

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

RELATÓRIO ANUAL:

Anexo 3 Marinho – Hidrogeoquímica

RT-19B RRDM/NOV19

Coordenação Geral

Adalto Bianchini

Alex Cardoso Bastos

Edmilson Costa Teixeira

Eustáquio Vinícius de Castro

Jorge Abdala Dergam dos Santos

Vitória,

Novembro de 2019

COORDENAÇÕES

Anexo 1

Adalto Bianchini (FURG)

Anexo 3

Edmilson Costa Teixeira (UFES)

Fabian Sá (UFES)

Jorge Dergam (UFV)

Subprojetos

Alessandra Delazari Barroso (FAESA)

Alex Cardoso Bastos (UFES)

Ana Cristina Teixeira Bonecker (UFRJ)

Anderson Geyson Alves de Araújo (UFES)

Björn Gücker (UFSJ)

Camilo Dias Júnior (UFES)

Daniel Rigo (UFES)

Eneida Maria Eskinazi Sant'Anna (UFOP)

Gilberto Amado Filho (IPJB) *in memoriam*

Gilberto Fonseca Barroso (UFES)

Iola Gonçalves Boechat (UFSJ)

Leila Lourdes Longo (UFRB)

Leonardo Tavares Salgado (IPJB)

Luís Fernando Loureiro (UFES)

Marco Aurélio Caiado (UFES)

Renato David Ghisolfi (UFES)

Renato Rodrigues Neto (UFES)

Rodrigo Leão de Moura (UFRJ)

Valéria da Silva Quaresma (UFES)

Valéria de Oliveira Fernandes (UFES)

Vanya Marcia Duarte Pasa (UFMG)

Anexo 4

Jacqueline Albino (UFES)

Subprojetos

Karla Costa (UFES)

Maria Tereza Carneiro (UFES)

Anexo 5

Diolina Moura Silva (UFES)

Mônica Tognella (UFES)

Anexo 6

Agnaldo Silva Martins (UFES)

Subprojetos

Ana Paula Cazerta Farro (UFES)

Leandro Bugoni (FURG)

Sarah Vargas (UFES)

Anexo 7

Maurício Hostim (UFES)

Jorge Dergam (UFV)

Subprojetos

Carlos W. Hackradt (UFSB)

Fabiana Felix Hackradt (UFSB)

Jean-Christophe Joyeux (UFES)

Luis Fernando Duboc (UFV)

Anexo 8

Heitor Evangelista (UERJ)

Coordenação Técnica (CTEC)

Alex Cardoso Bastos

Lara Gabriela Magioni Santos

Laura Silveira Vieira Salles

Tarcila Franco Menandro

Coordenação Escritório de Projetos

Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro

Patrícia Bourguignon Soares

Paulo Roberto Filgueiras

Valdemar Lacerda Junior

Walter Luiz Alda Junior

Coordenação Núcleo de Atuação Integrada em Rede (NAIR)

Edmilson Costa Teixeira

Karla Libardi Gallina

Andressa Christiane Pereira

Anna Paula Lage Ribeiro

Caroline De Marchi Pignaton

Paulo Eduardo Marques

SUMÁRIO

ANEXO 3 MARINHO – HIDROGEOQUÍMICA.....	26
1 METODOLOGIA	26
1.1 MATRIZ ÁGUA.....	26
1.1.1 Nutrientes	26
1.1.2 Metais.....	27
1.1.3 Orgânica	30
1.2 MATRIZ SEDIMENTO	34
1.2.1 Nutrientes	34
1.2.2 Metais.....	34
1.2.3 Orgânica	37
2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
2.1 MATRIZ ÁGUA.....	39
2.1.1 Setor Abrolhos	39
2.1.2 Setor Norte	65
2.1.3 Setor Foz.....	85
2.1.4 Setor Costa das Algas.....	140
2.1.5 Setor Sul	163
2.2 MATRIZ SEDIMENTO	179
2.2.1 Setor Abrolhos	179
2.2.2 Setor Norte	194
2.2.3 Setor Foz.....	207
2.2.4 Costa das Algas	264
2.2.5 Setor Sul	280
2.3 INTERFACES E EMULSÕES.....	292
2.3.1 Nutrientes	292
2.3.2 Metais.....	293

2.3.3	Orgânica	295
2.4	DISCUSSÃO INTEGRADA.....	299
3	REFERÊNCIAS	305

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Abrolhos nas campanhas amostrais 1 e 7.	41
Figura 2: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Abrolhos nas campanhas 1 e 7.	42
Figura 3: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID) fósforo (PID) e silício (DSi) no setor de Abrolhos. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.	43
Figura 4: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Abrolhos nas campanhas de amostragem 1 e 7.	46
Figura 5: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Abrolhos nas campanhas de amostragem 1 e 7.	46
Figura 6: Média dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas 3 camadas de base nos testemunhos T02 e T03 coletados na Plataforma Continental do Rio Doce (CAGNIN, 2018).	48
Figura 7: Média dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas amostras de rejeito do minério do Complexo de Germano.	48
Figura 8: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão na campanha 1 (dezembro de 2018) e na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do Setor Abrolhos.	49
Figura 9. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor dos Abrolhos.	50
Figura 10. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor dos Abrolhos.	51
Figura 11. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor dos Abrolhos.	52

Figura 12. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/L) em amostras água superficiais e de fundo do Setor dos Abrolhos	53
Figura 13: Concentração do estriol no Setor Abrolhos.....	58
Figura 14: Concentração do estradiol no Setor Abrolhos.....	58
Figura 15: Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados utilizados como floculantes de minério de ferro (NEDER; LEAL FILHO, 2007)	59
Figura 16: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Abrolhos nas campanhas amostrais 1 e 7.....	60
Figura 17. Distribuição das concentrações individuais de Aminas (ng/L) em água de superfície (S) e fundo no Setor Abrolhos da campanha 1	61
Figura 18: Distribuição das concentrações individuais de Aminas (ng/L) em água de superfície (S) e fundo no Setor Abrolhos da campanha 7	62
Figura 19: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Norte nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.	66
Figura 20: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Norte nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.....	68
Figura 21: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID) fósforo (PID) e silício (DSi) no setor Norte. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.	69
Figura 22: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Norte nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.	72
Figura 23: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Alumínio em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Norte nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.....	72
Figura 24: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Norte nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.	73

Figura 25: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018), campanha 4 (janeiro de 2019), campanha 7 (abril de 2019) e campanha 10 (julho de 2019) para o material particulado em suspensão (MPS) do Setor Norte.	74
Figura 26: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Norte.....	77
Figura 27. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Norte.	78
Figura 28. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Norte.....	79
Figura 29. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/L) em amostras água superficiais e de fundo do Setor Norte.	80
Figura 30:Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) e do somatório destes (Σ DDTs) por campanhas amostrais (1 – 4) realizadas no setor Norte. ...	81
Figura 31: Concentração de estradiol no Setor Norte	82
Figura 32: Concentração de estriol no Setor Norte	82
Figura 33. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Norte.....	83
Figura 34: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de sílica dissolvida em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.	86
Figura 35: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de ortofosfato em água de superfície (S) e fundo (F) nos setore da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.....	88
Figura 36: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrito em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.	91
Figura 37: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrato em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.	92

Figura 38: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de n-amoniaco em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.....	93
Figura 39: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) na foz do Rio Doce nas 12 campanhas amostrais.....	95
Figura 40: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID) fósforo (PID) e silício (DSi) na Foz do Rio Doce. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.....	97
Nas regiões da Foz do Rio Doce (Norte, Central e Sul) as concentrações médias de Fe (Figura 41); Al (Figura 42) e Zn (Figura 43) foram superiores aos demais setores e são estatisticamente distintas ($p < 0,05$). Na campanha 1 observa-se concentrações consideráveis de Al, Fe e Zn nas áreas da Foz central. Outros elementos como Ni, Cu, Cr, V e Mn foram detectados, esporadicamente, sendo o V nas campanhas 3 e 4 (Clábil média = $55 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni e Cu nas campanhas 1, 4, 5 e 9, Cr na campanha 3 e Mn somente na campanha 9.	
Figura 41: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas campanhas de amostragem.1 a 12.....	99
Figura 42: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Alumínio em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas campanhas de amostragem.1 a 12.....	101
Figura 43: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas campanhas de amostragem.1 a 12.....	102
Figura 44: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 1 (novembro de 2018) para as amostras da Foz do Rio Doce.....	102
Figura 45: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS).na campanha 2 (novembro de 2018) para as amostras da Foz do Rio Doce.....	103
Figura 46: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 3 (dezembro de 2018) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).....	104
Figura 47: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).....	105
Figura 48: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 5 (fevereiro de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.....	106

Figura 49: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 6 (março de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.	106
Figura 50: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.	107
Figura 51: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 8 (maio de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.	107
Figura 52: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 9 (junho de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.	108
Figura 53: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).	108
Figura 54: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 11 (agosto de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).	109
Figura 55: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 12 (setembro de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).	109
Figura 56. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Foz do Rio Doce.	110
Figura 57. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz.	111
Figura 58. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Central.	113
Figura 59. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Norte.	114
Figura 60. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Sul.	115

Figura 61. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Foz do Rio Doce.	116
Figura 62: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de ácidos graxos totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Foz do Rio Doce.....	117
Figura 63 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de Σ drins (Aldrin + Dieldrin) em cada subsetor da Foz (Foz-Norte, Foz-Centro e Foz-Sul) nas amostras de água superficial e de fundo.	118
Figura 64 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de Σ 47PCBs e Σ 7PCBs em cada subsetor da Foz (A) e entre campanhas amostras (B; 1 – 12).....	119
Figura 65 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT, DDD, DDE e seu somatório (Σ DDTs) em cada subsetor da Foz (A) e entre campanhas amostras (B; 1 – 12). Amostras com valores de DDX acima dos limites CONAMA não estão incluídas nesta figura.	122
Figura 66: Concentração de estradiol no Setor Foz.....	124
Figura 67: Concentração do estriol no Setor Foz.....	125
Figura 68: Concentração do bisfenol no Setor Foz.....	125
Figura 69: Concentração da estrona no Setor Foz.....	126
Figura 70: Concentração do diclofenaco no Setor Foz.....	127
Figura 71: Concentração do octilfenol no Setor Foz.....	127
Figura 72: Concentração do ibuprofeno no Setor Foz.....	128
Figura 73: Concentração do estigmastanol no Setor Foz.....	128
Figura 74. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Central.	130
Figura 75. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Norte.	131
Figura 76. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Sul.....	132

Figura 77: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos em água de superfície (S) e fundo (F) na Costa das Algas nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.	142
Figura 78: Distribuição dos valores de mínima e máxima(*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor da APA Costa das Algas nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.....	143
Figura 79: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID) fósforo (PID) e silício (DSi) na APA Costa das Algas. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.	144
Figura 80: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de ferro dissolvido PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas	145
Figura 81: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de cobre dissolvido PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas	146
Figura 82: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de ferro total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.	148
Figura 83: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de arsênio total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.	148
Figura 84: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de cobre total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.	149
Figura 85: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de vanádio total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.	150
Figura 86: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de zinco total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.	150
Figura 87: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Área de proteção ambiental (APA) Costa das Algas nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.	151

Figura 88: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Alumínio em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Área de proteção ambiental (APA) Costa das Algas nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.	152
Figura 89: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Área de proteção ambiental (APA) Costa das Algas nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.	153
Figura 90: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 1 (outubro de 2018) para as amostras da Costa das Algas.	154
Figura 91: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras da Costa das Algas.....	154
Figura 92: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 7 (abril de 2019) no material particulado em suspensão (MPS) para as amostras da Costa das Algas.	155
Figura 93: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras da Costa das Algas.....	155
Figura 94. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Costa das Algas.	156
Figura 95. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Costa das Algas.....	157
Figura 96. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Costa das Algas.	158
Figura 97. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/L) em amostras água superficiais e de fundo do Setor Costa das Algas.....	159
Figura 98 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) e do somatório destes (\sum DDTs) por campanhas amostrais (1 – 4) realizadas no setor Costa das Algas.	160
Figura 99. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Costa das Algas.....	161

Figura 100: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos em água de superfície (S) e fundo (F) no Setor Sul nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.	165
Figura 101: Distribuição dos valores de mínima e máxima(*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor sul nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.	166
Figura 102: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID), fósforo (PID) e silício (DSi) no setor sul. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.	167
Figura 103: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Sul nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.	169
Figura 104: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Alumínio em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Sul nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.....	169
Figura 105: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Sul nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.	170
Figura 106: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018) no material particulado em suspensão (MPS) para as amostras do Setor Sul (Guarapari e Vitória).....	170
Figura 107: Médias dos Elementos Terras normalizados pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) no material particulado em suspensão (MPS) para as amostras do Setor Sul (Guarapari e Vitória).....	171
Figura 108: Médias dos Elementos Terras normalizados pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do Setor Sul (Guarapari e Vitória).....	172
Figura 109: Médias dos Elementos Terras normalizados pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) no material particulado em suspensão (MPS) para as amostras do Setor Sul (Guarapari e Vitória).....	172
Figura 110. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Sul.	173

Figura 111. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Sul.....	174
Figura 112. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Sul.	175
Figura 113. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/L) em amostras água superficiais e de fundo do Setor Sul.	176
Figura 114. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Sul.....	177
Figura 115: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=6) expressa em porcentagem por fração para o setor de Abrolhos nas campanhas 1 e 7.	180
Figura 116: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de Alumínio em sedimentos do setor abrolhos.	181
Figura 117: Especiação dos elementos analisados nos sedimentos da região de Abrolhos em suas respectivas frações.	182
Figura 118: Média dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas 3 camadas de base nos testemunhos T02 e T03 coletados na Plataforma Continental do Rio Doce (CAGNIN, 2018).	183
Figura 119: Média dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas amostras de rejeito do minério do Complexo de Germano.	183
Figura 120: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018) e campanha 7 (abril de 2019) para as amostras de sedimento do setor de Abrolhos	184
Figura 121. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Torais (ug/g) em amostras de sedimento do setor dos Abrolhos.	186
Figura 122. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor dos Abrolhos.	187
Figura 123. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor dos Abrolhos.....	188

Figura 124. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor dos Abrolhos.	189
Figura 125: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=14) expressa em porcentagem por fração para o Setor Norte nas campanhas 1, 4, 7 e 10.	195
Figura 126: Especiação dos elementos analisados nos sedimentos do setor Norte em suas respectivas frações.	197
Figura 127: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018), campanha 4 (janeiro de 2019), campanha 7 (abril de 2019) e campanha 10 (julho de 2019) para as amostras de sedimento do Setor Norte.	198
Figura 128. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Norte.	201
Figura 129. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Norte.	202
Figura 130. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor Norte.	203
Figura 131. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor Norte.	204
Figura 132 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) e do somatório destes (ΣDDTs) por campanhas amostrais (1 – 4) realizadas no setor Norte.	205
Figura 133: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=22) expressa em porcentagem por fração para os setor norte da foz nas 12 campanhas amostrais.	208
Figura 134: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=22) expressa em porcentagem por fração para o setor central da foz nas 12 campanhas amostrais.	209
Figura 135: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=52) expressa em porcentagem por fração para os setores da foz (norte, central e sul) nas 12 campanhas amostrais.	210
Figura 136: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de ferro em sedimentos do setor foz (central, sul e norte).	211

Figura 137: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de alumínio em sedimentos do setor foz (central, sul e norte).....	212
Figura 138: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de manganês em sedimentos do setor foz (central, sul e norte).....	212
Figura 139: Especificação dos elementos analisados nos sedimentos do setor foz em suas respectivas frações para as campanhas 1 a 6.	214
Figura 140: Especificação dos elementos analisados nos sedimentos do setor foz em suas respectivas frações para as campanhas 7 a 12.	215
Figura 141: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (novembro de 2018) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.	216
Figura 142: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 2 (novembro de 2018) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.	216
Figura 143: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 3 (dezembro de 2018) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.	217
Figura 144: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.....	217
Figura 145: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 5 (fevereiro de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.....	218
Figura 146: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 6 (março de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.....	218
Figura 147: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.	219
Figura 148: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 8 (maio de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.	220
Figura 149: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 9 (junho de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.....	220
Figura 150: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.....	221
Figura 151: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 11 (agosto de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.....	221
Figura 152: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 12 (setembro de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.	222

Figura 153. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Foz.	223
Figura 154. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Foz Central.....	224
Figura 155. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Foz Norte.	225
Figura 156. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Foz Sul.	226
Figura 157. Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Totais (mg/kg) em amostras de sedimento coletadas próximos a desembocadura do Rio Doce durante monitoramento da chegada da lama de rejeitos.	227
Figura 158. Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Totais (mg/kg) em amostras de sedimento de campanhas realizadas dentro do Rio Doce após 01 ano de acidente (21/11/16).....	228
Figura 159. Mapa dos pontos amostrais de coleta de sedimento na campanha de monitoramento da chega da lama de rejeitos na Foz do Rio Doce em novembro de 2015.	236
Figura 160. Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (ng/g) em amostras de sedimento coletadas próximos a desembocadura do Rio Doce durante monitoramento da chegada da lama de rejeitos.	237
Figura 161. Distribuição da concentração de HPA total (µg/kg) em amostras de sedimento de campanhas realizadas dentro do Rio Doce após 01 ano de acidente (21/11/16).	238
Figura 162. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Foz do Rio Doce.....	245
Figura 163. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Central Foz do Rio Doce.	246
Figura 164. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Norte Foz do Rio Doce.	247

Figura 165. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Sul Foz do Rio Doce.....	248
Figura 166. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor Foz do Rio Doce.	250
Figura 167. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor Foz do Rio Doce.	251
Figura 168 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de Σ drins (Aldrin + Dieldrin) em cada subsector da Foz (Foz-Norte, Foz-Centro e Foz-Sul) nas amostras de água superficial e de fundo.	252
Figura 169 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de Σ 47PCBs e Σ 7PCBs em cada subsector da Foz (A) e entre campanhas amostras (B; 1 – 12).....	253
Figura 170 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT, DDD, DDE e seu somatório (Σ DDTs) em cada subsector da Foz (A) e entre campanhas amostras (B; 1 – 12). Amostras com valores de DDX acima dos limites CONAMA não estão incluídas nesta figura.	255
Figura 171: Concentração de fósforo na água intersticial (μ mol/l) e especiação do fósforo no sedimento (n=18) expressa em porcentagem por fração para a APA Costa das Algas nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.	265
Figura 172: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de ferro em sedimentos do setor APA Costa das Algas.	266
Figura 173: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de alumínio em sedimentos do setor APA Costa das Algas.	267
Figura 174: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de manganês em sedimentos do setor APA Costa das Algas.	267
Figura 175: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de cobalto em sedimentos do setor APA Costa das Algas.	268
Figura 176: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de mercúrio em sedimentos do setor APA Costa das Algas.....	268
Figura 177: Especiação dos elementos analisados nos sedimentos do setor APA Costa das Algas em suas respectivas frações para as campanhas 1 a 10.....	269
Figura 178: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (outubro e novembro de 2018) para as amostras do sedimento da APA Costa das Algas.	270

Figura 179: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras do sedimento da APA Costa das Algas.	271
Figura 180: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do sedimento da APA Costa das Algas.	271
Figura 181: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras do sedimento da APA Costa das Algas.	272
Figura 182. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Costa das Algas.....	273
Figura 183. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Costa das Algas.	274
Figura 184. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor Costa das Algas.....	275
Figura 185. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor Costa das Algas..	276
Figura 186 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) e do somatório destes (\sum DDTs) por campanhas amostrais (1 – 4) realizadas no setor Costa das Algas.....	278
Figura 187: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=8) expressa em porcentagem por fração para no setor sul nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.	281
Figura 188: Especiação dos elementos analisados nos sedimentos do setor Sul em suas respectivas frações para as campanhas 1 a 10.	282
Figura 189: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018) para as amostras do sedimento do setor sul (Guarapari e Vitória).	283
Figura 190: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras do sedimento do setor sul (Guarapari e Vitória).	284
Figura 191: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do sedimento do setor sul (Guarapari e Vitória).	284
Figura 192: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras do sedimento do setor sul (Guarapari e Vitória).	285

Figura 193. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Sul.	286
Figura 194. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Sul.	287
Figura 195. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor Sul.	288
Figura 196. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor Sul.	289
Figura 197: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total em água de superfície (S) e fundo (F) Setor Sul nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.	293
Figura 198: Concentração de Fe, Al e Mn nas espumas coletadas durante o PMBA.	294
Figura 199: Concentração de V, Co, Ni, Cu, As, Ag, Cd, Ba, Pb, Cr, Zn e Hg dissolvidos nas espumas coletadas durante o PMBA.	294
Figura 200. Distribuição das concentrações individuais de Aminas (ng/L) em amostras de emulsão	295
Figura 201. Distribuição das concentrações individuais de Aminas (ng/g) em amostras de rejeito. ...	296

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) em $\mu\text{mol/L}$ para análises de nutrientes dissolvidos em um AutoAnalyzer (AA3 – Seal Analytical).	26
Tabela 2: Valores de limite de detecção (LD), quantificação (LQ) e porcentagem de quantificação da amostra fortificada (Spike) para as análises de metais em ICP-MS.....	28
Tabela 3: Parâmetros de mérito das curvas analíticas obtidas via ICP OES e CVG-ICP OES.....	29
Tabela 4: Condições do AE-EMRI para determinação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$	32
Tabela 5: Valores de limite de detecção (LD), de quantificação (LQ) e porcentagem de recuperação dos metais no material de referência certificado (MRC NIST 2702).	34
Tabela 6: Valores dos limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e a % de recuperação do MRC NIST 2702 obtidos para os elementos terras raras.	36
Tabela 7 Frequência de ocorrência (FO em %) e valores máximos e médios de concentrações (ng L-1) de POPs detectados em amostras de água superficial dos setores analisados. Limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (ng L-1). N = número de amostras totais analisadas em cada setor; n = número de amostras em que o composto foi detectado; 7 PCBs = PCB28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180; dp = desvio padrão.....	55
Tabela 8 Frequência de ocorrência (FO em %) e valores máximos e médios de concentrações (ng L-1) de POPs detectados em amostras de água de fundo dos setores analisados. Limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (ng L-1). N = número de amostras totais analisadas em cada setor; n = número de amostras em que o composto foi detectado; 7 PCBs = PCB28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180; dp = desvio padrão.....	56
Tabela 9: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 9, 10, 11 e 12 no setor de Abrolhos. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	64
Tabela 10: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1 e 7 da região de Abrolhos. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	64
Tabela 11: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 9, 10, 11 e 12 na região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	84
Tabela 12: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1, 4 e 7 do setor norte. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	84
Tabela 13 Lista de amostras coletadas no setor Foz do rio Doce com concentrações (em $\mu\text{g kg}^{-1}$) de DDT e/ou DDD acima dos níveis 1 ⁽¹⁾ e 2 ⁽²⁾ estipulados na resolução CONAMA 454/12, com a indicação dos subsetores e campanhas em que ocorreram. Valores acima dos níveis estão em destaque. LD = limite de detecção (=0,025 $\mu\text{g kg}^{-1}$).	120

Tabela 14 Média (\pm desvio padrão) da porcentagem de contribuição de DDT, DDD e DDE para o Σ DDT e dos valores para a razão (DDE+DDD)/ Σ DDT calculados para o total de amostras (em que foram detectados DDX) da Foz e separadamente por subsetores (Foz-Norte, Foz-Centro e Foz-Sul).	123
Tabela 15: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 1, 2, 3 e 4 na região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	133
Tabela 16: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 5, 6, 7 e 8 na região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	134
Tabela 17: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 9, 10, 11 e 12 na região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	135
Tabela 18: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1, 2, 3 e 4, da região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	137
Tabela 19: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 5, 6, 7 e 8 da região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	138
Tabela 20: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 9, 10, 11 e 12 da região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	139
Tabela 21: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 1, 4, 7 e 10 na região da APA Costa das Algas. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	162
Tabela 22: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1, 4, e 7 da região da APA Costa das Algas. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	163
Tabela 23: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 1, 4, 7 e 10 no Setor Sul. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	178
Tabela 24: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1, 4 e 7 do setor sul. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.	178
Tabela 25 Frequência de ocorrência (FO em %) e valores máximos e médios de concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de POPs detectados em amostras de sedimentos superficiais dos setores analisados. Limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/12 ($\mu\text{g kg}^{-1}$). N = número de amostras totais analisadas em cada setor; n = número de amostras em que o composto foi detectado; 7 PCBs = PCB28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180; dp = desvio padrão.	191
Tabela 26: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N, no sedimento das campanhas 1 e 4, da região de Abrolhos.	193
Tabela 27: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1 e 7 na região de Abrolhos.	194

Tabela 28: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N no sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 do setor norte.	206
Tabela 29: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 no setor norte.	207
Tabela 30: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha do NOc. Vital de Oliveira (Nov-Dezembro/2015) em ug/g (peso seco).	229
Tabela 31: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha do NOc. Soloncy Moura (Janeiro/2016) em ug/g (peso seco).....	230
Tabela 32: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em Fevereiro/2016.	232
Tabela 33: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em abril/2016.	233
Tabela 34: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em novembro/2016.	234
Tabela 35: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em dezembro/2016.	235
Tabela 36. Resultados de HPA em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes as campanhas dos NOc. Viltal de Oliveira (Dez/2015) e Soloncy Moura (Jan/2016)	240
Tabela 37. - Resultados de HPA em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes as campanhas Antares (Fev/2016) e Soloncy Moura (Abr/2016).....	241
Tabela 38. Valores guia norteadores da concentração de HPA em sedimentos marinhos segundo a Screening Quick Reference Tables - SQuiRTs – NOAA e CONAMA 454/2012.	242
Tabela 39. Dados pretéritos e atuais das faixas de concentração de HPA da Foz do Rio Doce. Dados apresentados em faixas de valores mínimos e máximos	244
Tabela 40. Níveis regulamentadores segundo o CONAMA 454 e algumas amostras fora dos níveis permitidos.....	249
Tabela 41 Lista de amostras coletadas no setor Foz do rio Doce com concentrações (em $\mu\text{g kg}^{-1}$) de DDT e/ou DDD acima dos níveis 1 ⁽¹⁾ e 2 ⁽²⁾ estipulados na resolução CONAMA 454/12, com a indicação dos subsetores e campanhas em que ocorreram. Valores acima dos níveis estão em destaque. LD = limite de detecção ($=0,025 \mu\text{g kg}^{-1}$).	254

Tabela 42 Média (\pm desvio padrão) da porcentagem de contribuição de DDT, DDD e DDE para o Σ DDT e dos valores para a razão (DDE+DDD)/ Σ DDT calculados para o total de amostras (em que foram detectados DDX) da Foz e separadamente por subsetores (Foz-Norte, Foz-Centro e Foz-Sul).	257
Tabela 43: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N no sedimento das campanhas 1, 2, 3 e 4 da região da Foz do Rio Doce.	258
Tabela 44 : Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N no sedimento das campanhas 5, 6, 7 e 8 da região da Foz do Rio Doce.	259
Tabela 45: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N, no sedimento das campanhas 9, 10, 11 e 12 da região da Foz do Rio Doce.	260
Tabela 46: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 da região da Foz do Rio Doce.	262
Tabela 47: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 7, 8, 9, 10, 11, e 12 da região da Foz do Rio Doce.	263
Tabela 48: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N, no sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 da região da APA Costa das Algas	279
Tabela 49: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 da região da APA Costa das Algas.	280
Tabela 50: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N no sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 do setor sul.	291
Tabela 51: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 do setor sul.	292
Tabela 52. Abundancia Relativa de amins (%) em amostras de rejeito da barragem Santarem e Dique 53.	297

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Valores de PAAS para normalização dos ETR recomendados por McLennan (1989) e as concentrações dos Elementos Terras Raras estão expressos em partes por milhão (ppm).....	47
Quadro 2:Localização dos testemunhos coletados na Plataforma Continental do Rio Doce (CAGNIN, 2018) e das amostras de rejeito de minério coletadas no Complexo de Germano em Janeiro de 2018 (IEMA)	47

ANEXO 3 MARINHO – HIDROGEOQUÍMICA

1 METODOLOGIA

1.1 MATRIZ ÁGUA

1.1.1 Nutrientes

1.1.1.1 Nutrientes dissolvidos

As amostras de nutrientes dissolvidos foram filtradas em membrana de acetato de celulose com poro 0,45µm (Millipore©) e as análises foram realizadas por colorimetria, sendo o ortofosfato pelo método fosfomolibdico, o nitrito pelo método da diazotação, o nitrato por redução em coluna de Cd-Cu seguido de diazotação, o nitrogênio amoniacal pelo método azul de indofenol e o silício reativo dissolvido pelo método silicomolibdico, conformes descritos em Grasshoff *et al.* (2009). As leituras de absorbância foram realizadas em um AutoAnalyzer (AA3 – Seal Analytical) com os comprimentos de onda 810 nm (HPO_4^{3-}), 543 nm (NO_2^- e NO_3^-), 630 nm (NH_3 + NH_4^+) e 885 nm (H_3SiO_4).

Os resultados de nutrientes a seguir englobam as campanhas amostrais de 1 a 12, realizadas na plataforma continental adjacente ao Rio Doce de outubro de 2018 a setembro de 2019. As análises foram feitas por espectrofotometria em um AutoAnalyzer (AA3 – Seal Analytical), onde os limites de detecção e quantificação de cada nutriente são demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1: Limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) em µmol/L para análises de nutrientes dissolvidos em um AutoAnalyzer (AA3 – Seal Analytical).

	Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	Nitrogênio amoniacal	Silício reativo dissolvido
LQ	0,0015	0,0012	0,006	0,005	0,008
LD	0,0005	0,0004	0,002	0,0016	0,0026

As concentrações de nutrientes foram determinadas de acordo com a Lei de Lambert – Beer, a qual estabelece que a absorbância é diretamente proporcional a concentração da solução de amostra. Com isso, para cada nutriente foi construída uma curva padrão a partir do uso de soluções padrão certificadas (Quemis high purity). Em todas as curvas, é exigido um coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99 para continuidade do cálculo das concentrações amostrais pelo uso da equação de 1º grau da curva padrão. Ainda para avaliar a eficiência do método e evitar a ocorrência de erros analíticos que proporcionariam resultados muito distantes do real (“outliers”), todas as análises foram realizadas em triplicatas. No caso das análises de nitrato, a redução pela coluna de cádmio foi realizada com rendimento superior a 95%.

Os dados obtidos foram testados para normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk, sendo padronizados pelo método de escore Z, quando necessário. Para avaliar a distribuição dos nutrientes nos pontos

amostrais das campanhas e entre elas, bem como a correlação desses parâmetros, foram utilizados testes estatísticos de Kruskal-Wallis, Steel-Dwass.

1.1.1.2 Fósforo total e nitrogênio total

Para a análise do fósforo e nitrogênio total utilizou-se o procedimento proposto por Grasshoff e colaboradores (2009) onde extrai todo o conteúdo de N e P a partir de solução de digestão (15g H₃BO₃, 25g K₂S₂O₈, 7.5g NaOH em 500 ml de água). Para digerir as amostras, foram adicionados 3 ml da solução em 30 ml da amostra em tubos PTFE que foram aquecidos a 115°C por 2 h em autoclave.

1.1.2 Metais

Materiais e métodos utilizados para as coletas e análises dos metais, arsênio e elementos terras raras (ETR) estão descritos detalhadamente no plano de trabalho do ANEXO 3. Brevemente, amostras de água foram filtradas em membranas de acetato de celulose com porosidade 0,45 µm, separando assim as frações dissolvidas e particulada. Uma fração da água foi separada sem filtração para análise de metais totais, a qual juntamente com a fração dissolvida, foram acidificadas com HNO₃ (destilado) até pH abaixo de 2. Para a extração dos metais totais nas amostras de água foi utilizado o método EPA 3015A, enquanto para o MPS a extração foi realizada com o método EPA 3051a. A quantificação dos elementos analisados foi realizada pelo método EPA 6020a.

1.1.2.1 Metais totais

Para a extração dos metais totais nas amostras de água foi utilizado o método EPA 3015a. Resumidamente, uma alíquota de 45mL da amostra homogeneizada foi transferida para os tubos de teflon, com posterior adição de 4mL de ácido nítrico concentrado destilado (*Sub-boiling*) + 2mL de ácido clorídrico concentrado ultrapuro. As amostras foram digeridas por meio do forno micro-ondas MARS 6 (CEM) com o uso de uma elevação de temperatura até 170°C em aproximadamente 10min., permanecendo nesta temperatura por outros 10min. Após o período de digestão e esfriamento dos tubos, em casos de particulados presentes, os extratos foram centrifugados ou filtrados em filtros quantitativos. Posteriormente, os extratos foram diluídos a aproximadamente 2% (v/v) da concentração de ácido nítrico para análise em ICP-MS.

1.1.2.2 Metais dissolvidos

A amostra acidificada (pH<2) foi neutralizada e passada em colunas contendo resina catiônica (Chelex®) para eliminação da matriz, com o objetivo de minimizar possíveis efeitos de interferência ocasionados pela matriz ambiental em questão. A acurácia analítica, para as amostras de água, foi verificada através da técnica de fortificação das amostras (“Spike”) de todos os elementos analisados, bem como o uso de brancos entre cada 15 amostras (Tabela 2).

Tabela 2: Valores de limite de detecção (LD), quantificação (LQ) e porcentagem de quantificação da amostra fortificada (Spike) para as análises de metais em ICP-MS.

Elementos	ICP-MS		Spike
	LD	LQ	Min. – Máx.
Fe	0,0001	0,0004	96,21 – 98,95 %
Al	0,0010	0,0029	96,83 – 99,30 %
Mn	0,0004	0,0013	89,70 – 99,89 %
As	0,0002	0,0005	91,06 – 104,44 %
Ag	0,0001	0,0002	98,65 – 99,15 %
Ba	0,0002	0,0006	107,65 – 107,75 %
Cd	0,0001	0,0002	77,98 – 82,10 %
Co	0,0001	0,0002	87,53 – 88,80 %
Cr	0,0011	0,0032	85,75 – 87,20 %
Cu	0,0001	0,0002	77,31 – 80,30 %
Ni	0,0001	0,0002	87,47 – 93,61 %
Pb	0,0001	0,0004	98,06 – 98,95 %
V	0,0001	0,0002	98,07 – 104,21 %
Zn	0,0001	0,0002	88,73 – 93,35 %
Hg	0,0001	0,0002	85,55 – 89,90 %

1.1.2.3 Metais particulados

Filtros foram liofilizados e o processo de extração para os Elementos ferro (Fe), alumínio (Al), manganês (Mn), arsênio (As), prata (Ag), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), Chumbo (Pb), vanádio (V), zinco (Zn) e mercúrio (Hg) foram realizados de acordo com o método da EPA 3051 para determinação da fração disponível. A determinação destes elementos atendeu as descrições presentes no método EPA 6020 para determinação multi-elementar dos analitos por meio de espectrometria de massas associado a plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

1.1.2.4 Metais lábeis

A determinação das concentrações lábeis dos elementos foi realizada empregando a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT). O dispositivo DGT é composto por uma

membrana de hidrogel de agarose (fase difusiva), a qual governa a entrada das espécies metálicas do meio aquoso devido a um gradiente de concentração. Na sequência os complexos metálicos solvatados ou complexados a ligantes orgânicos pequenos se dissociam e são retidos em outra fase contendo uma resina quelante, Chelex-100 (fase ligante). Ao final do processo de exposição do DGT, a fase ligante é eluída com solução ácida e as concentrações dos metais são analisadas pela técnica instrumental conveniente (Zhang e Davidson, 1994; Dos Anjos et al. 2014). A quantificação foi realizada via espectrometria ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES).

• Curvas Analíticas

De acordo com os parâmetros de mérito apresentados na Tabela 3 é possível verificar linearidade adequada nas faixas lineares avaliadas, constatadas pelos valores de coeficiente de correlação (R^2) superiores a 0,99. Além disso, os limites de quantificação e detecção, calculados com base nos sinais analíticos de 10 réplicas dos brancos, se mostraram compatíveis as faixas lineares estudadas, conforme DOQ-CGCRE-008 (INMETRO 2016). Com base nessas informações as curvas analíticas foram consideradas adequadas para a condução dos trabalhos.

Tabela 3: Parâmetros de mérito das curvas analíticas obtidas via ICP OES e CVG-ICP OES

Elementos	Faixa linear	LOQ	LOD	R^2
	mg L ⁻¹			
Ag	0,005 – 2,00	0,0015	0,0005	0,9998
Al	0,005 – 2,00	0,0006	0,0002	0,9998
Ba	0,005 – 2,00	0,0019	0,0006	0,9997
Cd	0,005 – 2,00	0,0021	0,0006	0,9998
Co	0,005 – 2,00	0,0010	0,0003	0,9994
Cr	0,005 – 2,00	0,0018	0,0006	0,9993
Cu	0,005 – 2,00	0,0010	0,0003	0,9994
Fe	0,005 – 2,00	0,0011	0,0003	0,9997
Mn	0,005 – 2,00	0,0019	0,0006	0,9998
Ni	0,005 – 2,00	0,0012	0,0004	0,9999
Pb	0,005 – 2,00	0,0020	0,0006	0,9992
Sr	0,005 – 2,00	0,0021	0,0006	0,9991
V	0,005 – 2,00	0,0010	0,0003	0,9993
Zn	0,005 – 2,00	0,0040	0,0012	0,9994
U	0,010 – 2,00	0,0039	0,0012	0,9996
As	0,005 – 0,10	0,0048	0,0014	0,9988
Se	0,005 – 0,10	0,0006	0,0002	0,9908
Hg	0,0005 – 0,010	0,0002	0,0001	0,9997

FONTES: AUTORIA PRÓPRIA.

1.1.2.5 Terras raras

A decomposição das amostras para análise metais terras raras foi realizada pela abertura total da amostra proposto no método EPA 3052, utilizando HF destilado (*sub-boiling*) e HNO₃ destilado (*sub-boiling*) e H₂O₂ (30%; Merck). O procedimento mesmo procedimento realizado tanto na fração do material particulado quanto nas amostras de sedimento.

A membrana saturada pelo MPS ou cerca de 0,5g de sedimento seco (liofilizado) e homogeneizado foram colocados em tubos de teflon e será adicionado 9 ± 1 mL de HNO₃, $3 \pm 0,1$ mL de HF e aproximadamente 1 mL de H₂O₂ (30%). As amostras foram aquecidas em forno micro-ondas com elevação de temperatura até 180 ± 5 °C em aproximadamente 5:30 minutos e mantido nesta temperatura por 9:30 minutos. Após o término do período de digestão ácida foi adicionado ácido bórico (Merck) para a neutralização do HF e as amostras serão filtradas em filtro qualitativo e diluídas para análises em ICP-MS.

1.1.3 Orgânica

1.1.3.1 Hidrocarbonetos, hpas, esteróis e ácidos gráxos

O método analítico para extração de compostos orgânicos nas amostras de água, é baseado na metodologia apresentada por UNEP/IOC/IAEA (1992), EPA 8270C, EPA 3630, EPA 3510 e EPA 8015B. Foram extraídos 8 L de cada amostra, sendo utilizado dicloreto de metano como solvente no processo líquido-líquido, em um funil de separação. Em cada amostra foram adicionados padrões surrogates (p-terfenil; C20d, C24d e C30d; androstanol) para verificar o rendimento da extração. O extrato resultante foi submetido à uma coluna cromatográfica de fracionamento num sistema sólido-líquido, para separação dos parâmetros a serem analisados, sendo obtidas as seguintes frações: F1 – hidrocarbonetos alifáticos, eluídos em 50 ml de hexano; F2 – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), eluídos em 70 ml diclorometano:hexano (1:1); F3 – esteróis, eluídos em 70 ml de acetato de etila; F4 – ácidos graxos, eluídos em 70 ml de metanol.

A quantificação e identificação dos compostos, mediante análise prévia de padrões e foi realizada através de um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890 acoplado a espectrômetro de massas 5975c (GC-MS), equipado com um injetor automático e uma coluna capilar DB-5 com dimensões 30m x 0.250 mm x 0.25µm. Para cada fração foi adicionado o padrão interno correspondente, e injetados 1ul no GC-MS.

1.1.3.2 Pesticidas e pcbs

Os PCBs e POCs analisados são os descritos na Resolução Conama 454/12 para sedimentos e 357/05 para água. A descrição detalhada do método analítico utilizado está em Souza e colaboradores (2018) e foi adaptado de UNEP (1992). Aproximadamente 20 g de sedimentos foram extraídos em Soxhlet e 8 L de água extraídos em funil de separação líquido-líquido, seguindo o protocolo EPA 3510C. Em seguida todos os extratos passaram pela etapa de purificação por cromatografia de adsorção em coluna e a determinação dos compostos foi feita por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de

massa (CG-MS). Quanto ao controle de qualidade, os brancos analisados não indicaram interferências externas significativas. As recuperações médias dos padrões subrogados e os limites de detecção do método foram de $42 \pm 10\%$ (PCB 103), $48 \pm 13\%$ (PCB 198) e $0,0625 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente, para as amostras de água, e de $106 \pm 13\%$ (PCB 103), $124 \pm 17\%$ (PCB 198) e $0,025 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, para as amostras de sedimentos. A análise de variância não paramétrica Kruskal-Wallis (nível de significância $\alpha = 0,05$), seguida do teste post-hoc de Dunn (na detecção de diferenças significativas) foi aplicada sempre que observada alguma tendência de variação espacial ou temporal nas concentrações dos POPs analisados. As análises foram realizadas através do pacote estatístico PMCMR (versão 4.3), no ambiente de programação RStudio (versão 1.2.5001).

1.1.3.3 Contaminantes emergentes

A determinação dos contaminantes emergentes foi realizada por meio da extração dos analitos com dispositivos de extração em fase sólida (SPE). Após a eluição dos compostos de interesse, o extrato foi analisado em cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS).

1.1.3.4 Fenóis

O método analítico para extração de amins nas amostras de água e sedimento, é baseado na metodologia apresentada por EPA 8270C, EPA 3630, EPA 3510 e EPA 8015B. Foram extraídos 1 L de cada amostra, sendo utilizado Dicloreto de metano como solvente no processo líquido-líquido, em um funil de separação. Em cada amostra foram adicionados os padrões surrogates (2,4 – Dibromofenol) para verificar o rendimento da extração e quantificação dos resultados.

A quantificação e identificação dos compostos foi realizada através de um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 6850^a, Flame Ion Detector (FID), equipado com um injetor automático. Tanto nas amostras de água quanto nas de sedimento os fenóis apresentaram-se abaixo dos limites de detecção do equipamento, portanto não serão reportadas neste documento.

1.1.3.5 Amins

O método analítico para extração de amins nas amostras de água e sedimento, é baseado na metodologia apresentada por UNEP/IOC/IAEA (1992), EPA 8270C, EPA 3630, EPA 3510 e EPA 8015B. Foram extraídos 1 L de cada amostra, sendo utilizado dicloreto de metano como solvente no processo líquido-líquido, em um funil de separação. Em cada amostra foram adicionados os padrões surrogates (N-Etil-p-toluidina; Trifenilamina; 6-Chloro-3-methyl-1-[2-pyridinyl]-1H-i e N-(4-clorofenil)-1,2-fenil-enediamina) para verificar o rendimento da extração e quantificação dos resultados.

A quantificação e identificação dos compostos foi realizada através de um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890 acoplado a espectrômetro de massas 5975c (GC-MS), equipado com um injetor automático e uma coluna capilar DB-5 com dimensões $30\text{m} \times 0,250 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$. Nas amostras de sedimento as amins apresentaram-se abaixo dos limites de detecção do equipamento, também não sendo reportados neste documento.

1.1.3.6 Carbono orgânico dissolvido

As amostras de água foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 μm para a separação da fração dissolvida. A determinação da concentração da carbono orgânico dissolvido foi realizada através de um analisador TOC (Shimadzu). O equipamento primeiramente determina a concentração do carbono orgânico total, seguido do carbono inorgânico, para, então, ser determinado o carbono orgânico através da diferença entre esses resultados. Para a análise do carbono inorgânico, é adicionado às amostras HCL 1M. Todas as análises foram feitas em 3 réplicas e foram realizadas análises de brancos para controle de qualidade do processo. Previamente à análise das amostras, foram realizadas curvas de calibração que, ao apresentar boa regressão ($r^2 \geq 0,99$), foram utilizadas na quantificação da MOD.

