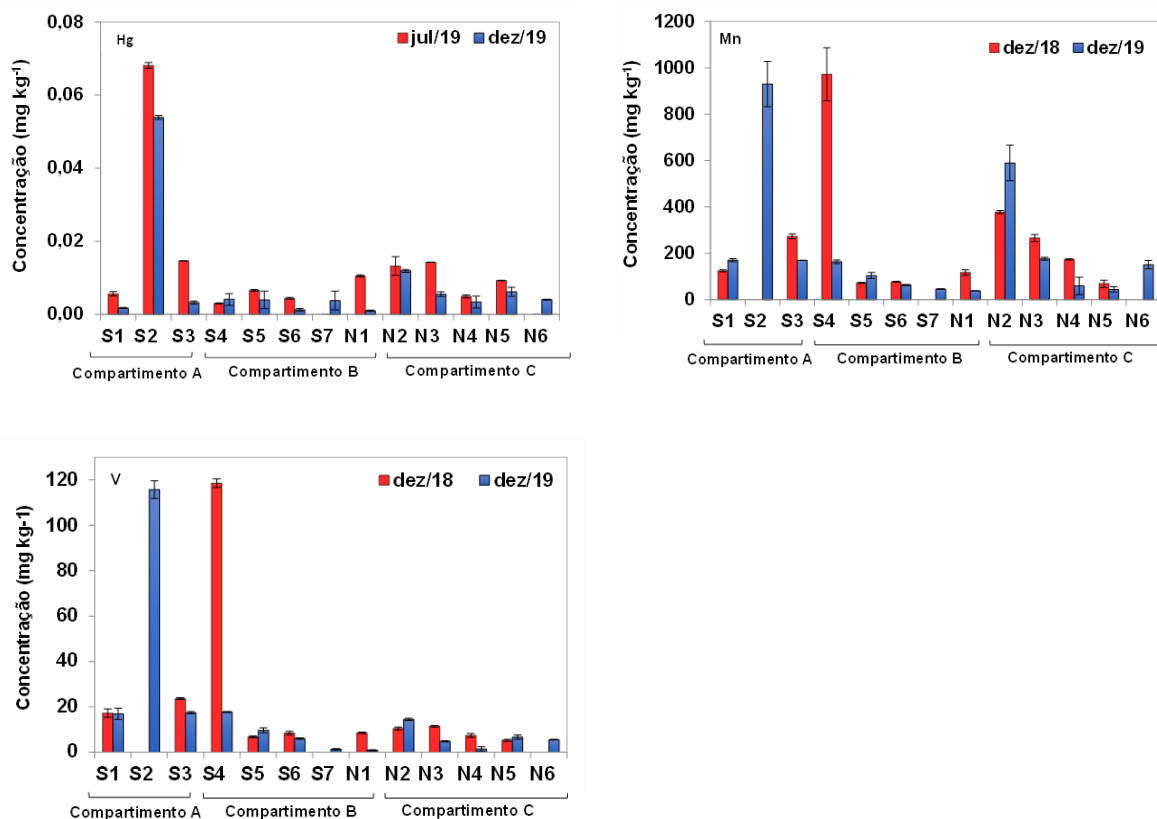
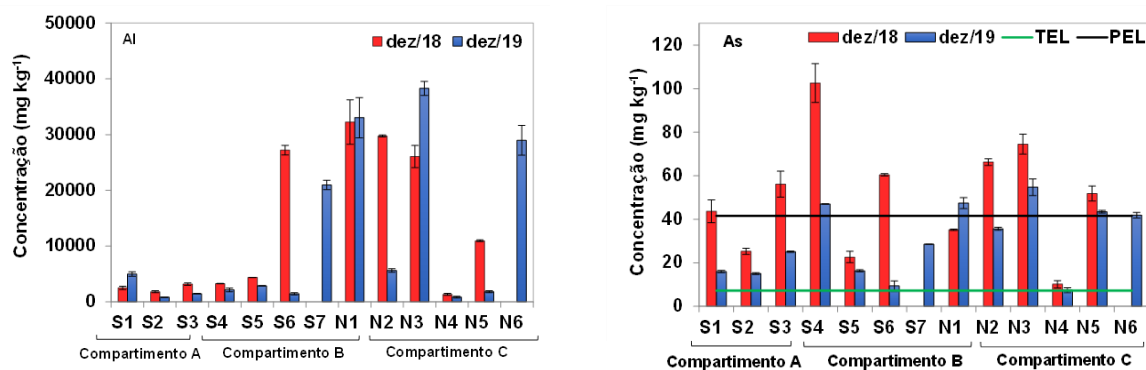
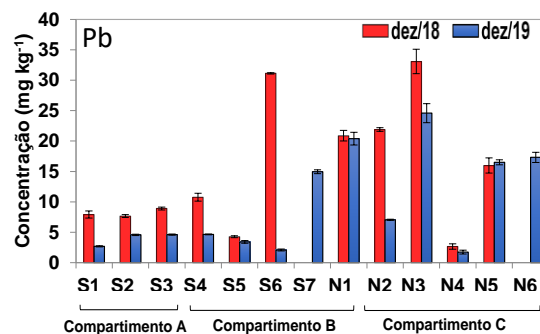
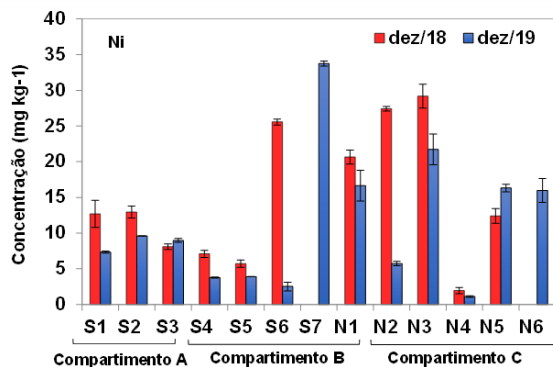
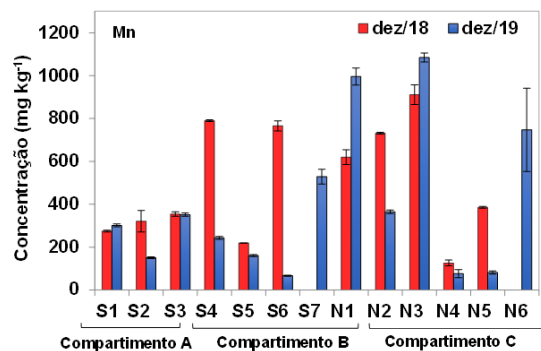
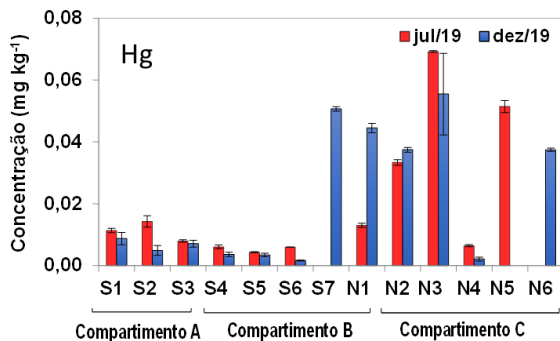
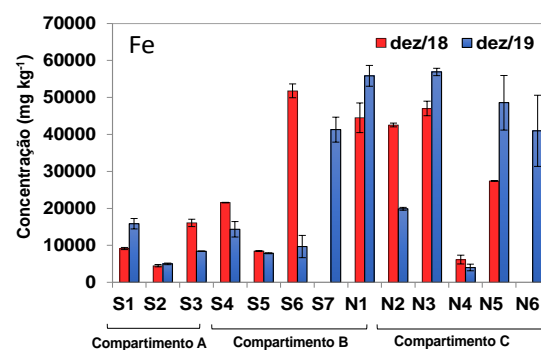
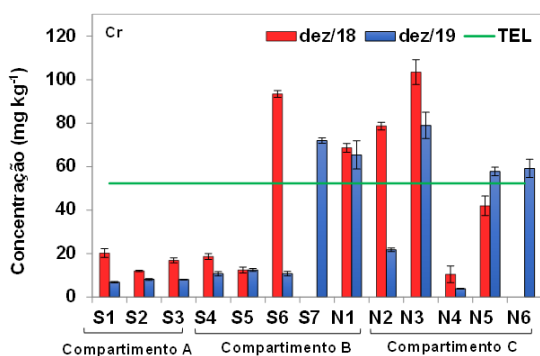
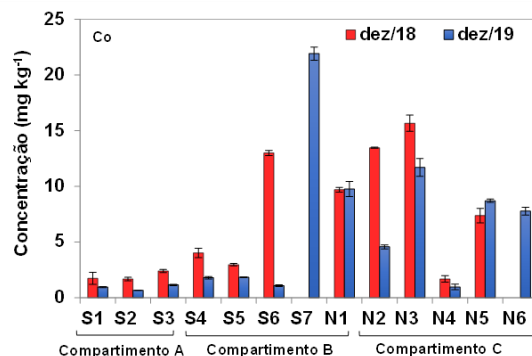
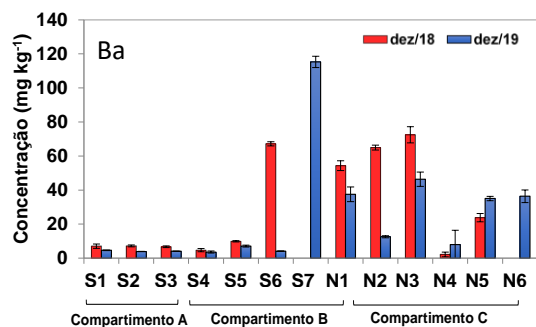
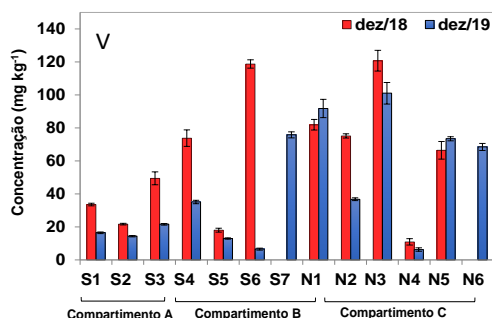