1.1.3.7 Isótopos

Os filtros contendo o material particulado foram cortados em círculos de 9 mm de diâmetro e descarbonatados em atmosfera de HCl fumegante PA dentro de um dessecador por 16 horas. As amostras permaneceram à 60 °C em estufa de secagem por 8 horas e os filtros foram encapsulados em cápsulas de estanho para posterior injeção no analisador elementar Flash EA acoplado ao EMRI Delta V Plus.

As determinações do $\delta^{13}\text{C}$ do carbono orgânico total (COT) e $\delta^{15}\text{N}$ do nitrogênio total (NT) foram realizadas através do analisador elementar Flash EA acoplado ao espectrômetro de massas de razão isotópica (EMRI) Delta V Plus, da marca Thermo. Foram introduzidos dois pulsos do gás de referência (N_2) com intensidade de 7000 mV no início de cada corrida e dois pulsos do gás de referência (CO_2) com intensidade de 14000 mV no final da corrida. Os gases de referência foram previamente calibrados a partir do valor médio obtido após 10 determinações do padrão certificado IAEA USGS40. Os resultados de $\delta^{15}\text{N}$ e o $\delta^{13}\text{C}$ são expressos em per mil (‰), calculados de acordo com o valor do segundo pulso do seu respectivo gás de referência. Os valores são reportados como a média de duas injeções.

As condições instrumentais para a determinação dos isótopos de carbono e nitrogênio podem ser consultadas na Tabela 4.

Tabela 4: Condições do AE-EMRI para determinação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$.

Equipamentos	<p>Analisador Elementar (EA) – Modelo Flash EA, série 1112.</p> <p>Espectrometro de Massas de Razão Isotópica – Modelo Delta V Plus. Fabricante: Thermo Scientific.</p> <p>Estação de dados: Isodat 3.0</p>
Forno de Combustão:	Preenchido com óxido de cobalto, cobre metálico e óxido de cromo

Gases e Fluxos:	
Referência (CO ₂ e N ₂):	150 mL min ⁻¹
Carreador (He):	110 mL min ⁻¹
Oxidação (O ₂):	200 mL min ⁻¹
Temperatura:	
Forno de combustão:	1020 °C

O limite de detecção e de quantificação das análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ estão relacionados a amplitude do sinal produzido pelo analito, que foi estimado em ≥ 500 mV (LD). Para garantir a qualidade analítica dos resultados, o padrão certificado IAEA USGS40 foi injetado a cada 6 injeções (ou 3 amostras), sendo aceito um desvio menor que ± 0.5 ‰.

1.2 MATRIZ SEDIMENTO

1.2.1 Nutrientes

1.2.1.1 Especificação de fósforo no sedimento

O método para análise de especificação do fósforo (P) é descrito em Anschutz e Deborde (2016) e consiste em extrações sequenciais, desde a água intersticial até 7 frações do sedimento, de onde se obtém das frações P trocável, P ligado a ferro, P associado a apatia biogênica e P associado a apatita autigênica e carbonato. O P dissolvido em água intersticial é medido a partir da separação da água presente na amostra de sedimento por centrifugação. As frações de P do sedimento são extraídas através de procedimentos de agitação em tubos de polipropileno, onde adiciona-se uma solução ao sedimento macerado e pesado, seja ela básica, neutra ou ácida; podendo ser uma solução tampão, ácido clorídrico (HCl) 0,2M ou água ultrapura. Em paralelo, foi feita a solução de leitura, composta por molibdato de amônio, ácido sulfúrico diluído, ácido ascórbico e tartarato de antimônio e potássio. Os resultados são obtidos a partir dos dados de absorbância da reação da solução de leitura com o extrato diluído após análise em espectrofotômetro com comprimento de onda de 885 λ.

1.2.2 Metais

1.2.2.1 Metais parciais

Os sedimentos foram liofilizados e homogeneizados e o processo de extração para os elementos ferro (Fe), alumínio (Al), manganês (Mn), arsênio (As), prata (Ag), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), Chumbo (Pb), vanádio (V), zinco (Zn) e mercúrio (Hg) foram realizados de acordo com o método da EPA 3051 para determinação da fração disponível. A determinação destes elementos atendeu as descrições presentes no método EPA 6020 para determinação multi-elementar dos analitos por meio de espectrometria de massas associado a plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Tabela 5: Valores de limite de detecção (LD), de quantificação (LQ) e porcentagem de recuperação dos metais no material de referência certificado (MRC NIST 2702).

Elementos	ICP-MS		MRC NIST 2701		Recuperação (%)
	LD	LQ	Valor obtido	Valor certificado	
Fe	0,0001	0,0004	92814,09	79100	117,34
Al	0,0010	0,0029	17331,45	84100	20,60
Mn	0,0004	0,0013	1715,31	1757	97,63
As	0,0002	0,0005	35,04	45,5	77,02
Ag	0,0001	0,0002	-	-	-

Elementos	LD	LQ	Valor obtido	Valor certificado	Recuperação (%)
Ba	0,0002	0,0006	64,15	397,4	16,14
Cd	0,0001	0,0002	0,82	0,811	101,37
Co	0,0001	0,0002	17,41	27,76	62,72
Cr	0,0011	0,0032	107,95	352	30,67
Cu	0,0001	0,0002	-	-	-
Ni	0,0001	0,0002	54,92	75,4	72,84
Pb	0,0001	0,0004	114,68	130	88,98
V	0,0001	0,0002	274,32	360	76,20
Zn	0,0001	0,0002	484,09	480	100,85
Hg	0,0001	0,0002	0,45	0,447	100,08

1.2.2.2 Especificação de metais no sedimento – extração sequencial

O sedimento foi extraído a temperatura ambiente por 1h com a adição de 8mL da solução de cloreto de magnésio (1M; MgCl₂; pH 7,0) ou solução de acetato de sódio (1M; NaOAc, pH 8,2) com agitação contínua. Os extratos foram analisados por ICP-MS.

O resíduo da F1 foi extraído a temperatura ambiente com 8mL de 1M NaOAc com pH ajustado a 5,0 com o uso de ácido acético (HOAc) em constante agitação por um período de 5h. Os extratos foram analisados por ICP-MS.

O resíduo da F2 foi extraído com adição de 20mL de 0,3 M Na₂S₂O₄ + 0,175 M citrato de sódio + 0,025 M ácido cítrico ou com 0,04 M NH₂OH·HCl em 25% (v/v) de HOAc em agitação ocasional, condicionado em temperatura a 96 ± 3°C por um período de 6h. Os extratos foram analisados por ICP-MS.

O resíduo da F3 foi extraído com a adição de 3mL de ácido nítrico (HNO₃) a 0,02M e 5mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%, com o pH ajustado para 2 com HNO₃. A mistura foi aquecida a 85 ± 2°C por 2h com agitação ocasional. Após esse período, 3mL de peróxido de hidrogênio (30%; pH 2,0 com HNO₃) foi adicionado e novamente aquecido a 85 ± 2°C por 3h com agitação intermitente. Após esfriar, 5mL de acetato de amônio (3,2M; NH₄OAc) em 20% (v/v) HNO₃ e a amostra diluída a 20 mL com água ultrapura e continuamente agitada por 30 minutos. Os extratos foram analisados por ICP-MS.

O método original descrito por Tessier (1979) propõe o uso da solução com uma mistura de ácido fluorídrico e ácido perclórico. Contudo, no presente trabalho foi utilizado a extração com o uso de água-

régia 3:1 (v/v) de ácido clorídrico: ácido nítrico (pseudo-total) como substituição ao previamente proposto. Os extratos foram analisados por ICP-MS.

1.2.2.3 Terras raras

O procedimento de extração e análise dos elementos terras raras no sedimento foi descrito previamente para a matriz água. Neste item são apresentados na Tabela 6 os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), que são os mesmos para o MPS e sedimento, porém nas extrações do sedimento foi utilizado um material de referência certificado (MRC NIST 2702) para quantificar a recuperação do sinal do elemento cério com a abertura total do sedimento. Apenas este elemento é contemplado pelo MRC.

Tabela 6: Valores dos limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e a % de recuperação do MRC NIST 2702 obtidos para os elementos terras raras.

Elementos	ICP-MS		MRC NIST 2702		Recuperação (%)
	LD	LQ	Valor obtido	Valor certificado	
La	0,0001	0,0004	-	-	-
Ce	0,0010	0,0029	56,0	66,5	84,2
Pr	0,0004	0,0013	-	-	-
Nd	0,0002	0,0005	-	-	-
Sm	0,0001	0,0002	-	-	-
Eu	0,0002	0,0006	-	-	-
Gd	0,0001	0,0002	-	-	-
Dy	0,0001	0,0002	-	-	-
Ho	0,0011	0,0032	-	-	-
Er	0,0001	0,0002	-	-	-
Tm	0,0001	0,0002	-	-	-
Yb	0,0001	0,0004	-	-	-
Lu	0,0001	0,0002	-	-	-

1.2.3 Orgânica

1.2.3.1 Hidrocarbonetos, hpas, esteróis e ácidos graxos

A determinação de compostos orgânicos no sedimento se baseia nas metodologias descritas pela EPA 3540c, EPA 8015C e EPA 8270, para extração sólido-líquido. O sedimento foi extraído através um sohxlet automático, sendo extraídos 10 g (peso seco) de sedimento. Em cada amostra foram adicionados padrões surrogates (P-terfenil; C20d, C24d e C30d; Androstanol; N-Etill-p-toluidina; Trifenilamina; 6-Chloro-3-methyl-1-[2-pyridinyl]-1H-i e N-(4-clorofenil)-1,2-fenil-enediamina; 2,4 – Dibromofenol) para verificar o rendimento da extração. O extrato resultante foi submetido à uma coluna cromatográfica de fracionamento num sistema sólido-líquido, para separação dos parâmetros a serem analisados, sendo obtidas as seguintes frações: F1 – hidrocarbonetos alifáticos, eluídos em 50 ml de hexano; F2 – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), eluídos em 70 ml diclorometano:hexano (1:1); F3 – esteróis, eluídos em 70 ml de acetato de etila; F4 – ácidos graxos, eluídos em 70 ml de metanol.

A quantificação e identificação dos compostos foi realizada através de um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890 acoplado a espectrômetro de massas 5975c (GC-MS), equipado com um injetor automático e uma coluna capilar DB-5 com dimensões 30m x 0.250 mm x 0.25µm. Para cada fração foi adicionado o padrão interno correspondente, e injetados 1ul no GC-MS.

1.2.3.2 Pesticidas e pcbs

Os PCBs e POCs analisados são os descritos na Resolução Conama 454/12 para sedimentos e 357/05 para água. A descrição detalhada do método analítico utilizado está em SOUZA et al. (2018) e foi adaptado de UNEP (1992). Aproximadamente 20 g de sedimentos foram extraídos em Soxhlet e 8 L de água extraídos em funil de separação líquido-líquido, seguindo o protocolo EPA 3510C. Em seguida todos os extratos passaram pela etapa de purificação por cromatografia de adsorção em coluna e a determinação dos compostos foi feita por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS). Quanto ao controle de qualidade, os brancos analisados não indicaram interferências externas significativas. As recuperações médias dos padrões subrogados e os limites de detecção do método foram de $42 \pm 10\%$ (PCB 103), $48 \pm 13\%$ (PCB 198) e $0,0625 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente, para as amostras de água, e de $106 \pm 13\%$ (PCB 103), $124 \pm 17\%$ (PCB 198) e $0,025 \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, para as amostras de sedimentos. A análise de variância não paramétrica Kruskal-Wallis (nível de significância $\alpha = 0,05$), seguida do teste post-hoc de Dunn (na detecção de diferenças significativas) foi aplicada sempre que observada alguma tendência de variação espacial ou temporal nas concentrações dos POPs analisados. As análises foram realizadas através do pacote estatístico PMCMR (versão 4.3), no ambiente de programação RStudio (versão 1.2.5001).

1.2.3.3 Análise elementar

As amostras de sedimento foram liofilizadas e maceradas em gral e pistilo de ágata e posteriormente descarbonatado. A descarbonatação da matéria orgânica foi realizada pela adição de HCL 1M

diretamente nas amostras em tubos tipo FALCON. O procedimento foi repetido por duas vezes, sendo as amostras lavadas, centrifugadas e liofilizadas. Os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ET) foram determinados através de um analisador elementar (Euro Vector EA3000). 10 mg das amostras foram pesados em cápsulas de estanho em balança analítica de precisão (0,001mg), que foram posteriormente inseridas no equipamento para quantificação. Para a quantificação da composição elementar, foram realizadas curvas de calibração (com 6 concentrações entre 0,5 mg a 1,5 mg), usando-se padrão de sulfanilamida com massa elementar conhecida. As amostras foram analisadas após à curva padrão e somente se essa apresentar boa regressão ($r^2 \geq 0,99$). Foram ainda analisados brancos e amostras em triplicata. Os resultados foram verificados por software no computador e posteriormente tratados em relação a massa obtida para cada elemento e validados pelo coeficiente de variação (<10%).

1.2.3.4 Isótopos

Em cápsulas de prata, foram pesados cerca de 6,0 ($\pm 1,0$) mg de sedimento previamente liofilizado e macerado. As cápsulas foram acomodadas em barquinhas de cerâmica sobre uma placa aquecedora à 100 °C. Com pipeta Pasteur, foi adicionada 1 gota de HCl (1 mol L⁻¹) diretamente nas amostras dentro da cápsula. O procedimento foi repetido a cada 10 minutos até que não fosse mais observada liberação de CO₂. As amostras permaneceram à 100 °C em estufa de secagem por 12 horas para posterior injeção no analisador elementar Flash EA acoplado ao EMRI Delta V Plus. Os procedimentos analíticos são os mesmos do MPS citados anteriormente.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 MATRIZ ÁGUA

2.1.1 Setor Abrolhos

2.1.1.1 Nutrientes

- **Nutrientes dissolvidos**

Com o intuito de avaliar o impacto do rejeito de minério em relação aos compostos químicos encontrados na região costeira adjacente a foz do Rio Doce, esta seção objetiva, primeiramente, analisar os nutrientes dissolvidos como o ortofosfato (HPO_4^{3-}), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$; n-amoniacal) e silício reativo dissolvido (DSi) em amostras de água coletadas em sub-superfície e fundo no setor de Abrolhos. São avaliados, ainda, os conteúdos totais de fósforo e nitrogênio na água e a especiação de fósforo no sedimento de acordo o método descrito previamente.

Sabendo que os nutrientes são essenciais para o equilíbrio da cadeia trófica e que sua escassez ou excesso podem causar impacto na biodiversidade marinha, foram realizadas análises do ortofosfato (HPO_4^{3-}), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$; n-amoniacal) dissolvidos na água do mar. Além disso, serão reportados o nitrogênio e fósforo total presente na água do mar, que permite conhecer a fração orgânica deste íon.

Os resultados de nutrientes dissolvidos nas águas do Parque Nacional Marinho dos Abrolhos são apresentados na Figura 1. A campanha amostral 1, em outubro de 2018, possui concentrações máximas superiores que a campanha 7 para sílica dissolvida e ortofosfato, que podem estar relacionados entre si devido a associação entre o fósforo e o material particulado terrígeno (WANG e LI, 2010). A concentração mais alta de sílica dissolvida (DSi) encontrada na plataforma de Abrolhos foi de $2,64 \mu\text{mol/L}$ no ponto ABR 01, que está mais próximo à costa e sob influência dos rios Mucuri e Caravelas. A sílica é um indicador do *input* de sedimento fluvial no oceano por ser um dos principais constituintes das rochas continentais (TRÉGUER et al., 1995).

Em relação a estratificação dos nutrientes na coluna d'água, observa-se que ortofosfato e sílica são mais concentrados na superfície, e nitrito e amônia no fundo, para ambas as campanhas. Já o nitrato apresenta uma inversão do padrão em relação aos demais nutrientes nitrogenados, estando mais concentrado na superfície do que no fundo na campanha 7. A análise temporal das duas campanhas em Abrolhos quanto aos níveis de nutrientes dissolvidos mostra que existem diferenças significativas nas concentrações (Teste de Steel-Dwass; $p < 0,05$), exceto para nitrito e nitrato (Kruskal-Wallis; $p > 0,05$).

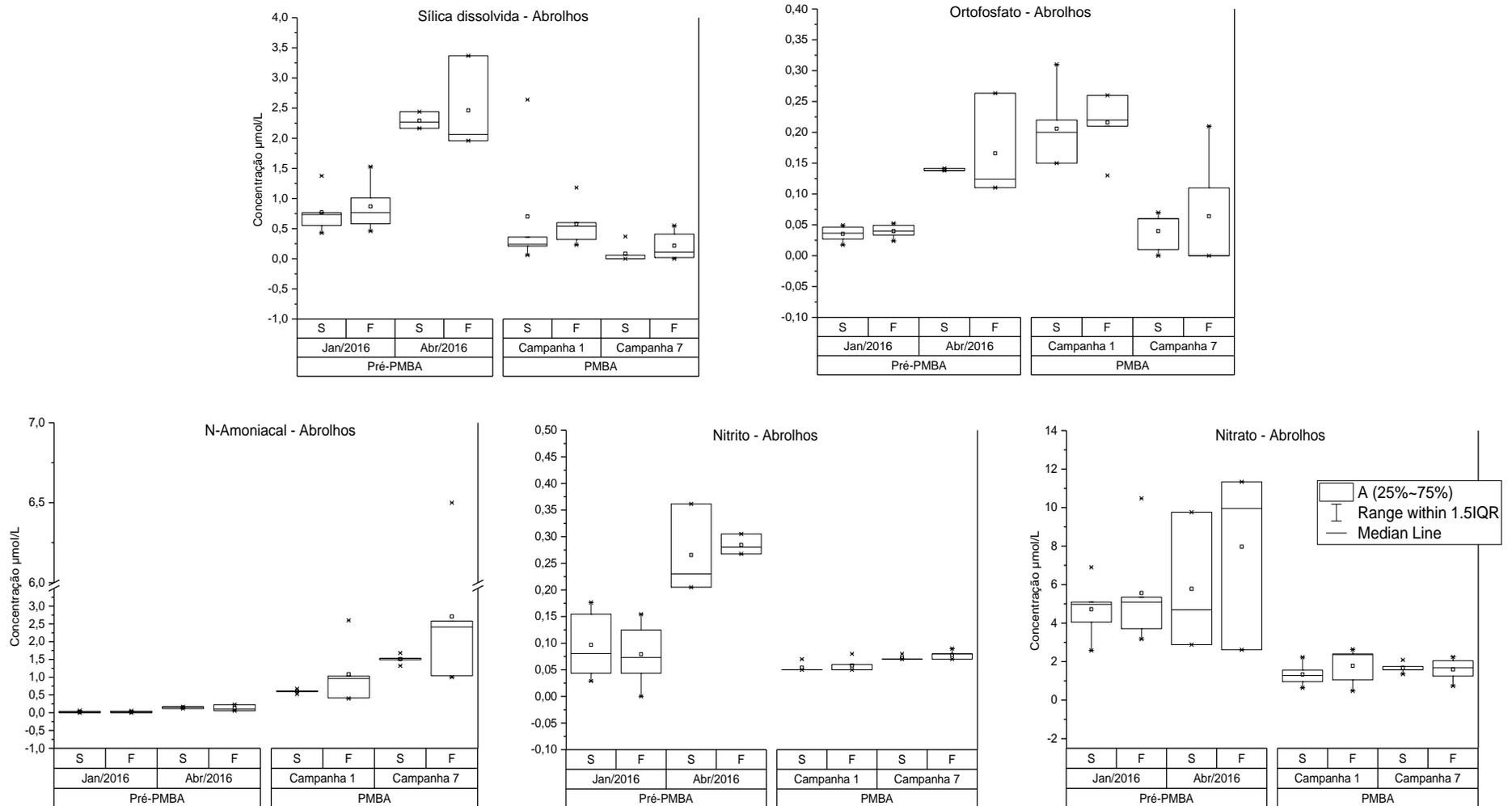
Avaliando as médias dos nutrientes dissolvidos, é observado um aumento geral das concentrações na campanha 7 em Abrolhos. Esse aumento pode estar associado a tempestade tropical Iba ocorrida no final de março de 2019 e que se concentrou exatamente na região monitorada nesta pesquisa. Eventos

climáticos como esse tendem a concentrar os nutrientes na coluna d'água devido a ressuspensão do sedimento ou por deslocamento e mistura de massas d'água mais enriquecidas.

Estas variações reportadas para os níveis de nutrientes dissolvidos em Abrolhos além de estarem associadas a eventos climáticos, estão também ligadas a configuração da comunidade fitoplanctônica, visto que são organismos da base da cadeia alimentar marinha, responsáveis pela ciclagem de nutrientes e transferência destes a níveis tróficos superiores (CLARCK et al., 1998). É possível que a maior densidade fitoplanctônica observada na campanha 1 tenha relação com a diminuição das concentrações de nutrientes dissolvidos devido a utilização por estes produtores primários e retenção na forma de matéria orgânica particulada. Destaca-se, ainda, o aumento significativo nas concentrações de nitrogênio amoniacal ($6,5 \mu\text{mol/L}$) na água de fundo do ponto mais offshore da plataforma continental de Abrolhos (ABR 04), onde foi observado paralelamente o aumento expressivo na comunidade de cianobactérias responsáveis pela fixação do gás nitrogênio em íons amônio.

De uma forma geral, apenas as concentrações de nitrogênio amoniacal aumentaram no setor de Abrolhos em relação aos dados pretéritos ao rompimento da barragem e ao monitoramento emergencial um ano após a chegada do rejeito de minério de ferro ao mar.

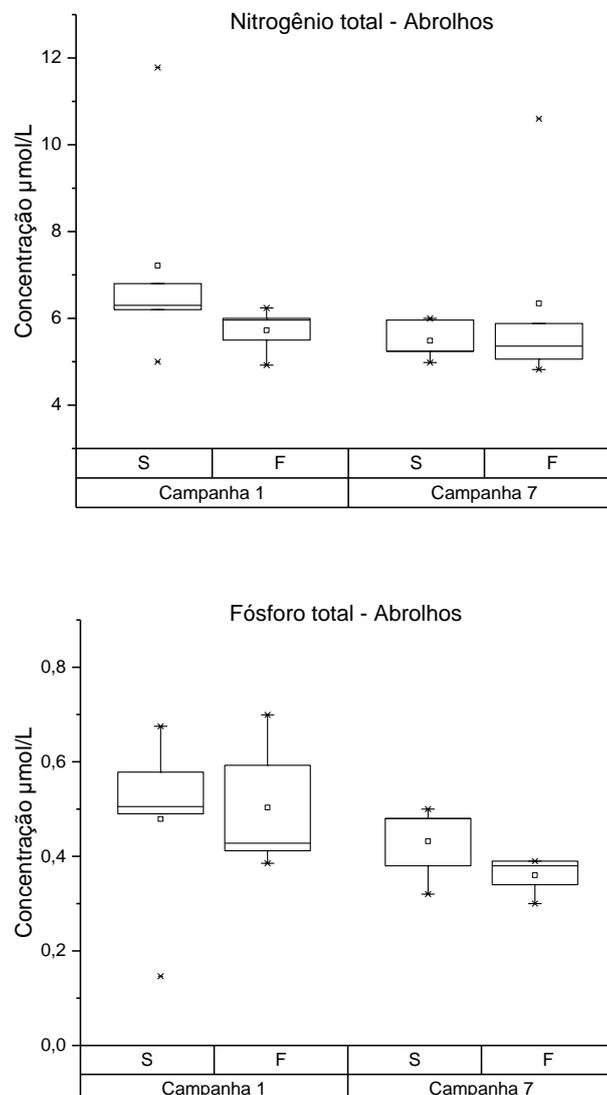
Figura 1: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Abrolhos nas campanhas amostrais 1 e 7.



- **Fósforo e Nitrogênio total**

Em relação as concentrações de nitrogênio e fósforo total (Figura 2) em Abrolhos, as concentrações estão abaixo da média reportada por Figueiredo et al. (2016) para a plataforma continental de estudo, que é de 10 $\mu\text{mol/L}$ para NT e 0,8 $\mu\text{mol/L}$ para PT. Ao comparar os nutrientes nitrogenados dissolvidos com o total são obtidos valores médios de nitrogênio orgânico de 4 $\mu\text{mol/L}$, que representam cerca de metade do N presente nas águas do setor de Abrolhos. O mesmo ocorre para o fósforo. Essa característica indica que uma significativa fração deste íon está integrada a alta produtividade típica da região, o que é confirmado pela densidade numérica total de fitoplâncton em Abrolhos.

Figura 2: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Abrolhos nas campanhas 1 e 7.

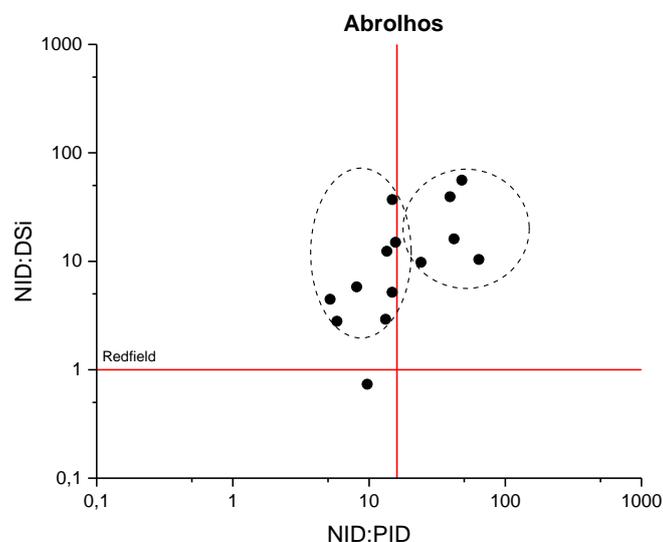


- **Relações inorgânicas**

O nitrogênio e o fósforo são os principais nutrientes limitantes no desenvolvimento do plâncton. Geralmente o nitrogênio é mais solúvel e, portanto, menos limitante que o fósforo. Porém, o mais comum é que o nitrogênio limite a produção primária em águas oceânicas (PAERL, 2009). A razão de N e P constituinte dos fitoplânctons é conhecida como razão de Redfield, que ocorre na proporção estequiométrica de 16N:1P. Essa razão reflete o balanço geral no oceano entre a produtividade primária, a denitrificação e a fixação de N₂ (LIBES, 1992).

Na Figura 3 são apresentados as relações entre nitrogênio inorgânico total (NID), fósforo inorgânico total (PID) e silício reativo dissolvido (DSi) para a região de Abrolhos. É importante considerar que aumento exacerbado na série nitrogenada pode causar um desequilíbrio na produtividade primária. De acordo com ANDERSON *et al.* (2008), o aumento ou diminuição da biomassa fitoplanctônica e da produtividade primária devido as elevadas concentrações ou limitação de nutrientes propicia o crescimento seletivo de algas alterando o ecossistema da região (ANDERSON *et al.*, 2008). A análise de dispersão indica que há limitação em sílica dissolvida para praticamente todas as amostras. Essa condição está ligada a menor contribuição de aporte terrígeno nessa plataforma, em especial nos pontos mais *offshore*. Já a relação entre NID:PID indica que ora a região está limitada em fósforo, ora em nitrogênio, de forma que a limitação em nitrogênio predomina em frequência de ocorrência. Estas limitações podem causar um desequilíbrio na comunidade fitoplanctônica.

Figura 3: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID) fósforo (PID) e silício (DSi) no setor de Abrolhos. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.



2.1.1.2 Metais

Este setor foi contemplado em duas campanhas no período do monitoramento, sendo estas as campanhas 1 e 7, tendo cinco pontos amostrais, ABR 01, 02, 03, 04 E 05.

- **Metais Dissolvidos**

Em termos de concentração média dos elementos na fração dissolvida, com exceção da Ag, Al e Zn, todos os outros metais e arsênio apresentaram maiores concentrações na campanha 7. Esse incremento pode ser observado nas figuras presentes no Apêndice B. Juntamente com a região de Abrolhos, esses elementos que obtiveram um incremento em suas concentrações entre as campanhas 1 e 7, também apresentaram elevação de suas concentrações em outras regiões (norte, foz, costa das algas e sul), indicando uma homogeneização na distribuição desses elementos sobre a região costeira. Dentre as concentrações encontradas na região de abrolhos, em comparação com a legislação brasileira vigente para níveis desses elementos e classificação de águas, CONAMA 357/2015, pode-se observar que a região de Abrolhos não apresentou valores acima dos previstos pela mesma para a fração dissolvida (Apêndice B). Mesmo ao comparar os valores encontrados com valores estabelecidos por entidades internacionais, como a Agência de proteção ambiental americana (“Environmental Protection Agency” – EPA), as concentrações encontradas na região de Abrolhos em ambas as campanhas (1 e 7), não se apresentaram maiores que os estabelecidos, como observado nas figuras contidas no Apêndice B.

Em comparação com os valores propostos pela EPA para possíveis efeitos agudos e crônicos nos organismos, para amostras superficiais, Fe, Co e Hg apresentaram frequência de ocorrência de concentrações acima dos estabelecidos para efeitos crônicos nas campanhas, isso em todos os pontos amostrais de abrolhos (Apêndice B). Outros metais como o Cu e Pb somente apresentaram essas frequências de ocorrência em alguns pontos, ou seja, ABR 02, 03 e 04 para Cu, e ABR 05 para Pb. Já em referência as amostras de fundo, apenas Fe e Hg apresentam em todos os pontos amostras de Abrolhos a ocorrência de concentrações para efeitos crônicos à biota acima de 50% das campanhas. Co apresentou essa frequência de ocorrência de 50% nos pontos ABR 01, 02, 03 e 04, enquanto que Cu apenas no ponto ABR 03. Para ambas as profundidades e todos os metais, essas ocorrências foram observadas na campanha 7.

- **Metais Totais**

Em termos de concentrações dos elementos nas frações de água total, os elementos Fe, Al, Mn, Ba, Cd, Cr, Cu e Ni apresentaram aumentos na campanha 7 quando comparados a campanha 1. Dentre esses elementos que apresentaram incrementos em suas concentrações médias, destaca-se o Fe, apresentando um aumento maior que dez vezes em sua concentração média. Quanto aos demais elementos, o As manteve a mesma faixa de concentração entre as duas campanhas mencionadas, ao passo que Ag, Co, Pb, V e Zn apresentaram um decréscimo em suas concentrações médias na campanha 7 em comparação às encontradas na campanha 1. Similarmente às concentrações da fração dissolvida, os metais e As não apresentaram níveis acima aos estabelecidos pela CONAMA 357/2015 para o ambiente marinho. No entanto, os elementos As e Cu apresentaram valores acima dos estabelecidos por entidades internacionais (EPA - NRWQC, 2004; Apêndice B), podendo ter efeitos crônicos à biota local.

- **Metais Particulados**

Dentre os pontos amostrais na região de Abrolhos, observa-se elevadas concentrações de Fe, Al, Mn para o material particulado no ponto mais próximo do continente, ou seja, ABR 01, tanto na superfície (11202,27, 5901,647 e 99,90 µg/g, respectivamente), quanto ao fundo (12719,41, 6113,00 e 115,42 mg/kg, respectivamente). Contudo, o ABR 05 foi o que apresentou maiores concentrações para Fe, Al, Mn, As, Ba, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn (Apêndice B), indicando assim fontes distintas, ou mesmo, processos distintos no particionamento desses elementos na região, por se tratar de pontos distantes, sendo um próximo à costa e outro mais distante. Esse padrão de elevadas concentrações no ponto ABR 01 também é observado nos sedimentos para os elementos Fe, Al, Mn, As, Ba, Co, Cr, Pb e V.

- **Metais Lábeis**

Os dados de concentração lábil dos elementos foram avaliados do ponto de vista de suas distribuições espacial (setores) e temporal (campanhas amostrais). Além disso, buscou-se comparar os dados obtidos com informações de pluviosidade das regiões próximas aos setores, visando estabelecer correlações devido aos períodos de seca ou de chuvas que ocasionam aumento da vazão do Rio Doce.

Para os dados das campanhas semestrais 1 e 7, apresentados nas Figura 4 e Figura 5 constatou-se grande variabilidade em termos de concentração, devido a biogeoquímica desses elementos que estão relacionadas a processos como complexação com ligantes orgânicos provenientes da matéria orgânica dissolvida, além de mudanças no pH e salinidade da água nas regiões (COSTA et al., 2013). Não foram constatadas diferenças significativas entre amostras de fundo e superfície. O elemento Al não foi detectado nesse setor.

Figura 4: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Abrolhos nas campanhas de amostragem 1 e 7.

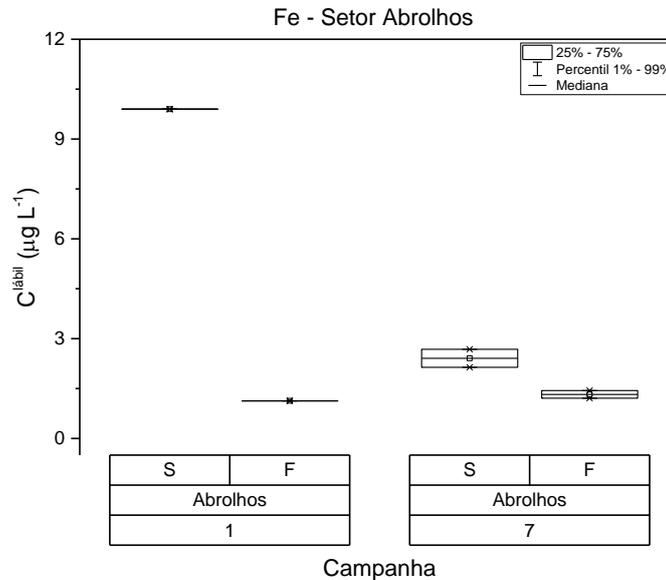
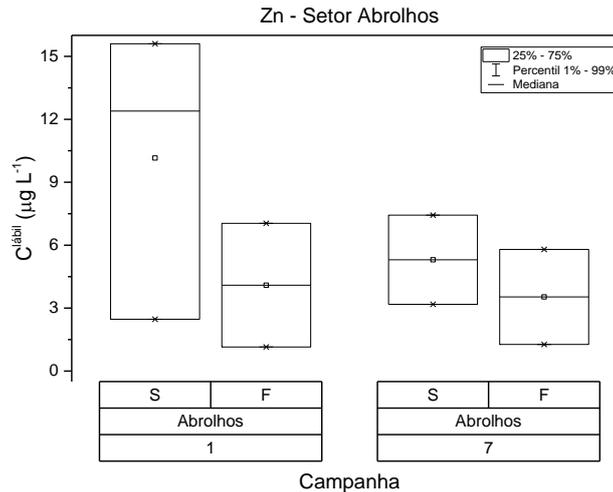


Figura 5: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Abrolhos nas campanhas de amostragem 1 e 7.



- **Terras Raras**

Os Elementos Terras Raras (ETR), ou apenas “terras raras”, fazem parte de um grupo de 15 metais que, apesar do nome, são relativamente abundantes na natureza. Os lantanídeos, como são denominados, são os elementos de lantânio (La) ao lutécio (Lu), com números atômicos entre 57 e 71. Os ETRs são elementos formados por íons normalmente encontrados no ambiente natural na forma trivalente, com exceção do cério (Ce) e do európio (Eu), que são estáveis como Ce⁴⁺ em ambiente oxidante e Eu²⁺ em ambiente reduzido (ENDERFIELD, 1988). Eles são classificados em dois grupos de acordo com o número atômico que, quando menores, designam os terras raras leves (ETRL), que

vai do lantânio (La) ao samário (Eu), e quando maiores, são classificados como pesados (ETRP), indo do gadolínio (Gd) ao lutécio (Lu) (LINNEN et al., 2014).

Diversas interpretações podem ser feitas em relação a ocorrência e distribuição dos Elementos Terras Raras (ETR) em compartimentos geológicos, como sua abundância total (Σ ETR, Σ ETRL e Σ ETRP), o comportamento a partir de um valor de referência em comum (normalização), o grau de fracionamento (ETRL/ETRP) e anomalias de ocorrência (MIGASZEWSKI; GALUSZKA, 2015). Neste relatório serão avaliados o comportamento dos ETR normalizados e as anomalias de ocorrência no MPS e no sedimento (2-3 cm superficiais) com o objetivo de investigar a presença e distribuição do rejeito de minério de ferro na plataforma continental adjacente ao Rio Doce.

A normalização dos Elementos Terras Raras (ETR) pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) permite avaliar o padrão de distribuição dos elementos no sedimento e seu comportamento coerente gera uma assinatura capaz de indicar sua origem (REZAEI *et al.*, 2009).

Quadro 1: Valores de PAAS para normalização dos ETR recomendados por McLennan (1989) e as concentrações dos Elementos Terras Raras estão expressos em partes por milhão (ppm).

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
38,2	79,6	8,83	33,9	5,55	1,08	4,66	4,68	0,99	2,85	0,405	2,82	0,433

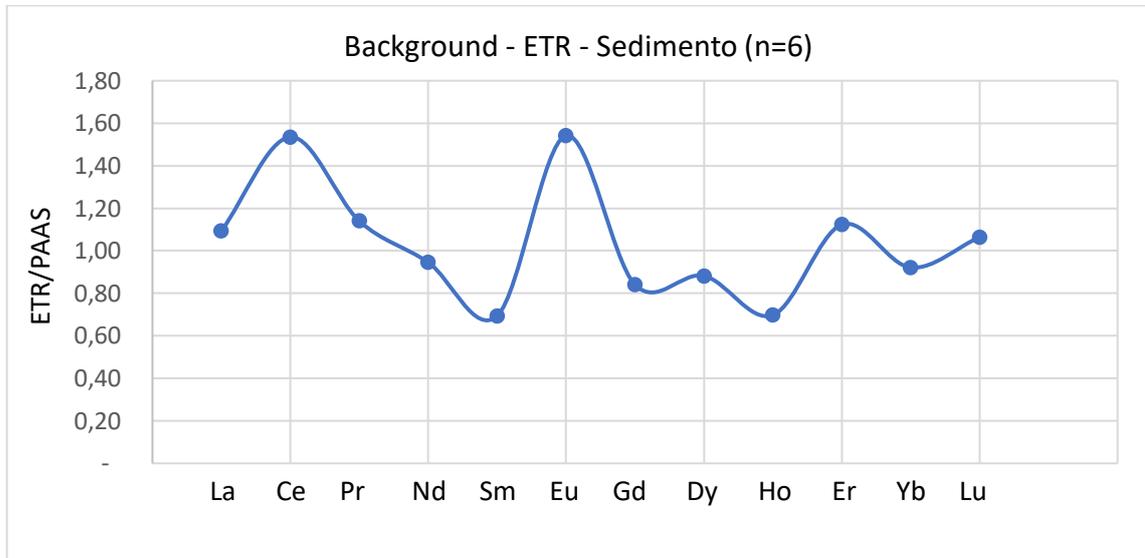
Com o intuito de traçar a presença do rejeito na região costeira monitorada, serão considerados como valores de background a análise dos ETR em 3 amostras basais (camadas de 1 cm) de testemunhos de cerca de 3 m de recuperação coletados na plataforma continental do Rio Doce (isóbata de 30 m), sendo um ao norte e um ao sul da desembocadura do rio (CAGNIN, 2018). Além destes, foram analisados o conteúdo de ETR em 3 amostras de rejeito de minério provenientes do Complexo de Germano, coletadas pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente do Espírito Santo (IEMA), em janeiro de 2018 (Quadro 2).

Quadro 2: Localização dos testemunhos coletados na Plataforma Continental do Rio Doce (CAGNIN, 2018) e das amostras de rejeito de minério coletadas no Complexo de Germano em Janeiro de 2018 (IEMA)

Local	Coordenadas (UTM)	
	X	Y
Testemunho T02 - Sul do Rio Doce	432225	7836092
Testemunho T03 - Norte do Rio Doce	414707	7815197
Nova Santarém	662158	7762303
Dique S3	664467	7761862

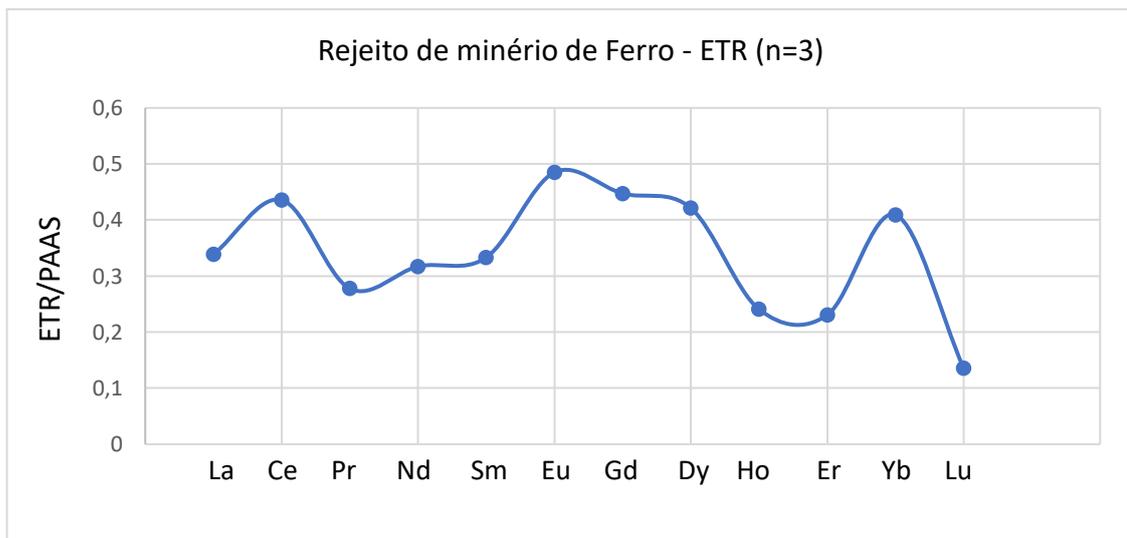
A assinatura dos elementos terras raras normalizados pelo PAAS nos testemunhos é expressa na (Figura 6). Destacam-se anomalias positivas de Ce e Eu, bem como o incremento dos elementos terras raras pesados (ETRP) érbio (Er) e lutécio (Lu). Observam-se, também, anomalias negativas de samário (Sm), gadolínio (Gd), hólmio (Ho) e yttérbio (Yb).

Figura 6: Média dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas 3 camadas de base nos testemunhos T02 e T03 coletados na Plataforma Continental do Rio Doce (CAGNIN, 2018).



A médias das concentrações dos ETR normalizadas pelo PAAS nas três amostras de rejeito de minério geraram o perfil de distribuição apresentado na (Figura 7).

Figura 7: Média dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas amostras de rejeito do minério do Complexo de Germano.

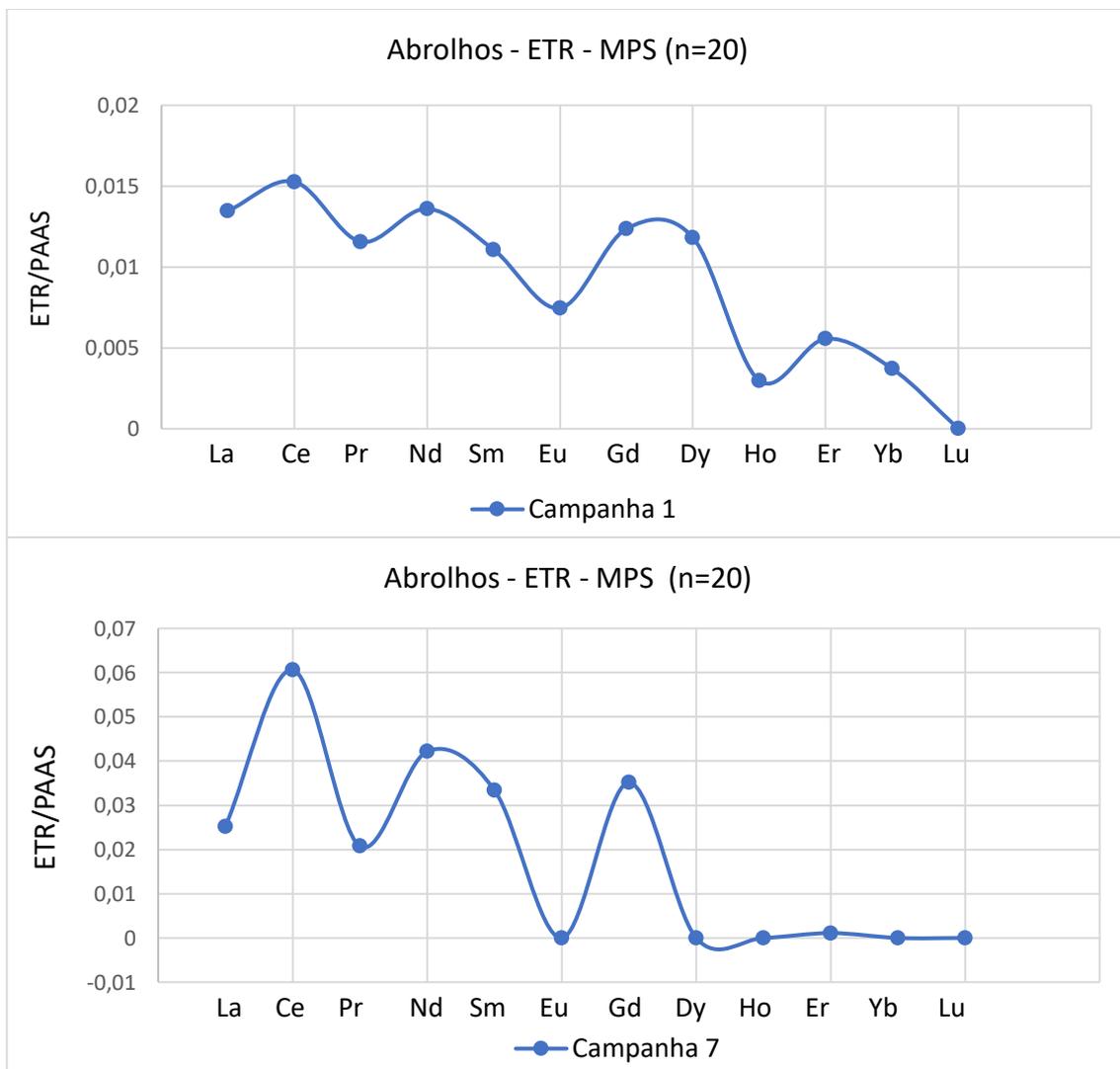


As principais características observadas na análise dos ETR/PAAS no rejeito de minério são o aumento de Ce, Eu, Dy e, principalmente, Yb e a diminuição de Pr, Ho, Er e Lu. Todos os valores representam anomalias negativas em relação ao folhelho. O comportamento dos ETR no rejeito indica diversas contradições em relação ao background observado nos testemunhos da plataforma continental do Rio Doce, desde o fracionamento até as concentrações observadas. Portanto, os resultados de ETR obtidos nestas amostras de rejeito servem de base comparativa para os dados de ETR no MPS e no

sedimento da região marinha monitorada pelo PMBA, podendo ser um bom traçador da sua ocorrência na região costeira.

Os resultados dos ETR no MPS da região de Abrolhos mostram uma distribuição distinta da observada nas amostras de rejeito tanto na campanha 1 (dezembro de 2018), quanto na campanha 7 (abril de 2019, Figura 8). Ambas as campanhas não apresentaram correspondência entre MPS e sedimento, com comportamento oposto entre os dois compartimentos, porém o MPS é similar entre as duas campanhas e o fracionamento coerente ao folhelho, onde os elementos terras raras leves (ETRL) são mais abundantes que os pesados (ETRP). A distribuição dos ETR no MPS tem características semelhantes a assinatura do rejeito, com algumas inconsistências como a depleção de Eu e incremento de Er. Sendo assim, não é possível confirmar a ocorrência do rejeito através dos ETR neste setor.

Figura 8: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão na campanha 1 (dezembro de 2018) e na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do Setor Abrolhos.



Aparentemente a assinatura dos ETR na plataforma de Abrolhos herda características específicas que podem estar ligadas a mistura de material carbonático e siliciclástico (Rio Caravelas), especialmente

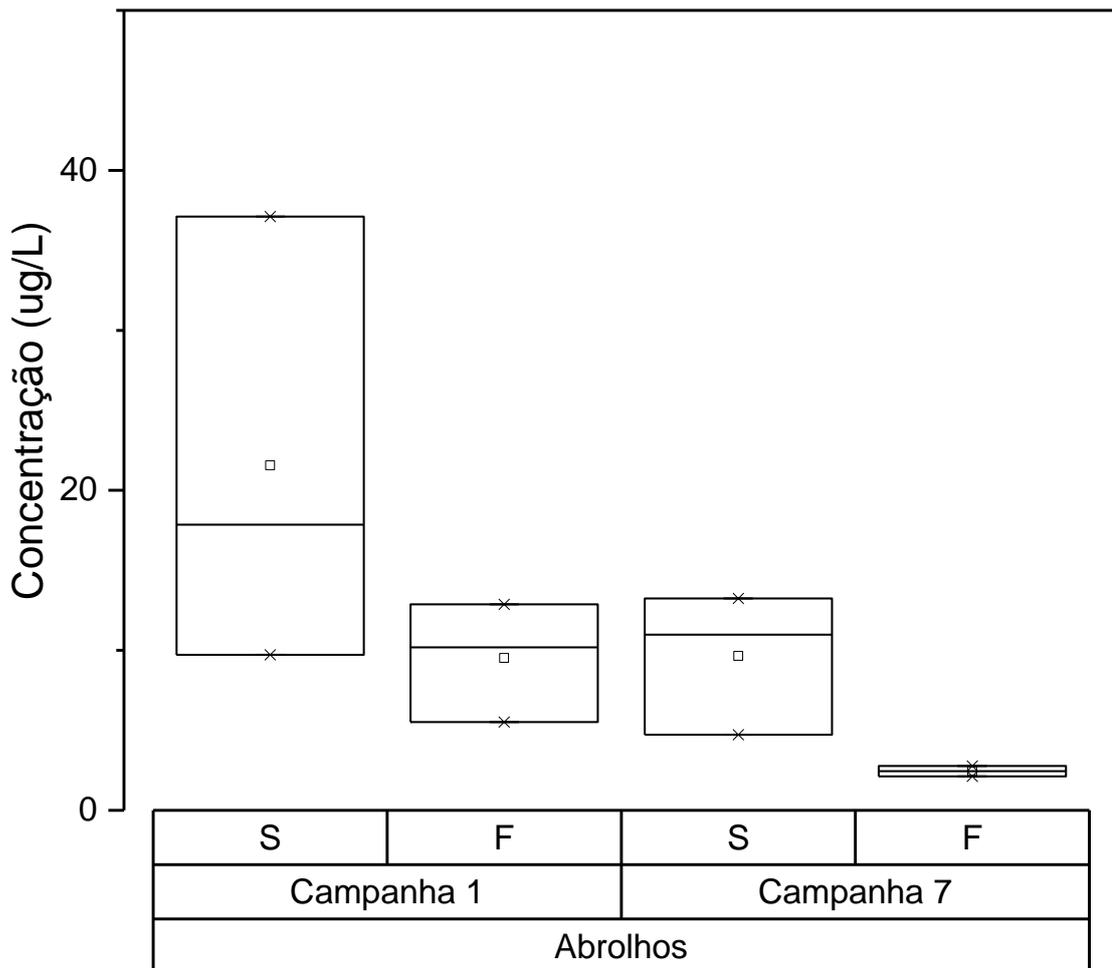
para o sedimento, não sendo possível responder precisamente sobre a presença do rejeito por meio da utilização dos ETR como *proxie*. Além disso, os dados correspondem a apenas duas campanhas de coleta.

2.1.1.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

Os valores de concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais em amostras de água coletadas no Setor dos Abrolhos estão ilustrados na Figura 9.

Figura 9. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor dos Abrolhos.



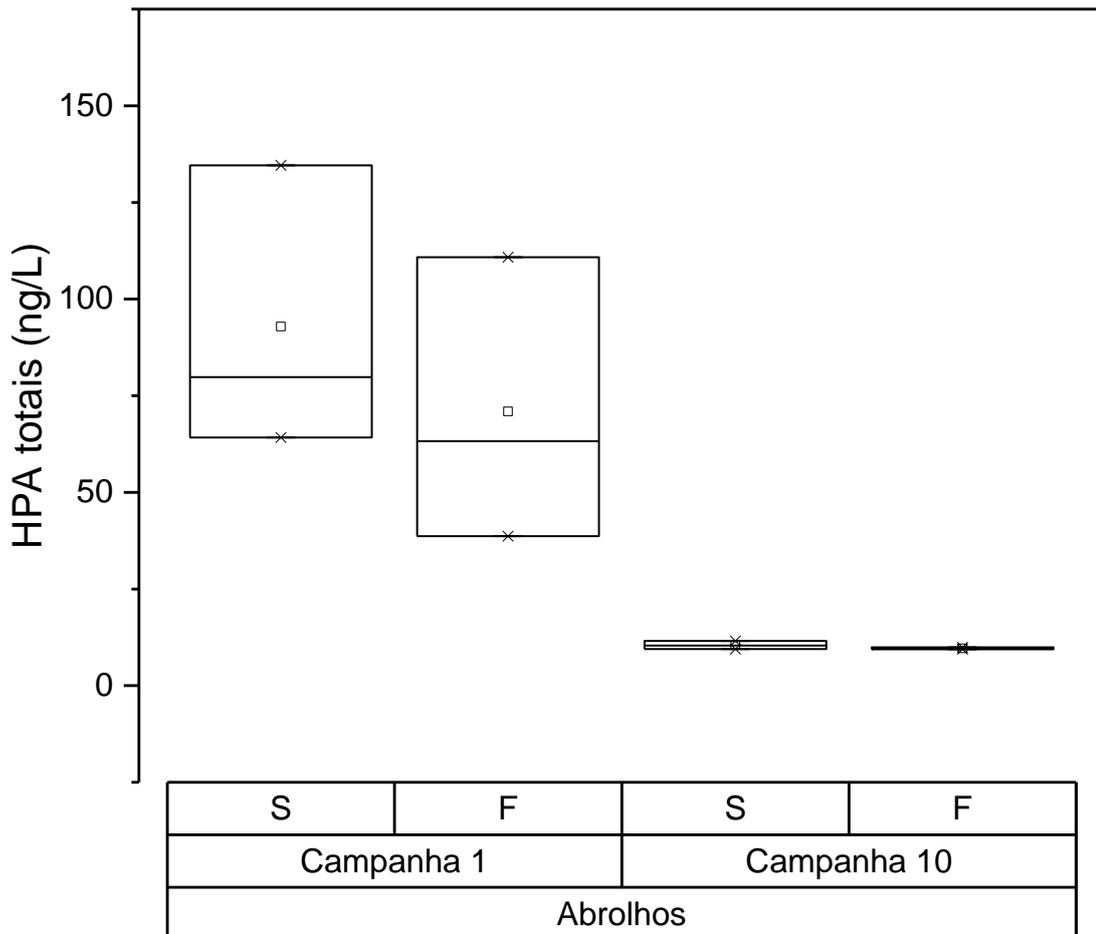
A distribuição de hidrocarbonetos alifáticos no Setor dos Abrolhos obedeceu ao mesmo perfil de dispersão, havendo uma maior concentração na campanha 1 em função de uma maior vazão do Rio Doce, atingindo até este ponto mais distal ao Norte. Nessa campanha foram registrados o máximo de concentração de 37,11 ug/L em ABR 1 S. Também se verificou a manutenção do perfil de maior concentração sempre em amostras superficiais. Na campanha 7, mesmo a passagem da tempestade tropical, esta aparentemente não foi tão atuante trazendo material em suspensão que incrementasse a

concentração de hidrocarbonetos, registrando assim valores inferiores a campanha 1 (máximo de 13,25 ug/L em ABR 1 S).

- **HPAs**

As concentrações de HPA totais (16 prioritários) estão apresentadas na Figura 10. As maiores concentrações foram observadas na campanha 1, com uma média de 81,88 ng/g, variando de 38,64 a 134,57 ng/L (ABR 1 fundo). Já para a campanha 7 os níveis de concentração foram muito inferiores, atingindo níveis de concentração com média de 10,03 ng/L, níveis referentes a ambientes prístinos e distantes de impactos antrópicos.

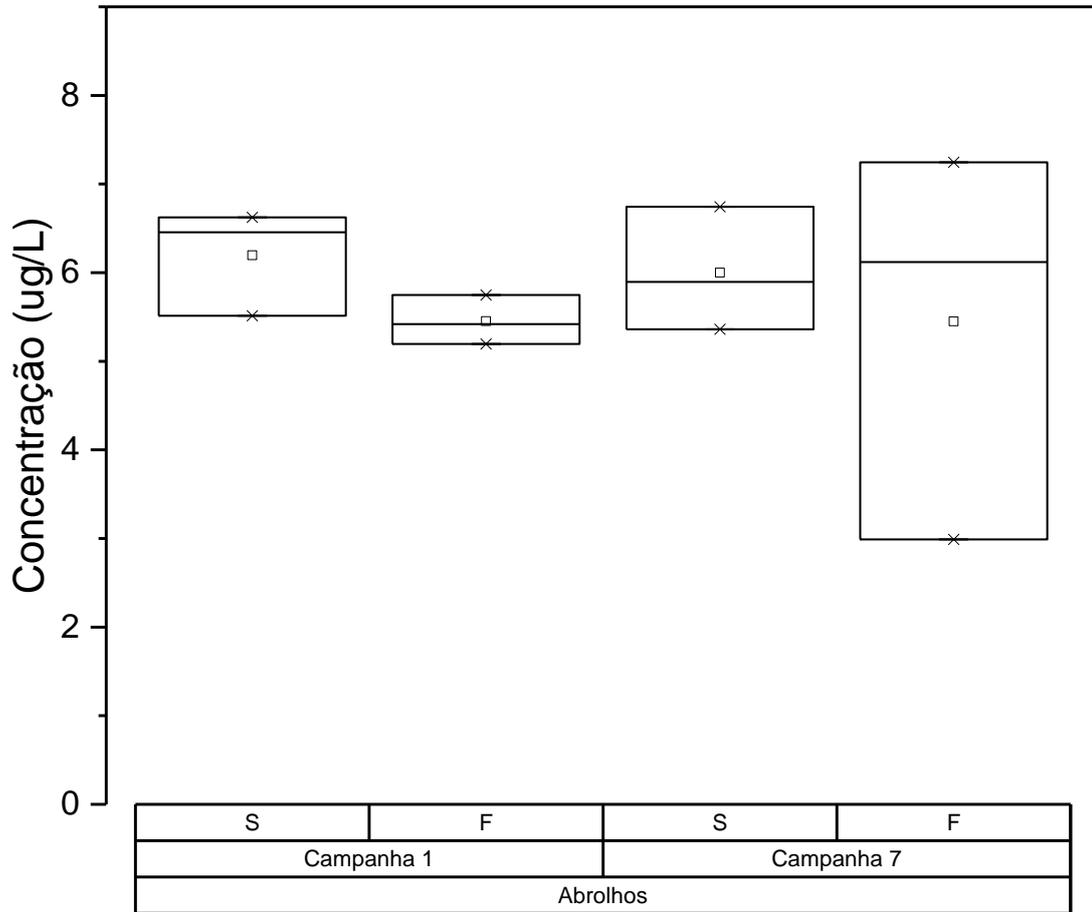
Figura 10. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor dos Abrolhos.



- **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

As concentrações de esteróis totais são apresentadas na Figura 11. Os níveis de concentração de esteróis apresentam um perfil homogêneo tanto espacial quanto temporalmente. A concentração máxima identificada foi de 7,25 ug/L, sendo a média entre todas as campanhas de 5,78 ug/L. O composto que mais contribui para a concentração total é o dinosterol (média 2,89 ug/L). Este esteroide é um biomarcador comumente utilizado para identificar o aporte de matéria orgânica derivada de dinoflagelados em sedimentos e águas costeiras (VOLKMAN et al., 1993).

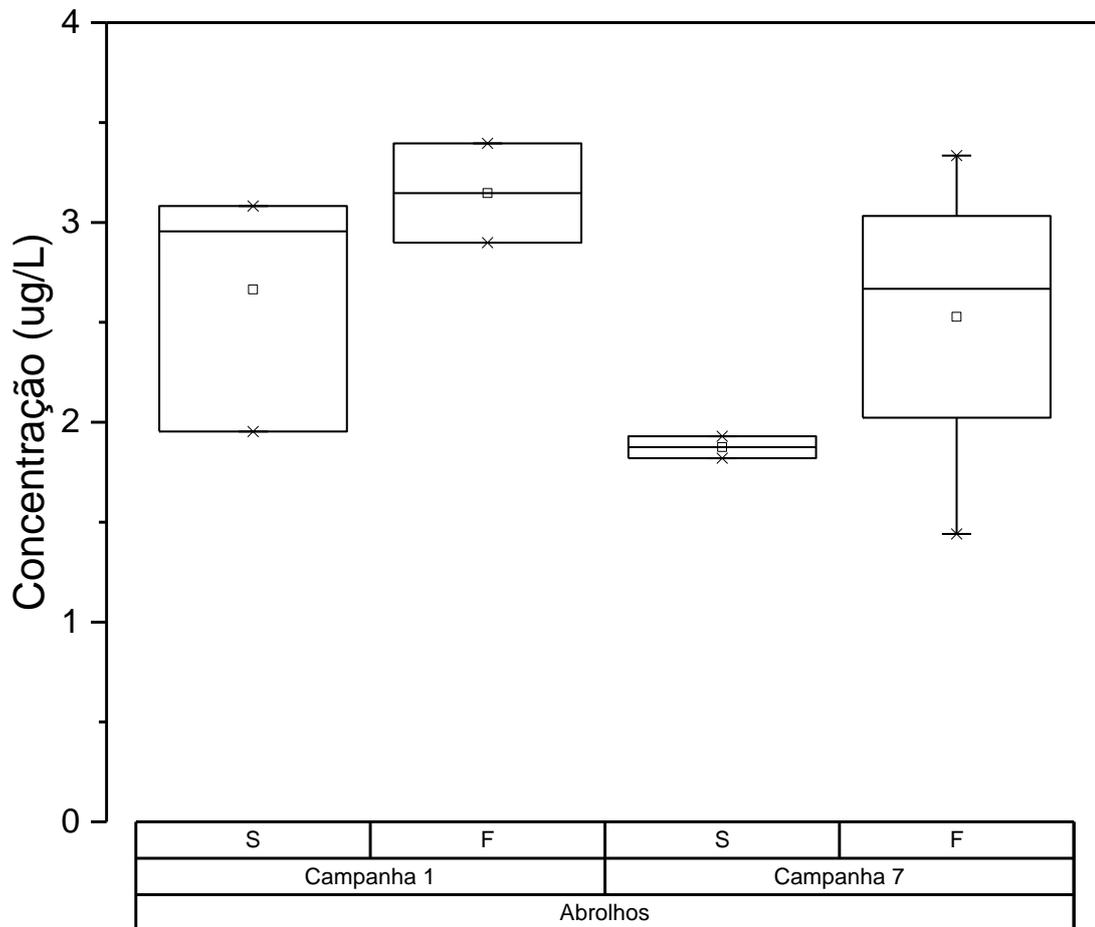
Figura 11. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor dos Abrolhos.



- **Ácidos graxos**

A distribuição de ácidos graxos em água para o Setor dos Abrolhos é apresentada conforme a Figura 12. As concentrações não apresentam variações significativas ao longo das campanhas e não se observa claramente um efeito de aumento em função de forçantes meteoceanográficas. As concentrações para este setor, durante todas as campanhas de amostragem, variaram de 1,44 a 3,39 ug/g.

Figura 12. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/L) em amostras água superficiais e de fundo do Setor dos Abrolhos.



- **Pesticidas e PCBs**

As concentrações aceitáveis de PCBs e POCs em água e sedimentos estão estabelecidas, respectivamente, nas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/05, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento [...], e dá outras providências” e na resolução nº 454/12, que “estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional”.

Na resolução 357/05, adotou-se para este relatório os níveis de qualidade de água determinados para as Classes 1 (águas destinadas à recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, atividades de aquicultura e pesca) e 2 (atividades de pesca amadora e a recreação de contato secundário) de águas salinas e/ ou salobra. Em relação à resolução nº454/12, os sedimentos são classificados em dois níveis, cujos valores limites baseiam-se nos valores de ERL (Effects Range-Low) e ERM (Effects Range-Median) definidos por Long et al. (1995), acima dos quais indica efeitos negativos à biota.

Os resultados para frequência de ocorrência nas amostras e máximos e média de concentrações por setores para PCBs (Σ 7 PCBs: soma de 7 congêneres - PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 – estabelecidos para monitoramento prioritário de acordo com as resolução CONAMA 357/05 e 454/12; Σ 47 PCBs: soma de todos os PCBs monitorados) e dos POCs analisados nas amostras de água e sedimento superficial estão expressos em ng L⁻¹ e μ g kg⁻¹ (peso seco de sedimento), respectivamente, nas tabelas Tabela 7, Tabela 8 e Tabela 5.

Tabela 7 Frequência de ocorrência (FO em %) e valores máximos e médios de concentrações (ng L-1) de POPs detectados em amostras de água superficial dos setores analisados. Limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (ng L-1). N = número de amostras totais analisadas em cada setor; n = número de amostras em que o composto foi detectado; 7 PCBs = PCB28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180; dp = desvio padrão.

Setores	Abrolhos (N = 6)		Norte (N = 14)		Foz (N = 80)		Costa das Algas (N = 18)		Sul (N = 6)		CONAMA 357/05 - Água salina / salobra	
	FO (n)	Máx (Média±dp)	FO (n)	Máx (Média±dp)	FO (n)	Máx (Média±dp)	FO (n)	Máx (Média±dp)	FO (n)	Máx (Média±dp)	Classe 1	Classe 2
PCBs												
Σ 47 PCBs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ 7 PCBs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,0	30,0
Pesticidas												
Aldrin+Dieldrin	17 (1)	0,27 (0,05±0,11)	14 (2)	0,76 (0,10±0,26)	16 (13)	0,95 (0,07±0,18)	6 (1)	0,13 (0,01±0,03)	-	-	1,9	30,0
Clordano (alfa+gama)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,00	90,0
p,p`-DDTs (DDT+DDD+DDE)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	130,0
ΣEndossulfan	-	-	-	-	1 (1)	1,52 (0,02±0,17)	-	-	-	-	10,0	10,0
Endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	37,0
Heptacloro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	53,0
Gama-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	160,00
Metoxicloro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,0	30,0

Tabela 8 Frequência de ocorrência (FO em %) e valores máximos e médios de concentrações (ng L-1) de POPs detectados em amostras de água de fundo dos setores analisados. Limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357/05 (ng L-1). N = número de amostras totais analisadas em cada setor; n = número de amostras em que o composto foi detectado; 7 PCBs = PCB28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180; dp = desvio padrão.

Setores	Abrolhos (N = 6)		Norte (N = 14)		Foz (N = 79)		Costa das Algas (N = 18)		Sul (N = 6)		CONAMA 357/05 - Água salina / salobra	
	FO (n)	Máx (Média±dp)	FO (n)	Máx (Média±dp)	FO (n)	Máx (Média±dp)	FO (n)	Máx (Média±dp)	FO (n)	Máx (Média±dp)	Classe 1	Classe 2
PCBs												
Σ 47 PCBs	-	-	-	-	-	-	11 (2)	1,84 (0,15±0,47)	-	-	-	-
Σ 7 PCBs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,0	30,0
Pesticidas												
Aldrin+Dieldrin	50 (3)	0,53 (0,21±0,25)	14 (2)	1,05 (0,12±0,31)	11 (9)	0,51 (0,04±0,12)	11 (2)	0,39 (0,04±0,11)	-	-	1,9	30,0
Clordano (alfa+gama)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,00	90,0
p,p`-DDTs (DDT+DDD+DDE)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	130,0
ΣEndossulfan	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,0	10,0
Endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	37,0
Heptacloro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	53,0
Gama-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,0	160,00
Metoxicloro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,0	30,0

Nas amostras de água foram detectados somente valores para Σ drins (aldrin+dieltrin), somente na primeira campanha de coleta. Σ drins ocorreu em 17% das amostras de água superficial (n = 1) e em 50% das amostras de água de fundo (n = 3). Os valores máximos detectados em água superficial e de fundo (0,27 ng L⁻¹ e 0,53 ng L⁻¹, respectivamente), estão abaixo do limite estipulado pelo em legislação (Tabela 7 eTabela 8).

Os pesticidas organoclorados PCBs, Alfa-HCH, DDT e DDE foram registrados em amostras de sedimentos. PCBs, Alfa-HCH e DDT foram pouco frequentes, ocorrendo em até 20% das amostras, enquanto DDEs foi registrado em 70% das amostras. Os valores máximos registrados para Alfa-HCH (0,04 μ g kg⁻¹), DDT (0,05 μ g kg⁻¹) e DDE (0,15 μ g kg⁻¹), não ultrapassaram os limites estabelecidos em legislação.

Para este setor, não há estudos prévios com análises de POPs para fins comparativos aos resultados gerados no presente relatório. Ainda assim, embora alguns POPs tenham sido detectados na região de Abrolhos, pode-se considerar que esse setor não apresenta impactos em relação a estes contaminantes, visto que os valores encontrados estão entre 3,5 (Σ drins em água) e 24 (DDT em sedimento) vezes menores que os limites indicados pelo CONAMA. Entretanto, é importante ressaltar que este setor apresenta predomínio de cascalho e areia em seus sedimentos (BASTOS et al., 2017), característica sedimentar que desfavorece a adsorção de contaminantes predominantemente hidrofóbicos, como a maioria dos POPs, e conseqüentemente, a detecção destes nos sedimentos.

- **Contaminantes Emergentes**

É possível verificar por meio das Figura 13 e Figura 14 que foram determinados os compostos estriol e estradiol no setor Abrolhos apenas na primeira campanha semestral. Segundo a literatura, a fonte principal de estrogênios no ambiente (estrone, estradiol e estriol) está diretamente relacionada ao lançamento de esgoto doméstico não tratado em corpos hídricos. Ainda assim, estima-se que uma mulher possa excretar diariamente entre 10 e 100 μ g de estrogênios durante o ciclo menstrual (NOGUERA-OVIEDO; AGA, 2016; RICHARDSON; TERNES, 2011).

A ausência dos demais compostos nas amostras investigas dessa região pode estar relacionada à maior distância da foz do rio Doce.

Figura 13: Concentração do estriol no Setor Abrolhos

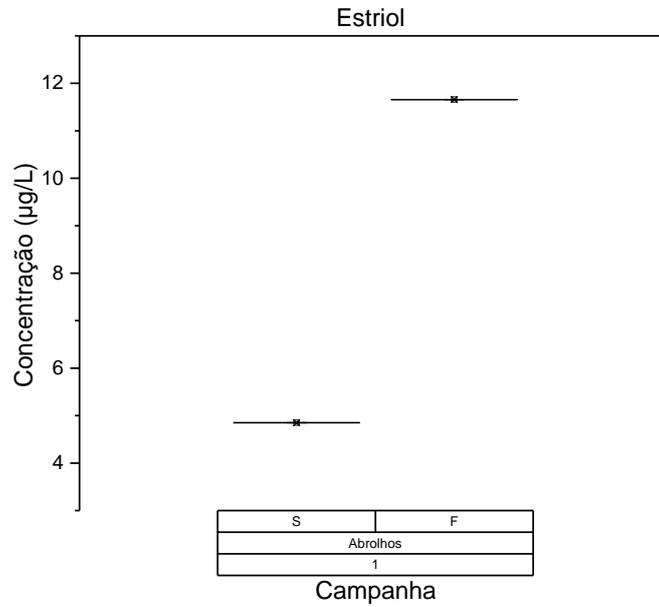
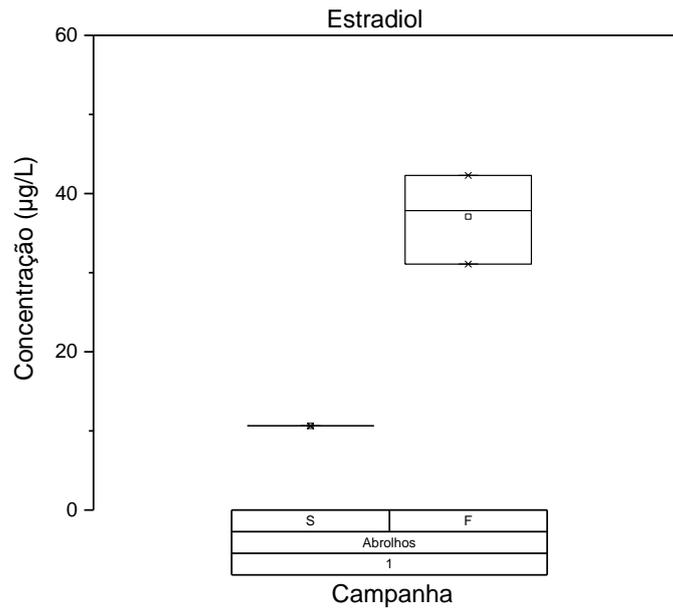


Figura 14: Concentração do estradiol no Setor Abrolhos



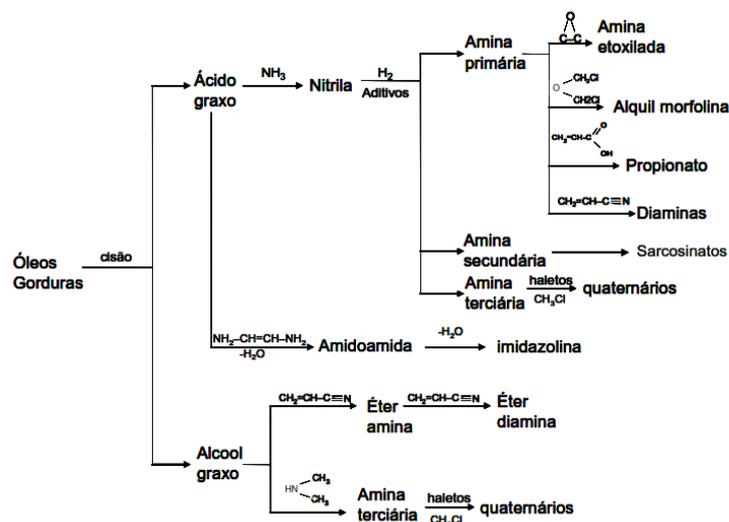
- **Aminas**

Com o intuito de avaliar o impacto de rejeito de minério no que diz respeito a presença material utilizado na floculação de minério de ferro, foram realizadas análises de água e sedimento para a determinação de aminas.

É conhecido o uso de sais de aminas como agentes floculantes e atualmente são os mais importantes coletores catiônicos utilizados na flotação de minério de ferro (ARAUJO et al., 2010). O processo de flotação consiste na introdução de bolhas de ar em fase aquosa em partículas sólidas heterogêneas em suspensão e a separação se dá a partir da adesão de partículas mais hidrofóbicas se aderem às bolhas, formando espumas. Assim as partículas mais hidrofílicas interagem com a água e a eficiência deste processo se dá pela adição de surfactantes, que reduzem a tensão superficial do meio e no aumento do ângulo de contato formado entre as bolhas e as partículas, o que as tornam hidrofóbicas. Os coletores utilizados são usualmente tensoativos de estrutura heteropolar, sendo a parte polar do coletor a responsável por apresentar afinidade seletiva pelo mineral a ser flotado para que a adsorção ocorra (FURTADO, 2017).

Na flotação de minério de ferro são utilizados tanto coletores aniônicos quanto catiônicos. Dentre os coletores aniônicos (e.g. sulfonatos de petróleo, hidroxamatos, ácidos graxos, polieletrólitos modificados com a introdução de radicais fosfato, amônio, sulfato, sulfidril etc.), os ácidos graxos são os coletores mais estudados. Entre os coletores catiônicos, as aminas e seus derivados (óxido aminas, aminas graxas, éter aminas) são os mais utilizados na indústria de mineração de ferro (TURRER, 2004, FURTADO, 2017). No Brasil as aminas tem sido utilizadas na flotação de minerais desde o final dos anos 30 (ARAUJO et al., 2007), destacando-se o uso de éter-aminas que são muito utilizadas na flotação de minério de ferro (SILVA, 2009). Apesar do relato do uso de éter-aminas como principal coletor em mineração, pode-se observar pela Figura 15 que são diversos os tipos de aminas e derivados gerados a partir de suas toras de produção como coletores (NEDER; LEAL FILHO, 2007).

Figura 15: Fluxograma com o resumo das rotas de produção das aminas e seus derivados utilizados como floculantes de minério de ferro (NEDER; LEAL FILHO, 2007) .

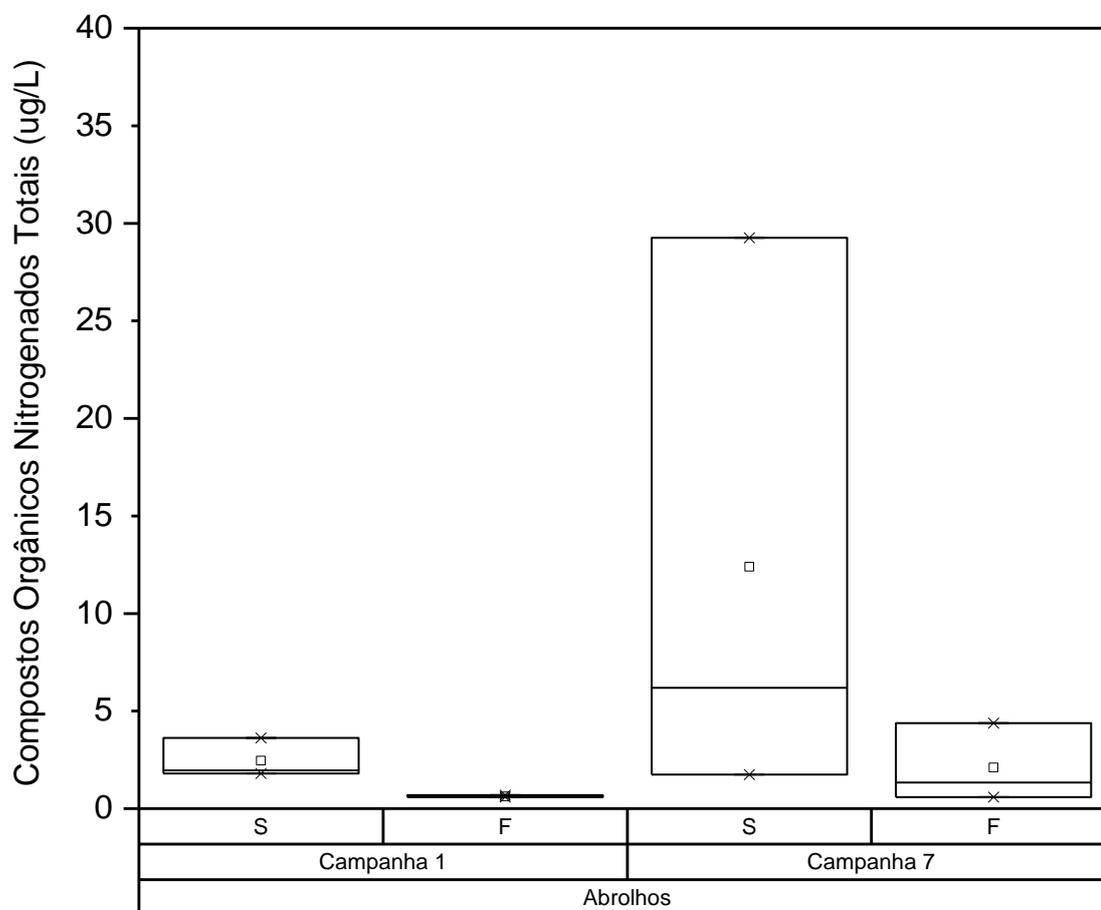


Tendo o conhecimento do uso destes compostos pelas indústrias de minério de ferro, a determinação destes compostos foi de suma importância para inferir uma possível correlação com a o rejeito após o rompimento da barragem, bem como uma avaliação quanto a permanência destes poluentes no

ambiente. A determinação e avaliação destes compostos também foi baseada em trabalhos que correlacionam a presença de aminas com o rejeito de minérios. São trabalhos que foram realizados logo após o acidente com a barragem de rejeito em Aznalcollar na Espanha (ALZAGA et al., 1999; QUEROL et al., 1999).

Os resultados referentes a determinação de aminas em amostras de água do Parque Nacional dos Abrolhos estão apresentados na Figura 16. As concentrações para aminas estão descritas como Compostos Orgânicos Totais (mg/L), que representam todas as aminas e seus compostos derivados que foram identificados e quantificados. As concentrações totais determinadas em amostras da campanha 1 são inferiores às da campanha 7.

Figura 16: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Abrolhos nas campanhas amostrais 1 e 7.



A concentração mais alta encontrada na campanha 1 foi de 3,62 ug/L no ponto ABR 01 (superficial), que representa para este setor o ponto mais próximo à costa e sob influência dos Rios Mucuri e Caravelas. As concentrações variaram de 0,59 a 3,62 ug/L (média 1,54 ± 1,19 ug/L). Também se

observa nesta campanha um comportamento em que as concentrações para as amostras superficiais são sempre superiores às amostras de fundo. Tal comportamento pode ser inferido ao fato que as amins e seus derivados encontram-se em ainda na forma coloidal, sendo assim um material pouco denso e que não migra para maiores profundidades, salvo em condições que alterem a densidade deste material, tal como o aporte de material particulado mais fino de origem terrígena proveniente da descarga de rios próximos ou ainda devido a ressuspensão de material de fundo depositado em função de eventos tais como correntes, ventos ou regime de chuvas. Este comportamento também pode ser observado na campanha 7, onde foram encontradas concentrações variando de 0,59 a 29,26 ug/L ($7,25 \pm 10,99$ ug/L). A exceção ao comportamento de maiores concentrações em água superficial, ocorreu nesta campanha para o ponto ABR 01. Esse aumento pode estar associado a tempestade tropical Iba ocorrida no final de março de 2019 e que se concentrou exatamente na região monitorada nesta pesquisa. Assim trabalha-se com a hipótese de que este evento climático enriqueceu com material particulado a fração rica em amins, presente na forma de espuma (colóide), aumentando assim a sua densidade e alcançando assim maiores profundidades, ou ainda pelo deslocamento e mistura de massa d'água. As Figura 17 e Figura 18, apresentam as concentrações de amins individuais encontradas para as campanhas 1 e 7. Foram detectadas amins alifáticas, aromáticas, cloradas e bromadas, além de amins sulfonadas. Tanto para a campanha 1 e 7 as maiores concentrações foram para amins sulfonadas (o e p-toluenosulfonamidas, quinolina,4-(2-hidroxi-2-metoxi-1-tioxoetil)-2-fenil)), cloradas (dicloramina, 6-Cloro-2-metoxi-N-metil-9-acridinamina).

Figura 17. Distribuição das concentrações individuais de Amins (ng/L) em água de superfície (S) e fundo no Setor Abrolhos da campanha 1

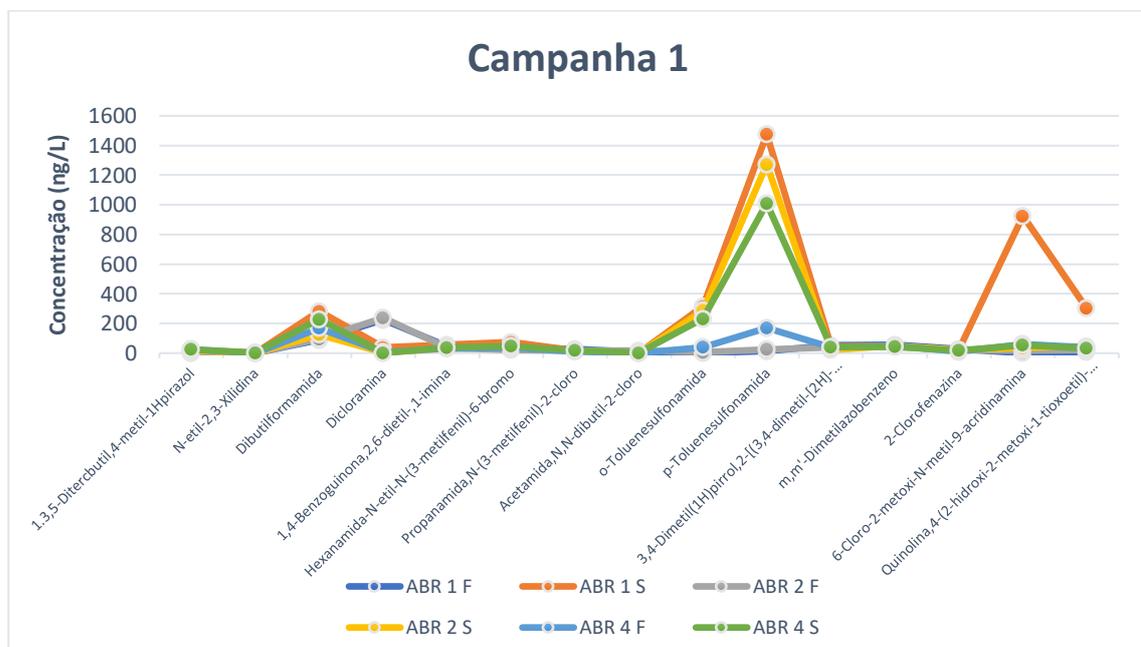
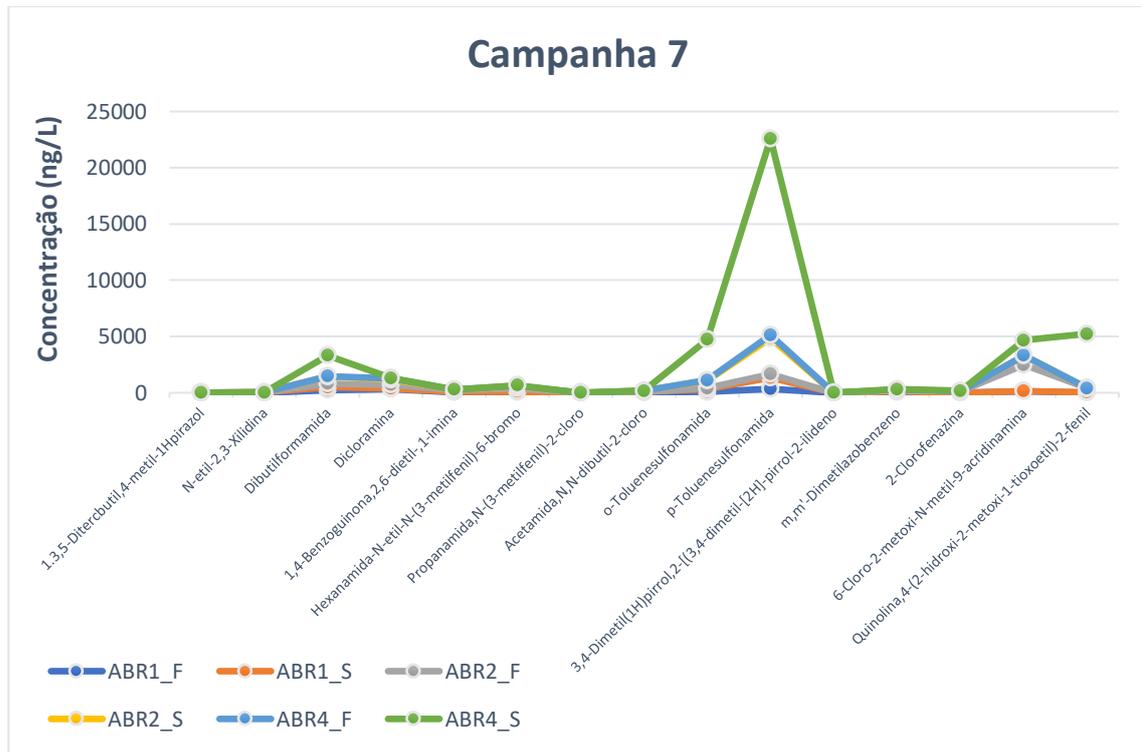


Figura 18: Distribuição das concentrações individuais de Aminas (ng/L) em água de superfície (S) e fundo no Setor Abrolhos da campanha 7



Sabe-se que a presença de aminas em ambientes marinhos pode estar ligada a diversas fontes. Aminas alifáticas são resultantes de processos metabólicos de degradação, hidrólise e excreção de espécies de vários níveis da cadeia alimentar. Aminas alifáticas de cadeia curta, tais como metilaminas, por exemplo, podem ser produzidas por fitoplâncton via processos de degradação ou por processos osmótico regulatórios que degradam aminoácidos tais como colina e glicina betaína. Zooplancton e espécies de níveis tróficos superiores também são contribuem na ciclagem de metilaminas via degradação (GIBB et al., 1999). Assim a presença destas aminas, pode ser correlacionada a degradação de material orgânico, e ainda, à possível conversão de aminas em N-amoniacal, considerando o *uptake* de nitrogênio proveniente da grande quantidade de aminas orgânicas lançadas com o rejeito, aumentando assim a produção fitoplanctônica. Entretanto, os resultados aqui descritos, denotam a presença de diversos compostos nitrogenados, diferentes das aminas alifáticas que inicialmente poderiam ter como única fonte, a origem biogênica. Ainda com relação as demais aminas determinadas identificadas, devemos salientar que a presença destas podem estar atreladas a diferentes fontes, uma vez que compostos nitrogenados são utilizados em diversas atividades industriais, tais como agrícola, farmacêutica, produção de bactericidas, antioxidantes, corantes. Também não se deve descartar a presença destas vinculada ao rejeito e suas modificações em função de processos de modificação estrutural ocorridos na coluna d'água. Ainda devemos salientar que diversos são os tipos de aminas gerados durante a produção de

floculantes, tais como aminas cloradas e bromadas ne sulfonadas, que também foram identificadas durante esse monitoramento e que apresentam as maiores concentrações para as duas campanhas. Estas aminas apresentam comportamento hidrofílico, tendo dessa forma maior interação com a coluna d'água, ainda mais se dispersos na forma coloidal conforme inferido, não sendo assim detectadas nas amostras de sedimento. A presença de aminas, principalmente cloradas, já foi correlacionada a rejeito de minérios em estudos anteriores (ALZAGA et al., 1999). Alzaga e colaboradores fizeram a caracterização de compostos orgânicos em amostras de solo e água em região afetada por barragem de pirita em Los Frailes, Espanha. Amostras foram coletadas logo após o acidente e determinadas as concentrações totais de Compostos Orgânicos Nitrogenados em água variando de 3,33 a 7,26 mg/l, correlacionando que a fonte desta contaminação com o derramamento do rejeito, em função dos produtos químicos conhecidamente utilizados no processo de flotação. No setor dos Abrolhos foram determinadas concentrações muito superiores, atingindo o máximo de 29,26 ug/L. Nesse contexto há uma extrema preocupação decorrente da alta dispersão destes componentes no ambiente, principalmente se ainda presentes na forma coloidal, o que facilitaria o transporte destes compostos para as áreas mais distais deste monitoramento, tal como o Parque Nacional dos Abrolhos. Estudos referentes a toxicidades destes compostos ainda são escassos, bem como devemos discorrer a respeito da inexistência de limites regulatórios segundo órgãos ambientais, preocupando ainda mais a identificação destes compostos em uma área tão importante de preservação.