Figura 6: Distribuição espacial dos elementos químicos nas amostras de sedimento da isóbata 10 m ao longo da malha amostral (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).







O comportamento nesse período de transição foi semelhante à campanha realizada em dezembro de 2018, onde as praias do compartimento A são caracterizadas por apresentarem maior concentração dos elementos químicos na porção emersa. Esse comportamento pode ser justificado pois as particularidades geológicas locais favorecem o empilhamento de ondas junto à praia e, consequentemente, processos inundacionais e o alcance das ondas na porção da retropraia. Observa-se que as estações amostrais Farol de Regência (S7) e Itaúnas (N6), incluídas na continuidade do PMBA, apresentaram concentrações de alguns elementos químicos superiores a outras estações. É possível observar na Figura 6 para as isóbatas de 10 metros, que as concentrações de Cr, Hg, Pb e Ni na estação S7 foi superior as concentrações encontradas na estação de regência (S6) que é a estação mais próxima. A partir dessas observações, podemos inferir que a estação S7 sofre influência da desembocadura do Rio Doce. Em relação a estação S6 verificamos pela análise da Figura 6 para isóbatas de 10 metros que alguns elementos como As, Cr, Fe, Hg, Mn e Ni apresentaram concentrações semelhantes as outras estações do compartimento C. Destacamos que para o As os valores encontrados estão acima do PEL e para o Cr acima do TEL. Esses resultados reforçam a necessidade de continuidade de monitoramento, uma vez que eles indicam que essa nova estação amostral está sobre ação do Rio Doce. Cabe ressaltar ainda os valores obtidos para N6 que são próximos a N5 indicando a influência do rio Doce nessa estação o que corrobora com o esperado sobre o alcance da lama de rejeito até essa nova estação.

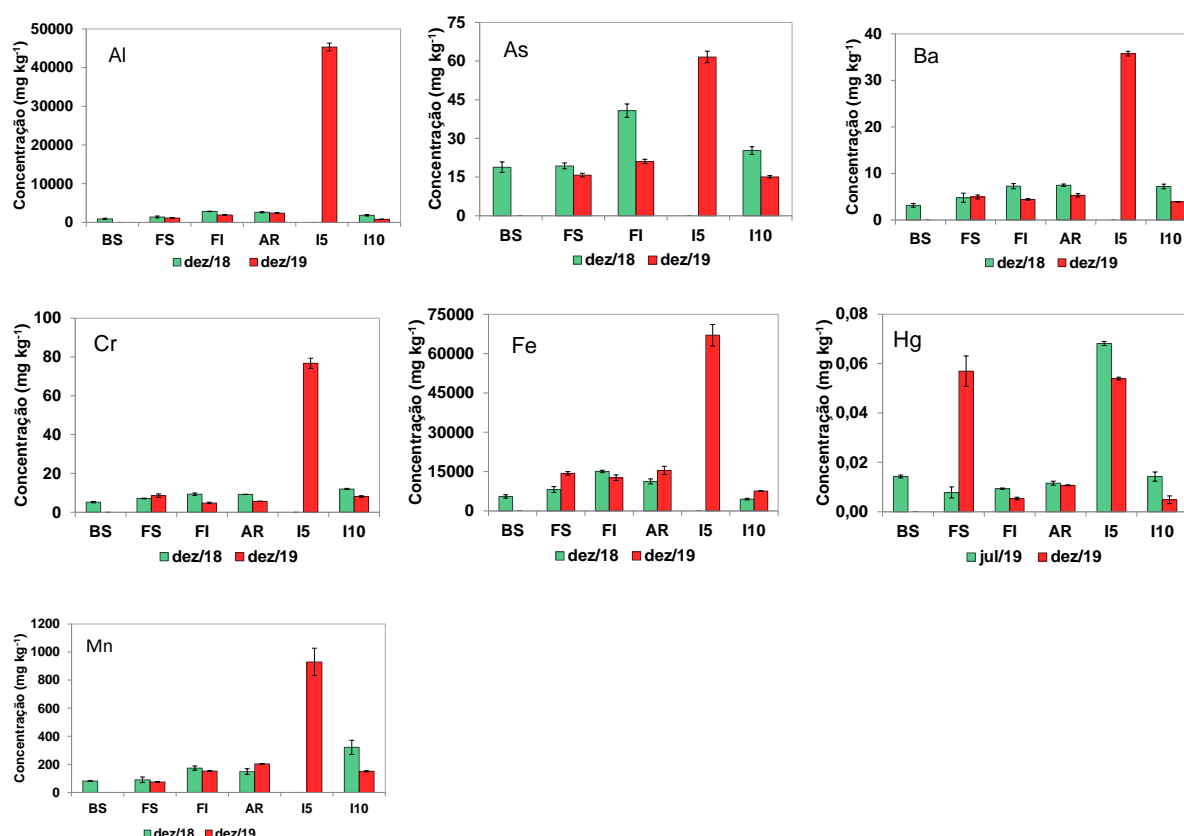
2.2 DISTRIBUIÇÃO TRANSVERSAL

2.2.1 ESTAÇÃO AMOSTRAL FORMOSA - S2 (COMPARTIMENTO A)

A estação amostral de praia Formosa, pertencente ao compartimento A, será utilizada para discutir a troca de sedimentos transversal desse compartimento. Essa estação amostral está associada aos terraços de abrasão e é constituída por sedimento bioclástico, majoritariamente composto por carbonatos. Tais características, influenciam de maneira significativa na composição química dessa

estação amostral. Os resultados obtidos para a distribuição transversal da praia Formosa podem ser observados na Figura 7. Destacamos que os resultados são apresentados, a partir da comparação entre os períodos amostrais referentes a dezembro de 2018 e dezembro de 2019.

Figura 7: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia Formosa - S2 (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).



A partir da análise da Figura 7, é possível inferir que não houve uma diferença relevante entre os valores obtidos nas campanhas de dezembro de 2018 e dezembro de 2019, de uma maneira geral. Com exceção da isóbata de 5 metros, não se observa uma diferença significativa nas concentrações obtidas entre a praia emersa e a antepraia o que representa certa uniformidade na distribuição dos elementos químicos ao longo do perfil transversal na praia Formosa. Observa-se, contudo, que o teor de metais é significativamente maior para a isóbata de 5 m, que pode ser justificado pelo alto teor de lama encontrado nesse ponto. Salientamos que a concentração de metais é diretamente proporcional ao teor de lama.