- **Carbono Orgânico Dissolvido**

A maior parte da matéria orgânica presente na água do mar está na forma dissolvida ou coloidal e pode ser monitorada a partir da determinação do Carbono Orgânico Total (COT) ou ainda do Carbono Orgânico Dissolvido (COD). O COD encontrado no oceano é originário de fontes terrestres e carreados pelos rios e ventos, da decomposição de organismos mortos, de metabolitos extracelulares, principalmente do fitoplâncton e, ainda, das excreções do zooplâncton e de animais superiores, sendo composto por proteínas, carboidratos, lipídios e compostos húmicos. A CONAMA 357/2005 define como um dos parâmetros para classificação dos corpos d'água, o COT, sendo estabelecido até 3 mg/L para Classe 1, até 5 mg/L para Classe 2 e até 10 mg/L para Classe 3. Desse modo, uma vez que o COD está contido no COT, sua medida pode ser usada para estimar o enquadramento realizado pela Resolução, ao menos eliminando as classes mais restritas.

O setor Abrolhos na Campanha 1 apresentou dados de COD abaixo de 3 mg/L em todas as amostras (Tabela 9), sem grandes alterações entre a superfície e o fundo. Já na Campanha 7, com exceção do ponto ABR02, todos apresentaram concentrações maiores no fundo, demonstrando a tendência a sedimentação desse material nessas áreas. As amostras ABR03, ABR04 e ABR05-2 apresentaram as maiores concentrações de COD no fundo, com valores superiores aos limites da CONAMA.

Tabela 9: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 9, 10, 11 e 12 no setor de Abrolhos. "Prof" é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1			Campanha 7		
Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD
ABR01	S	1,34	ABR01	S	2,41
ABR01	F	1,11	ABR01	F	5,44
ABR02	S	1,19	ABR02	S	3,37
ABR02	F	0,97	ABR02	F	2,08
ABR03	S	1,07	ABR03	S	5,99
ABR03	F	1,07	ABR03	F	23,76
ABR04	S	1,41	ABR04	S	14,36
ABR04	F	1,29	ABR04	F	84,65
ABR05	S	1,06	ABR05	S	3,49
ABR05	F	1,18	ABR05	F	6,49
-	-	-	ABR05-2	S	6,07
-	-	-	ABR05-2	F	24,45

- **Isótopos**

A campanha 1 apresentou valores de $\delta^{13}\text{C}$ que indicam origem terrígena do MPS para a região de Abrolhos e material possivelmente regenerado pelos valores de $\delta^{15}\text{N}$. O MPS das amostras da campanha 7 indica um aporte de material de origem marinha. Os valores variaram entre -30,9 e 22,7 para $\delta^{13}\text{C}$ e 3,0 e 7,7 para $\delta^{15}\text{N}$ (Tabela 10).

Tabela 10: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1 e 7 da região de Abrolhos. "Prof" é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1				Campanha 7			
Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
ABR01	S	-29,2	7,4	ABR01	S	-23,7	4,9
ABR01	F	-29,2	7,3	ABR01	F	-22,7	4,3
ABR02	S	-30,8	7,7	ABR02	S	-25,3	3,0
ABR02	F	-30,9	7,0	ABR02	F	-25,0	5,1
ABR04	S	-33,5	7,4	ABR04	S	-24,6	1,7
ABR04	F	-34,0	8,1	ABR04	F	-24,2	1,4

2.1.2 Setor Norte

2.1.2.1 Nutrientes

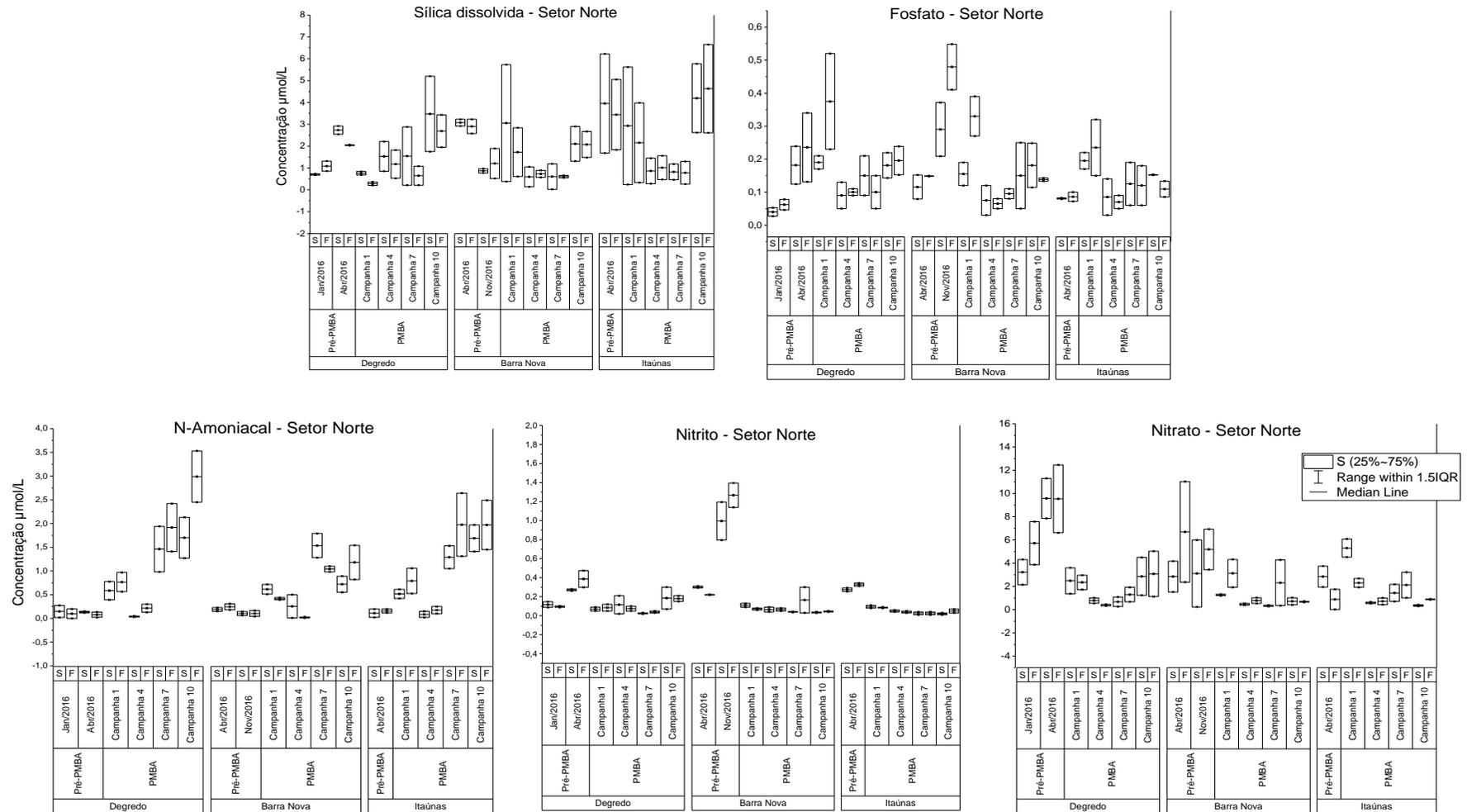
- **Nutrientes dissolvidos**

Para o setor norte, cuja malha amostral compreende as regiões de Degredo, Barra Nova e Itaúnas, que foram contempladas pelas campanhas 1, 4, 7 e 10, coletadas em dezembro de 2018 e janeiro, abril e julho de 2019, respectivamente, as concentrações de nutrientes dissolvidos são apresentadas na Figura 19. Os maiores valores de sílica dissolvida estão presentes na água superficial da campanha 1 (5,73 $\mu\text{mol/L}$ em BN 02) e na água de fundo da campanha 10 (6,65 $\mu\text{mol/L}$ em ITA 01). A campanha 10 possui mediana ($\approx 3 \mu\text{mol/L}$) significativamente diferente das demais (Teste de Steel-Dwass; $p < 0,05$) e próximas as encontradas com a chegada do rejeito (Pré-PMBA, $\approx 3,5 \mu\text{mol/L}$). As campanhas 1, 4 e 7 possuem médias de DSi próximas a 1 $\mu\text{mol/L}$, exceto para a campanha 1 em Itaúnas, que apresenta concentrações superiores a 5 $\mu\text{mol/L}$.

Em relação ao ortofosfato, este foi maior na campanha 1, com valores que chegam a 0,52 $\mu\text{mol/L}$. Esta primeira campanha amostral possui medianas significativamente diferente das demais (Teste de Steel-Dwass; $p < 0,05$), porém as campanhas 4, 7 e 10 não possuem diferença significativa entre si (Kruskal-Wallis; $p > 0,05$), com médias próximas as encontradas nos estudos prévios na região, incluindo o emergencial após o rompimento da barragem. A disponibilidade do fósforo está relacionada ao material particulado presente na coluna d'água, sendo que o fósforo é indiretamente influenciado por sua associação com elementos como Fe e Al e sua adsorção ao MPS, que o torna não biodisponível, ao passo que também promove sua fixação e ciclagem no sedimento (LIBES, 1992).

O comportamento da sílica dissolvida no setor norte é bastante coerente com a densidade fitoplanctônica total, com valores maiores na campanha 1 e 10, e menores na campanha 4 e 7. Isso provavelmente aconteceu devido ao fato de o silício indicar maior aporte de material terrígeno, seja por rios ou por ressuspensão, que está associado, conseqüentemente, ao maior aporte de nutrientes na região. Porém, a maioria das espécies fitoplanctônicas utilizam preferencialmente fósforo e nitrogênio (nutrientes limitantes) na sua produção, sendo a sílica solicitada apenas pelas diatomáceas para construção das frústulas, coccolitoforídeos e radiolários (BASTOS; BRAGA, 2018). A disponibilidade dos nutrientes também respondeu a eventos específicos de oxidação (como ocorre para o nitrito e nitrato) e reciclagem.

Figura 19: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Norte nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.



Ainda de acordo com a Figura 19, o nitrito apresentou as maiores concentrações ($\approx 0,3 \mu\text{mol/L}$) em BN 01 F e DEG 01 S, o nitrato em ITA 01 S ($6,08 \mu\text{mol/L}$) e o nitrogênio amoniacal em DEG 01 F ($3,53 \mu\text{mol/L}$). Entre os nutrientes nitrogenados, observa-se uma relação inversa entre as concentrações de nitrito e nitrato. Isso ocorre, pois a ciclagem biogeoquímica do nitrogênio envolve diversos processos e uma explicação para essas variações é devido a maior instabilidade do NO_2^- , que sofre nitrificação e é convertido em nitrato em águas marinhas oxigenadas, como é o caso da região estudada (CARLUCCI et al., 1970). O nitrito pode ainda ter sido convertido em amônia por desnitrificação. Ressalta-se o progressivo aumento nas concentrações do n-amoniacal, com valores maiores do que no período que o rejeito chegou a costa (pré-PMBA).

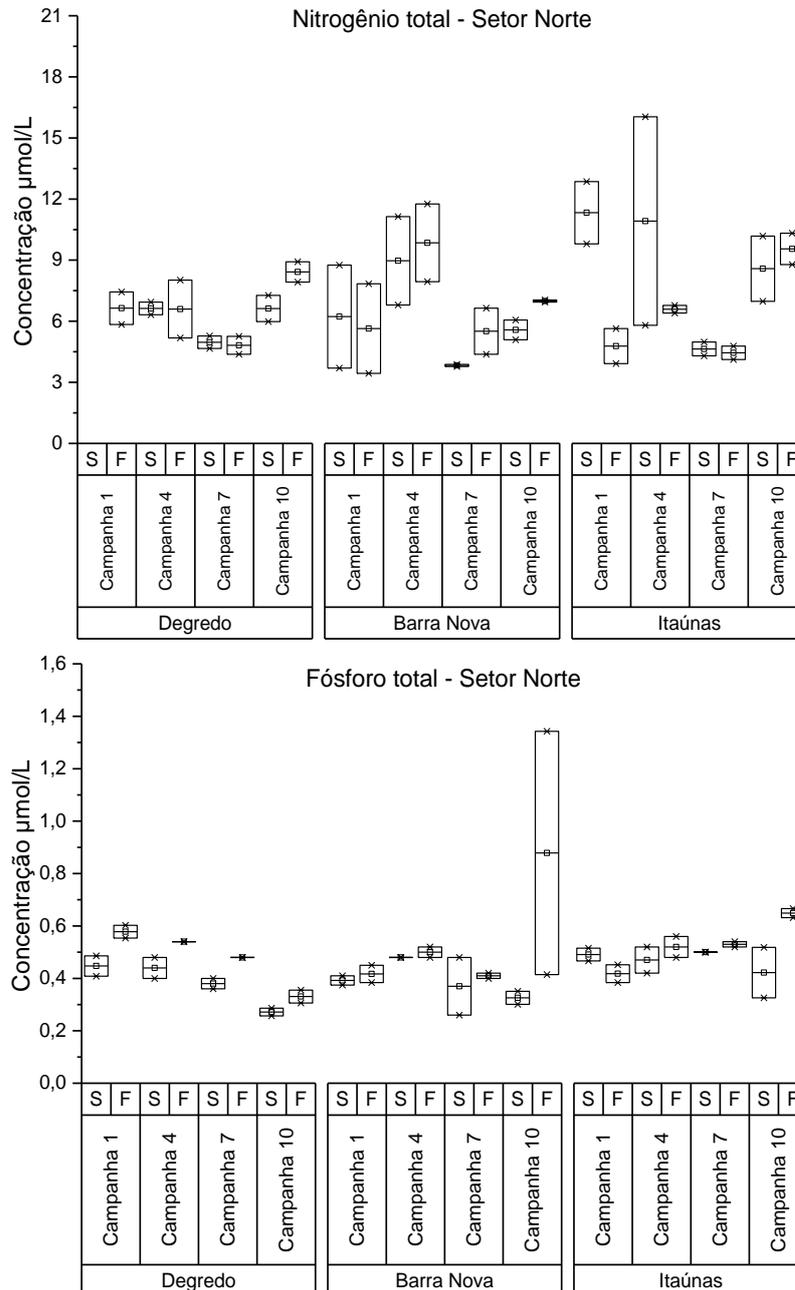
Para este setor é possível ainda fazer uma comparação com a qualidade da água antes do rompimento da barragem a partir de dados publicados por Figueiredo et al. (2016). Os mapas de frequência de ocorrência (Apêndice A) é possível visualizar que a maioria das amostras estão acima dos valores de referência pré-desastre para DSi , HPO_4^{3-} e n-amoniacal, especialmente para as estações ITA01, BN02 e DEG01. Nitrito e nitrato estão em conformidade com os dados pretéritos para quase todas as amostras. Não houve um padrão de distribuição entre superfície e fundo.

- **Nitrogênio e fósforo total**

De acordo com os dados de nitrogênio total do setor norte (Figura 20), as concentrações médias estão abaixo das médias encontradas por Figueiredo et al. (2016) antes da chegada do rejeito a plataforma ($\approx 10 \mu\text{mol/L}$). Comparando os nutrientes nitrogenados dissolvidos (NID) com o total (NT), a proporção de NID em relação ao nitrogênio orgânico é maior, mesmo com a maior densidade fitoplanctônica observada nessa região. Essa condição está provavelmente ligada ao aumento das concentrações de nitrato, especialmente na campanha 7, em decorrência da tempestade Iba que oxigenou a água e favoreceu a nitrificação.

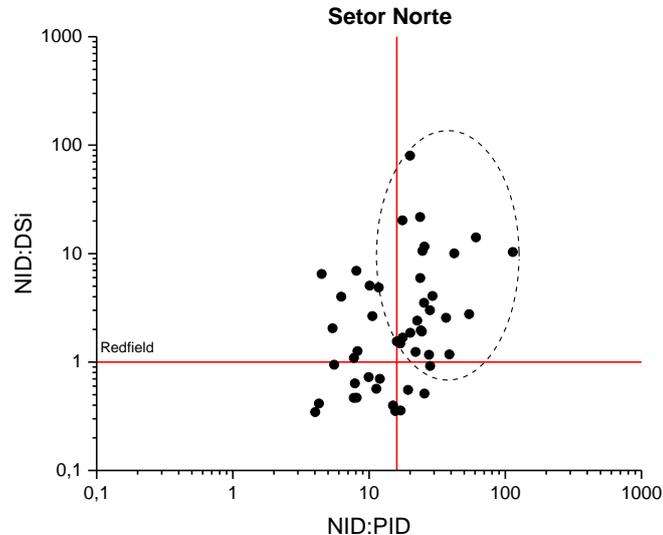
Já em relação ao fósforo total (Figura 20), o conteúdo ficou em geral abaixo da média proposta por Figueiredo et al. (2016) ($\approx 1 \mu\text{mol/L}$), exceto para a campanha 10, onde foi observada a maior concentração de PT na água de fundo em Barra Nova ($1,35 \mu\text{mol/L}$), que é representado majoritariamente por fósforo orgânico. Em geral, o fósforo orgânico representa cerca de metade do teor total deste nutriente na água.

Figura 20: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Norte nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.



Em relação as relações inorgânicas no setor norte (Figura 21) nota-se que um maior número de amostras apresenta limitação concomitante de DSI e PID. Entretanto, a razão NID:PID mostra que o ambiente está cerca de metade do tempo limitado em N, metade limitado em P. As amostras de fundo após a tempestade Iba estavam mais enriquecidas NID o que sugere a ressuspensão do sedimento pelos ventos de alta intensidade vindos de sul-sudeste. Apesar das alterações observadas, há uma frequência de amostras que atente a razão de Redfield, mostrando que nem sempre há limitação de nutrientes.

Figura 21: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID) fósforo (PID) e silício (DSi) no setor Norte. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.



2.1.2.2 Metais

Os resultados para a região norte, a qual compreende os pontos ITA 01 e 02, BN 01 e 02 e DEG 01 e 02, foram contemplados nas coletas das campanhas 1, 4, 7 e 10.

- **Metais Dissolvidos**

Em termos da fração dissolvida, os elementos Fe, Al, Mn, As, Ba, Cd, Cr e Ni apresentaram concentrações mais elevadas na campanha 4, seguida da campanha 7. O que pode ser observado nas figuras do Apêndice B é um incremento desses elementos na campanha 4 e apresentando um decréscimo ao longo do tempo. Já os metais Ag, Co, Hg e V, as maiores concentrações nessa fração são observadas na campanha 7. Tendo apenas o Cu apresentando um incremento de concentração na campanha 4 e mantendo-se no mesmo nível na campanha 7.

Os níveis de diversos elementos encontrados na fração dissolvida nas campanhas 1, 4 e 7 para a região norte, quando comparados com os encontrados nas campanhas realizadas em abril e novembro de 2016, apresentam níveis similares. Fe, Al, Mn, Ag, As, Ba, Cd, Co, Ni e Zn dispõem de concentrações médias similares as encontradas nessas campanhas de 2016 (Apêndice B), o que indica que a região ainda apresenta concentrações desses elementos similares as encontradas próximas da época da chegada dos rejeitos a região costeira. Já para os metais Cr e V, as concentrações das campanhas 1, 4 e 7 deste trabalho são menores das encontradas na campanha de abril de 2016, indicando um decréscimo na fração dissolvida ao longo do tempo. No caso do Pb, esse metal apresentou na campanha 1 valores similares aos encontrados em abril de 2016 para a região norte. Contudo, as campanhas 4 e 7 apresentaram valores superiores aos de 2016.

Para o setor Norte, as frequências de ocorrência de concentrações acima de valores estabelecidos para possíveis causadores de efeitos crônicos e agudos à biota foram observadas para Co, Cu, Fe e Hg em amostras superficiais (Apêndice B). Desses elementos, concentrações de Fe ocorrem acima dos níveis agudos em 25% (campanha 4) do período de monitoramento para todas as amostras. No caso do Cu, níveis acima do agudo ocorrem em 25% do tempo nas estações ITA 02 e DEG 01 e acima de 50% do tempo em DEG 02 (campanhas 4 e 7). No caso do Co e Hg, as ocorrências são para valores acima dos níveis de efeito crônico, sendo para o Co em 50% do tempo nas estações DEG 01 e 02 e 25% nas demais estações (BN 01, 02, ITA 01 e 02). Hg apresenta a frequência de ocorrência de níveis para efeitos crônicos em 25% do tempo para todas as estações amostrais (campanha 7).

A frequência de ocorrência de concentrações de Co, Cu, Fe e Hg acima de valores estabelecidos para efeitos crônicos e agudos à biota também foram observados nas amostras de fundo (Apêndice B). Além desses metais, Ni e Zn também apresentaram concentrações acima desses níveis. Cu apresenta níveis acima dos valores agudos para 25% do tempo nas estações DEG 01, 02 e ITA 01, e para 50% do tempo em BN 01 (campanha 4). Já em relação aos níveis crônicos, Cu apresenta ocorrência de 50% acima desses valores nas estações BN 02 e ITA 02, e de 25% em DEG 02. Co apresentou uma frequência de 25% do tempo acima dos níveis crônicos nas estações ITA 01, ITA 02 e BN 02, e frequência de 50% acima desses níveis nas estações BN 01, DEG 01 e 02 (campanhas 4 e 7). Fe apresenta uma frequência acima dos níveis agudos em 25% do tempo para todos os pontos amostrais (campanha 4), enquanto que para os níveis crônicos, as frequências de ocorrência foram de 50% do tempo para as estações ITA 01, BN 02 e DEG 01 (campanha 4 e 7), e de 25% para as estações ITA 02, BN 01 e DEG 02 (campanha 4). Hg apresentou valores acima dos níveis crônicos em 25% do tempo de monitoramento em todas as estações (campanha 7), enquanto que Ni apresentou essa frequência nas estações BN 01, DEG 01 e 02 (campanha 4). Zn apenas apresentou concentrações acima dos níveis agudos, sendo esta frequência ocorrida em 25% na estação ITA 02 (campanha 4).

- **Metais Totais**

Da mesma forma que na fração dissolvida, Fe, Al, Mn, As, Ba, Cd, Cr e Ni apresentaram um aumento nas concentrações da fração total na campanha 4 (Apêndice B). Contudo, Ag, Co e V apresentaram concentrações mais elevadas na campanha 1. Essa elevação nas concentrações para Fe, Al, Ba, Cd, Cu, V e Zn na campanha 4 chegou a superar valores encontrados nas amostras da campanha de abril de 2016 para a região norte. Contudo, essas concentrações decresceram durante a campanha 7, com exceção do Fe, chegando aos níveis encontrados em 2016. Já o As, apresentou concentrações nas campanhas 1 e 7 cerca de três vezes superiores aos encontrados em 2016. Em comparação com os níveis estabelecidos pela CONAMA 357/05, apenas o Fe apresenta valores acima dos estabelecidos pela resolução, sendo apenas observado na campanha 4.

- **Metais Particulados**

Diferentemente das frações dissolvidas e totais, as concentrações de metais e As no MPS apresenta maiores concentrações na campanha 1, sendo estes Ag, Co, Cr, Ni, Pb, V e Zn. No caso das concentrações médias de Al, As, Fe e Cd não tiveram diferenças entre as campanhas 1 e 4. Sendo o Ba, o único elemento a apresentar um aumento na concentração na campanha 4, quando comparado com a campanha 1. Contudo, para os elementos Fe, Al, As, Ba, Pb e Zn apresentaram em ambas as campanhas 1 e 4 concentrações maiores que as encontradas em abril e novembro de 2016 (Apêndice B).

- **Metais Lábeis**

No setor norte observa-se a tendência de aumento para Fe (Figura 22) e Al (Figura 23), referente a primeira campanha amostral, ao passo que para o Zn (Figura 24), houve oscilações para valores mais elevados nas campanhas 1 e 4. Estaticamente a análise de variância aplicada a esses dados, indicou que existem diferenças significativas entre as campanhas ($p < 0,05$). Novamente, em períodos de maior pluviosidade as concentrações detectadas foram até três vezes maiores, comparadas aos períodos de seca.

Figura 22: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Norte nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.

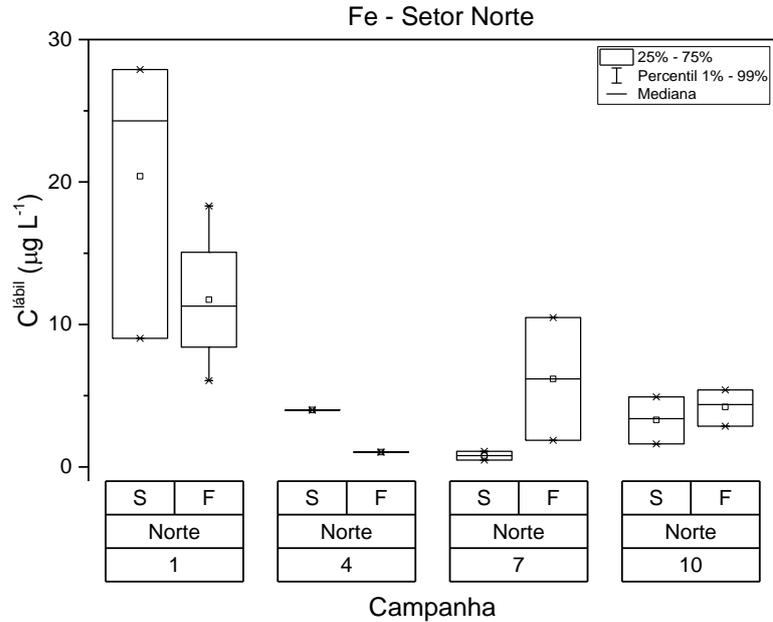


Figura 23: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Alumínio em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Norte nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.

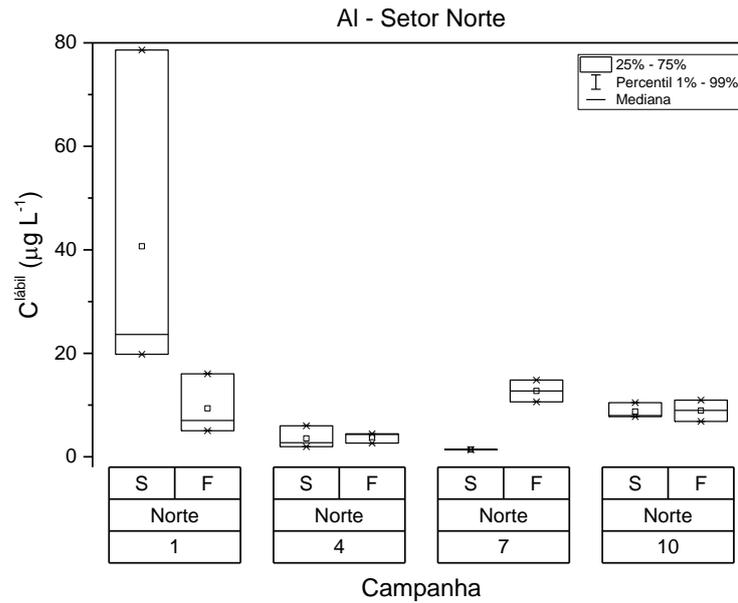
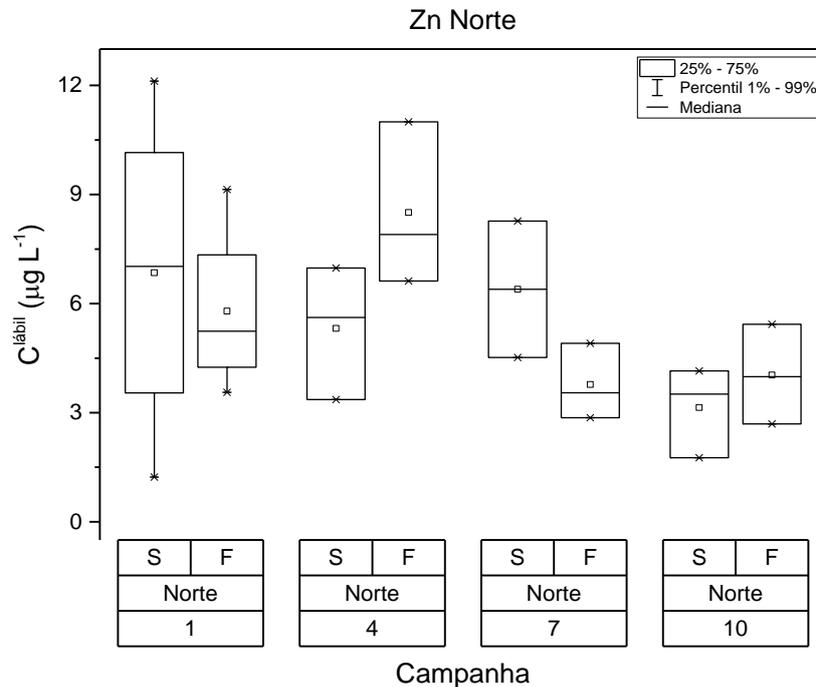


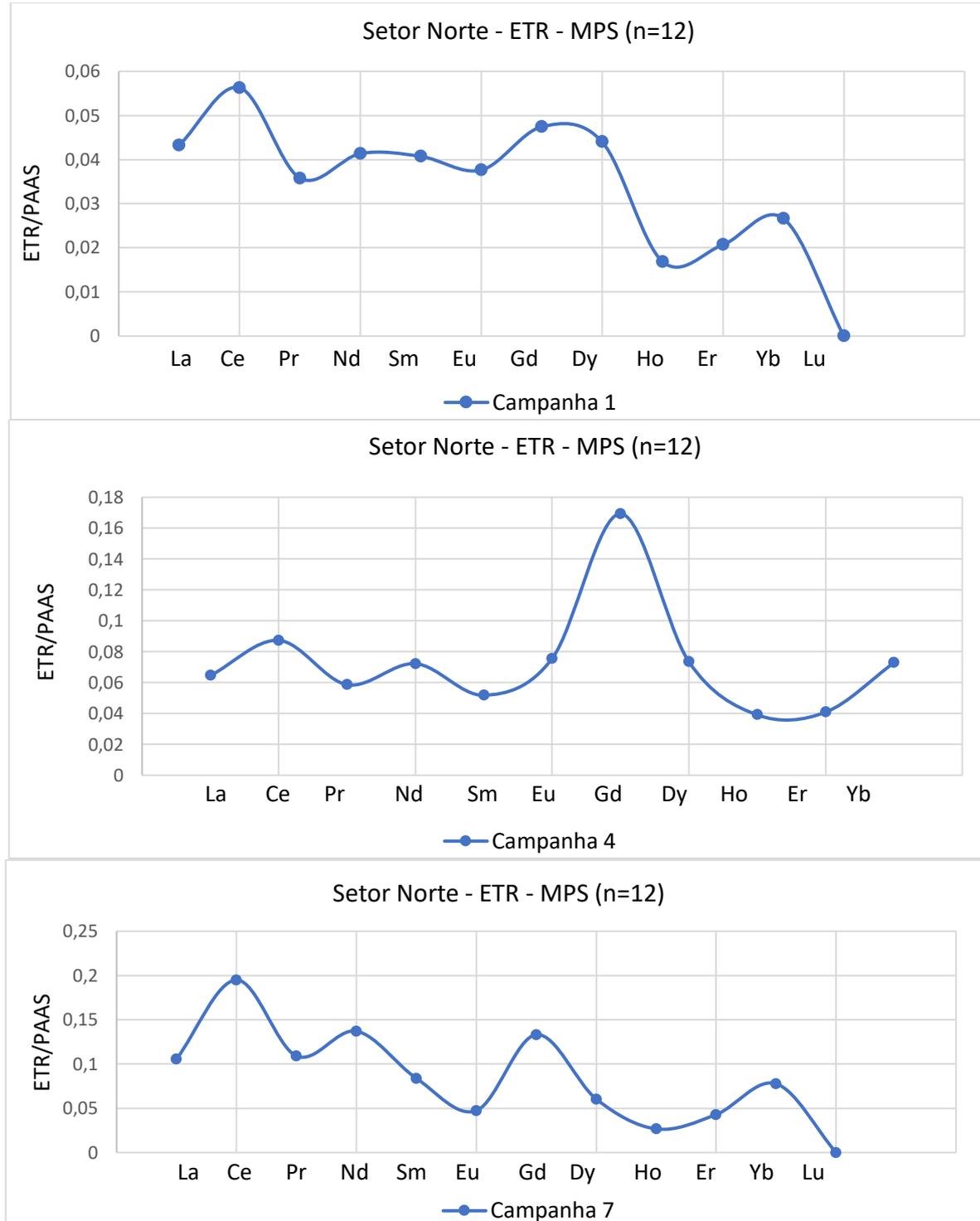
Figura 24: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Norte nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.

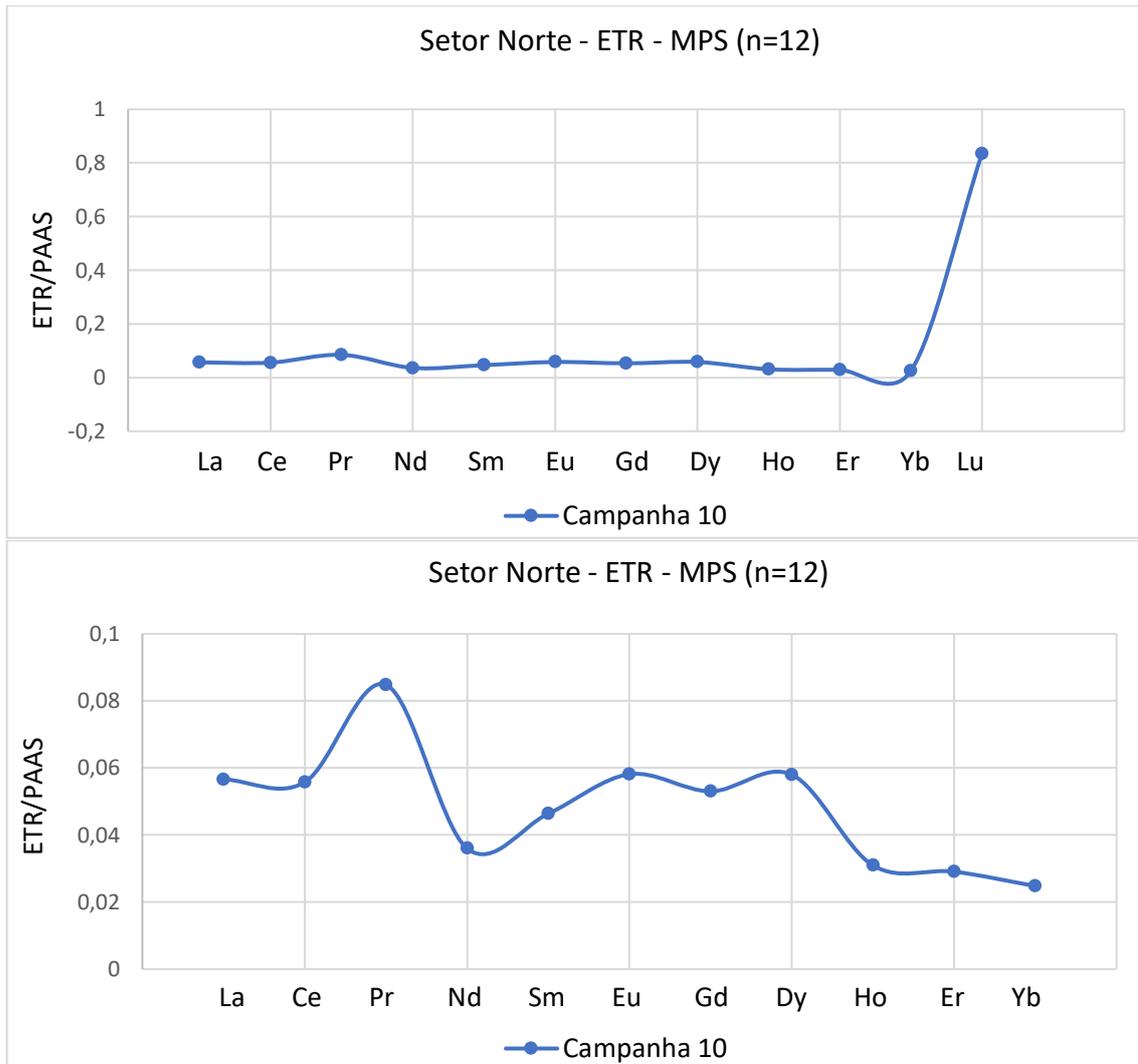


- **Terras Raras**

O fracionamento dos ETR na campanha 1 no setor norte (Figura 25) mostra um padrão de comportamento similar àquele encontrado em Abrolhos nesta mesma campanha (Figura 8), indicando fontes e processos em comum nesses ambientes. Entretanto, há maior correlação entre os ETR do MPS e o rejeito neste setor, o que pode indicar influência deste material, porém de forma mais dispersa devido a diminuição das concentrações. É provável que nesta campanha o material particulado em suspensão seja composto por fonte autóctone (pláceres monazíticos) e alóctones (rejeito) por apresentar característica de ambas, como por exemplo a depleção de Eu típica da monazita e incremento de Yb típico do rejeito, indicando a influência tanto do aporte do rio (rejeito) como da ressuspensão do sedimento (pláceres monazíticos) por fatores meteoceanográficos.

Figura 25: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018), campanha 4 (janeiro de 2019), campanha 7 (abril de 2019) e campanha 10 (julho de 2019) para o material particulado em suspensão (MPS) do Setor Norte.





Na campanha 4 no setor norte (Figura 25), ocorrida em janeiro de 2019, os ETR no sedimento encontram-se mais coerentes com a assinatura do rejeito, com as anomalias de Ce, Eu e Yb bem evidentes e em concentrações similares as do sedimento da barragem. Há um enriquecimento de hólmio que pode estar ligado a ocorrência de monazita (COELHO *et al.*, 2005) e sugere uma relativa mistura de fontes durante essa campanha.

Ressalta-se, para respaldo desta discussão, que as variações dos ETRP neste e nos demais setores são opostas àquelas indicadas pelo background da região (testemunhos), sendo, portanto, indicativo de material diferente aportado mais recentemente na região.

A principal observação no MPS desta campanha 4 (Figura 25) é o enriquecimento discrepante de gadolínio (Gd). Como discutido anteriormente, essa anomalia ocorre tanto para o rejeito quando para a monazita (ROSENTAL, 2005), mas neste caso este elemento predomina entre os demais, indicando a ocorrência de uma fonte extra de Gd nesta coleta. Sabe-se que houve o aumento significativo da vazão do Rio Doce nesse período (janeiro de 2019), que carrega materiais provenientes de diferentes

fontes ao longo da bacia do Rio Doce. Atualmente, o Gd vem sendo reportado como um importante contaminante emergente devido a sua utilização contrastes para exames clínicos de imagem (EBRAHIMI; BARBIERI, 2019; HATJE et al., 2016). Ainda que seja complexo fazer esse tipo de analogia, considerando o significativo aumento deste elemento no MPS em relação aos demais ETR, fato que também ocorreu na foz nas campanhas 4 e 5 (Figura 47 e Figura 48), é possível que este esteja marcando um impacto antrópico mais específico alheio ao rejeito de minério. Não há indicativo da presença do rejeito no MPS na campanha 4, ao menos em relação aos ETR.

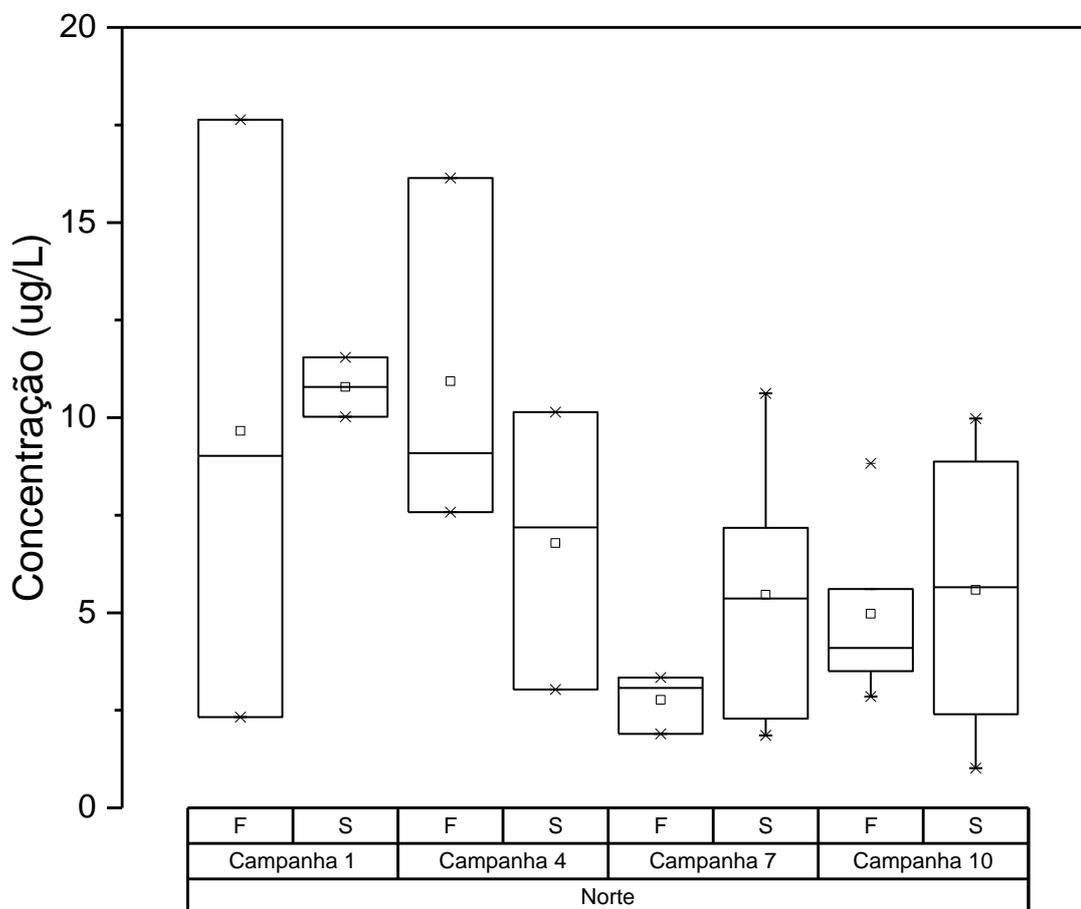
Em relação ao MPS da campanha 7 no setor norte, observam-se picos correspondentes ao rejeito de minério para Ce, Nd e Yb. Porém, os elementos terras raras médios (ETRM) não apresentam comportamento tão coerente, indicando outras origens do material em suspensão. Na campanha 10 (Figura 25) não é possível observar a presença do rejeito no MPS.