Dados de batimetria indicam que existe um “poço” que conserva a lama encontrada nessa isóbata, impedindo, em condições de baixa energia de onda, a troca de sedimento com a isóbata de 10 metros. Por outro lado, existe a possibilidade de que o sedimento presente na isóbata de 5 metros alcance a praia emersa, principalmente devido ao alto valor de “run up” na praia Formosa que culmina na inundação da praia emersa. Avaliando-se os resultados encontrados, tanto no primeiro ano do PMBA quanto na continuidade do monitoramento, é possível considerar que a concentração de Hg nas

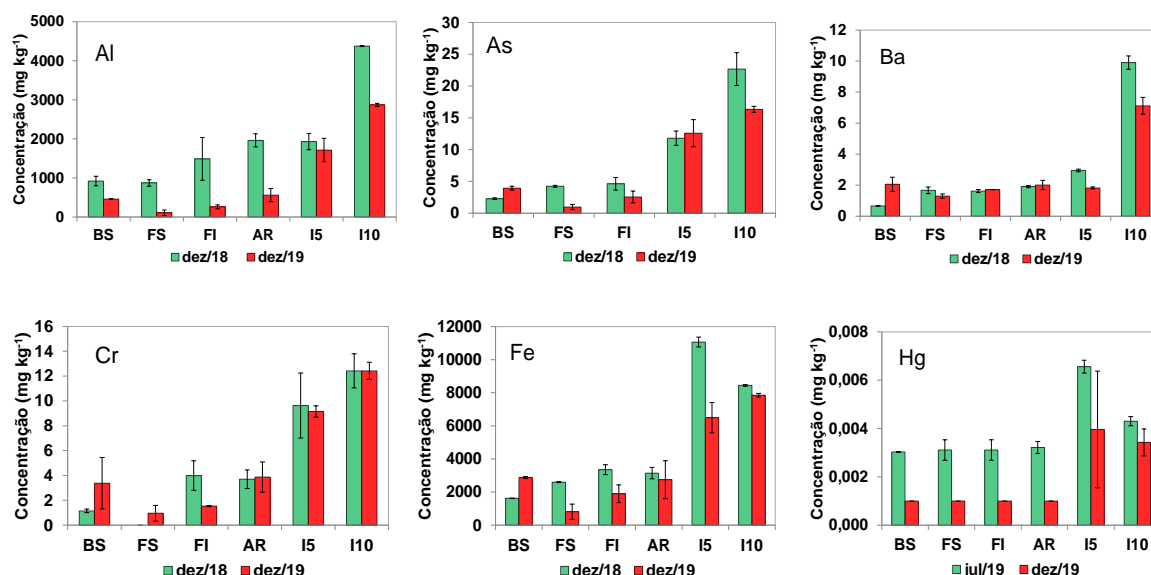
amostras de sedimento poderia ser um indicador geoquímico da troca transversal de sedimentos entre a isóbata de 5 metros e a praia emersa.

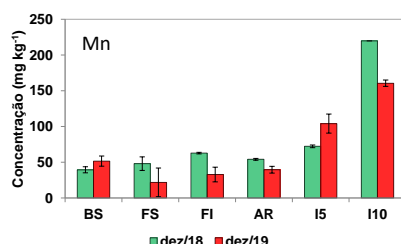
Como citado anteriormente, o sedimento encontrado em Formosa é basicamente composto por carbonatos, o que nos leva a refletir sobre a origem da lama encontrada na isóbata de 5 metros. A lama encontrada nesse ponto amostral que, curiosamente se encontra no meio do perfil transversal, pode ser oriunda do Piraquê Açu, localizado na proximidade, ou do rio Doce, trazida pelas correntes marinhas eventuais. Esse questionamento ressalta a importância da continuidade do monitoramento ambiental na região bem como a busca por índices de contaminação de sedimento que sejam específicos para a presença do rejeito de minério de ferro.

2.2.2 ESTAÇÃO AMOSTRAL COMBOIOS - C5 (COMPARTIMENTO B)

Uma zona de conservação ambiental importante, Terra Indígena de Comboios e a Reserva Biológica de Comboios, está localizada dentro do Compartimento B, se estendendo desde Barra do Riacho (estação amostral S4) até Regência (estação amostral S7). Considerando a importância dessas áreas protegidas, torna-se imperativo realizar uma avaliação da possível contaminação por elementos potencialmente tóxicos oriundos da lama do rejeito de minério de ferro proveniente da barragem de Fundão. A Figura 8 apresenta a distribuição transversal na praia de Comboios-S5.

Figura 8: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia de Comboios – S5 (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).





De acordo a Figura 8 é possível observar menores teores de elementos químicos na campanha de dezembro de 2019 em comparação com o ano de 2018 na estação amostral S5 (Comboios). Uma possível explicação para esse comportamento pode ser devido à campanha de dezembro de 2018 ter sido realizada em um dos episódios de cheia do Rio Doce que foi precedida por outros três eventos similares, o mesmo não foi observado para a campanha de dezembro de 2019. Os dados hidrológicos podem ser obtidos no “**RELATÓRIO À SOCIEDADE – ANO 1**”.

Por se tratar de uma área de proteção ambiental é importante ressaltar que os resultados encontrados para As ultrapassam aos valores estabelecidos pelo Conselho Canadense de Ministérios do Meio Ambiente para TEL (*threshold effect level* - $7,24 \mu\text{g g}^{-1}$) ([Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 1999](#)).

As amostras das isóbatas de 5 e 10 metros apresentaram uma concentração maior de elementos químicos em relação a praia emersa. A campanha amostral de dezembro de 2019 apresenta, de maneira geral, uma concentração de metais e As inferior à encontrada na campanha de dezembro de 2018. Considerando que as amostras coletadas nas isóbatas de 5 e 10 metros foram constituídas majoritariamente por areia esse comportamento pode ser atribuído, provavelmente, a maior incidência de ondas e a eventos climáticos de maior energia anteriores a campanha de 2019.

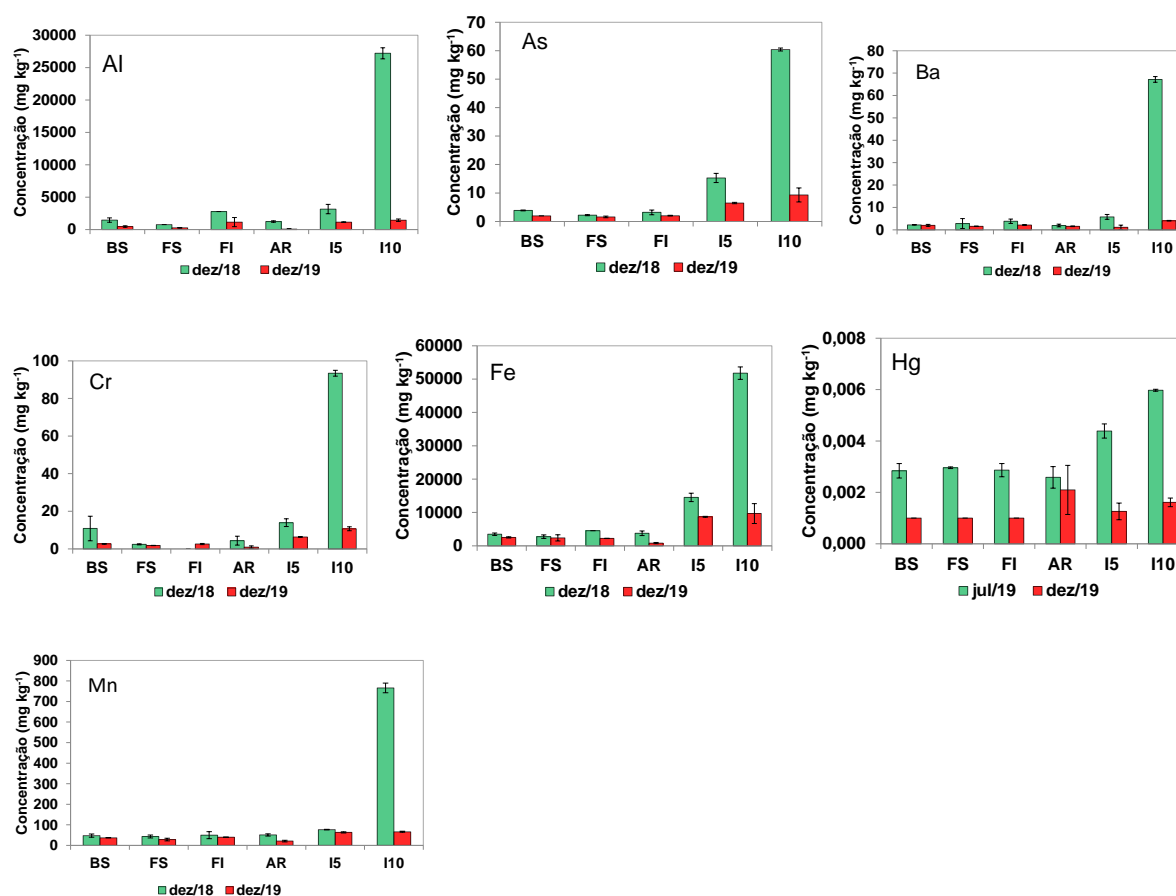
2.2.3 ESTAÇÃO AMOSTRAL DE REGÊNCIA - S6 (COMPARTIMENTO B)