2.1.2.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

No setor norte a distribuição é mais homogênea, registrando na campanha 1 as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais máxima de 17,63 ug/L (DEG 1), mantendo valores próximos (16,14 ug/L – BN 1) na campanha 4 e reduzindo para 9,98 ug/L (BN 2) na campanha 10 (Figura 26). Assim denota-se que as forçantes meteoceanográficas neste setor influenciam de maneira diferente aos demais setores monitorados.

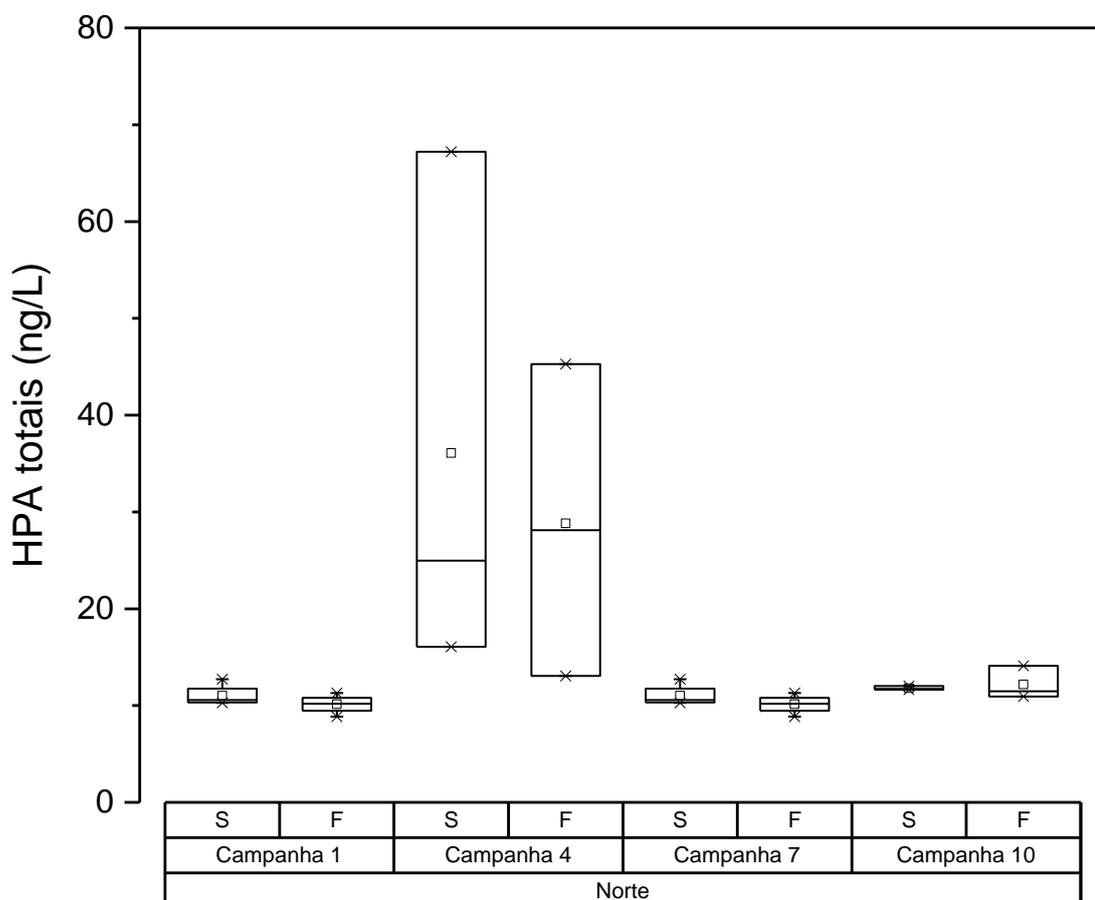
Figura 26: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Norte.



- **HPAs**

Pontos mais distais ao norte não foram tão atingidos pela dispersão destes contaminantes durante a campanha 1, evidenciando que as correntes de marés não são as forças mais atuantes neste local e que sim, os ventos que atuam empurrando a pluma para o sul, impedindo que esta chegasse aos pontos mais distais ao norte. Nesta campanha assim como nas demais, com exceção da campanha 4, as concentrações não ultrapassaram o máximo de 14,10 ng/L. Entretanto em função dos episódios climáticos e demais forçantes meteoceanográficas que atuaram na campanha 4, como já descrito em outras seções, foram identificada uma elevação na concentração de HPA totais chegando a 45,26 ng/L em ITA 1 e 67,20 ng/L em DEG 1.

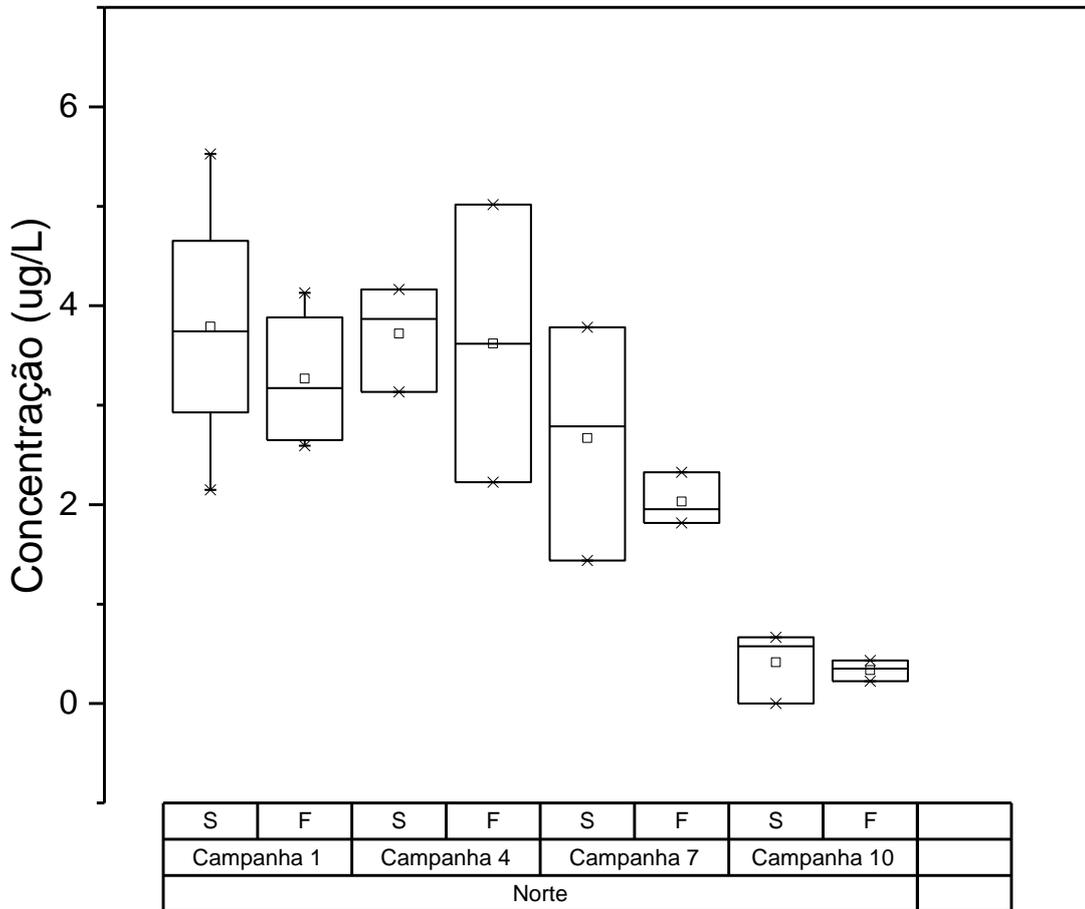
Figura 27. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Norte.



- **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

Ao Norte é observada uma distribuição homogênea de esteróis até a campanha 7 (Figura 28), evidenciando que forçantes metaoceanográficos não foram preponderantes na dispersão destes compostos neste setor durante este período. Assim sendo correlaciona-se a presença destes compostos à produção local, ou seja, autóctone. Níveis de concentração atingiram os máximos de 5,52 ug/L (campanha 1), 5,02 ug/L (campanha 4), seguida de uma redução para 3,78 ug/L na campanha 7 e atingindo o nível mínimo de 0,22 ug/L durante a campanha 10. Neste setor, colesterol também se apresenta em maior concentração, sendo detectadas concentrações de até 3,30 ug/L e em alguns pontos o registro mais elevado da concentração de colestanol (2,33 ug/L – BN 1 campanha 7).

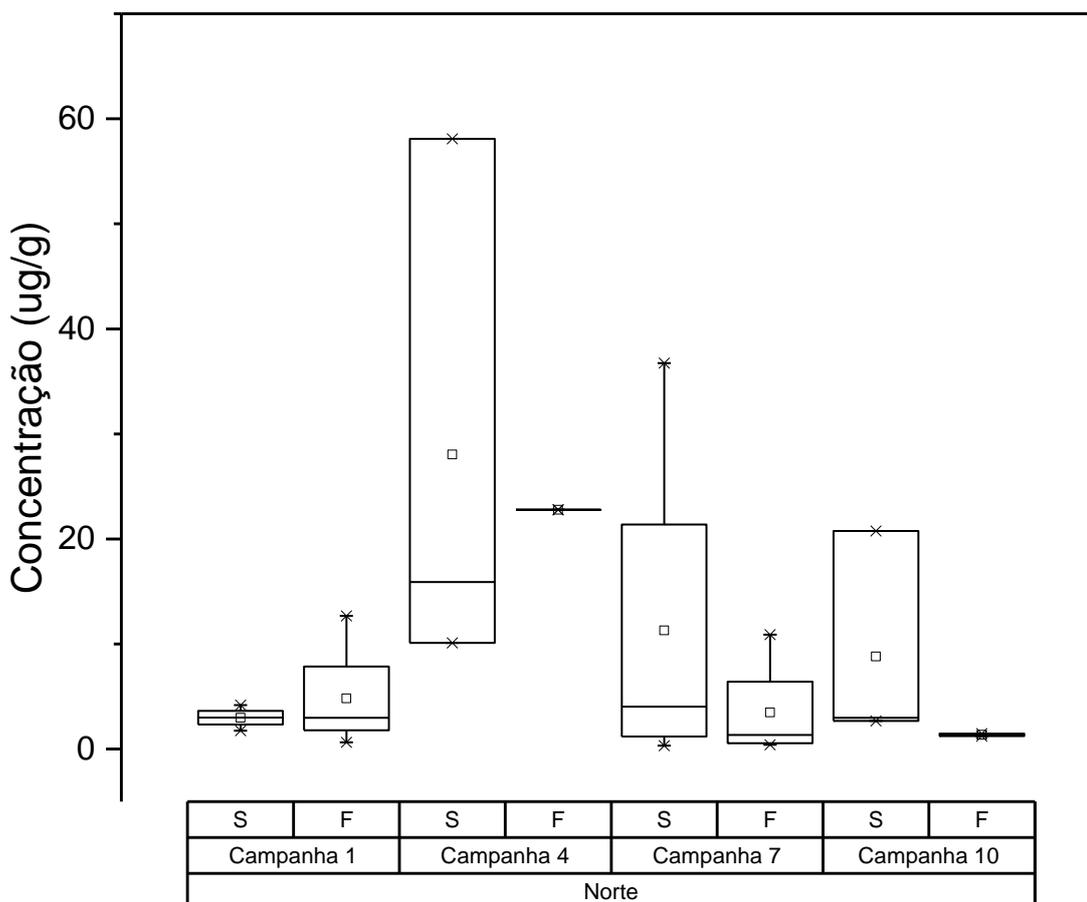
Figura 28. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Norte.



- **Ácidos graxos**

A Figura 29, apresenta os níveis de concentração para ácidos graxos totais determinados em amostras de água do Setor Norte. Também, similar ao comportamento observado no Setor Foz do Rio Doce, consegue-se identificar o mesmo padrão de distribuição de ácidos graxos. Picos de máxima concentração são registrados durante a campanha 4 (máximo de 58,10 ug/L). Níveis elevados ainda são registrados na campanha 7 (36,73 ug/L) e uma forte tendência ou estabilização dos níveis de concentração na campanha 10 (média de 5,83 ug/L e máximo de 20,77 ug/L).

Figura 29. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/L) em amostras água superficiais e de fundo do Setor Norte.



- **Pesticidas e PCBs**

Nas amostras de água foram detectados somente valores para Σ drins (aldrin+dieldrin) e em uma campanha de coleta. Nesta campanha, Σ drins ocorreu em 50% das amostras de água superficial e de fundo ($n = 2$ em cada compartimento). Os valores máximos detectados em água superficial e de fundo ($0,76 \text{ ng L}^{-1}$ e $1,05 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente), estão abaixo do limite estipulado em legislação (Tabela 7 e Tabela 8).

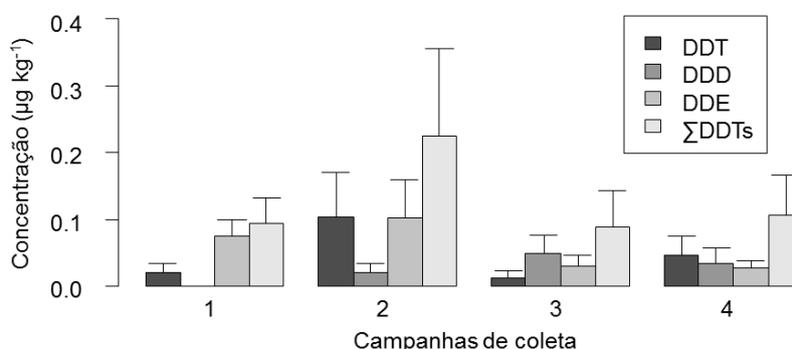
Nas amostras de sedimentos foram registrados somente valores para DDT e seus metabólitos DDD e DDE (coletivamente nomeados como DDX), entre 30 e 55% das amostras. Os valores máximos de DDT ($0,31 \mu\text{g kg}^{-1}$), DDD ($0,17 \mu\text{g kg}^{-1}$) e DDE ($0,31 \mu\text{g kg}^{-1}$) estão abaixo do limite estipulado no CONAMA. A análise comparativa entre as concentrações de DDT e seus metabólitos DDD e DDE, bem como a razão $(\text{DDE} + \text{DDD})/\Sigma\text{DDT}$ permite inferir se produtos com estes princípios ativos foram introduzidos recentemente (menos degradado) no ambiente, indicado quando há predominância de DDT em relação a seus metabólitos (BARAKAT et al., 2012), e / ou quando a razão for $<0,50$ (ALONSO-HERNÁNDEZ et al., 2014). Neste setor, DDE foi predominante, correspondendo a 56% do ΣDDT , seguido por DDT (22%) e DDD (21%), sugerindo que os DDTs registrados são provenientes de

introdução pretérita. A mesma conclusão pôde ser obtida através da razão $(DDE + DDD)/\Sigma DDT$, com o valor 0,59.

Na Figura 30 observam-se maiores concentração de $\Sigma DDTs$ na segunda campanha de coleta, porém sem diferença significativa em relação às demais campanhas (teste Kruskal-Wallis; $p = 0,63$).

Não há análises pretéritas de POPs na região previamente a este relatório para fins comparativos. Ainda assim, embora alguns POPs tenham sido detectados nas amostras do setor norte, pode-se considerar que esse setor não apresenta impactos em relação a estes contaminantes, visto que os valores encontrados estão abaixo dos limites indicados pelo CONAMA, e provenientes de provável introdução pretérita.

Figura 30: Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) e do somatório destes ($\Sigma DDTs$) por campanhas amostrais (1 – 4) realizadas no setor Norte.



- **Contaminantes Emergentes**

Da mesma forma que no setor Abrolhos, as espécies determinadas no setor Norte foram majoritariamente estriol e estradiol (Figura 31 e Figura 32), ambas na primeira campanha. Contudo, observou-se uma maior concentração dos analitos em comparação a Abrolhos. Isso pode estar relacionado com a maior proximidade da foz do rio Doce. Não foram determinados outros contaminantes no Setor Norte.

Figura 31: Concentração de estradiol no Setor Norte

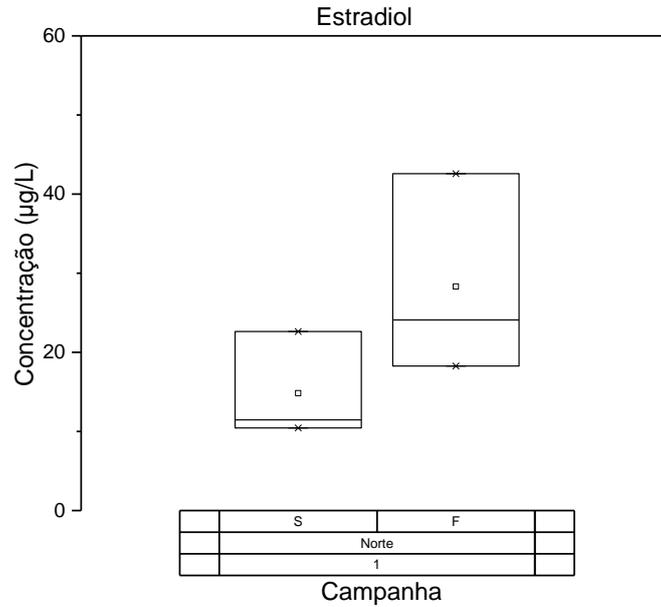
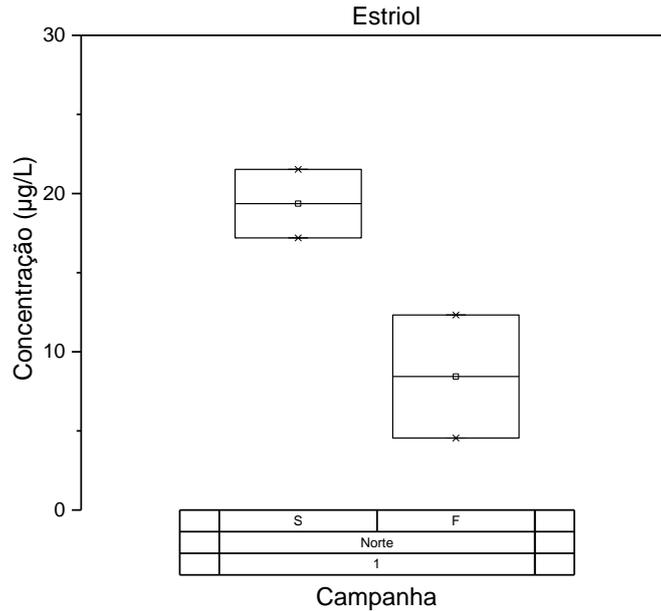


Figura 32: Concentração de estriol no Setor Norte

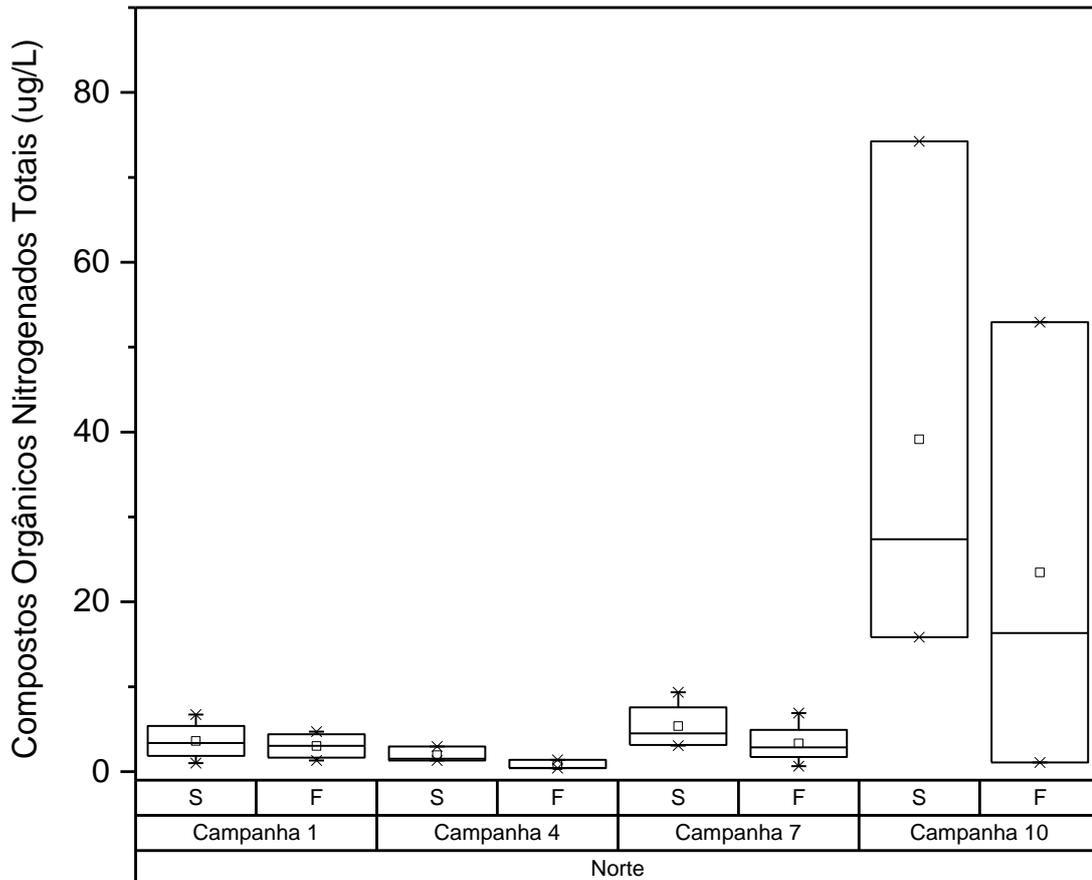


- **Aminas**

Na região Norte as concentrações de Compostos Nitrogenados Totais variaram de 1,01 a 6,72 ug/L ($3,32 \pm 1,93$ ug/L) durante a campanha 1, de 0,42 a 2,95 ug/L ($1,34 \pm 0,92$ ug/L) para a campanha 4, entre 0,66 a 9,34 ug/L ($4,34 \pm 2,80$ ug/L) na campanha 7 e na campanha 10 de 1,08 a 74,24 ug/L ($31,23 \pm 27,22$ ug/L), como pode ser observado na Figura 33. Os valores incrementados durante a campanha 7 são concordantes ao observado para o Setor Abrolhos, onde o aumento de concentração é justificado

pela ressuspensão/dispersão de material decorrente do evento climático ocorrido à época. O comportamento de aumento alcançando os maiores valores registrados na campanha 10, também se perfazem devido a eventos climáticos registrados, mostrando assim que os efeitos metaoceanográficos são os principais fatores que influenciam na dispersão destes compostos.

Figura 33. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Norte.



- **Carbono Orgânico Dissolvido**

No setor Norte, conforme mostra a Tabela 11, as Campanhas 1 e 4 apresentaram valores dentro do enquadramento dado como Água Salina Classe 1 pela CONAMA 357/2005 (COD < 3 mg/L), com exceção dos pontos BN02 (superfície) e ITA02 (fundo). Já nas Campanhas 7 e 10 foram encontradas maiores concentrações de COD, de forma que apenas a amostra ITA01 (superfície) da Campanha 10 cumpriu este requisito.

Tabela 11: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 9, 10, 11 e 12 na região da Foz do Rio Doce. "Prof" é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1			Campanha 4			Campanha 7			Campanha 10		
Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD
DEG01	S	1,17	DEG01	S	2,58	DEG01	S	4,12	DEG01	S	6,13
DEG01	F	0,99	DEG01	F	2,27	DEG01	F	5,62	DEG01	F	4,04
DEG02	S	1,03	DEG02	S	2,36	DEG02	S	4,17	DEG02	S	4,33
DEG02	F	1,20	DEG02	F	1,54	DEG02	F	14,23	DEG02	F	3,18
BN01	S	1,06	BN01	S	1,92	BN01	S	6,48	BN01	S	3,49
BN01	F	1,01	BN01	F	2,94	BN01	F	21,42	BN01	F	4,22
BN02	S	1,41	BN02	S	5,14	BN02	S	6,06	BN02	S	4,52
BN02	F	1,23	BN02	F	1,97	BN02	F	9,22	BN02	F	6,48
ITA01	S	1,60	ITA01	S	2,28	ITA01	S	17,46	ITA01	S	2,56
ITA01	F	1,30	ITA01	F	2,09	ITA01	F	15,04	ITA01	F	3,54
ITA02	S	0,92	ITA02	S	2,26	ITA02	S	4,33	ITA02	S	3,34
ITA02	F	0,94	ITA02	F	4,84	ITA02	F	17,94	ITA02	F	7,52

- **Isótopos**

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do MPS do setor norte variaram entre -32,3 e -21,1 e os de $\delta^{15}\text{N}$ variaram entre 5,5 e 12,7. Na campanha 1, nota-se uma predominância de origem terrígena e valores de $\delta^{15}\text{N}$ relativamente mais altos, indicando processos de produção regenerada. As campanhas 4 e 7 mostra uma predominância de material de origem marinha, com valores inferiores de $\delta^{15}\text{N}$, quando comparados à campanha 1 (Tabela 12).

Tabela 12: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1, 4 e 7 do setor norte. "Prof" é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1				Campanha 4				Campanha 7			
Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
DEG01	S	-22,4	11,4	DEG1	S	-26,6	7,4	DEG1	S	-22,5	6,9
DEG01	F	-23,6	12,7	DEG1	F	-24,9	8,3	DEG1	F	-22,1	6,8
BN01	S	-32,3	9,8	-	-	-	-	BN01	S	-24,7	8,5
BN01	F	-32,3	<LQ	-	-	-	-	BN01	F	-24,3	8,7
BN02	S	-28,3	11,0	BN02	S	-25,8	7,4	BN02	S	-22,2	6,8
BN02	F	-21,1	9,1	BN02	F	-25,8	6,7	BN02	F	-21,8	6,7
ITA01	S	-27,2	10,0	ITA01	S	-26,5	7,3	ITA01	S	-23,3	6,4
ITA01	F	-30,0	11,9	ITA01	F	-26,2	5,5	ITA01	F	-22,7	6,9

2.1.3 Setor Foz

2.1.3.1 Nutrientes

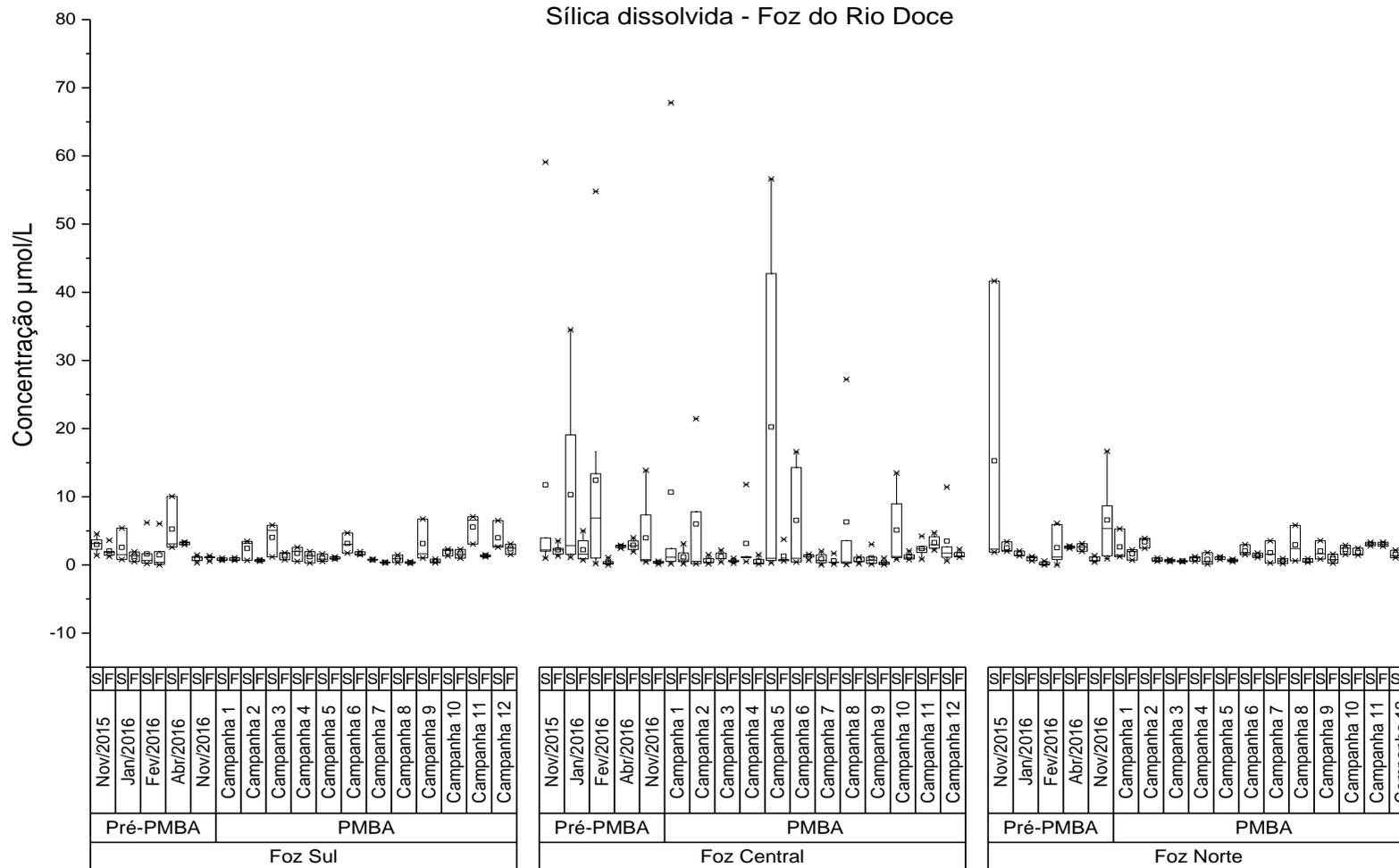
- **Nutrientes dissolvidos**

Analisando os resultados obtidos para a sílica dissolvida (Figura 8) nas dez campanhas de amostragem, observam-se as concentrações mais altas deste nutriente nas camadas superficiais dos pontos mais próximos a foz da campanha 1 (SD01-2: 67,8 $\mu\text{mol/L}$) e da campanha 5 (SD 01: 56,61 $\mu\text{mol/L}$ e SD 02: 42,73 $\mu\text{mol/L}$). Estes picos foram observados durante o processo de maré vazante (dados físicos) associados à maior vazão do rio ($\approx 1.500 \text{ m}^3/\text{s}$). Durante as coletas era possível ver a rápida dispersão superficial de um material particulado mais fino vindo do rio, visto que não foi observado valor igualmente alto na água de fundo no ponto SD01-2, por exemplo, apesar de ainda estar acima da média (SD01 F=3,18 $\mu\text{mol/L}$). Já o SD02-2 (campanha 1) apresentou concentrações de DSi mais baixas (Superficial = 1,59 $\mu\text{mol/L}$; Fundo = 0,71 $\mu\text{mol/L}$) possivelmente porque, como indicam os dados físicos, no momento da coleta o sedimento aportado pelo rio e trazido pela maré vazante ainda não havia chegado ao ponto.

Em relação as profundidades de coleta, em geral a água superficial nos pontos da foz do Rio Doce apresenta valores médios maiores do que a água de fundo, indicando a dispersão preferencialmente superficial de sedimento, especialmente nas campanhas 5, 6, 8 e 10. Em alguns momentos, como ocorreu na Foz Norte na campanha 1 e 2, é possível observar a inversão desse padrão, com aumento da DSi junto ao fundo. As concentrações de DSi são semelhantes as encontradas no ano seguinte do rompimento da barragem, exceto na Foz Central e Norte no momento da chegada do rejeito. Neste monitoramento, a foz norte apresentou maiores concentrações médias também nas campanhas 7, 8, 9. Esta condição pode ser explicada pela variação da dispersão do sedimento por ventos vindos de sul, que ocorreram apenas antes da coleta desde pontos nas campanhas da foz. Como sugerem Oliveira e Quaresma (2017) os sistemas vindos de sul estão geralmente associados a frentes frias que originam ondas de sul e sudeste responsáveis pela remobilização e transporte do sedimento de fundo na foz do Rio Doce. Aparentemente, o volume de material aportado e a energia de remobilização por fatores físicos determinam os níveis de silício dissolvido e a maré e o vento parecem reger o alcance deste sedimento ao longo da plataforma continental monitorada.

Uma abordagem importante ainda acerca do DSi envolve a comunidade fitoplanctônica, uma vez que as diatomáceas utilizam o silício para construção de suas carapaças, fazendo parte do ciclo biogeoquímico deste elemento (BASTOS e BRAGA, 2018). Apesar de não ser o único fator determinante, a maior densidade de diatomáceas na coluna d'água pode reduzir a concentração de sílica dissolvida, ao passo que a menor disponibilidade de DSi pode reduzir a ocorrência de diatomáceas. Além disso, a maior disponibilidade de DSi pode estar associada a fatores que impedem o aumento da comunidade de diatomáceas, como uma maior turbidez, por exemplo.

Figura 34: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de sílica dissolvida em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.

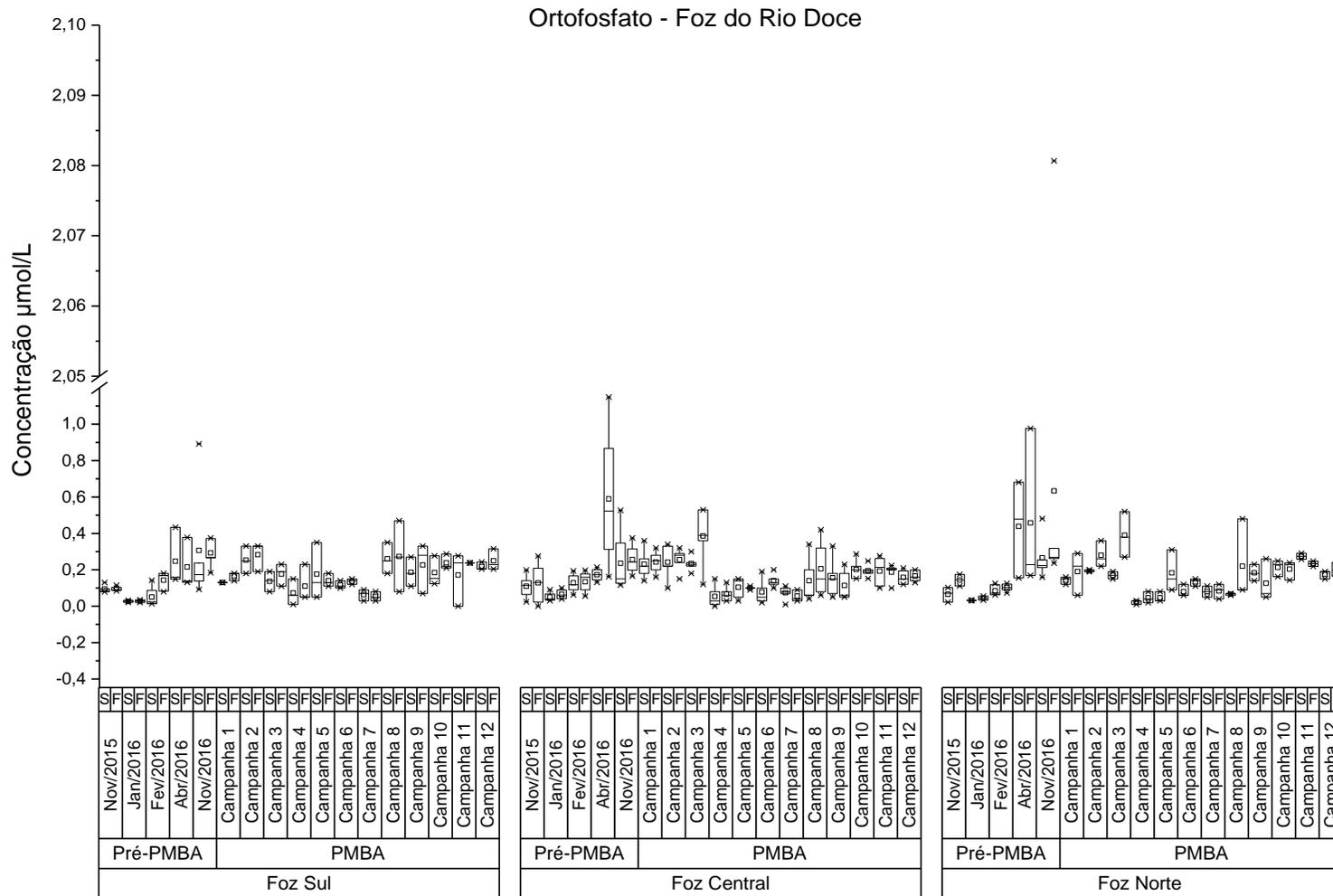


Em relação as análises de fósforo dissolvido, ou ortofosfato, no setor da foz do Rio Doce (Figura 35) são observadas concentrações médias próximas das encontradas para a plataforma leste brasileira ($\approx 0,25 \mu\text{mol/L}$) nas duas primeiras e nas duas últimas campanhas (Emergencial; OVALLE et al., 1999; EÇA et al., 2014). Já as campanhas 4, 5, 6 e 7 apresentam médias um pouco mais baixas, em torno de $\approx 0,1 \mu\text{mol/L}$. As maiores concentrações de ortofosfato foram observadas na foz central e norte da campanha 3 ($\approx 0,55 \mu\text{mol/L}$) e nos três setores na campanha 8 ($\approx 0,45 \mu\text{mol/L}$). São observadas diferenças significativas nas concentrações de ortofosfato entre as campanhas (Teste de Kruskal-Wallis; $p < 0,05$, post hoc de Steel-Dwass; $p < 0,05$).

A distribuição média de ortofosfato entre a camada superficial e o fundo varia de campanha para campanha. O fósforo inorgânico apresenta-se muitas vezes adsorvido ao sedimento e sua ressuspensão ou a dispersão da pluma de sedimento pode facilitar sua dessorção de óxidos de ferro e alumínio elevando sua concentração na coluna d'água (WANG e LI, 2010). É possível que as concentrações maiores nas águas de fundo (campanhas 1 a 5) sejam resultado da remobilização do sedimento ou a dispersão do MPS aportado pelo rio junto ao fundo, como confirmado pelos dados de sedimentologia e turbidez para um significativo número de amostras. Da mesma forma, quando as maiores concentrações estão na superfície pode indicar a dispersão superficial da pluma de sedimento naquele ponto no momento da coleta.

Em relação a comunidade fitoplanctônica, a ciclagem do fósforo na coluna d'água pode estar associada com a morte e senescência destes e o material orgânico originado é constituído por frações de fósforo que é rapidamente remineralizado a nutrientes dissolvidos e usados como produção regenerada (KREUS et al., 2015). No caso do ortofosfato, este nutriente está associado com a Carbono Orgânico Dissolvido em diversas regiões marinhas, sendo preferencialmente remineralizado em comparação com outros compostos essenciais (CLARCK et al., 1998).

Figura 35: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de ortofosfato em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.



Os resultados obtidos para os nutrientes nitrogenados no setor da foz do Rio Doce estão representados nas Figura 36, Figura 37 e Figura 38. O nitrito (Figura 36) em geral apresentou concentrações médias entre 0,5 e 0,15 $\mu\text{mol/L}$, entretanto, observa-se máximas de 0,51 $\mu\text{mol/L}$ na foz norte na campanha 6, de 0,45 $\mu\text{mol/L}$ na foz central da campanha 7 e 0,55 $\mu\text{mol/L}$ de nitrito na foz central da campanha 10. Em geral, as concentrações de nitrito abaixo das descritas pelo monitoramento emergencial um ano após o rompimento da barragem. A campanha 10 apresentou as maiores concentrações de nitrito para todos os setores da foz e esta tendência se repete para todos os nutrientes nitrogenados. Em relação as profundidades de coleta, o nitrito foi maior nas amostras de água do fundo nas campanhas 7, 8, 9 e 10.

Em relação ao nitrato (Figura 37), todas as concentrações máximas estão presentes no setor central da foz, mais especificamente no ponto SD 01, onde destaca-se as concentrações de 18,87 $\mu\text{mol/L}$ (campanha 1); 11,84 $\mu\text{mol/L}$ (campanha 2), 20,5 $\mu\text{mol/L}$ (campanha 5), 14,05 $\mu\text{mol/L}$ (campanha 6), 14 $\mu\text{mol/L}$ (campanha 7), 9,22 $\mu\text{mol/L}$ (campanha 8) e 11,97 (campanha 10). A maioria destes valores são para a água superficial e está provavelmente associado a dispersão da pluma de sedimento junto a desembocadura do rio. Apesar dessas concentrações máximas, as médias do nitrato variam entre até 5 $\mu\text{mol/L}$, exceto para as campanhas 6 e 10, que são significativamente diferentes das demais e semelhantes entre si por estarem mais concentradas neste nutriente (Teste de Kruskal-Wallis; $p < 0,05$, post hoc de Steel-Dwass; $p < 0,05$). O mesmo ocorreu para o nitrito e para o n-amoniaco, o que indica que existe uma importante fonte de nutrientes nitrogenados nesses períodos. A oxidação dos íons de nitrogênio pelo processo de nitrificação faz com que sejam geradas espécies mais oxigenadas e por isso o nitrato (NO_3^-) ocorre em concentrações significativas. O nitrito, por ser mais instável e se oxidar facilmente, é menos concentrado. Apesar dos picos de concentração, as médias dos níveis de nitrato reportadas para a foz estão abaixo das do monitoramento logo após a chegada do rejeito (10,35 $\mu\text{mol/L}$) e mais próximas das médias antes do rompimento da barragem (3,86 $\mu\text{mol/L}$, FIGUEIREDO et al., 2016).

Em termos de nitrogênio amoniacal (Figura 38) os valores médios mais baixos se encontram em entre 1 e 2 $\mu\text{mol/L}$ nas 6 primeiras campanhas na foz do Rio Doce, sendo maior no norte. A partir da campanha 7 (pós tempestade Iba) os valores de n-amoniaco aumentam exponencialmente nos três setores, especialmente na foz central e sul, e na foz norte das campanhas 11 e 12, com níveis que chegam a 7,85 $\mu\text{mol/L}$ na camada superficial da campanha 11. A amônia ocorre naturalmente em concentrações baixas na água do mar e compreende os íons amônio [NH_4^+] e amônia [NH_3] dissolvidos, sendo a segunda forma volátil mais facilmente formada em $\text{pH} > 8$, o que pode dificultar sua quantificação (KORMANIK e CAMERON, 1981). Porém, as concentrações médias encontradas neste monitoramento estão acima das reportadas logo após a chegada do rejeito (0,98 $\mu\text{mol/L}$), com valores que também chegam a 5,66 $\mu\text{mol/L}$ no SD1 e 8,93 $\mu\text{mol/L}$ no SDN30 na campanha 7. Esses níveis indicam um desequilíbrio, visto que os valores de amônia estão acima do que naturalmente se encontra nesses ecossistemas.

Em relação as profundidades de coleta, não há um padrão de distribuição entre superfície e fundo ao longo das campanhas. O aumento dos nutrientes nitrogenados é acompanhado pelo aumento da densidade fitoplanctônica nas campanhas 1, 8, 9 e 10, especialmente no setor norte da foz. É possível que esteja havendo uma ciclagem dos nutrientes em toda coluna d'água. De acordo com BASTOS et al. (2016), os processos de oxidação e remineralização da matéria orgânica autóctone associado a entrada de nutrientes e ferro na região costeira, carregados pelos rejeitos de minério, pode levar a em uma elevada produtividade primária que leva a maior reciclagem dos nutrientes. É importante ressaltar que existem diversas atividades antrópicas ao longo da bacia do Rio Doce e os nutrientes nitrogenados que chegam até a costa podem estar relacionados ao material aportado por fontes antrópicas difusas, como agricultura, esgoto doméstico e industrial. Porém, uma vez que a densidade do sedimento carregado é maior devido ao rejeito, a lixiviação e erosão das regiões previamente impactadas também é maior, aumentando a quantidade de material nitrogenado carregado pelo rio.

Em relação aos dados pré-desastre (FIGUEIREDO et al., 2016, Apêndice A) o n-amoniaco é o que ocorre em maior frequência acima do previamente registrado para a região da foz e não há diferença significativa entre superfície e fundo. Nitrito e ortofosfato possuem uma distribuição similar, com cerca de metade das amostras acima do valor de referência pré-desastre, com maior enriquecimento superficial e maior concentração nas estações mais costeiras, que não incluem o SD03, SD04 e SD05. Nota-se um incremento de DSi neste monitoramento, principalmente nas amostras superficiais próximas a costa. O nitrato encontra-se em desconformidade com os dados pretéritos para cerca de 20% das amostras neste monitoramento, com enriquecimento maior nas amostras superficiais do SD01 e SD02 (50% acima) em direção ao sul (SDS20 e SDS30, 30% acima).

Figura 36: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrito em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.

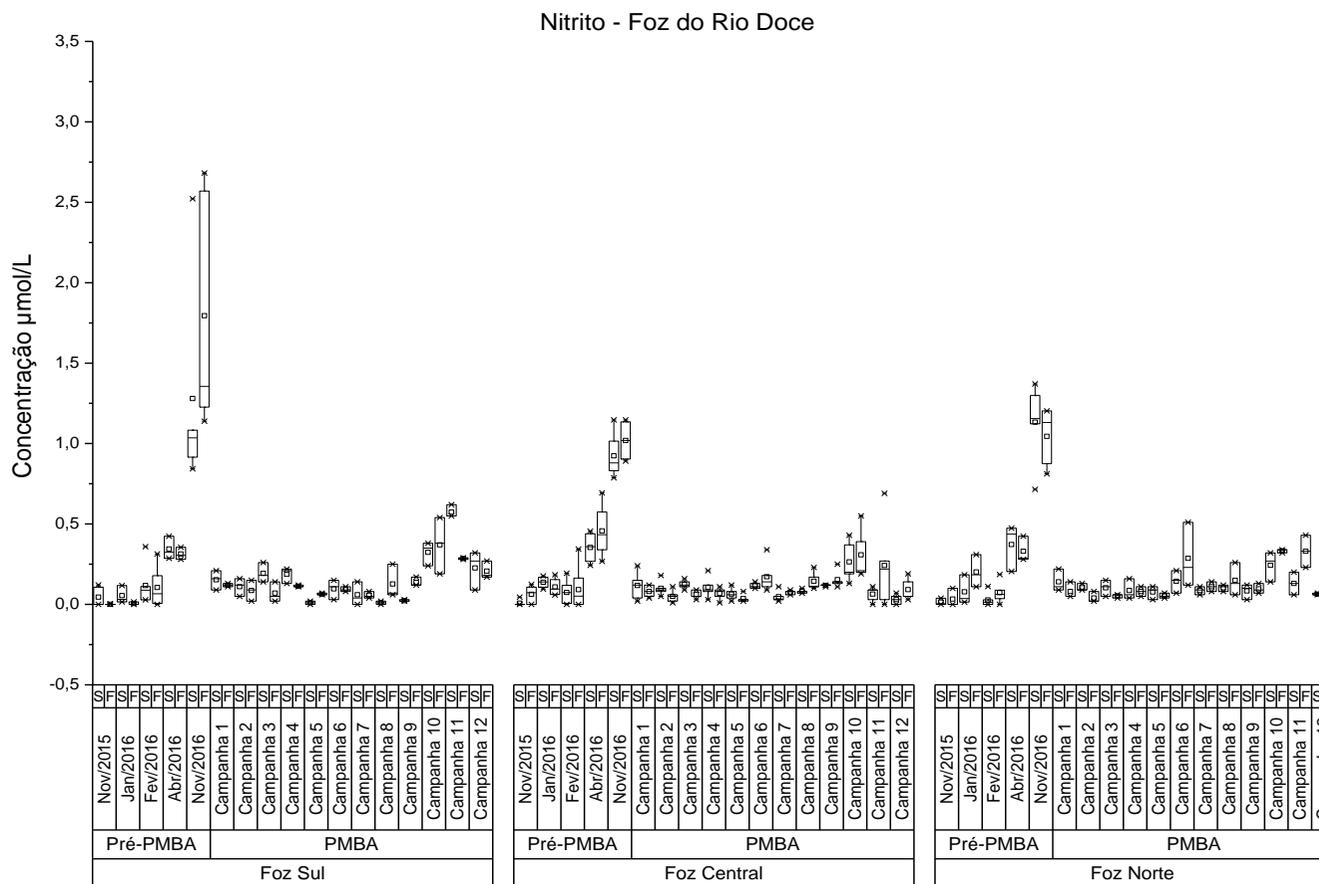


Figura 37: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrato em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.

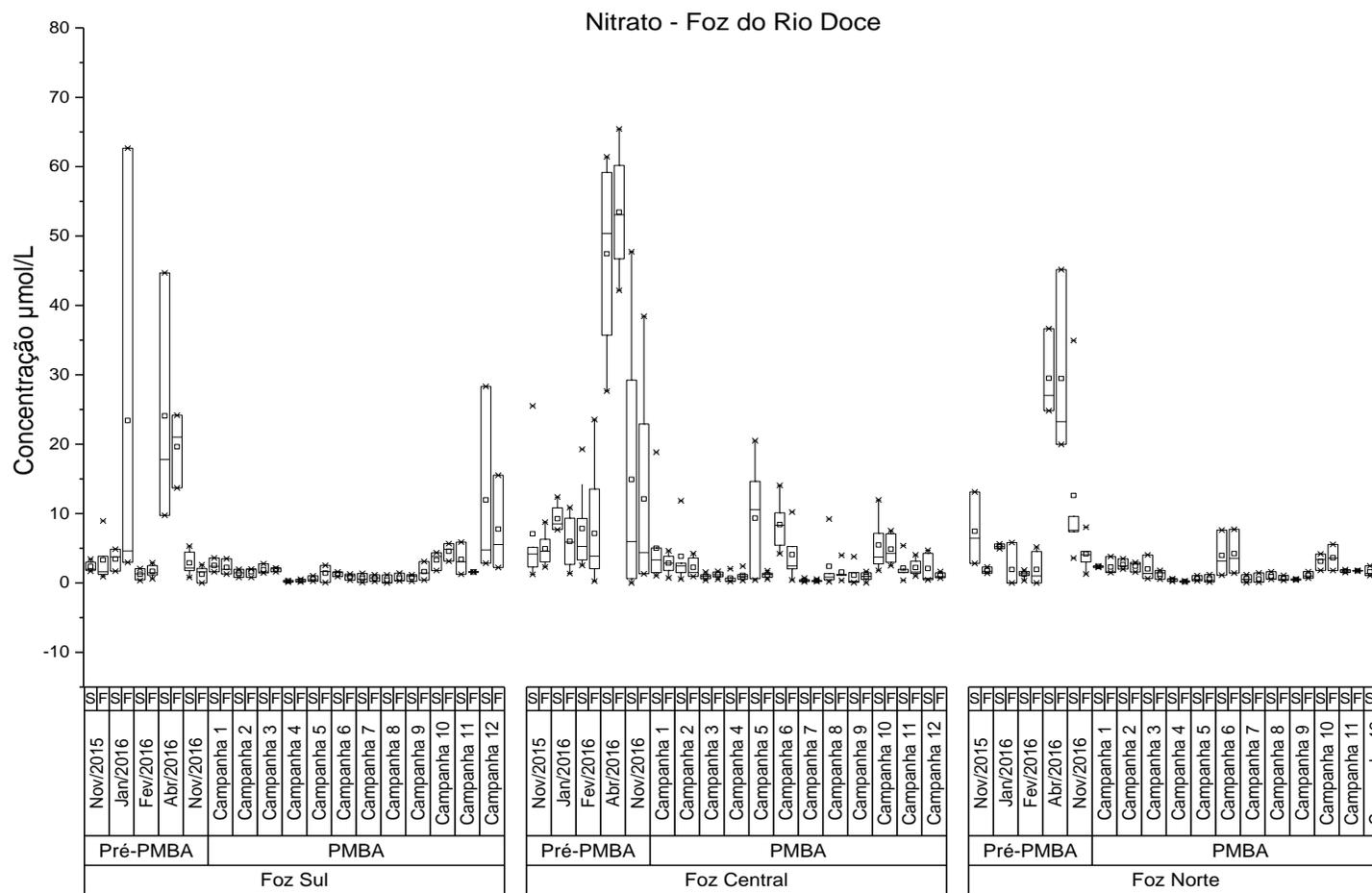
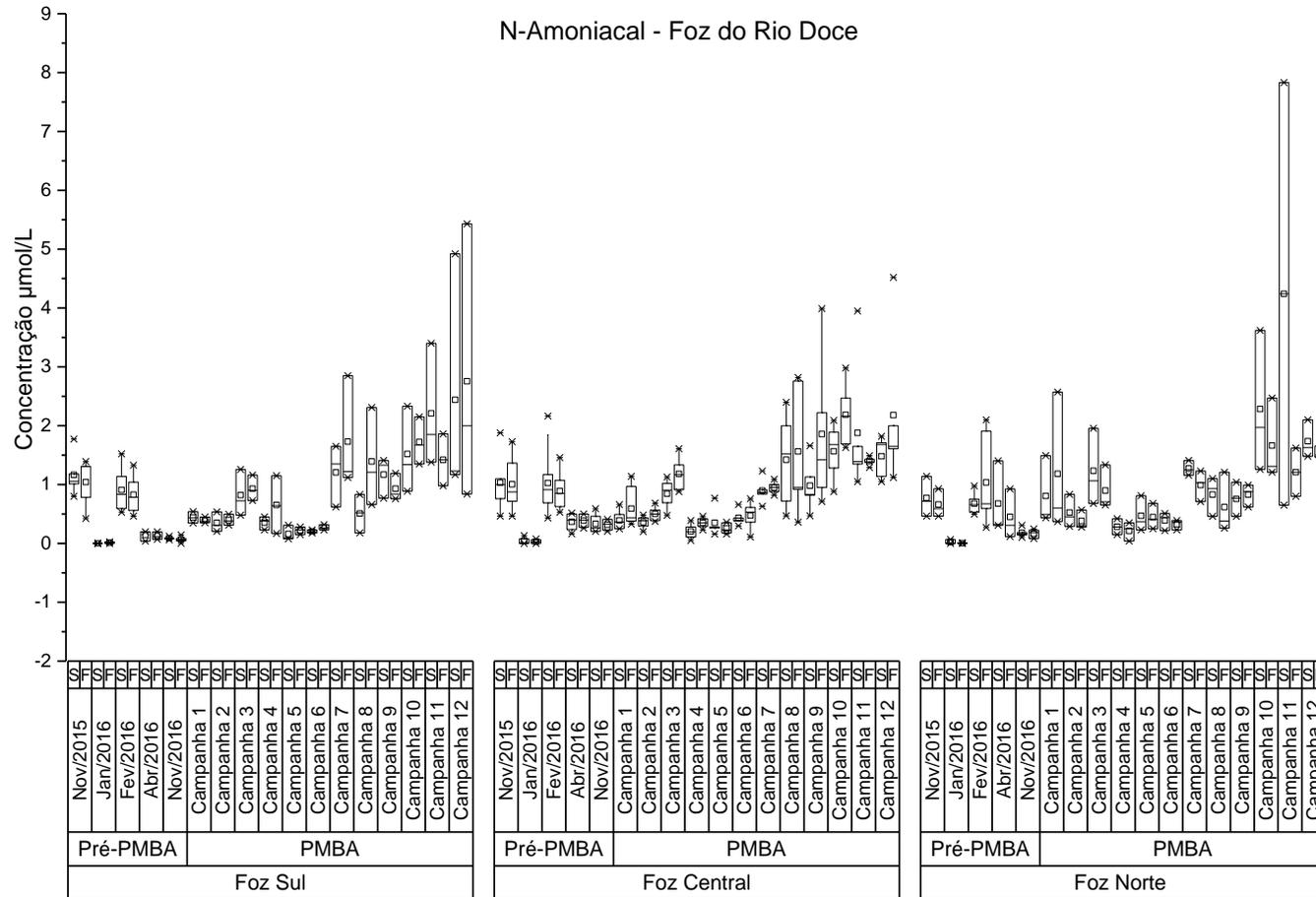


Figura 38: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de n-amoniacal em água de superfície (S) e fundo (F) nos setores da Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas 12 campanhas amostrais.

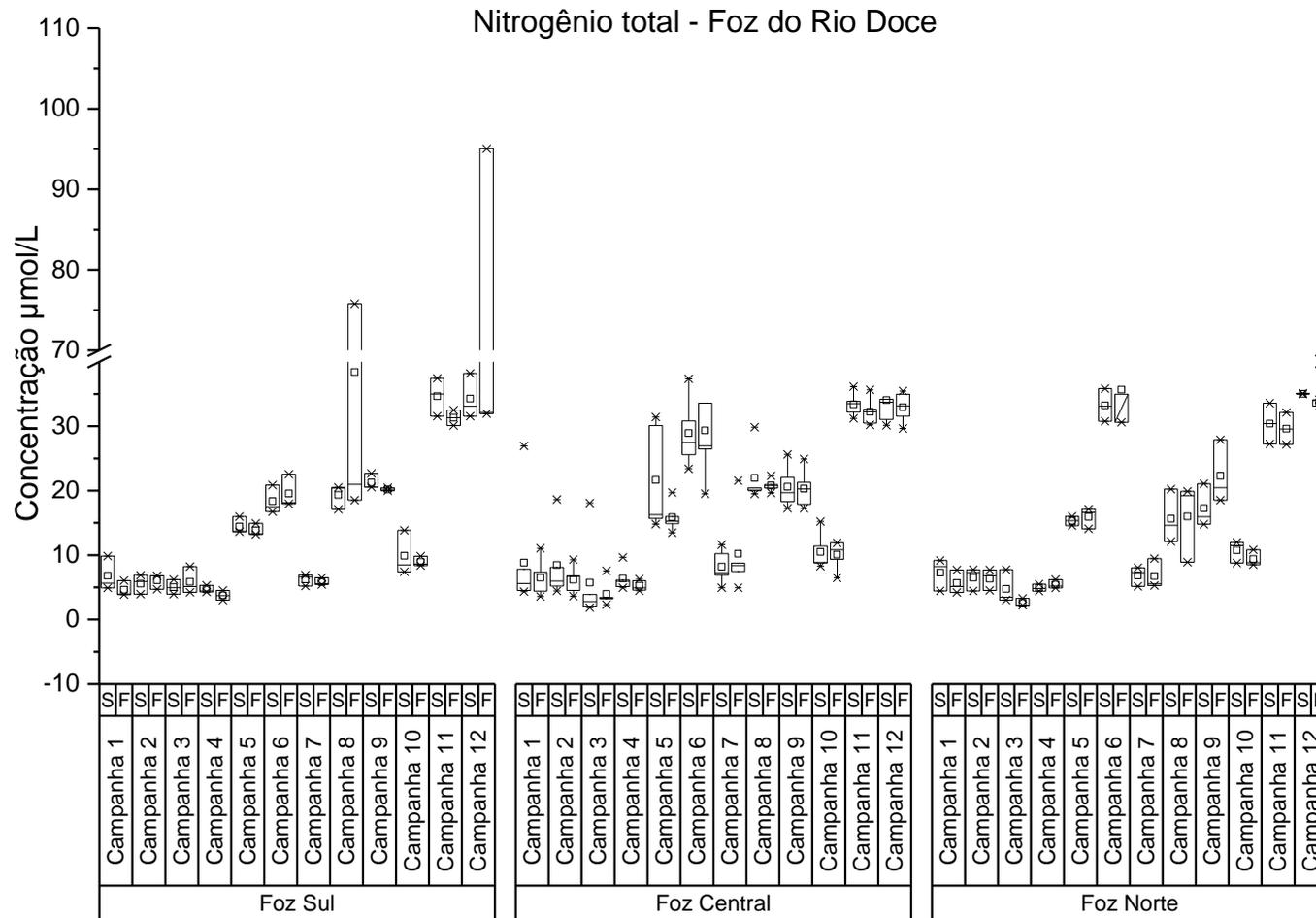


- **Nitrogênio e fósforo total**

O nitrogênio total medido nas águas da foz do Rio Doce (Figura 39) indicam uma tendência no aumento das concentrações nas campanhas 5, 6, 8, 9, 11 e 12. Analisando a diferença entre o nitrogênio inorgânico (NID) e o orgânico (Norg) observam-se variações em relação a porcentagem da fração associada a matéria orgânica particulada entre as 10 campanhas, que em geral acompanham o aumento do teor total de NT na água. Nas campanhas de menor concentração de NT a contribuição entre NID e Norg é variável, porém muitas vezes próximas da 50%. Já nas campanhas mais concentradas em NT o Norg está acima de 80% para a maior parte das amostras. Essa condição está relacionada ao aumento da densidade total fitoplanctônica na campanha 8 na foz norte e na campanha 9 no setor central da foz. Os picos de maior concentração observado na campanha 8 (75 $\mu\text{mol/L}$) e 12 (95 $\mu\text{mol/L}$) é um provável reflexo do pico máximo da densidade fitoplanctônica encontrado para todo o setor da Foz do Rio Doce, estando ainda muito acima do previamente medido nesta plataforma por Figueiredo e colaboradores (2016), onde as máximas foram de $\approx 30 \mu\text{mol/L}$. As campanhas 11 e 12 apresentaram valores relativamente constantes em torno de 35 $\mu\text{mol/L}$, indicando, talvez, um ambiente mais misturado.

Analisando as concentrações de PT (Figura 39), os níveis oscilam sem um padrão definido com uma média de concentração variável entre 0,5 e 1 $\mu\text{mol/L}$. Os valores máximos observados foram nas amostras de água de fundo na campanha 10, sendo 1,7 $\mu\text{mol/L}$ na foz central e 1,25 $\mu\text{mol/L}$ na foz norte. Este incremento não é acompanhado pelo PID, o que indica que houve um importante aporte de fósforo orgânico nesse momento.

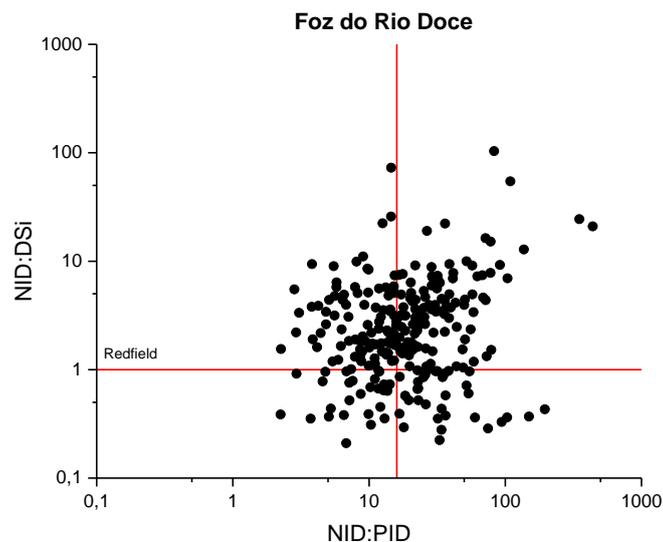
Figura 39: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) na foz do Rio Doce nas 12 campanhas amostrais.



- **Relações inorgânicas**

Analisando as razões NID:PID na foz do Rio Doce nas 12 campanhas também é possível observar variação na proporção destes nutrientes em cada período e região, sem que haja um padrão temporal e espacial de ocorrência definido (Figura 40). Esta sazonalidade já foi verificada anteriormente por Figueiredo e colaboradores (2016). Nota-se o predomínio de ocorrência de limitação em DSi. Há momentos em que o NID é limitante, outros em que PID limita, sem um padrão espaço-temporal de ocorrência.

Figura 40: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID) fósforo (PID) e silício (DSi) na Foz do Rio Doce. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.



Fonte: Autoria própria.

2.1.3.2 Metais

A região da foz foi setorizada em Norte, Central e Sul para buscar uma melhor resolução no que tange a concentração dos metais e As, avaliando se há tendências na distribuição desses elementos sobre a costa adjacente a foz. O setor Norte é compreendido pelos pontos SDN 13, 20 e 30, enquanto o setor central pelos pontos SD 01, 02, 03, 04 e 05, e o setor Sul pelos pontos SDS 13, 20 e 30.

- **Metais Dissolvidos**

Para a fração dissolvida dos elementos analisados, há uma grande variação das concentrações entre as campanhas. No entanto, é possível observar que grande parte dos elementos (Apêndice B), sendo Fe, Al, Mn, As, Ba, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn apresentaram um incremento em suas concentrações a partir da campanha 4, evento também observado para alguns desses elementos (Fe, Al, Mn, As, Ba, Cd, Cr e Ni) na região norte descrita anteriormente. Após a campanha 4, esses metais mencionados começaram a apresentar um decréscimo em suas concentrações nas campanhas 5 e 6, voltando a aumentar na campanha 7. Os metais Cu e V também apresentaram um aumento em suas

concentrações, contudo, esse foi observado após a campanha 5. Já os metais Ag e Hg apresentaram esse incremento apenas na campanha 7. Cabe ressaltar o aumento de Fe e Al passando da faixa de 66,624 – 114,851 µg/L na campanha 3 para uma faixa de 339,919 – 424,728 µg/L na campanha 4. Em termos de comparação, os valores encontrados na campanha 4 estão na mesma faixa de concentração do encontrados nas campanhas realizadas logo após a chegada dos rejeitos à foz do rio Doce, em novembro e dezembro de 2015, bem como as campanhas realizadas em Abril e novembro de 2016, indicando que o ambiente ainda sofre com eventos de aporte desses metais dissolvidos na região costeira. Esse impacto também é observado na comparação das concentrações encontradas nesse monitoramento, com os valores de referência estabelecidos pela CONAMA 357/2005, o qual o Fe apresenta pontos da região da Foz com valores acima desses para as campanhas 4, 5, 6 e 7. Valores acima dos estabelecidos pela legislação brasileira também podem ser observados para o Cu para as campanhas 8, 9 e 10.

As frequências de ocorrência de valores acima dos níveis estipulados como possíveis causadores de efeitos agudos e crônicos à biota mostram que, o aumento dos níveis de metais descrito acima pode causar efeitos deletérios aos organismos da região (Apêndice B). Para as amostras coletadas na superfície, o Fe foi o elemento que maior apresentou níveis causadores de efeitos agudos nessa região, apresentando valores acima desses níveis em 25% do tempo nas estações da Foz Central e Norte, e em 33% do período nas estações da Foz Sul. Níveis de impacto agudo também são observados para Cu nas estações SD S20 e SD N30, bem como para Hg na estação SD 03, mas como menos frequência. No caso de possíveis impactos crônicos, Fe apresenta em todas as estações uma frequência entre 33 a 40% do período de monitoramento com níveis acima desses níveis. Co apresentou níveis acima do estabelecido como crônico para todas as estações amostrais em 25% do tempo. Já o Cu e Hg também apresentaram esses níveis em todas as estações, contudo com uma frequência menor, cerca de 15%. No caso no Ni, as frequências de ocorrências de níveis para impactos crônicos foram observadas apenas para o setor da Foz Sul.

Para as amostras coletadas ao fundo da coluna d'água, as distribuições das frequências de ocorrência dos níveis crônicos e agudos para Fe, Co, Cu, Hg e Ni são similares as distribuições das amostras superficiais, indicando uma homogeneidade na concentração desse elemento na coluna d'água. Contudo, para o fundo, Cu também apresenta frequências de ocorrência dos níveis acima do agudo em cerca de 15% do período nas estações SD 04, 05 e SD S20, SD 30 e SD S13.

- **Metais Totais**

As concentrações dos elementos na fração total da água apresentaram um comportamento similar ao dissolvido, com incremento em Fe, Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn a partir da campanha 4. Apesar do Fe apresentar um aumento da concentração da campanha 3 para a 4 bem acentuado, passando de 310,921 – 559,368 µg/L para 3414,389 – 3936,904 µg/L, é possível observar que os maiores valores para a fração total de Fe estão nas campanhas 8 e 9. Cabe ressaltar que essas campanhas são após a um evento meteoceanográfico de grande intensidade, que foi a passagem de um ciclone extratropical

pela costa do Espírito Santo. Esse evento pode ter sido responsável pelo aumento desses elementos na coluna d'água com a ressuspensão de sedimentos contaminados com os rejeitos já sedimentados. Esses valores observados nas campanhas 4, 8 e 9, são próximos aos níveis das concentrações médias de Fe encontradas na campanha de dezembro de 2015, a qual marca a chegada dos rejeitos na região costeira. Al, Cu e Zn também apresentaram elevações nas concentrações bem significativas na campanha 4, considerando as campanhas anteriores (1, 2 e 3). Contudo, observa-se um decréscimo das concentrações desses elementos nas campanhas subsequentes, voltando aos níveis observados nas campanhas 1, 2 e 3.

Durante as campanhas 1, 2 e 3, as concentrações dos elementos monitorados apresentaram-se abaixo dos valores estabelecidos pela CONAMA 357/2005, exceto pelo As, o qual manteve-se acima dos valores para classe 1 ($>10,00 \mu\text{g/L}$). O As durante a campanha 1, apresentou ainda valores acima do estabelecido para águas classe 2 ($>69,00 \mu\text{g/L}$). Com o aumento da concentração de diversos elementos na campanha 4, pode-se observar valores de Pb e Zn maiores que o estabelecido pela legislação brasileira ($>10,00$ e $90,00 \mu\text{g/L}$, respectivamente). As e Zn continuam a apresentar concentrações acima do exigidos pela CONAMA 357/2005 durante as campanhas 5, 6 e 7. Enquanto que o Pb apenas volta a apresentar concentrações acima da Classe 1 e 2 da CONAMA 357/2005 na campanha 7.

- **Metais Particulados**

Já considerando as concentrações de metais e As no MPS, nota-se que Fe, Al Mn, Cr, Pb e V possuem uma baixa variabilidade nos valores encontrados nas campanhas 1 a 5. No entanto, a partir da campanha 6, as concentrações desses metais no MPS começam a apresentar elevações, especialmente no fundo, o que pode indicar uma influência de eventos de ressuspensão de sedimentos contendo elevadas concentrações desses elementos. No caso dos metais Ag, Cd, Co, Cu, Ni e Zn, esses também apresentaram uma elevada variabilidade das concentrações entre os setores (Figuras....), o que já é esperado pela diferença de forçantes físicas e químicas que podem influenciar na distribuição desses elementos na coluna d'água e no material particulado.

- **Metais Lábeis**

Nas regiões da Foz do Rio Doce (Norte, Central e Sul) as concentrações médias de Fe (Figura 41); Al (Figura 42) e Zn (Figura 43) foram superiores aos demais setores e são estatisticamente distintas ($p < 0,05$). Na campanha 1 observa-se concentrações consideráveis de Al, Fe e Zn nas áreas da Foz central. Outros elementos como Ni, Cu, Cr, V e Mn foram detectados, esporadicamente, sendo o V nas campanhas 3 e 4 (Clábil média = $55 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$), Ni e Cu nas campanhas 1, 4, 5 e 9, Cr na campanha 3 e Mn somente na campanha 9.

Figura 41: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas campanhas de amostragem.1 a 12.

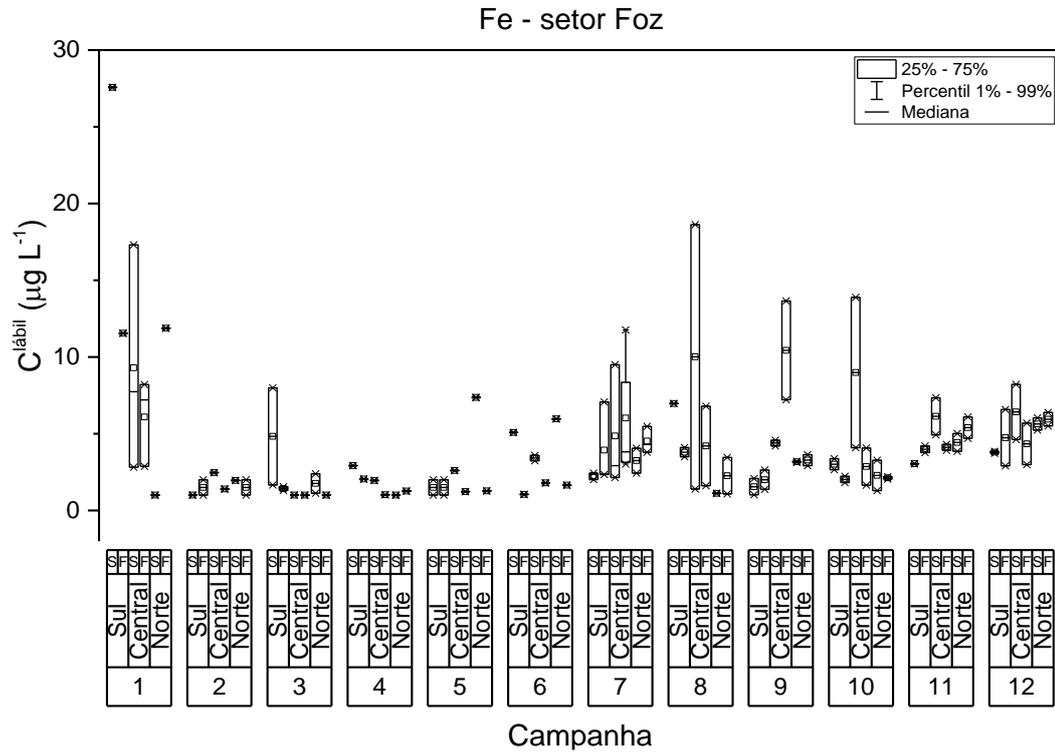


Figura 42: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Alumínio em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas campanhas de amostragem.1 a 12.

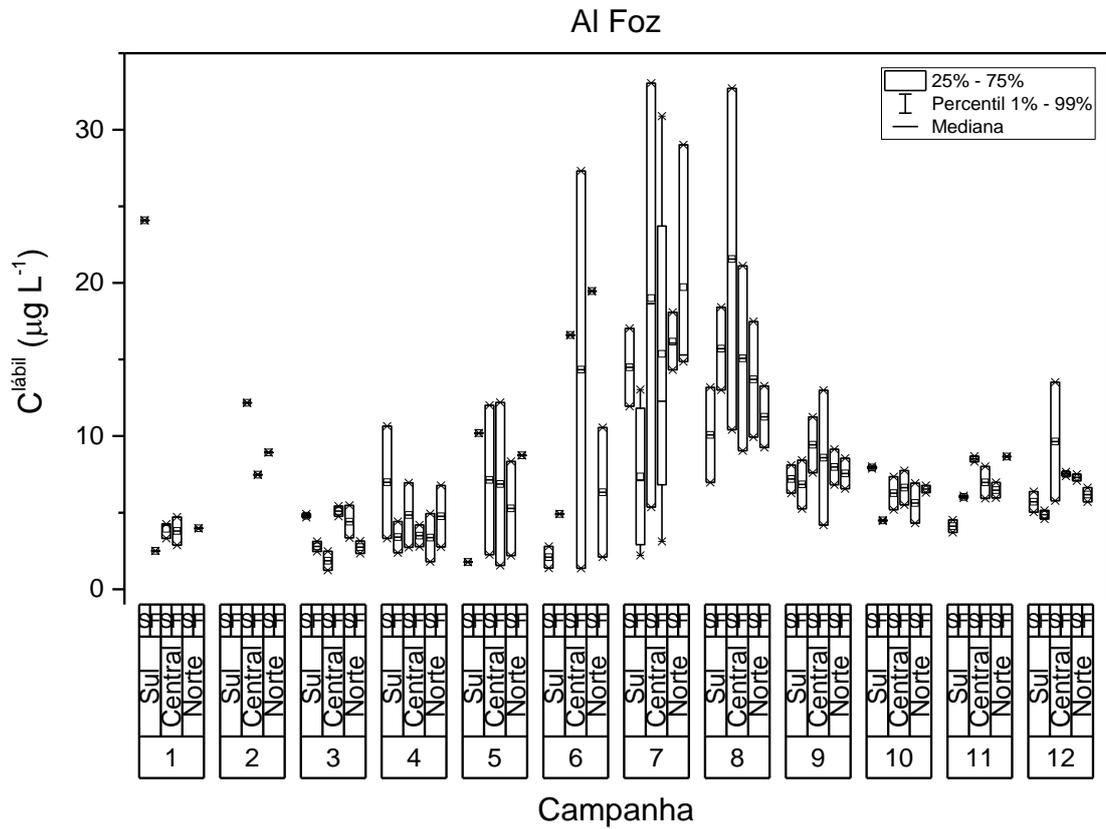
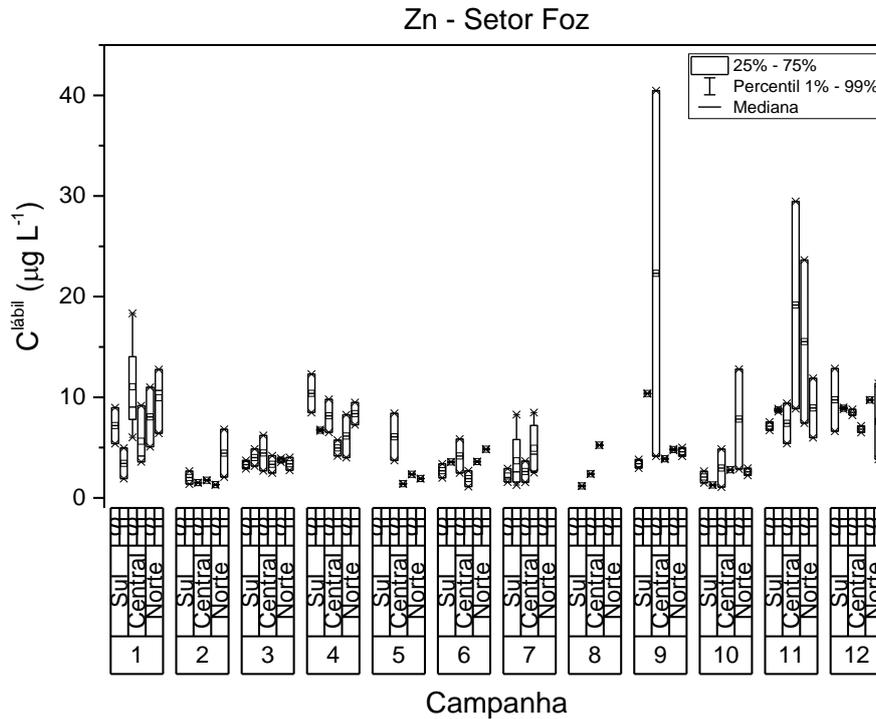


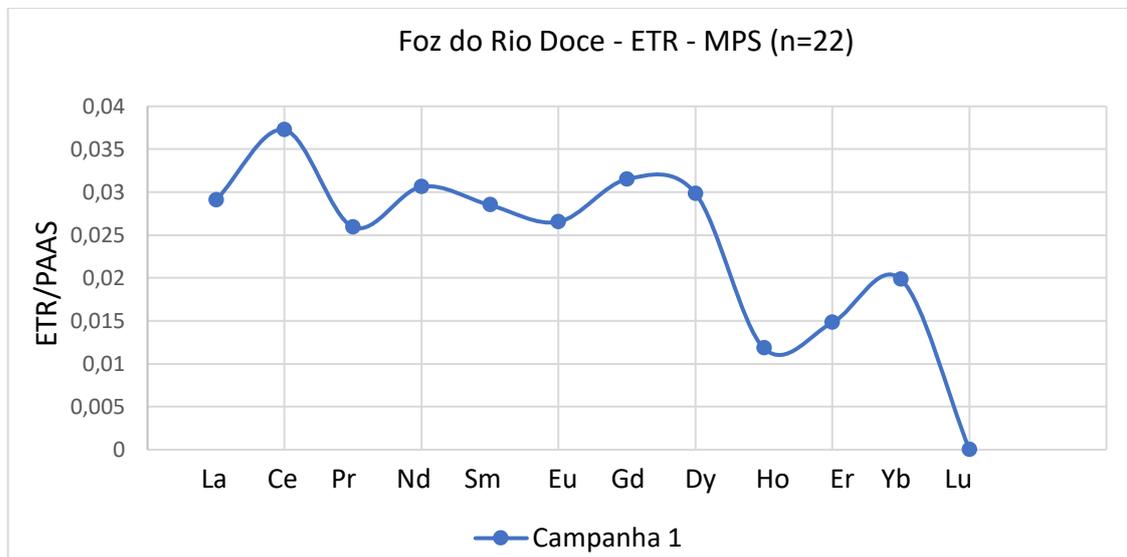
Figura 43: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Foz do Rio Doce (Sul, Central e Norte) nas campanhas de amostragem.1 a 12.



- **Terras Raras**

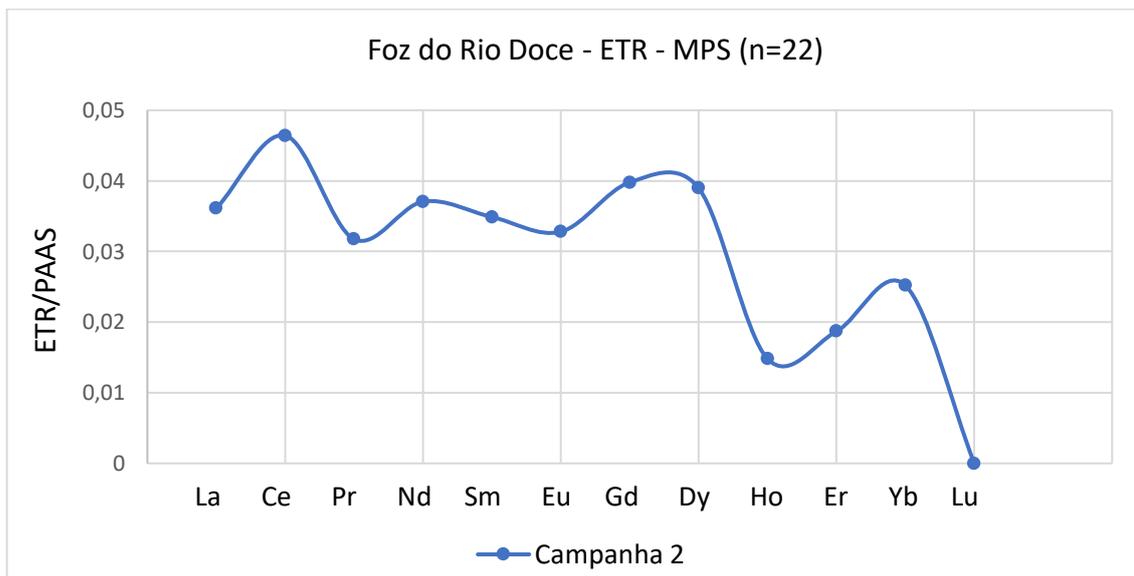
A foz do Rio Doce contempla as 12 campanhas amostrais, que serão discutidas separadamente a seguir. A assinatura do MPS da campanha 1 (Figura 44) é coerente com a do rejeito, porém menos concentrado e com variação negativa de Eu, talvez por influência da monazita.

Figura 44: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 1 (novembro de 2018) para as amostras da Foz do Rio Doce.



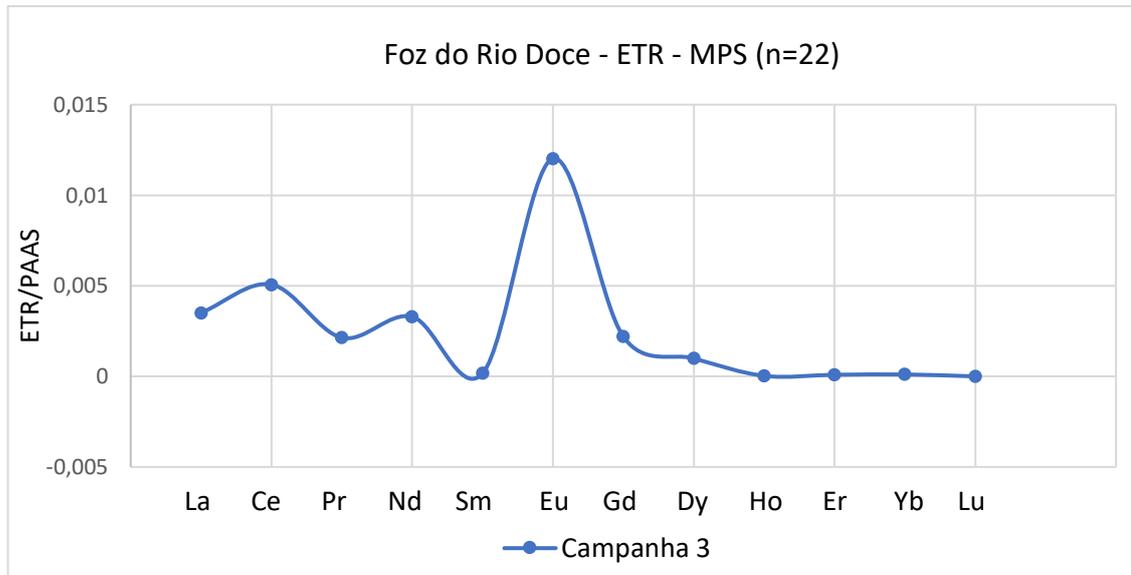
Na campanha 2 na foz do Rio Doce (Figura 45), observa-se bastante coerência entre o MPS o rejeito. Mais adiante será mostrado que existe assinatura também para o sedimento. Apesar dos resultados dos ETR serem discutidos com base nas médias que indicam uma tendência, as assinaturas para a foz do Rio Doce por estação são muito similares para todas as estações. É possível, portanto, inferir que há a presença do rejeito no MPS.

Figura 45: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS).na campanha 2 (novembro de 2018) para as amostras da Foz do Rio Doce.



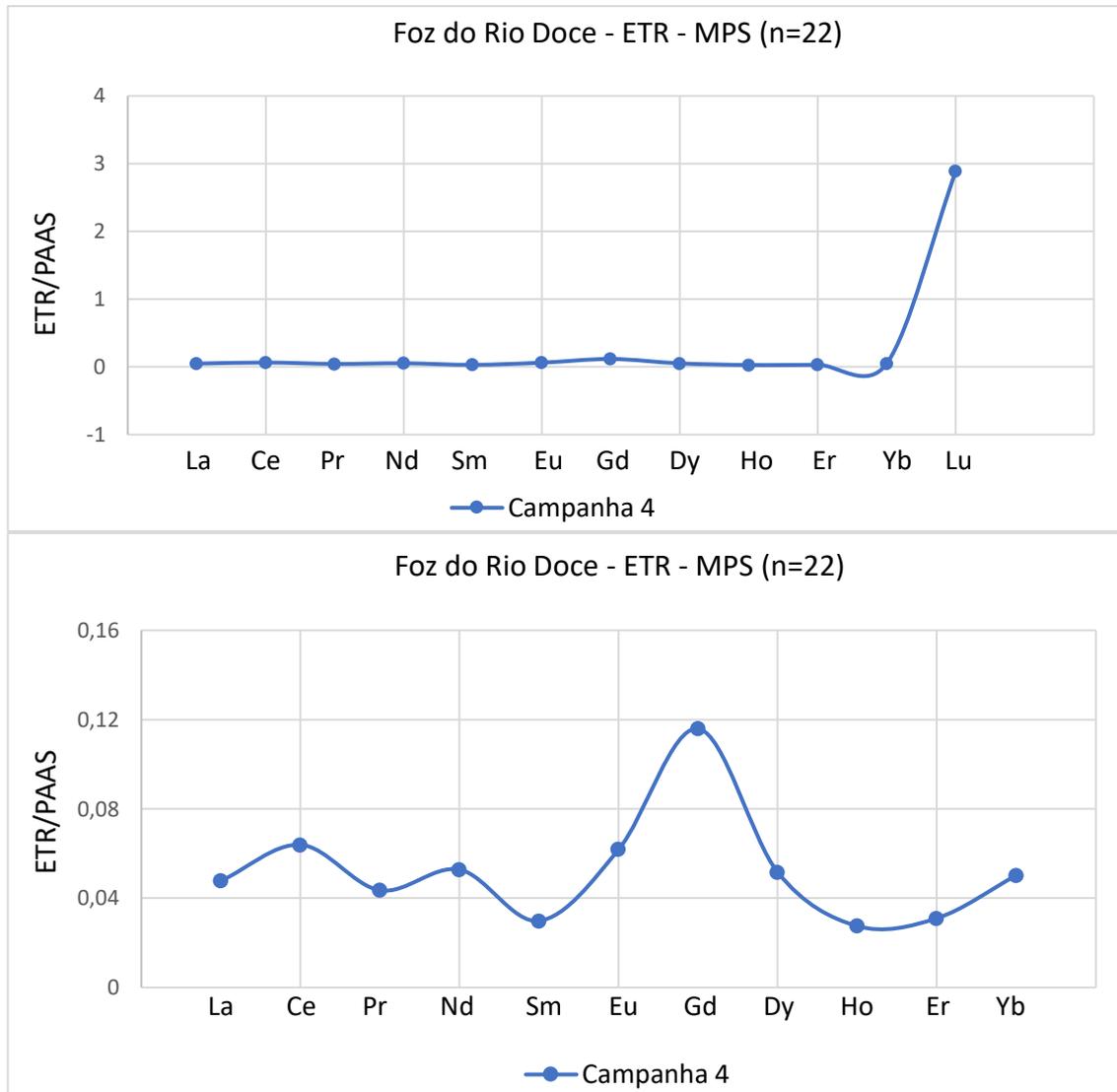
O MPS na campanha 3 na foz do Rio Doce (Figura 46), ocorrida em dezembro de 2018, possui um comportamento distinto, com concentrações muito baixas de ETR e anomalia de Eu. No geral, não é possível verificar a presença do rejeito a partir dos ETR nesta matriz nesta campanha.