Na estação amostral da praia de Regência (S6), pertencente à reserva biológica de comboios, está localizado o projeto Tamar. Essa praia é considerada um importante local de reprodução tartarugas marinhas, algumas inclusive em risco de extinção. Diante disso, a avaliação da distribuição espacial dos elementos químicos ao longo do perfil transversal da praia é importante para prever potenciais riscos à saúde das tartarugas e da biota em geral. A praia de Regência se localiza próxima à foz do Rio Doce e, por isso, está mais sujeita a influência do rio de tal forma que a dinâmica da desembocadura do Rio Doce pode influenciar na distribuição dos elementos químicos nessa estação amostral.

Como pode ser observado na Figura 9, de maneira geral, a concentração dos elementos químicos ao longo do perfil praiar na campanha de dezembro de 2019 não apresentou diferença significativa, sendo a concentração encontrada na isóbata de 10 metros na mesma ordem de grandeza das concentrações encontradas na praia emersa. Esse é um fato interessante, uma vez que a isóbata de 10 metros está mais susceptível a receber aporte dos sedimentos do Rio Doce que possuem alta concentração de

metais. Entretanto, ao se avaliar a composição granulométrica das amostras de sedimento coletadas na campanha de dezembro de 2019 observa-se que a amostra coletada na isóbata de 10 metros foi constituída majoritariamente por areia (aproximadamente 99%) enquanto na campanha de 2018 a amostra apresentou um teor de 99% de lama. A diferença na composição das amostras reflete a disparidade nas concentrações de elementos químicos encontradas nas isóbatas de 10 metros na estação amostral de Regência.

Figura 9: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia de Regência-S6 (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).

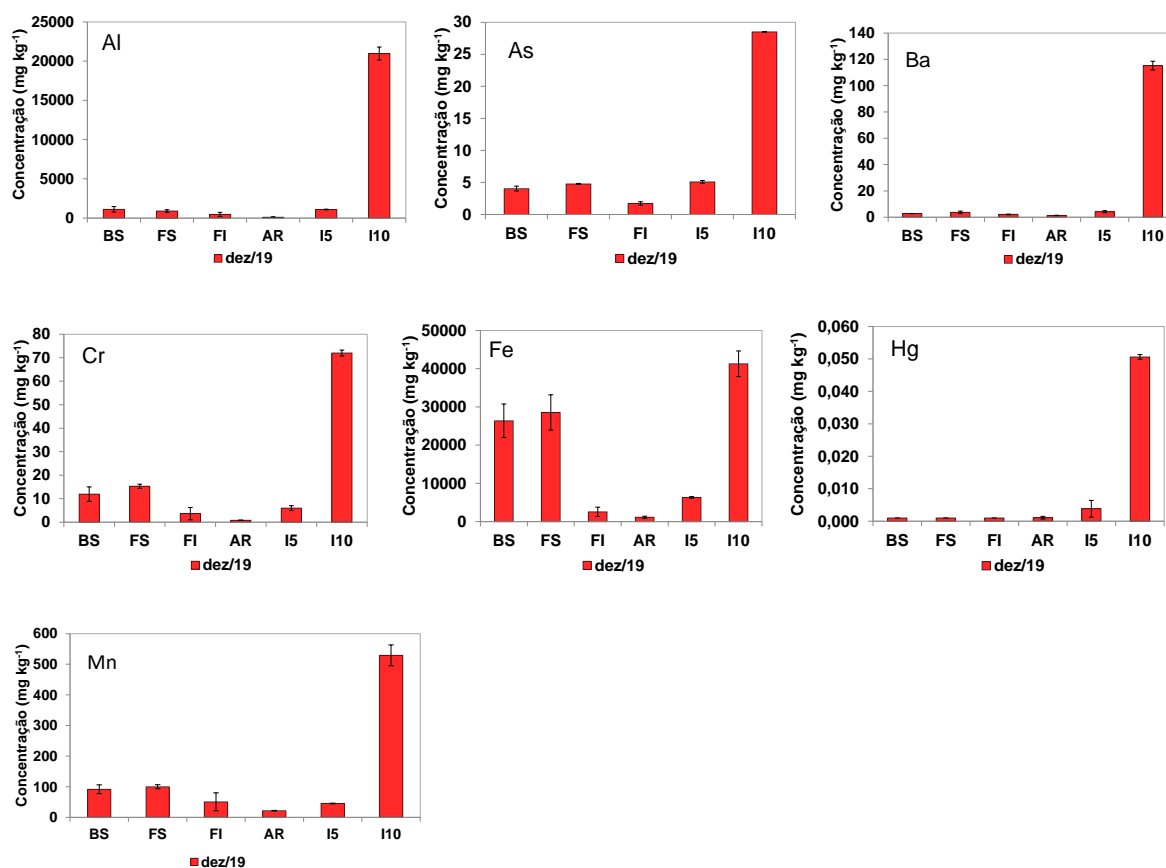


2.2.4 ESTAÇÃO AMOSTRAL DO FAROL DE REGÊNCIA - S7 (COMPARTIMENTO B)

No segundo ano de monitoramento do PMBA foi adicionada uma nova estação amostral mais próxima a desembocadura do Rio Doce, o Farol de Regência-S7. O estudo da composição química dessa nova estação amostral é interessante por permitir a obtenção de uma melhor resolução espacial na desembocadura do Rio Doce, bem como permitir uma elucidação mais abrangente dos mecanismos e dinâmicas envolvidas na desembocadura do Rio Doce. Os primeiros resultados obtidos para a

distribuição transversal dos elementos químicos na estação amostral de Farol de Regência-S7 se encontram na Figura 10.

Figura 10: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia Farol de Regência - S7 (Campanha Dezembro de 2019).

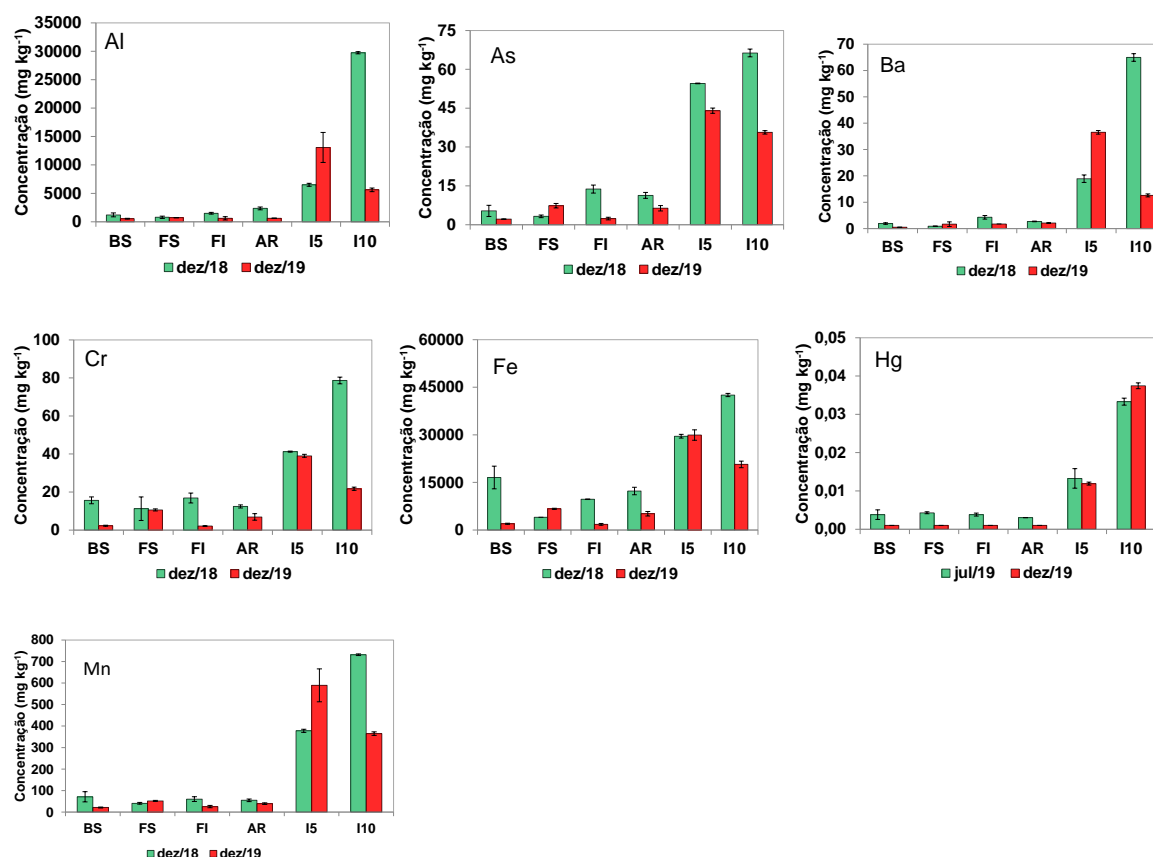


A concentração de Fe apresenta um perfil um pouco distinto do esperado, uma vez que, geralmente, o teor de elementos químicos nas isóbatas é significativamente superior ao encontrado na praia emersa a partir da estação amostral de Regência-S6. Um fato curioso que pode ser observado na Figura 10 é a aparente correlação entre Fe e Cr. A concentração de Fe encontrada nas amostras da berma e da face superior é da mesma ordem de grandeza da encontrada na isóbata de 10 metros. Uma possível explicação para essa aparente relação entre Fe e Cr na estação amostral S7 é a presença de minerais pesados nas amostras da berma (29,6%) e da face superior (59,6%). A análise qualitativa desses minerais pesados identificou a presença de anfibólios que são minerais instáveis que podem ser indícios de um aporte recente no sistema praiar e, somando-se a isso, o fato de que essa estação amostral apresentou um potencial significativo de inundação (avaliado pelo alto valor de *run up*), pode-se inferir que o Rio Doce é uma possível fonte de origem que justifica o comportamento observado nessa estação amostral.

2.2.5 ESTAÇÃO AMOSTRAL DE DEGREDO - N2 (COMPARTIMENTO C)

A praia de Degredo é a primeira estação amostral do compartimento C e está sujeita a influência do Rio Doce principalmente pela ação da deriva litorânea que possui o potencial de alterar a composição química do ambiente praial.

Figura 11: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia de Degredo – N2 (Campanha Dezembro de 2018 e 2019).



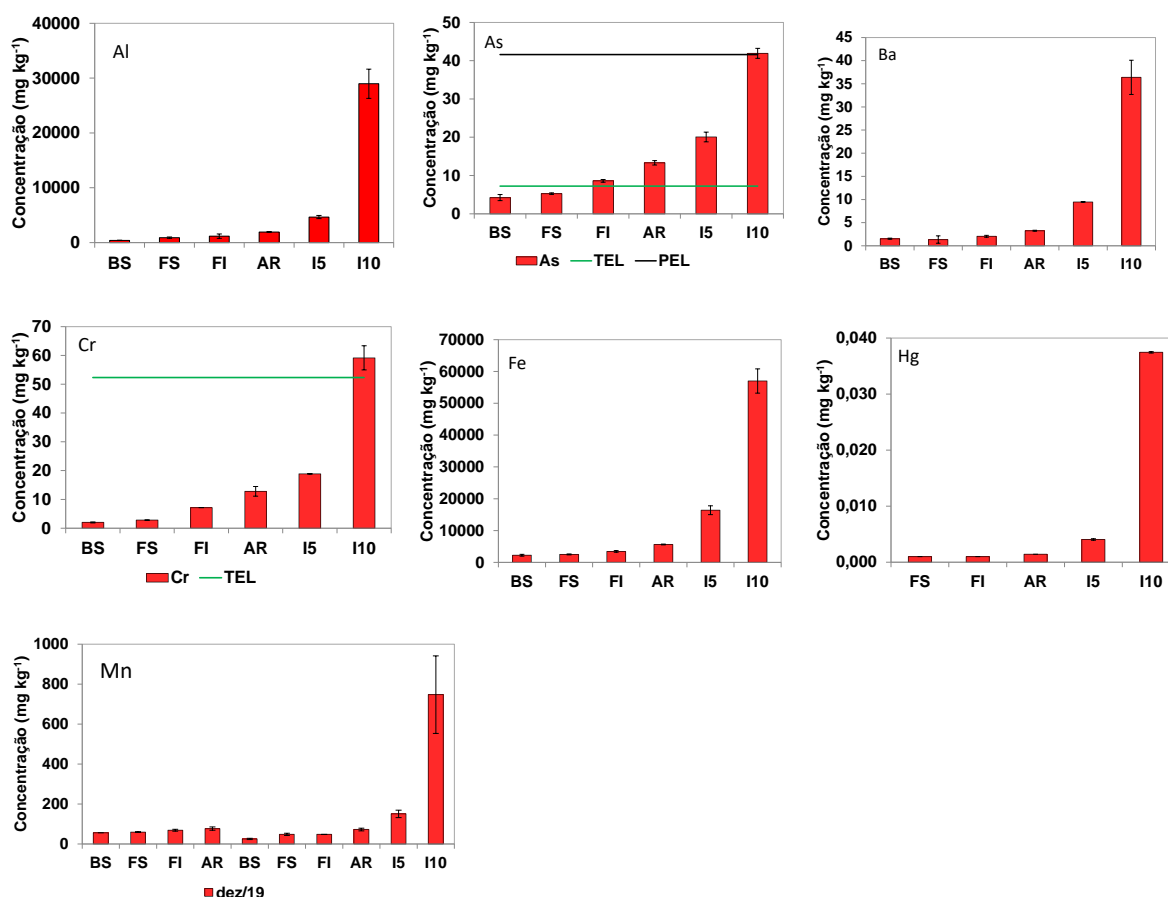
É possível observar na Figura 11 que a concentração dos elementos químicos nas isóbatas de 5 e 10 metros é significativamente maior em relação a praia emersa. Esse comportamento é um indicio da influência do transporte de sedimentos do Rio Doce pela deriva litorânea. Ao se realizar comparação entre as campanhas de 2018 e 2019 é possível observar que a concentração dos elementos químicos, de maneira geral, foi maior na campanha de 2018. Esse fato pode ser explicado pela probabilidade de inundação da berma na campanha de 2018. Outro aspecto interessante que pode ser considerado na elucidação dos resultados obtidos, principalmente para a isóбата de 10m, é a composição do sedimento que em 2018 apresentou um teor de lama significativamente maior do que a campanha de 2019, 79,8% e 33,44%, respectivamente. A campanha de 2018 foi precedida por alguns eventos de cheia de Rio

Doce que provavelmente aumentou o aporte de sedimento lamoso na costa do Espírito Santo o que corrobora os resultados encontrados para a estação amostral de Degredo.