Figura 46: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 3 (dezembro de 2018) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).



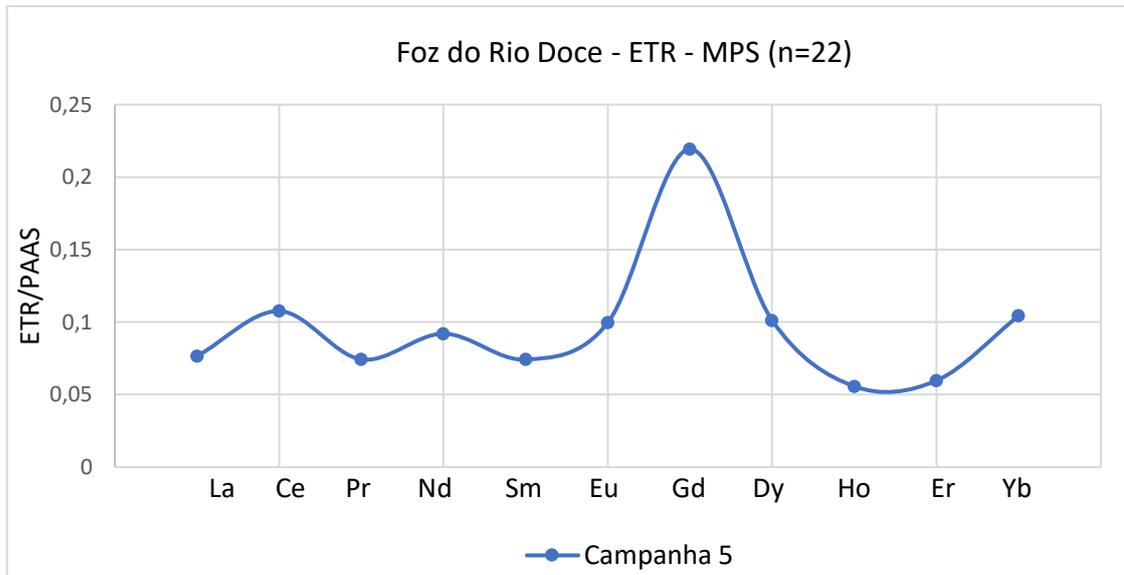
Na campanha 4 na foz do Rio Doce (Figura 47) o MPS novamente apresenta incremento de Lu, como ocorreu também na campanha 4 no setor norte, indicando uma fonte mineral rica em ETRP que pode ser oriunda tanto do rio, quando da monazita, ou mesmo de uma combinação dos dois. Esta condição de incremento de Lu ocorre em todos os setores da região monitorada, as vezes em períodos diferentes, indicando a dispersão do mesmo tipo de mineral por toda a plataforma. Mesmo desconsiderando o Lu, não é possível confirmar a ocorrência do rejeito no MPS a partir da assinatura dos ETR. Isso porque novamente há influência de outras fontes (i. e. Gd) presentes na bacia que alteram a distribuição dos terras raras.

Figura 47: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).



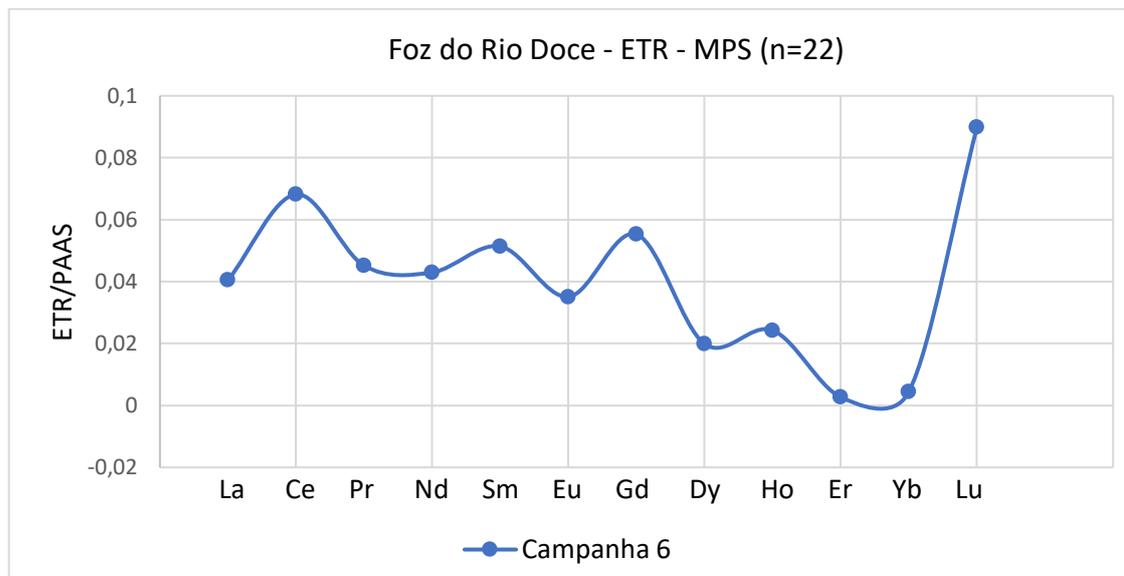
O perfil do MPS na campanha 5 (Figura 48) é muito semelhante ao da campanha 4, onde não é possível afirmar que se há a presença do rejeito neste material neste momento.

Figura 48: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 5 (fevereiro de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.



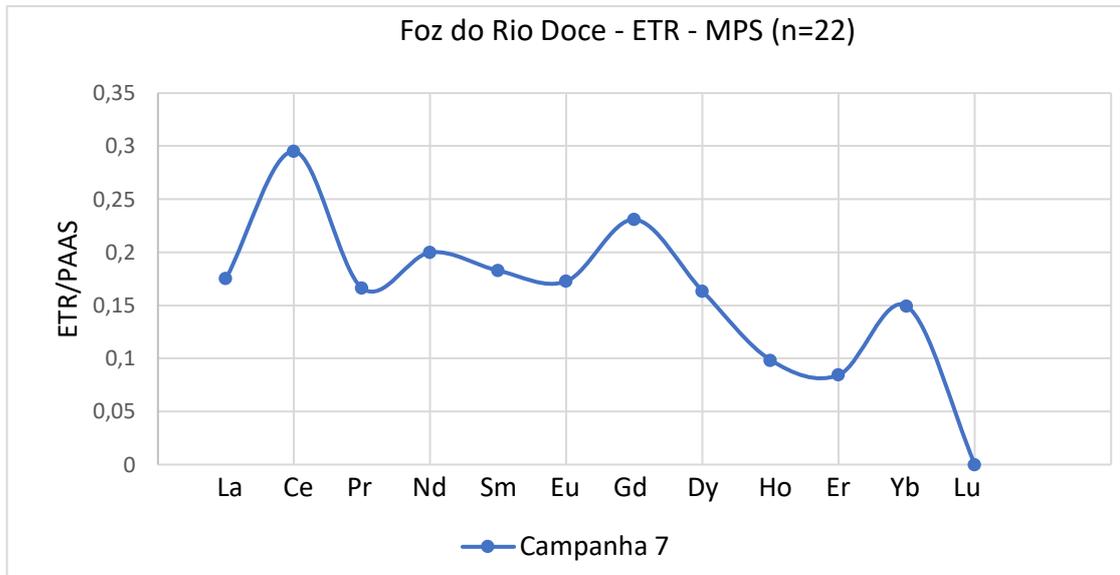
A campanha 6 na foz do Rio Doce (Figura 49), novamente não é possível fazer um comparativo desde com a assinatura do rejeito.

Figura 49: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 6 (março de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.



Na campanha 7 da foz do Rio Doce (Figura 50), ocorrida em abril de 2019, são observadas características similares entre MPS e o rejeito.

Figura 50: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.



As campanhas 8 e 9 serão discutidas em conjunto devido a semelhança entre elas. Ambas mostram assinatura do rejeito no MPS (Figura 51 e Figura 52), com concentrações dos ETR semelhantes da campanha 7, o que sugere a suspensão do material devido ao aumento da energia das ondas nos meses de abril a junho de 2019.

Figura 51: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 8 (maio de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.

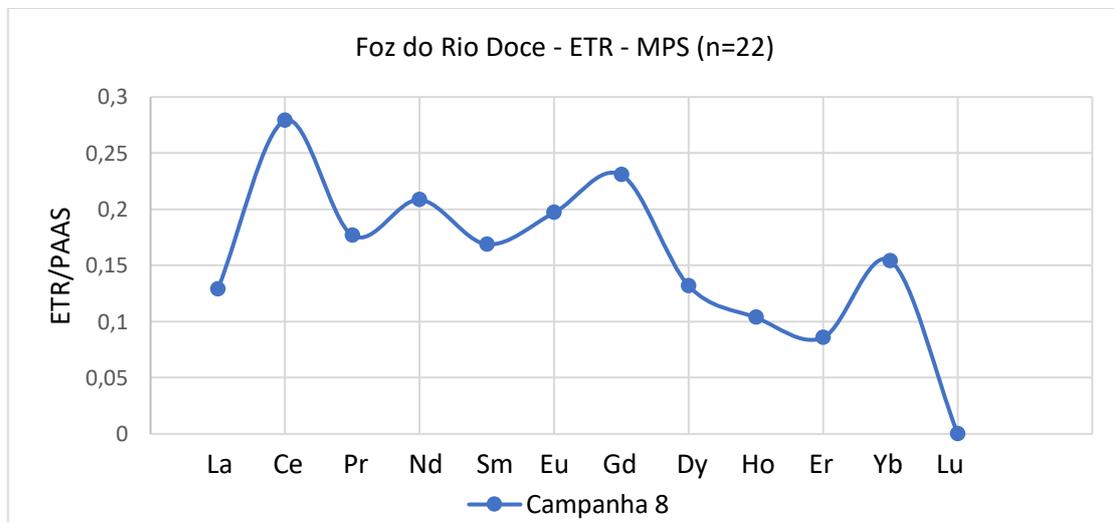
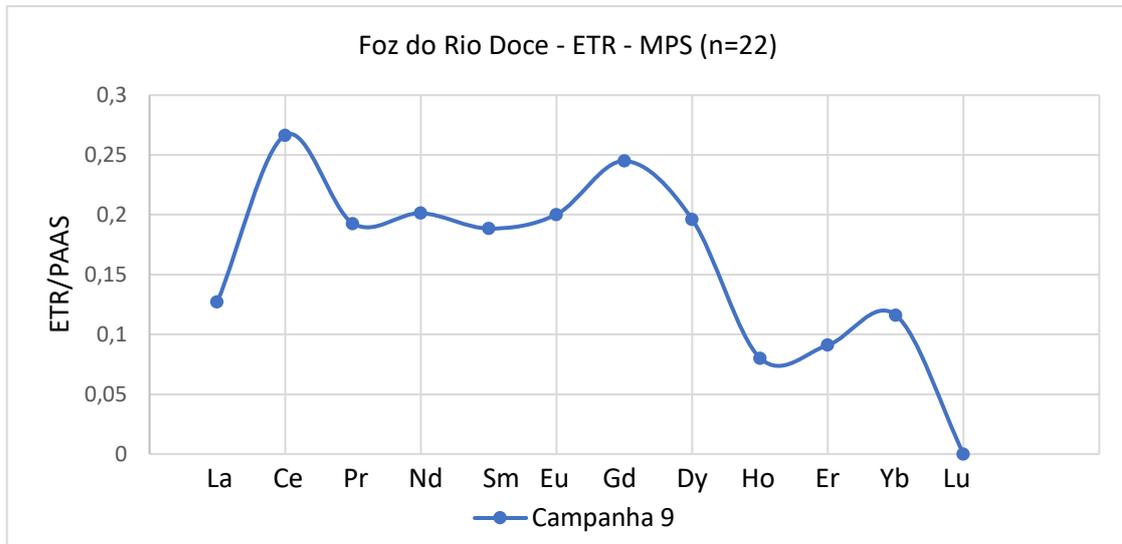


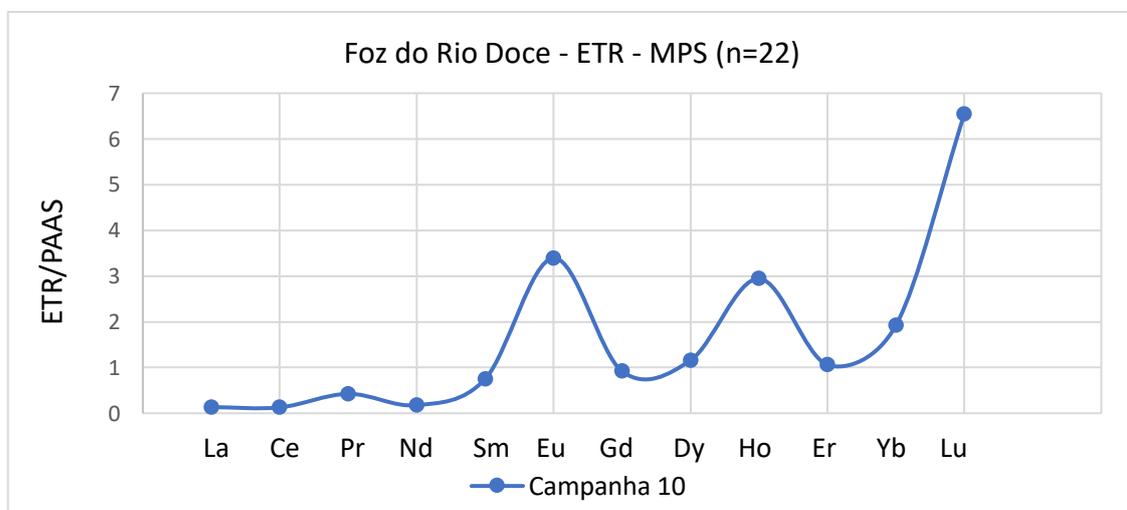
Figura 52: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 9 (junho de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce.



Devido à baixa vazão nessas campanhas 8 e 9 e o aumento da energia hidrodinâmica na plataforma a partir da campanha 7 (dados físicos), tudo indica que a dinâmica sedimentar predominante nesse período é de um material retrabalhado da plataforma, com assinatura geológica do rejeito, que se mantém num fluxo de ressuspensão e deposição de acordo com a forçantes meteoceanográficas.

Na campanha 10, em relação ao MPS este novamente apresentou incremento de Lu, indicando a presença de outras fontes, e não é possível visualizar a assinatura do rejeito nessa matriz (Figura 53).

Figura 53: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).



O MPS da campanha 11 e 12 indicam a presença do rejeito, de forma mais concentrada, o que pode estar ligado a remobilização do material depositado na época do rompimento da barragem (Figura 54 e

Figura 55).

Figura 54: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 11 (agosto de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).

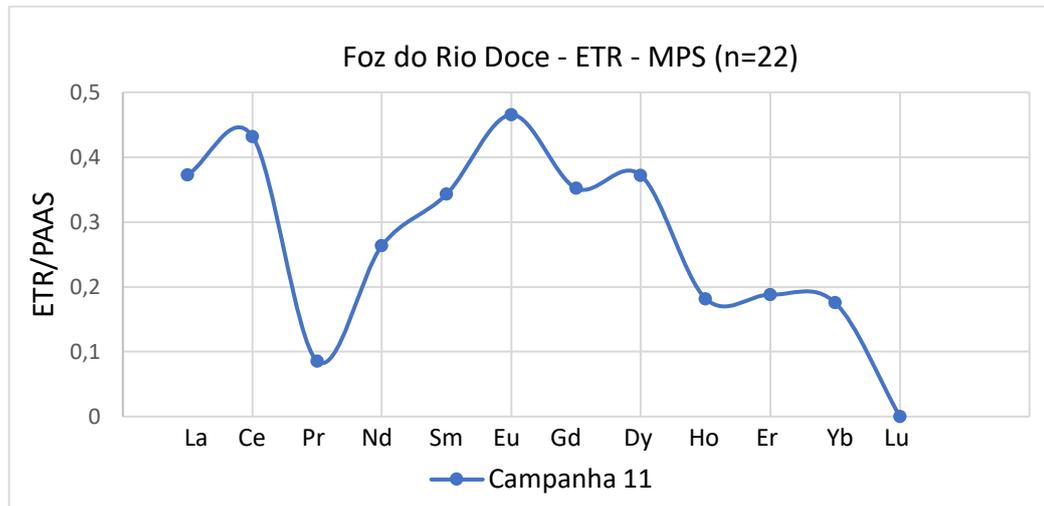
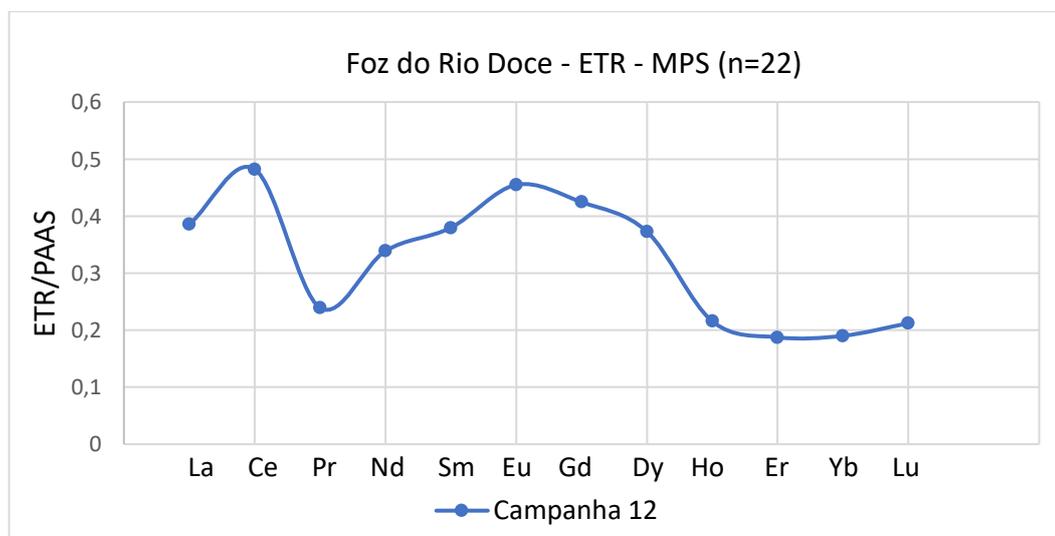


Figura 55: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 12 (setembro de 2019) para as amostras da Foz do Rio Doce no sedimento e no material particulado em suspensão (MPS).

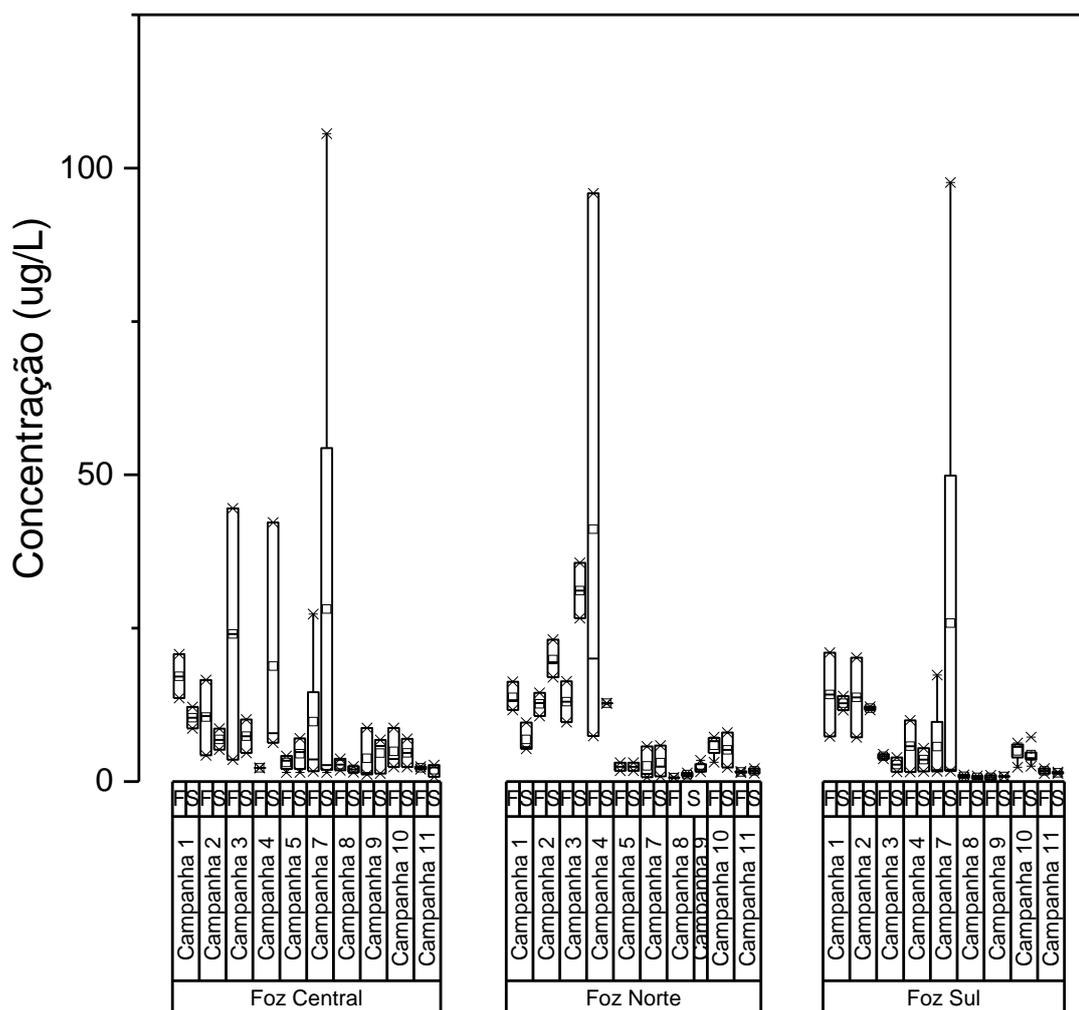


2.1.3.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

Para as amostras coletadas no Setor Foz do Rio Doce também se verifica a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos como sendo preferencialmente na desembocadura da Foz, rumando a norte nas 4 primeiras campanhas e depois ao sul na campanha 7 devido os eventos climáticos registrados na época. O perfil de distribuição de hidrocarbonetos ao longo dos compartimentos setorizados para a Foz do Rio Doce pode ser observado na Figura 56.

Figura 56. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Foz do Rio Doce.



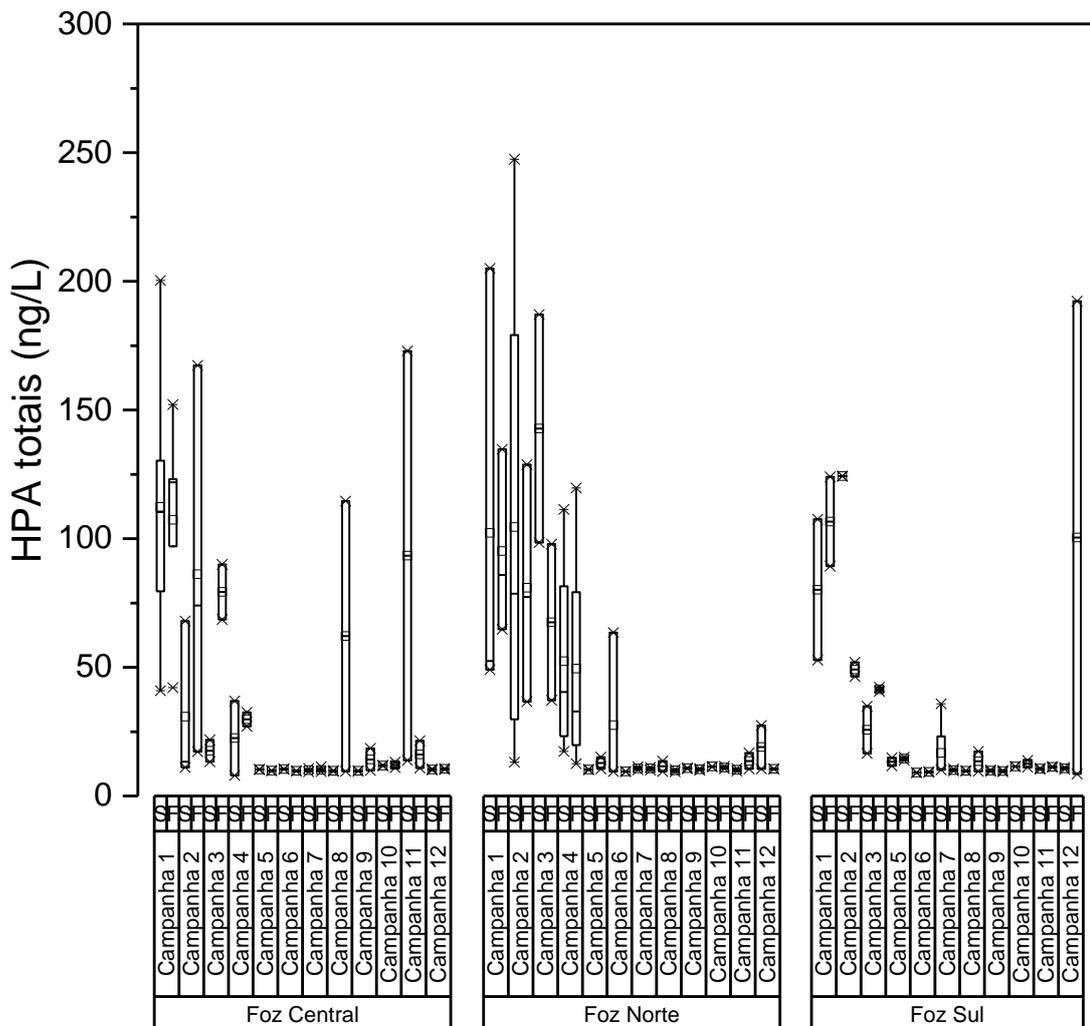
Logo na primeira campanha pontos próximos a Foz registraram concentrações máximas de 20,78 ug/L em SD 2 (fundo), atingindo picos devido a influência de forçantes meteoceanográficas de 42,24 ug/L (campanha 4) e de 105,62 ug/L na campanha 7. No setor norte o material em suspensão incrementa os níveis de concentração para 95,91 ug/L na campanha 4. Neste setor não se observa efeito de elevação nos níveis de concentração na campanha 7 decorrente de eventos climáticos como verificado para outros parâmetros. Tal observação se deve a qualidade de material sedimentar suspenso que não deve ser rico em hidrocarbonetos alifáticos e/ou ainda que este setor tenha sido menos influenciado por estas forçantes durante esta campanha. Já para sul, inicialmente também se identifica a dispersão

destes contaminantes logo na campanha 1 na isóбата de 30 (21,10 ug/L – SDS 30 S). Na campanha 4 estes valores são reduzidos para praticamente a metade (máximo de 9,99 ug/L) e atingem o valor máximo de 97,65 ug/L na campanha 7.

- **HPAs**

A distribuição da concentração de HPA totais no Setor Foz do Rio Doce é apresentada nas Figura 57, Figura 58, Figura 59 e Figura 60. A Figura 57 ilustra as concentrações de HPA ao longo de todas as campanhas realizadas na Foz do Rio Doce. Para melhor compreensão da dinâmica de dispersão, os resultados foram separados seguindo 3 compartimentos: Foz Sul, Foz Norte e Foz Central.

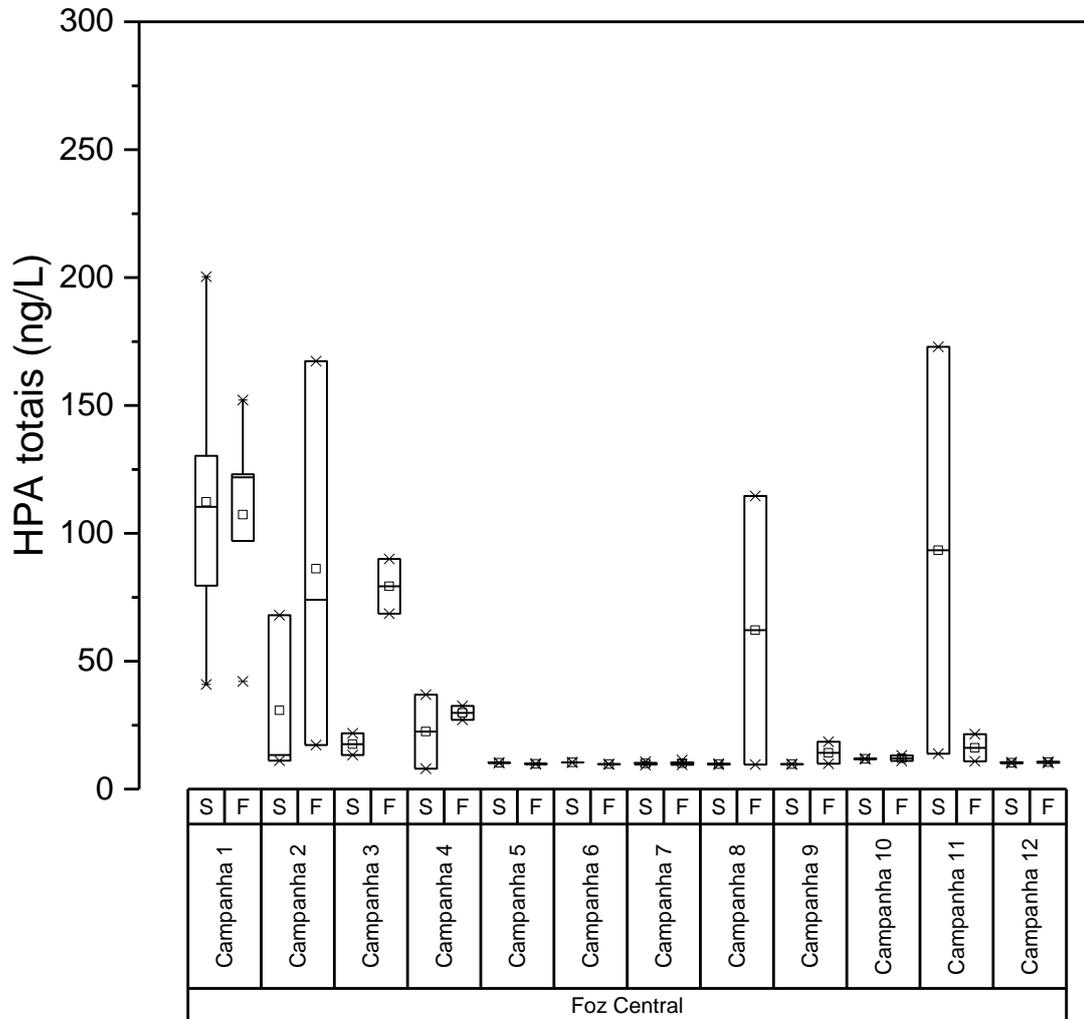
Figura 57. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz.



Na Foz Central (Figura 58), durante a campanha 1 a concentração média e desvio padrão de HPA totais foram de $105,64 \pm 60,30$ ng/L, com máximo de 200,35 ng/L no ponto SD 1 (superficial). Entre as campanhas 02 e 04, observa-se uma redução gradativa na concentração média total de HPA diminui para $58,48 \pm 60,28$ ng/L, $48,45 \pm 36,85$ ng/L e $36,94 \pm 12,75$ ng/L, para campanhas 2, 3 e 4

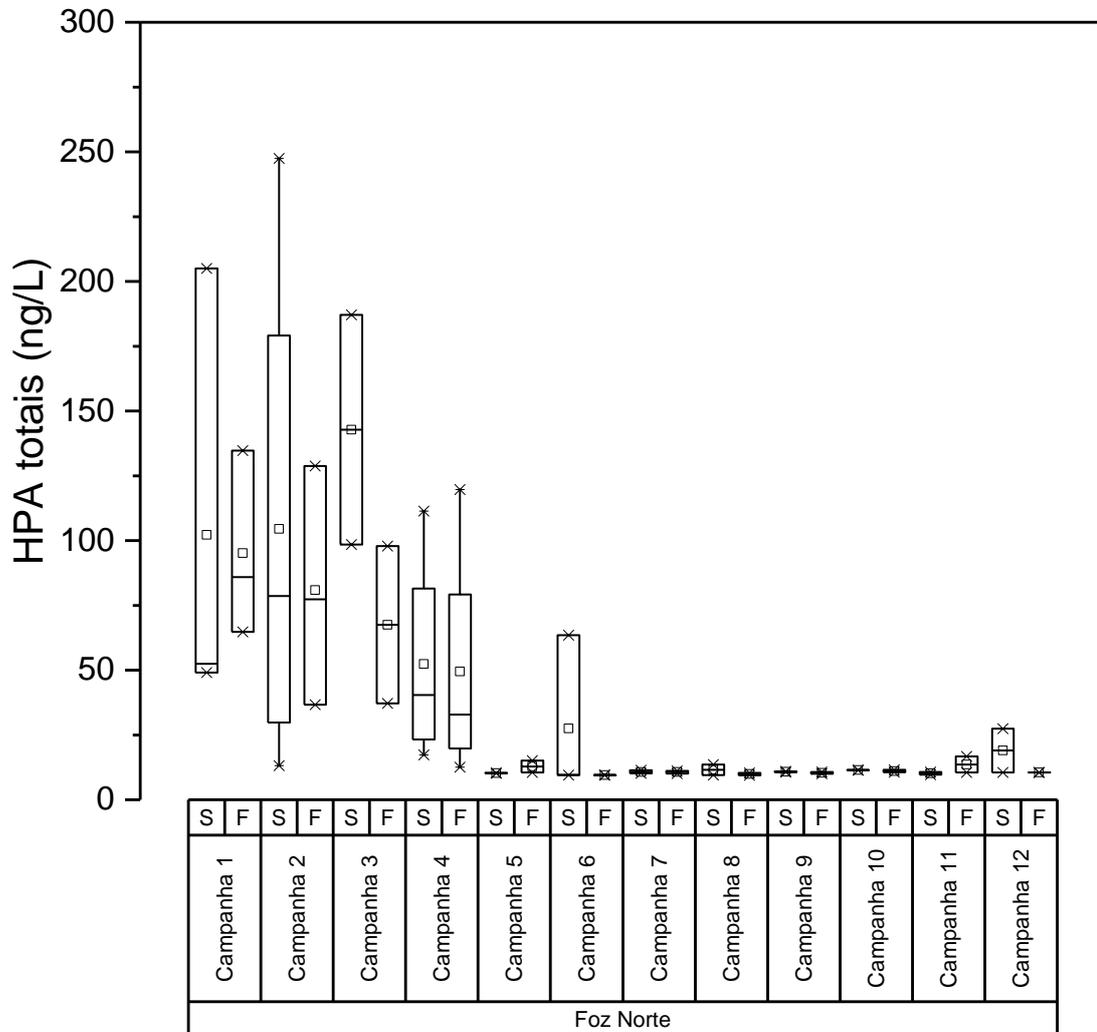
respectivamente. Estes períodos de menor concentração são observadas até a campanha 6, que coincidem com as condições de menor vazão do Rio Doce. Logo em seguida a este período, verifica-se um novo aumento de vazão do rio e assim, as concentrações voltam a se elevar. Também ressaltar este aumento ao evento climático ocorrido nesta época, a passagem da tempestade tropical Iba (após campanha 7). Este evento climático ocasionou a ressuspensão de sedimento, elevando as concentrações de HPA nas amostras de fundo para 114,62 ng/L em SD 3 F. O aporte de HPA deve estar atribuído a um material mais denso, portanto sendo encontrado nas águas de maior profundidade, bem como possivelmente por estes materiais estarem mais enriquecidos com material orgânico, cuja interação com os HPA é muito maior do que com a água visto que estes compostos são hidrofóbicos. Esta característica hidrofóbica permite uma maior adsorção destes compostos ao material particulado em suspensão na coluna d'água e assim ser carregado de sua fonte de origem para áreas mais distais. Durante a campanha 11, os níveis de concentração novamente se elevam para o máximo de 172,93 ng/L (SD 1). Esta ocorrência se deve a um período de baixa vazão do rio doce, porém conciliado a um período de maior energia que foi observado segundos dados físicos logo após a coleta da campanha 10. Após esta campanha observa-se uma estabilização da concentração para limites mínimos de concentração (média de 10,40 ng/L).

Figura 58. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Central.



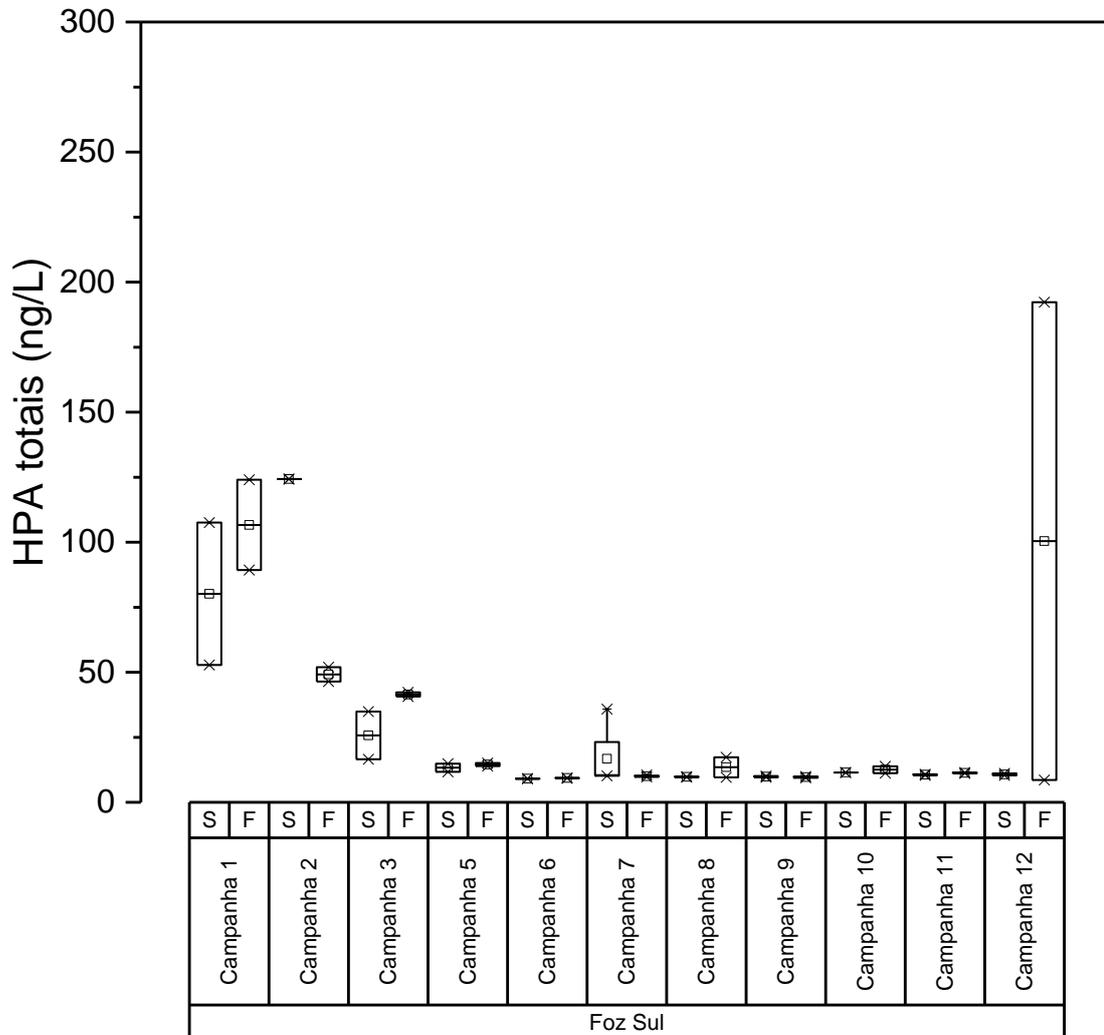
Na Figura 59, observa-se logo na campanha 1, a dispersão de HPA para norte, por forçantes meteoceanográficas, tais como as correntes de maré atuantes na área limite de entrada da ACAS (Água Central do Atlântico Sul), que direcionam a pluma para norte. Assim na campanha 1 foram identificados máximos de concentração de 204,98 ng/L (SDN 20), perfazendo uma média ligeiramente inferior ao setor Foz Central ($98,66 \pm 60,84$ ng/L). As condições de vento, marés e corrente mantiveram a dispersão para este setor, reduzindo gradativamente até a campanha 4. As concentrações diminuem bruscamente de $105,16 \pm 61,74$ ng/L (campanha 3) para $36,94 \pm 12,75$ ng/L (campanha 4). Na campanha 6, as concentrações voltam a se elevar na isóbata mais rasa (13 m), para 63,46 ng/L (SDN 13), decorrente de um aumento da vazão do rio Doce neste período. Até a campanha 11, as concentrações se mantiveram estáveis, próximas de 10,0 ng/L em média. Na campanha 12, as concentrações na isóbata de 13 m, tem um acréscimo de quase 3x mais sua concentração frente aos períodos anteriores, alcançando a concentração total de 27,46 ng/L (SDN 13).

Figura 59. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Norte.



A dispersão para o Setor Sul da Foz do Rio Doce (Figura 60) foi mais pronunciante durante as campanhas 1 e 12, com concentrações médias de $100,89 \pm 30,59$ ng/L e $55,58 \pm 91,12$ ng/L, respectivamente. Os pontos amostrais que correspondem a estes extremos de concentração são SDS 20 e SDS 30. O perfil de homogeneidade na campanha 5 e entre as campanhas 7 e 11 é esperado pela diferença de forçantes físicas e químicas que influenciam na distribuição desses compostos na coluna d'água e no material particulado.

Figura 60. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Sul.