2.2.6 ESTAÇÃO AMOSTRAL DE ITAÚNAS - N6 (COMPARTIMENTO C)

Uma das questões norteadoras do TR4, no primeiro ano do monitoramento do PMBA, tinha por principal objetivo conhecer o alcance máximo da pluma do rejeito de minério de ferro. Os resultados levantados nas quatro campanhas amostrais do anexo 4 indicam claramente que a estação de Guriri (N5) está sobre a influência do Rio Doce devido à deriva litorânea, entretanto, não foi possível estimar o alcance máximo pelo fato de que a distribuição espacial dos elementos químicos (sentido norte) não indicou uma tendência de diminuição das concentrações dos metais. Dessa forma, optou-se por adicionar, no segundo ano do monitoramento do PMBA, uma nova estação amostral situada mais ao norte, a estação Itaúnas-N6. O perfil de distribuição transversal dos elementos químicos em Itaúnas pode ser observado na Figura 12.

Figura 12: Distribuição transversal dos elementos químicos nas amostras de sedimento da praia Itaúnas – N6 (Campanha Dezembro de 2019).



É possível observar na Figura 11 que, a exemplo de outras estações amostrais, a isóbata de 10 metros apresentou uma concentração significativamente maior do que a praia emersa. Esse fato levanta uma

questão sobre a possibilidade de o Rio Doce exercer influência sobre essa estação amostral. A análise granulométrica da amostra coletada na isóbata de 10 metros mostrou que o sedimento é composto majoritariamente por lama (94,4%). Além do alto teor de lama, observa-se também nessa amostra uma fração significativa de carbonatos (23,4%). As características desse sedimento podem ter influenciado expressivamente para a alta concentração de arsênio que ultrapassaram os limites de qualidade de sedimento (TEL e potencialmente PEL) preconizados pela norma canadense. Os resultados encontrados para a estação amostral de Itaúnas reforçam a necessidade de continuidade de monitoramento, uma vez que eles indicam que essa nova estação amostral está potencialmente sobre ação do Rio Doce.

2.3 ANÁLISE EXPLORATÓRIA NÃO-SUPERVISIONADA

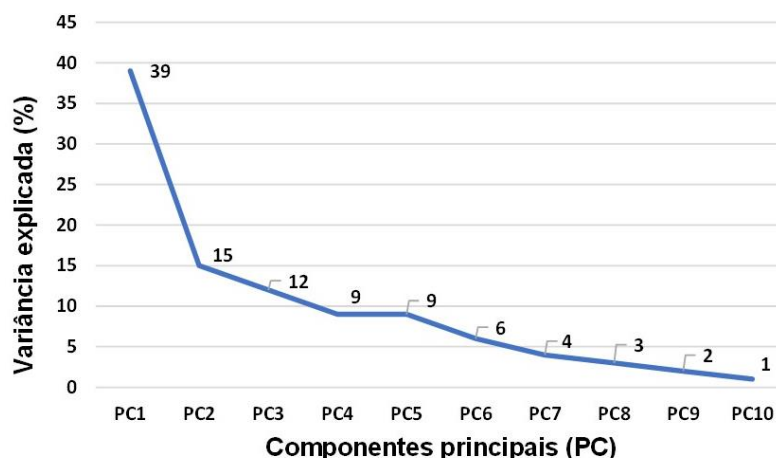
A avaliação dos resultados obtidos foi realizada por meio da análise multivariada não-supervisionada empregando a Análise por Componentes Principais (PCA). A PCA foi utilizada a fim de avaliar a similaridade e as diferenças entre os compartimentos e as estações amostrais. A primeira etapa para avaliação dos dados constituiu da obtenção de uma matriz de dados contendo as informações referentes às amostras dispostas em linhas e as informações referentes às variáveis dispostas em colunas.

O método empregado para o pré-processamento dos dados foi o auto-escalamento, uma vez que havia diferentes ordens de magnitude das variáveis. Neste pré-processamento, os dados são centrados na média e divididos pelo desvio padrão, de modo que todas as variáveis obtenham o mesmo peso. Desta forma, foi possível atribuir igual importância às variáveis avaliando a sua correlação com o conjunto amostral. A seguir serão apresentados os dados dos ambientes que integram a praia emersa e submersa, compreendendo todas as campanhas do 1º ano. Além disso, também foram incluídas as amostras referentes à primeira campanha do 2º ano.

2.3.1 PRAIA EMERSA

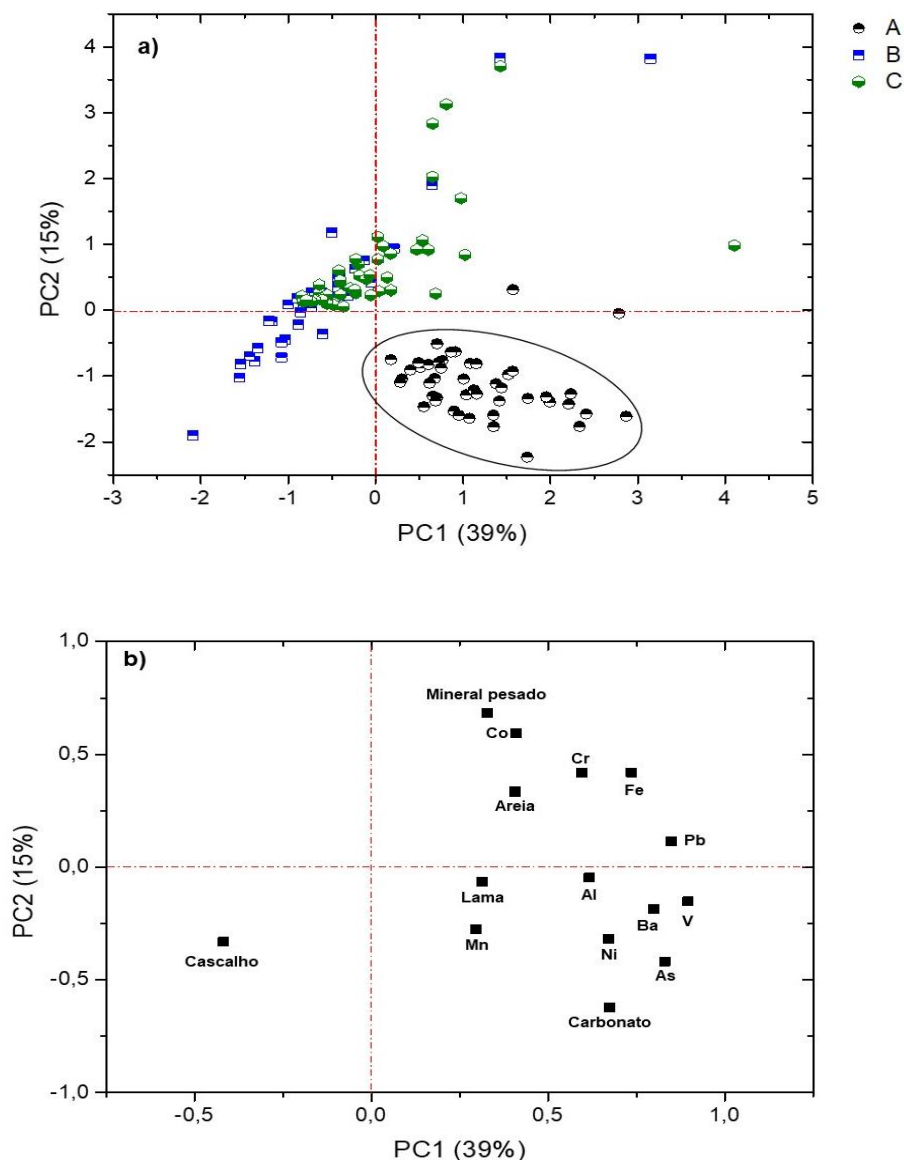
Para a avaliação dos dados referentes à praia emersa foram utilizadas as amostras da (i) berma; (ii) face superior; (iii) face inferior e; (iv) antepraia rasa. Esse conjunto amostral resultou num total de 205 amostras. Os dados foram organizados em uma matriz $X(i \times j)$, onde i = número de amostra (205) e j = número de variáveis (15). As variáveis, nesse caso, referem-se à concentração dos elementos químicos (As, Al, Ba, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e V) e a alguns parâmetros morfodinâmicos (% cascalho, areia, lama e teor de carbonato e mineral pesado). Após a organização da matriz de dados, foi obtida as informações referentes ao percentual da variância explicada pelas componentes principais (PC), como mostrado na Figura 13. No nosso caso, foram selecionadas apenas as duas primeiras PC que explicam 54% do total da variância dos dados.

Figura 13: Número de componentes principais em função da porcentagem da variância explicada.



Após a seleção da quantidade de PC foi gerado o gráfico de escores que mostra a localização das amostras no sistema de coordenadas criadas pelas componentes, como apresentado na Figura 14a. É possível observar que as amostras do compartimento **A** estão agrupadas nos quadrantes positivo e negativo da PC1 e PC2, respectivamente. Para auxiliar na interpretação do gráfico de escores foi gerado o gráfico de pesos apresentado na Figura 14b. De acordo as observações extraídas do gráfico de pesos, observamos que as variáveis As, Ba, Fe, Mn, Ni, V e o teor de carbonato tem peso positivo na PC1 e estão correlacionadas com o compartimento A. Esse compartimento é formado pelas praias: Mole (S1), Formosa (S2) e Putiri (S3) que são de origem bioclásticas. De maneira geral, a composição química do sedimento dessas praias apresenta elevado teor de carbonato quando comparado aos compartimentos B e C. Esses resultados demonstram que os teores de carbonato em conjunto com o Fe e Mn participam de maneira efetiva na geoquímica do Arsênio.

Figura 14: a) Gráfico dos scores das PC1 x PC2 para os compartimentos A (preto), B (azul) e C (verde); b) Gráfico de pesos das PC1 x PC2 para as variáveis estudadas.



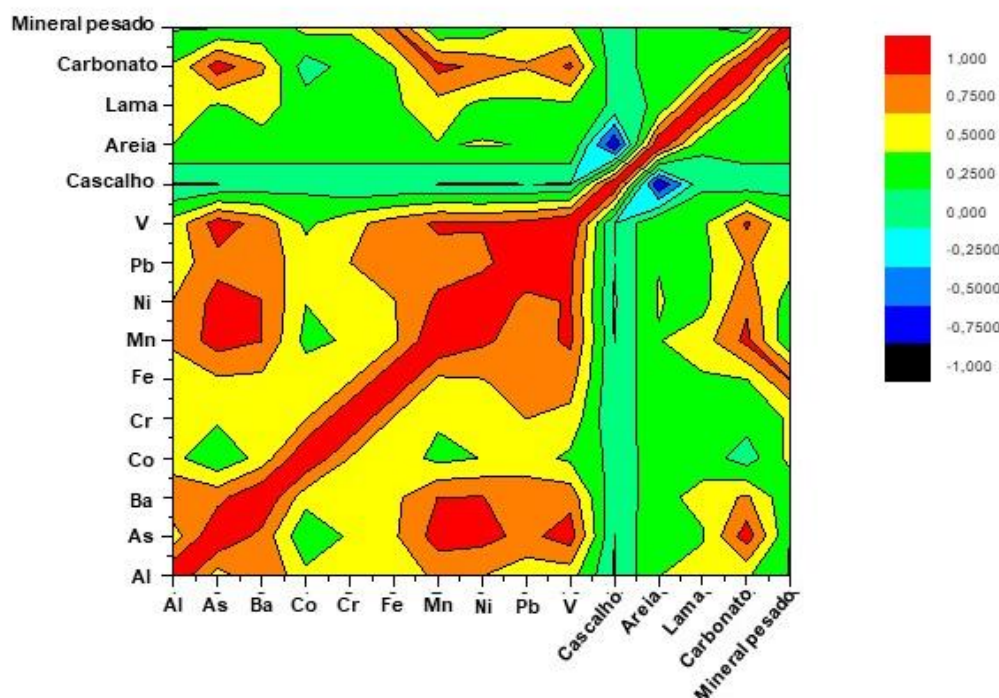
Em relação aos compartimentos B e C não foi possível verificar uma tendência à formação de grupos. O que observamos é que um conjunto de amostras do compartimento **B** tende a agrupar-se no quadrante negativo da PC1 e PC2, respectivamente. Na Figura 14b verificamos que essas amostras são basicamente compostas por cascalho, o que explica a menor concentração elementar encontrada nas mesmas. As amostras em questão, majoritariamente, pertencem à estação amostral de Barra do Riacho (S4), que é caracterizada por apresentar elevado percentual de cascalho em sua composição.

Também é possível verificar a partir do gráfico de escores que algumas amostras do compartimento C estão dispersas no quadrante positivo da PC1, e tem alta correlação com as variáveis: mineral pesado, Co, Fe e Cr. As amostras com esse comportamento são da estação amostral de

Povoação (N1) que fica localizada ao norte, logo após a desembocadura do Rio Doce. É importante destacar que as amostras da primeira campanha do 2º ano apresentaram resultados semelhantes aos encontrados nas campanhas do 1º ano, não sendo possível discriminá-las na PCA.

Além da PCA, o gráfico de correlação de Pearson (Figura 15) também foi obtido, a fim de explicar a possível correlação das variáveis nos compartimentos das praias emersas. Salientamos que a correlação foi realizada com os valores médios de todos os compartimentos, assim sendo, o perfil da Figura 15 representa uma resposta única para os compartimentos A, B e C. As cores azuis e vermelho representam a correlação baixa e alta entre as variáveis, respectivamente. Além disso, a correlação de uma variável determinada consigo mesma é sempre igual a 1. É possível verificar na Figura 15 uma forte correlação entre as variáveis As, Mn e carbonato. Essa informação reforça o que já foi observado anteriormente, na PCA, principalmente para o compartimento A. Uma correlação muito forte também pode ser vista a partir das variáveis As e V. Essa relação entre o As e V foi detalhadamente discutida no “RELATÓRIO À SOCIEDADE – ANO 1” e levantamos um questionamento sobre a possibilidade de utilizar a razão As/V como um *fingerprint* geoquímico para as estações amostrais do anexo 4.

Figura 15: Gráfico de Pearson utilizado para avaliar a correlação das variáveis nos compartimentos das praias emersa.

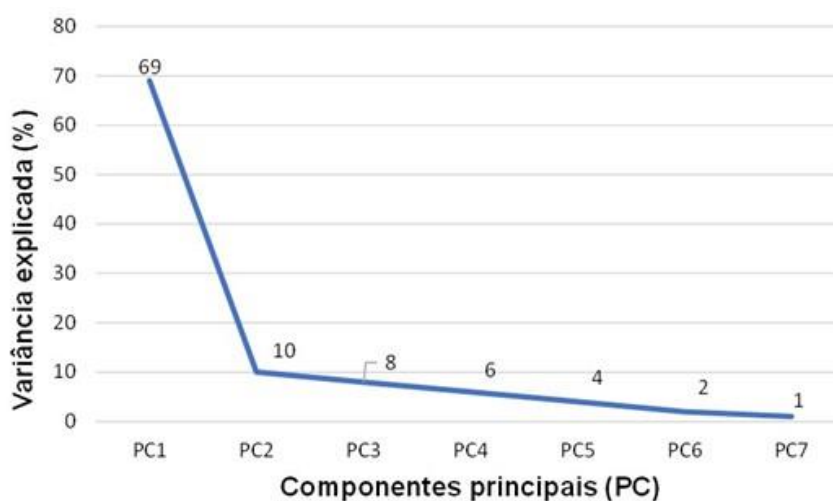


2.3.2 PRAIA SUBMERSA

Para avaliação dos dados referentes à praia submersa foram usadas as amostras de isóbatas de 5 e 10 metros. O conjunto amostral resultou numa matriz de dados $X (i \times j)$, onde i = número de amostra (113) e j = número de variáveis (12). As variáveis, nesse caso, referem-se à concentração dos

elementos químicos (As, Al, Ba, Co, Cr, Fe, Ni, Pb e V) e a alguns parâmetros morfodinâmicos (% de lama e teor de carbonato). Após a organização da matriz X, foi obtida as informações referentes ao percentual da variância explicada pelas componentes principais (PC), como apresentado na Figura 16. No nosso caso, foram selecionadas apenas as duas primeiras PC que explicam 79% do total da variância dos dados.

Figura 16: Número de componentes principais em função da porcentagem da variância explicada.

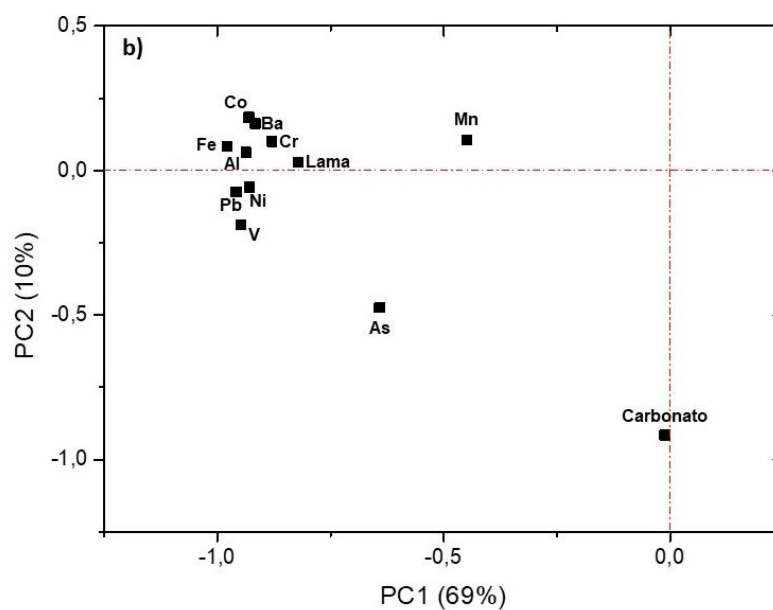
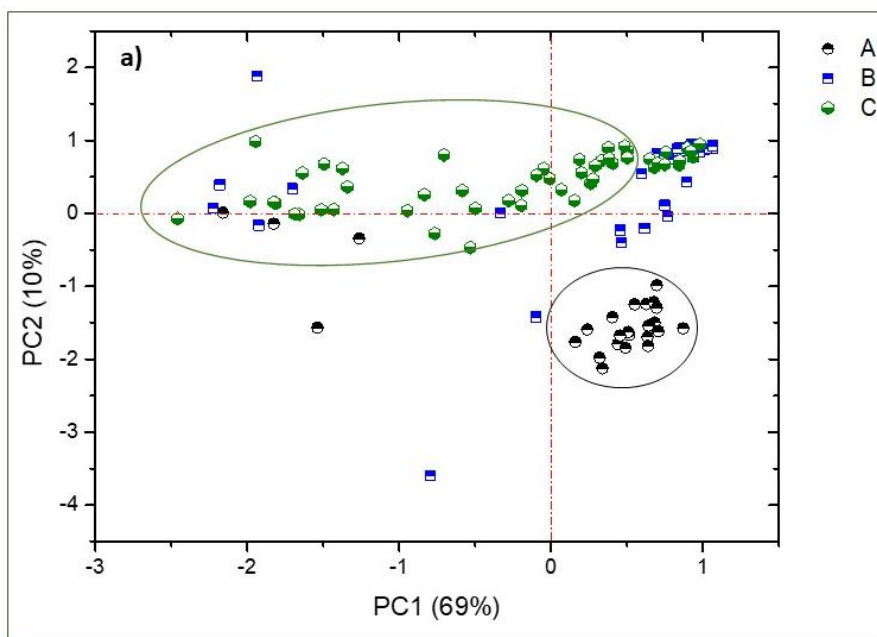


Depois da seleção da quantidade de PC foi gerado o gráfico de escores (Figura 17a), que mostra as amostras pertencentes ao compartimento **A** agrupadas no quadrante positivo e negativo da PC1 e PC2, respectivamente. A análise do gráfico de pesos (Figura 17b) mostra que o As e o teor de carbonato tem peso positivo na PC2 e são responsáveis pelo agrupamento do compartimento A. Esse comportamento também foi observado para a praia emersa. Como já mencionado anteriormente, a constituição geológica do sedimento encontrado no compartimento **A** é basicamente composta por carbonatos, que tem uma influência na geoquímica do Arsênio. No entanto, observamos menores valores para outros elementos químicos (Fe, Co, Ba, Cr e Pb) encontrados nesse compartimento. Isso pode ser explicado pelo fato desse compartimento ser menos influenciado pelo rejeito que porventura tenha chegado através do rio doce.

Em relação aos compartimentos **B** e **C** não é possível verificar uma separação proeminente, como mostrado na Figura 17a. No entanto, observamos que existe uma tendência de várias amostras do compartimento C se distribuírem ao longo da origem da PC2. Em contrapartida, algumas amostras do compartimento **C** formam um grupo com amostras do compartimento **B** que estão aglomeradas no quadrante positivo da PC1 e PC2, respectivamente. As amostras do compartimento **C** que se distribuem ao longo da origem da PC2 estão correlacionadas com as maiores concentrações dos elementos químicos, de acordo a Figura 17b. Além disso, pode ser verificado que a concentração dos elementos

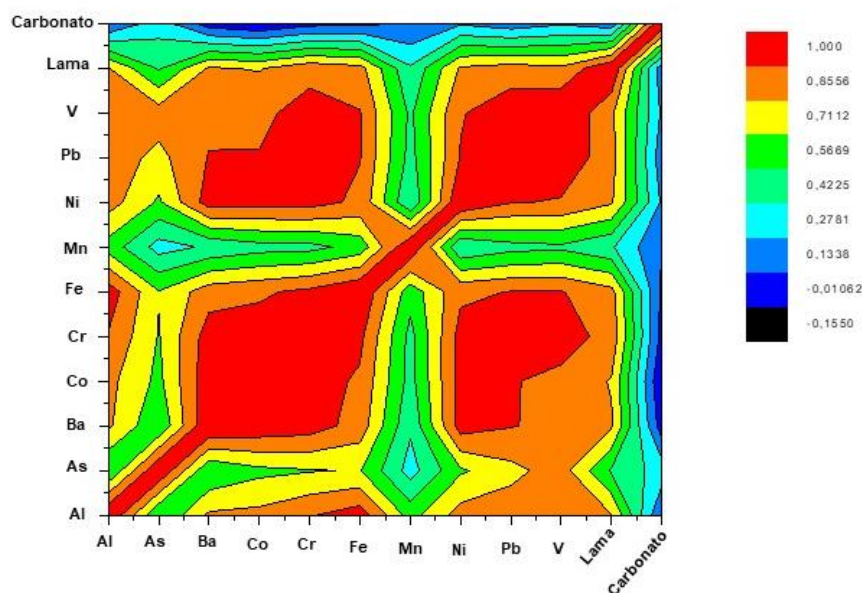
varia de forma diretamente proporcional ao teor de lama. As amostras em questão são basicamente as isóbatas de 10 metros que estão distribuídas ao norte da foz do rio Doce. Salientamos que as amostras da primeira campanha do 2º ano apresentaram resultados semelhantes aos encontrados nas campanhas do 1º ano, não sendo possível discriminá-las na PCA.

Figura 17: a) Gráfico dos scores das PC1 x PC2 para os compartimentos A (preto), B (azul) e C (verde); b) Gráfico de pesos das PC1 x PC2 para as variáveis estudadas.



O gráfico de correlação apresentado na Figura 18 corrobora os dados da PCA mostrando a forte correlação da lama com a concentração elementar. Além disso, verificamos outras correlações como As/V, além de Ni/Pb/V. Realçamos, que a relação As/V encontrada nas praias emersas também é visualizadas nas praias submersas, o que potencializa a possibilidade de utilizar a razão As/V como um *fingerprint* geoquímico para as estações amostrais do anexo 4.

Figura 18: Gráfico de Pearson utilizado para avaliar a correlação das variáveis nos compartimentos das praias emersa.



3. REFERÊNCIAS

- Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Report CCME EPC98E. Prepared by the Technical Secretariat of the Water Quality Guidelines Task Group, Winnipeg, Manitoba. 35 p., 1999.
- CETESB (2011) Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras - Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos. Cia Ambient do Estado São Paulo 326p. doi: C737g
- U.S. EPA (2007) METHOD 3051A - MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS. 1–30.