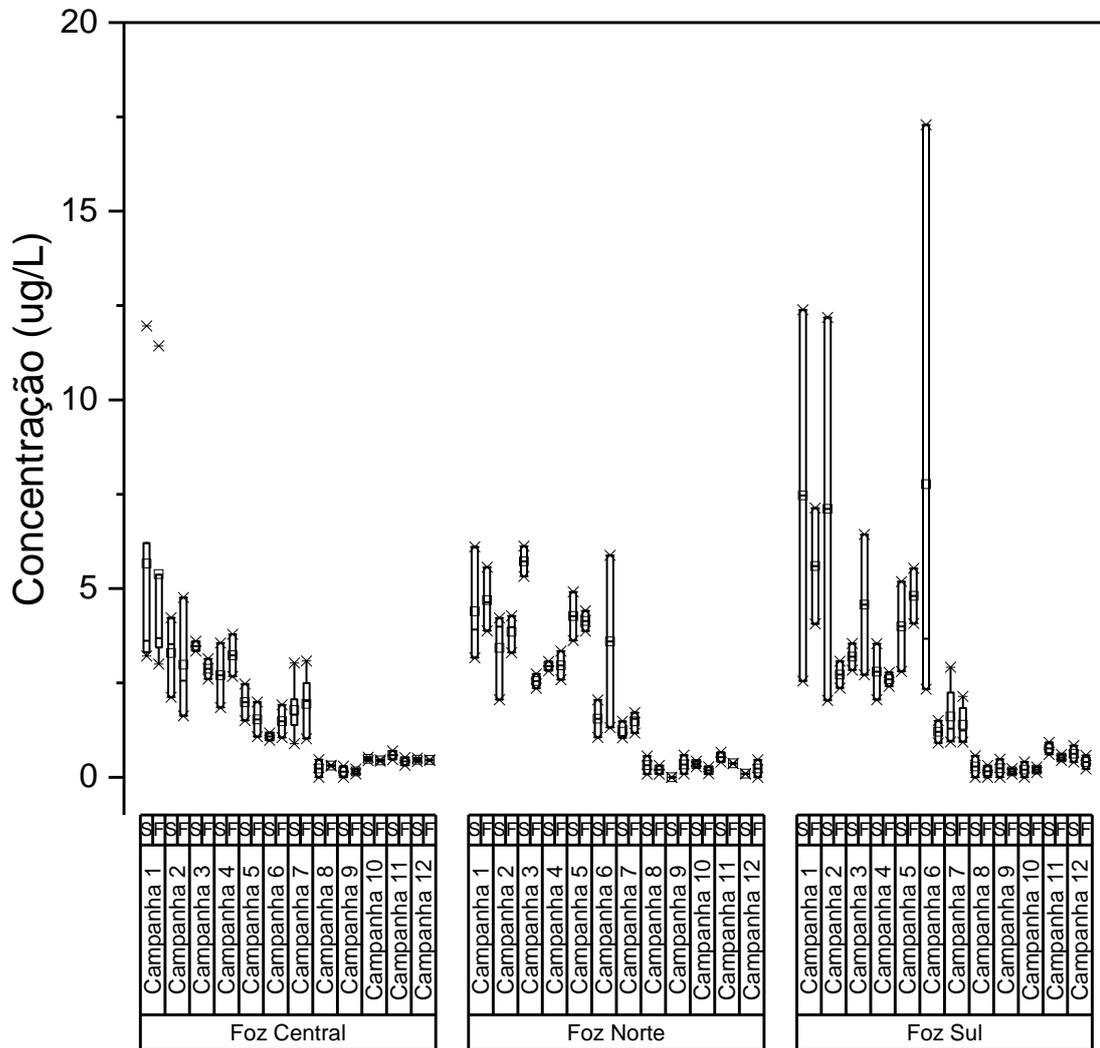


• **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

Como pode ser observado na durante a campanha 1 (Figura 61) observa-se altas concentrações de esteróis totais decorrentes do período de alta vazão do rio Doce. As concentrações para esta campanha atingiram os máximos de 11,96 ug/L em SD 01, tendo o colesterol como o esteroide mais abundante. O colesterol é usualmente o esteroide mais abundante em sedimentos marinhos pela sua ampla ocorrência no plâncton (fito e zoo) e animais, além das contribuições associadas a esgotos domésticos (GRIMALT et al., 1990). A associação com esgotos doméstico pode ser inferida a partir da razão de coprostanol (sintetizado no trato digestivo e assim comumente usado como marcador fecal)/colesterol. Valores de razão iguais ou superiores a 1, indicam contaminação por esgoto. Baixas concentração de coprostanol foram detectadas e assim descarta-se a entrada de material proveniente de esgoto com o aumento da descarga do rio. Estas altas concentrações de esteroide evidenciam a natureza da matéria orgânica sedimentar com uma forte produção autóctone. Este comportamento já foi observado em outros trabalhos em regiões adjacentes e também sob a influência de descarga de um importante rio tropical

(CARREIRA et al., 2015). Registros na mesma faixa de concentração também foram detectados ao sul (SDS 20 – 12,39 ug/L), mantendo este perfil de distribuição para sul até a campanha 7. Após esta campanha devido a eventos climáticos e ressuspensão de material, ocorre uma diminuição significativa destes compostos, ficando em níveis de concentração total inferiores a 1,00 ug/L.

Figura 61. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Foz do Rio Doce.

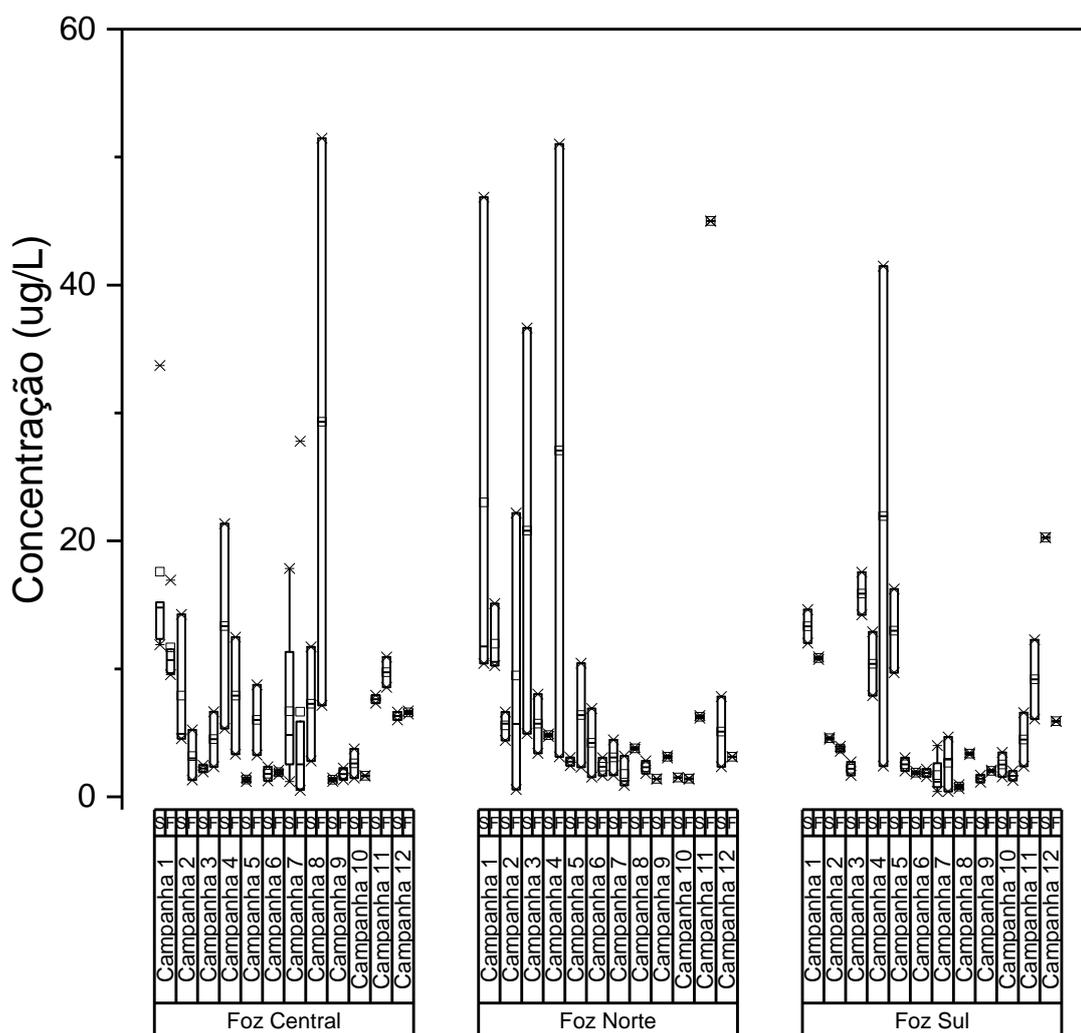


- **Ácidos graxos**

Nas campanhas realizadas dentro do Setor Foz do Rio Doce, verifica-se uma variação muito mais pronunciada na distribuição de ácidos graxos (Figura 62). A Foz Norte apresenta elevadas concentrações logo na primeira campanha de amostragem. Nesse contexto, infere-se que o transporte de material proveniente da descarga do rio, enriquece primeiramente os pontos mais próximos e por ação de correntes, ventos, entre outras forçantes, alcançam os extremos mais a norte. A concentração neste período (até a campanha 4) é sempre mais elevada na porção norte, atingindo concentrações máximas de 51,02 ug/L (campanha 4). Este registro de máximas concentrações também é verificado nos setores Central e Sul, denotando a importância destas forçantes na dispersão destes compostos.

Após estes eventos, as concentrações reduzem até significativamente até campanha 7. Nesta campanha, com a passagem da tempestade tropical, os níveis de concentração são novamente incrementados, principalmente na região central. Este efeito ainda permanece até a campanha 8. E a partir da campanha 10 novos registros de elevação na concentração são observados, atingindo máximo de 45,00 ug/L (SDN 13).

Figura 62: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de ácidos graxos totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Foz do Rio Doce.



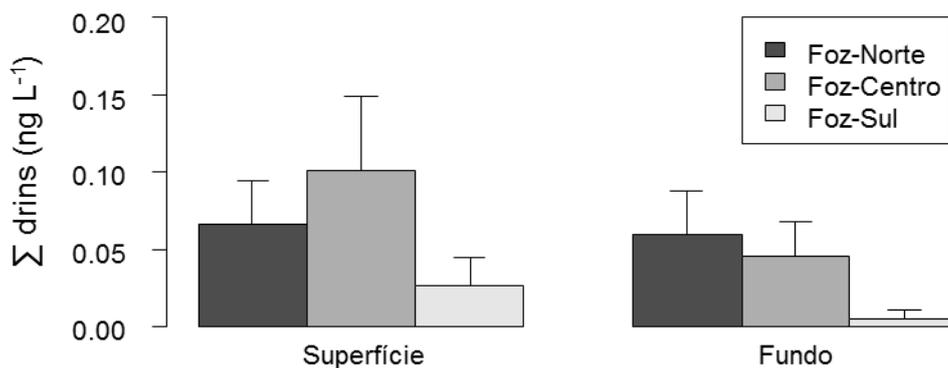
- **Pesticidas e PCBs**

Para uma melhor avaliação e organização dos dados, a análise do setor Foz foi subdividida em três subsectores, sendo Foz-Norte (ao norte da foz), Foz-Centro (em frente à foz) e Foz-Sul (ao sul da foz).

Nas amostras de água foram detectados somente valores para Σ drins (aldrin+dieltrin), registrados em 16% das amostras de água superficial e 11% de água de fundo (Tabela 7 e Tabela 8). 95% das amostras em que foram registrados Σ drins pertencem às duas primeiras campanhas de coleta, indicando que a introdução deste contaminante aparentemente diminuiu ou cessou a partir de

dezembro/2018. Os valores máximos detectados em água superficial e de fundo (0,95 ng L⁻¹ e 0,51 ng L⁻¹, respectivamente), estão abaixo do limite estipulado pelo CONAMA para as classes 1 e 2 de águas salinas, sugerindo que o compartimento aquático deste setor não está sob risco de impacto em relação a estes contaminantes. Analisando os subsetores, registros de Σ drins foram mais frequentes nos subsetores Foz-Centro (45% das amostras positivas para Σ drins) e Foz-Norte (41%). Não houve diferença significativa das concentrações de Σ drins entre subsetores (teste Kruskal-Wallis; $p = 0,16$), porém observa-se uma tendência de maiores valores nos subsetores Foz-Centro e Foz-Norte (Figura 63). Esta tendência associada à maior frequência de ocorrência deste contaminante nas amostras destes subsetores sugere o rio Doce como principal fonte de introdução de Σ drins, e reforça a dispersão de contaminantes em sentido predominantemente norte. Em monitoramento realizado nos anos de 2015 e 2016 (BASTOS et al., 2017), a variação de parâmetros como concentrações de contaminantes em sedimentos, do material particulado em suspensão e alterações nas variações granulométricas dos sedimentos costeiros também indicaram períodos de dispersão da pluma de rejeitos para sentido norte, o que pode também ser extrapolado para contaminantes dissolvidos em água, como neste caso. Além de Σ drins, Σ endossulfan foi detectado pontualmente em uma amostra de água superficial, com valor inferior ao limite CONAMA (1,52 ng L⁻¹).

Figura 63 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de Σ drins (Aldrin + Dieldrin) em cada subsetor da Foz (Foz-Norte, Foz-Centro e Foz-Sul) nas amostras de água superficial e de fundo.

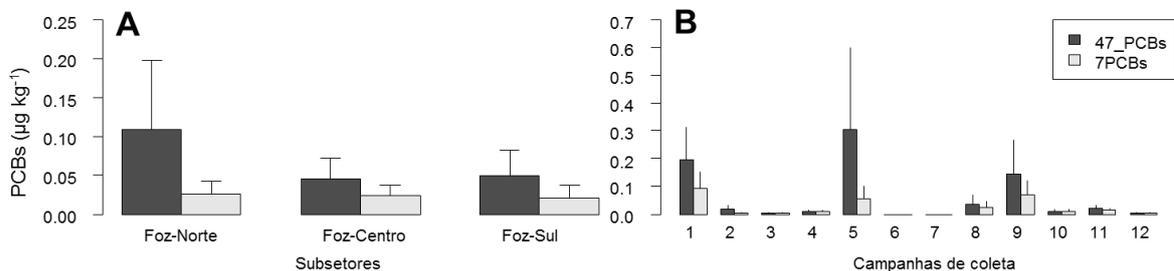


Nas amostras de sedimento deste setor, foram registrados PCBs e os pesticidas organoclorados HCHs (alfa e beta), dieldrin e DDT e seus metabólitos.

PCBs foram detectados em sedimentos de 10 das 12 campanhas, em até 54% das amostras de cada campanha. Σ 7 PCBs foram detectados em 10 das 12 campanhas, ocorrendo entre 10 e 36% das amostras de cada campanha. O valor máximo do Σ 7PCBs registrado foi de 0,65 μ g kg⁻¹, sendo inferior ao limite CONAMA. Em estudo anterior realizado na região da Foz do Rio Doce (MARTINS et al., 2016),

os valores máximos de PCBs totais e Σ 7 PCBs nos sedimentos foram 11,3 e 3,40 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente, valores 3,5 e 5 vezes superiores aos máximos registrados no presente monitoramento (3,23 e 0,65 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente), sugerindo que a região da Foz do Rio Doce e área marinha adjacente não possui um histórico de aporte significativo de PCBs, bem como o material proveniente do rompimento da Barragem não acarretou em aumento do aporte destes contaminantes para a região. Ainda que em baixas concentrações e sem diferença significativa entre subsetores (teste Kruskal-Wallis; $p = 0,94$), vale destacar a tendência de maiores valores de PCBs no subsetor Foz-norte (Figura 64 A). Não foi observada tendência temporal em relação às concentrações de PCBs nas amostras deste setor (Figura 64B).

Figura 64 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de Σ 47PCBs e Σ 7PCBs em cada subsetor da Foz (A) e entre campanhas amostras (B; 1 – 12).



HCHs foram detectados em aproximadamente duas amostras por campanha, sendo Alfa-HCH em 7 campanhas e Beta-HCH em 4 campanhas. Os valores máximos encontrados (0,10 e 0,27 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente) não ultrapassam os limites CONAMA. As concentrações mais recentes de Alfa-HCH são duas vezes mais baixas que o máximo registrado em análise pretérita (MARTINS et al., 2016), e Beta-HCH não possui registros prévios ao presente monitoramento. Em relação aos subsectores, HCHs foram registrados quase que exclusivamente nas áreas Foz-Norte (em 41% das amostras positivas para HCHs) e Foz-Centro (53%), aparecendo em somente uma amostra da Foz-Sul (6%). As baixas concentrações de HCHs sugerem que a região da foz não está sob risco de impacto em relação a esta classe de contaminante, no entanto os registros de HCHs concentram-se nos subsectores Foz-Centro e Foz-Norte. Dieldrin foi detectado esporadicamente (5% do total das amostras de sedimento), com valor máximo de 0,04 $\mu\text{g kg}^{-1}$, abaixo do limite estabelecido no CONAMA.

DDX foram detectados nas amostras de sedimentos em todas as campanhas, com frequência de ocorrência, em relação ao total de amostras ($n=128$), de 69, 67 e 77% de DDT, DDD e DDE, respectivamente. As concentrações variaram de < LD (0,025 $\mu\text{g Kg}^{-1}$) até o máximo de 355,08 (DDT); 13,79 (DDD) e 1,94 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (DDE). Treze amostras (10% das amostras coletadas neste setor) apresentaram concentrações de DDT acima do nível 1 do CONAMA, sendo que quatro destas (3%) ultrapassaram também o nível 2. Em relação ao DDD, sete amostras (5%) ultrapassaram o nível 1, das quais uma ultrapassou também o nível 2. Concentrações acima destes níveis sugerem ambiente

contaminado e com efeitos nocivos à biota local. Estas amostras serão discutidas em mais detalhes posteriormente.

Desconsiderando as amostras com concentrações de DDX acima dos níveis CONAMA (discutidas separadamente), o valor máximo e a média encontrados para Σ DDTs (DDT + DDD + DDE) nas demais amostras da Foz (87% das amostras; n = 111) foi 2,05 e 0,65 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($\pm 0,55$), o que é dez e três vezes superiores ao valor máximo registrado em estudo pretérito na mesma região (máximo de 0,20 $\mu\text{g kg}^{-1}$; MARTINS et al., 2016). Isto sugere um aumento no aporte deste contaminante para a área marinha após o rompimento da barragem de Fundão. Ainda assim, 87% das amostras deste setor apresentam valores de DDX abaixo dos limites indicados pelo CONAMA, e a faixa de concentrações Σ DDTs neste conjunto de amostras ($< \text{LD}$ a 2,05 $\mu\text{g kg}^{-1}$) só é maior que o registrado em regiões com atividades antrópicas mínimas, como a Baía de Guaratuba, Brasil (máximo de 0,49 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (COMBI et al., 2013), mas bastante inferior às concentrações encontradas em ambientes estuarinos e/ ou localizadas em regiões desenvolvidas e populosas do Brasil e do mundo, como as Baías de Santos (máximo de 16,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Guanabara (37,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e Babitonga (122,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Brasil, e Baía de Daya, China (20,27 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (RIZZI et al., 2017; BICEGO et al., 2006; SOUZA et al., 2008; ZHOU et al., 2001).

As amostras com valores de DDT e/ou DDD acima dos limites CONAMA representam 13% (n = 17) do total de amostras analisadas da região da Foz, e estão listadas na Tabela 13. Concentrações de DDT e DDD acima dos limites estipulados pelo CONAMA foram registradas somente no setor da Foz, principalmente em amostras dos subsetores Foz-Norte (n = 10) e Foz-Centro (n = 6), sem tendência aparente em relação às campanhas.

Tabela 13 Lista de amostras coletadas no setor Foz do rio Doce com concentrações (em $\mu\text{g kg}^{-1}$) de DDT e/ou DDD acima dos níveis 1⁽¹⁾ e 2⁽²⁾ estipulados na resolução CONAMA 454/12, com a indicação dos subsetores e campanhas em que ocorreram.

Valores acima dos níveis estão em destaque. LD = limite de detecção (=0,025 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

Amostra	DDT	DDD	DDE	Σ DDTs	Subsetor	Campanha
SDN20	8,53²	0,88	1,66	11,06	Foz-Norte	1
SDN30	359,08²	13,79²	0,67	369,55	Foz-Norte	3
SD2	0,38	3,43¹	0,78	4,59	Foz-Centro	3
SD2	0,28	1,65¹	0,5	2,43	Foz-Centro	4
SDN30	3,66¹	0,39	0,6	4,65	Foz-Norte	6
SD2	0,81	1,41¹	1,94	4,16	Foz-Centro	6
SDS20	2,96¹	0,17	0,85	3,99	Foz-Sul	6
SDN20	1,46¹	0,12	0,11	1,70	Foz-Norte	7
SDN30	3,42¹	0,23	0,36	4,01	Foz-Norte	7
SDN30	1,47¹	0,78	0,21	2,47	Foz-Norte	8
SD2	1,35¹	1,27¹	0,37	3,00	Foz-Centro	8
SDN30	12,52²	0,67	0,24	13,42	Foz-Norte	10
SDN20	1,36¹	< LD	0,28	1,64	Foz-Norte	11
SDN30	1,89¹	0,34	0,33	2,56	Foz-Norte	11

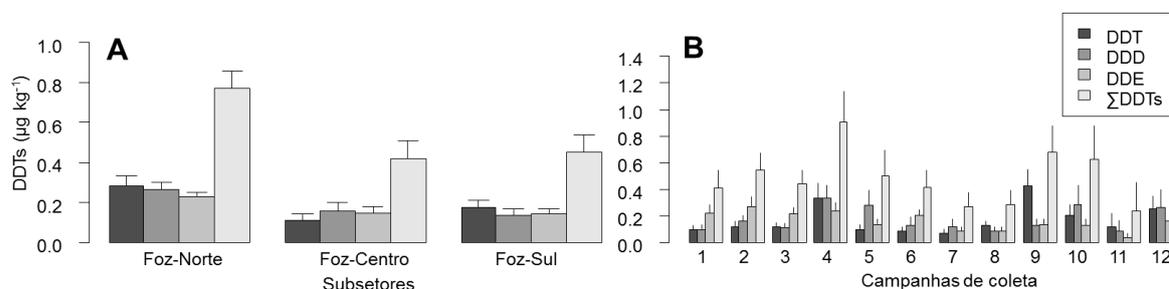
Amostra	DDT	DDD	DDE	Σ DDTs	Subsetor	Campanha
SD2	0,66	<u>2,20¹</u>	0,53	3,39	Foz-Centro	11
SD3	<u>5,53²</u>	<u>1,84¹</u>	0,29	7,66	Foz-Centro	11
SDN30	<u>2,22¹</u>	0,37	0,19	2,79	Foz-Norte	12

Embora as amostras que ultrapassaram os limites CONAMA pertençam somente à região da foz e perfaçam uma porcentagem relativamente baixa do total de amostras coletadas em todas as campanhas neste setor (~13%), altos valores de DDX foram recorrentes na amostra SDN30, ultrapassando ao menos o nível 1 dos limites CONAMA em sete das doze campanhas de coleta. A região da amostra SDN 30 se destacou também por apresentar o expressivo o valor de 369,54 e 355,08 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Σ DDT e DDT, respectivamente, durante a terceira campanha de coleta. Estes são os maiores valores de Σ DDT e DDT já registrados em amostras de sedimento marinho brasileiro que se tem conhecimento. Antes deste registro, os valores mais altos haviam sido registrados em uma amostra de sedimento coletada na Baía da Babitonga (norte catarinense) no ano de 2012, com 122,0 e 97,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Σ DDT e DDT, respectivamente (RIZZI et al., 2017). Valores nesta faixa de concentração ou maiores são registrados em áreas de intensa atividade agrícola e/ ou histórico uso de inseticidas a base de DDT contra insetos vetores de doenças. No Brasil, por exemplo, TORRES et al. (2002) encontraram Σ DDT em solo da região amazônica variando entre 281 a 1224 $\mu\text{g kg}^{-1}$, associado a resíduos da intensa aplicação de DDT contra mosquitos transmissores da malária durante as décadas de 1980 e 1990. Com exceção da amostra SDN30 coletada na terceira campanha, a faixa de valores para Σ DDT das demais amostras que ultrapassaram ao menos o nível 1 do CONAMA (Tabela 13) são semelhantes ao registrado em outras regiões do Brasil também com concentrações acima do indicado na legislação, como na região nordeste do Estado de São Paulo (0,12 a 11,10 $\mu\text{g kg}^{-1}$; RISSATO et al., 2006) e Baía de Santos (máximo de 16,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$; BICEGO et al., 2006).

Ainda em relação aos subsetores, é importante salientar que além de a maior parte das amostras acima dos níveis CONAMA para DDX serem provenientes do subsetor Foz-Norte (Tabela 13), este subsetor apresentou também as maiores concentrações de DDX se comparado aos demais subsetores da Foz (teste Kruskal-Wallis; $p < 0,05$) (Figura 65 A), bem como de todos os setores analisados. Análises de hidrodinâmica e transporte de MPS e sedimento realizadas na Foz do rio Doce entre os anos de 2015 e 2016, na época da chegada da lama à região (BASTOS et al., 2017), demonstraram a existência de maiores concentrações de MPS ao norte da foz, bem como um transporte de sedimento nesta direção, o que proporcionou um “afinamento” da granulometria na área, bem como manutenção de sedimento mais arenoso ao sul da foz. De característica predominantemente hidrofóbica, compostos organoclorados, como os DDX, são altamente adsorvidos ao MPS e a sedimentos finos (D’AMATO et al., 2002). Portanto, as maiores concentrações de DDX registradas ao norte da foz devem ser relacionadas ao padrão sedimentar desta área, bem como à hidrodinâmica que favorece o transporte de MPS em direção norte, sugerindo esta área como potencial sumidouro de contaminantes e outros

materiais provenientes do rio Doce. Não houve diferença significativa nas concentrações de DDX entre as campanhas de coleta (teste Kruskal-Wallis; $p = 0,49$) (Figura 65 B).

Figura 65 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT, DDD, DDE e seu somatório (Σ DDTs) em cada subsetor da Foz (A) e entre campanhas amostras (B; 1 – 12). Amostras com valores de DDX acima dos limites CONAMA não estão incluídas nesta figura.



O Brasil é um dos cinco países que mais utilizaram DDT como defensivo agrícola e/ ou para saúde pública no combate a vetores de doenças, sendo estimado o consumo de 106 kT entre os anos de 1947 e 1998 (LI & MACDONALD, 2005). A utilização de DDT na agricultura foi proibida no país a partir de 1985. Em 2009 a proibição foi estendida para fabricação, importação, exportação, armazenamento e para qualquer outro fim. A alta persistência desses compostos à degradação ambiental permite sua reserva em vários compartimentos ambientais, inclusive solo e sedimentos de fundo, possibilitando sua re-emissão ao meio ambiente através da volatilização a partir do solo e da água ou pela remobilização de sedimentos previamente contaminados (NAM et al., 2008, MENDEZ et al., 2016), não sendo incomum o registro de DDTs nestes compartimentos.

Cerca de 230 municípios estão inseridos na Bacia do Rio Doce, e as principais atividades são relacionadas à agropecuária, agroindústria, mineração, comércio e serviços de apoio aos complexos industriais e a geração de energia elétrica. Desta forma, a Bacia do Rio Doce já recebia elevada pressão antrópica antes do rompimento da barragem de Fundão, relacionada principalmente a processos de erosão devido ao desmatamento e mau uso dos solos, uso indiscriminado de agrotóxicos e precariedade ou inexistência de serviços de coleta e tratamento de esgoto (ECOPLAN-LUME, 2010). Sendo assim, tanto a área de solo da Bacia do Rio Doce como o próprio sedimento fluvial deve atuar como reservatórios de contaminantes persistentes que foram liberados em anos pretéritos.

A grande quantidade de lama proveniente do rompimento da barragem de Fundão extravasou o leito do rio em vários pontos, atingindo e destruindo edificações, como estações de esgoto pluvial e sanitário, além de varrer grandes áreas de agricultura e pecuária, sendo possível também que tenha havido remobilização de solo e sedimento de camadas mais profundas. Desta forma, o generalizado aumento das concentrações de DDX na área de costa, especialmente na foz (em comparação a monitoramento anterior – MARTINS et al., 2016) deve ser decorrente do material assoreado, revolvido e transportado acidentalmente ao longo das margens e do rio Doce junto à lama de rejeitos.

Os dados deste relatório, no entanto, chamam ainda a atenção em relação aos indícios de introdução recente de DDT no ambiente (mesmo sendo completamente proibido desde 2009), e principalmente o valor extremamente alto encontrado na amostra SDN30 da região da Foz. Considerando o total das amostras coletadas na Foz em todas as campanhas, observa-se que em média a contribuição de DDT, DDD e DDE para Σ DDT foi equivalente entre si, e a razão $(DDE + DDD)/\Sigma$ DDT teve um valor médio de 0,6 (\pm 0,3) (Tabela 14), indicando que em geral os DDX registrados são de introdução pretérita e/ou com algum grau de degradação. Ainda assim, valores $<$ 0,50 para a razão $(DDE + DDD)/\Sigma$ DDT e predominância de DDT ($>$ 49%) dentre Σ DDT foram observados em um número considerável de amostras da foz (28 e 31% respectivamente), sugerindo que introdução recente de DDT no ambiente também devem estar ocorrendo.

Tabela 14 Média (\pm desvio padrão) da porcentagem de contribuição de DDT, DDD e DDE para o Σ DDT e dos valores para a razão $(DDE+DDD)/\Sigma$ DDT calculados para o total de amostras (em que foram detectados DDX) da Foz e separadamente por subsetores (Foz-Norte, Foz-Centro e Foz-Sul).

Conjunto de amostras	DDT	DDD	DDE	$(DDE + DDD)/\Sigma$ DDT
Foz-total (n = 105)	37,5 (\pm 28,0)	25,9 (\pm 21,2)	36,6 (\pm 27,1)	0,6 (\pm 0,3)
Foz-Norte (n = 36)	48,8 (\pm 29,8)	25,8 (\pm 18,7)	25,4 (\pm 16,1)	0,5 (\pm 0,3)
Foz-Centro (n = 39)	25,5 (\pm 23,9)	30,6 (\pm 25,4)	43,9 (\pm 31,6)	0,7 (\pm 0,2)
Foz-Sul (n = 30)	39,5 (\pm 25,2)	20,0 (\pm 16,8)	40,5 (\pm 27,7)	0,6 (\pm 0,3)

Armazenamento e/ou utilização ilegal de DDT na bacia do Rio Doce pode ser uma hipótese, visto que dez amostras da foz apresentaram composição DDT (%DDT entre 75 e 96%) semelhante ao encontrado na maioria das misturas técnicas de DDT (75% p,p'-DDT, 15% o,p'-DDT, 5% p,p'-DDE e $<$ 5% dos demais congêneres; YANG et al., 2010; GARRISON et al., 2014), bem como faz somente uma década desde a banimento completo deste contaminante no Brasil. Além disso, recente uso de DDT tem sido sugeridos para algumas regiões brasileiras. Em estudo realizado na região amazônica brasileira, por exemplo, foi encontrado um aumento significativo nas concentrações de DDX em amostras de solo entre 2005 e 2014, o qual foi atribuído à introdução recente de DDT através de análises de modelagem (MENDEZ et al., 2016). Vale ressaltar também que não se conhece o efeito dos constituintes da lama de rejeitos nos processos de degradação de DDX, o que poderia alterar as porcentagens de DDT e seus metabólitos para o total de DDX.

- **Contaminantes Emergentes**

Nas Figura 66 e Figura 67 é possível perceber uma expressiva concentração dos analitos estradiol e estriol tanto na Campanha 1 quanto na 2. Da mesma forma, observou-se a presença pontual dos analitos nas Campanhas 5, 7 e 10.

Figura 66: Concentração de estradiol no Setor Foz

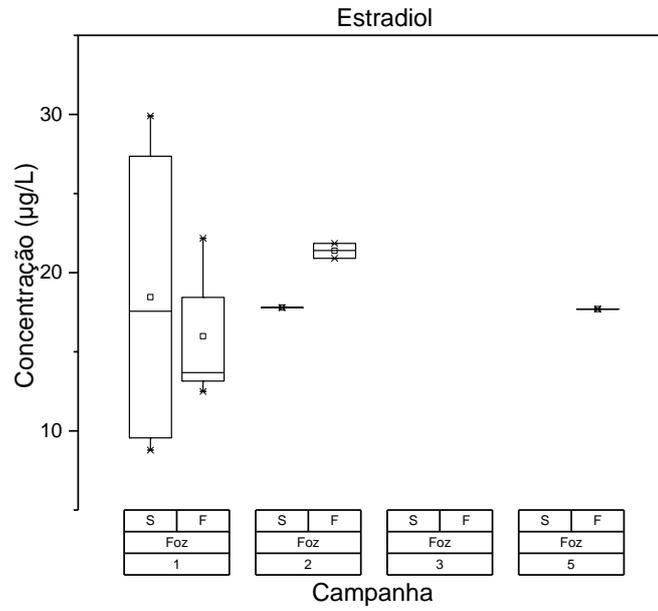
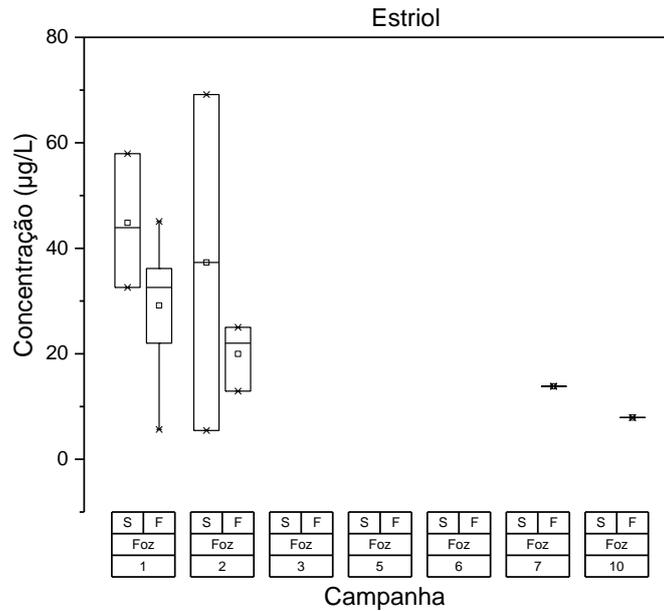


Figura 67: Concentração do estriol no Setor Foz



Nas Figura 68 é possível verificar concentrações expressivas de bisfenol A e estrona, respectivamente, ao longo de vários pontos amostrais. Também é possível verificar a presença destes analitos nas Campanhas 5, 6, 7, 11 e 12.

Figura 68: Concentração do bisfenol no Setor Foz

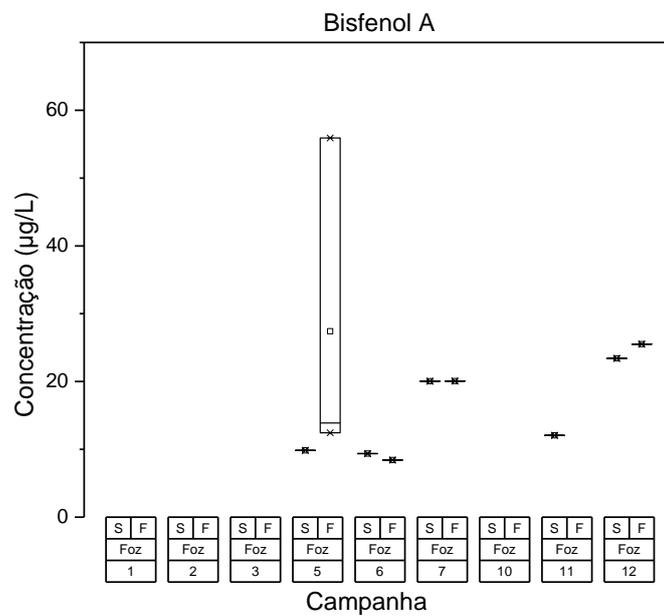
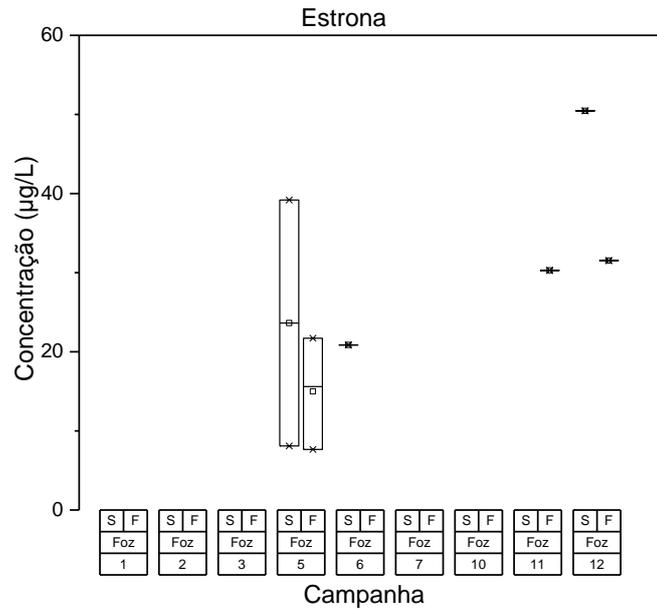


Figura 69: Concentração da estrona no Setor Foz



Da mesma forma que estriol e estradiol, a estrona é um estrogênio e sua presença no ambiente tem as mesmas causas mencionadas anteriormente.

O bisfenol, por sua vez, é um composto aplicado em plásticos e resinas a fim de conferir maior durabilidade aos seus produtos. Sua utilização é ampla e inclui até mesmo recipientes para alimentos e bebidas enlatadas. Desse forma, a presença do bisfenol A no ambiente está relacionada a grande utilização de objetos plásticos, mas principalmente ao seu descarte inadequado no ambiente (GÓMEZ et al., 2006; NAKAMURA; DAISHIMA, 2004).

Nas Figura 70 a Figura 73 é possível verificar que há pontualmente a presença pontual de coprostanol, diclofenaco, octifenol, ibuprofeno e estigmastanol.

Figura 70: Concentração do diclofenaco no Setor Foz

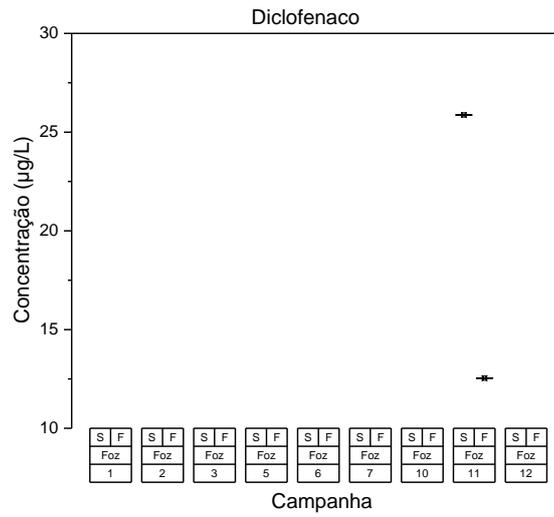


Figura 71: Concentração do octilfenol no Setor Foz

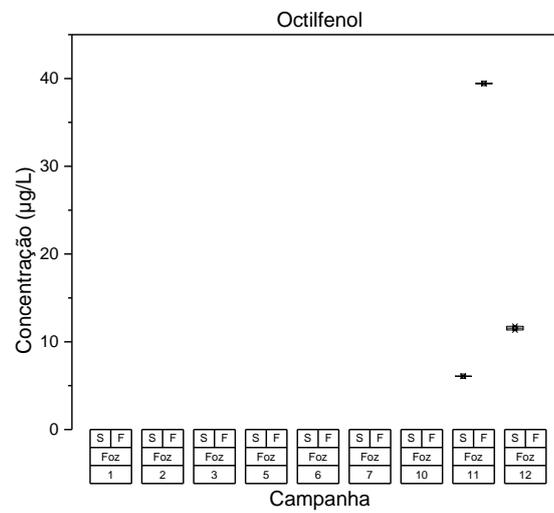


Figura 72: Concentração do ibuprofeno no Setor Foz

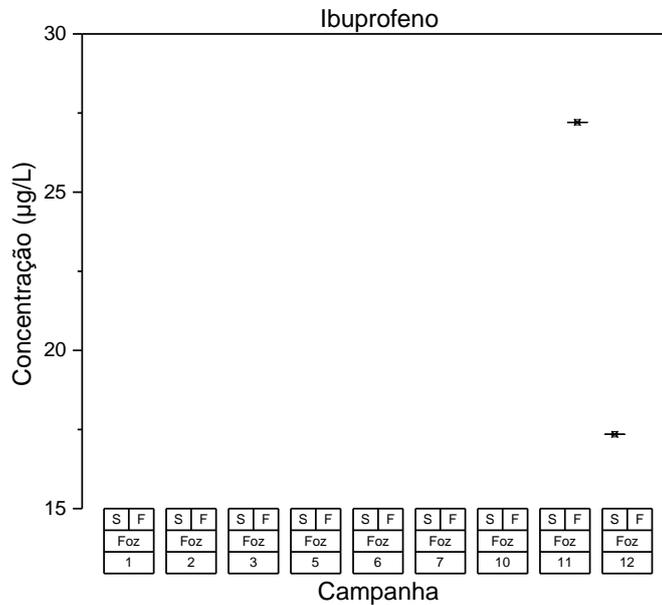
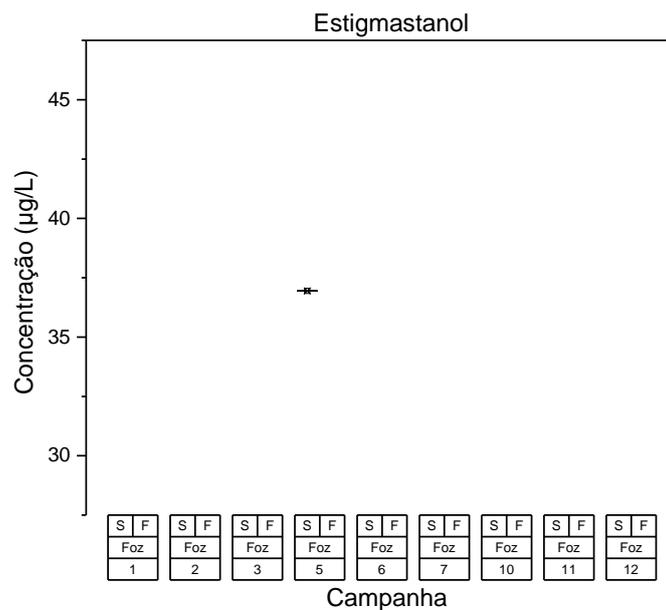


Figura 73: Concentração do estigmastanol no Setor Foz



O diclofenaco é um anti-inflamatório não-esteróide de ampla utilização nos tratamentos de enfermidades. Diante do elevado consumo do medicamento, o destino dos resíduos excretados acaba sendo as estações de tratamento de esgoto ou diretamente nos corpos hídricos, como é caso da maior parte do Brasil. Um monitoramento abrangendo vários países europeus constatou que o nível de concentração do composto em algumas estações de tratamento variou entre 1,42 a 2,4 g/L. Em

algumas amostras de águas superficiais a droga foi determinada na ordem de 380 ng/L e em água de abastecimento, 2 ng/L (BLUM et al., 2018).

Da mesma forma, o ibuprofeno é um fármaco classificado como um medicamento anti-inflamatório não-esteróide. Ele é comumente utilizado no tratamento de dores leves a intensas, febre e inflamação de tecidos. Pesquisas recentes constataram que o uso diário do ibuprofeno reduziu os níveis de hormônios sexuais masculinos que são essenciais para a obtenção de espermatozoides saudáveis e capazes de fecundar o zigoto feminino (KRISTENSEN et al., 2018). Assim, a presença de ambos os fármacos no ambiente está relacionada aos elevados níveis de produção e consumo. Além disso, as deficiências do sistema sanitário da região contribuem significativamente para a contaminação dos corpos hídricos.

Dentre os alquilfenóis, octilfenol e nonilfenol são compostos aplicados na fabricação de borracha, tintas, produtos de limpeza e higiene pessoal. Além disso, os compostos são classificados com um desregulador do sistema endócrino devido à sua atividade estrogênica e efeitos adversos em espécies como as de peixes (MIYAGAWA; SATO; IGUCHI, 2016). Dessa forma, a presença de octilfenol e nonilfenol nas campanhas amostrais pode estar relacionada a ampla aplicação dos compostos nos diversos produtos consumidos diariamente bem como ao descarte inadequado dos mesmos após o tempo de vida útil.

Conforme é possível perceber, em comparação aos demais setores, o Setor Foz apresentou elevada carga de contaminantes emergentes.

Isso pode estar relacionado a deficiência dos serviços de saneamento básico da região uma vez que é notório o fato de as regiões atingidas pelo rompimento da barragem em Mariana apresentarem considerável densidade populacional além de o sistema de saneamento básico ter uma cobertura inferior a 50% (TRATABRASIL, 2017).

Após o rompimento da barragem, a precarização do serviço sanitário foi ainda mais agravada. Dessa forma, como a maior parte esgoto é lançado diretamente em águas fluviais, sem qualquer tipo de tratamento, e tem por destino a foz do rio Doce no oceano Atlântico, assim há um incremento significativo no aporte de contaminantes emergentes nesse corpo hídrico (BURRITT; CHRIST, 2018).

- **Aminas**

As concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais variaram notoriamente tanto sazonal como espacialmente como pode ser observado nas Figura 74, Figura 75 e Figura 76.

Figura 74. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Central.

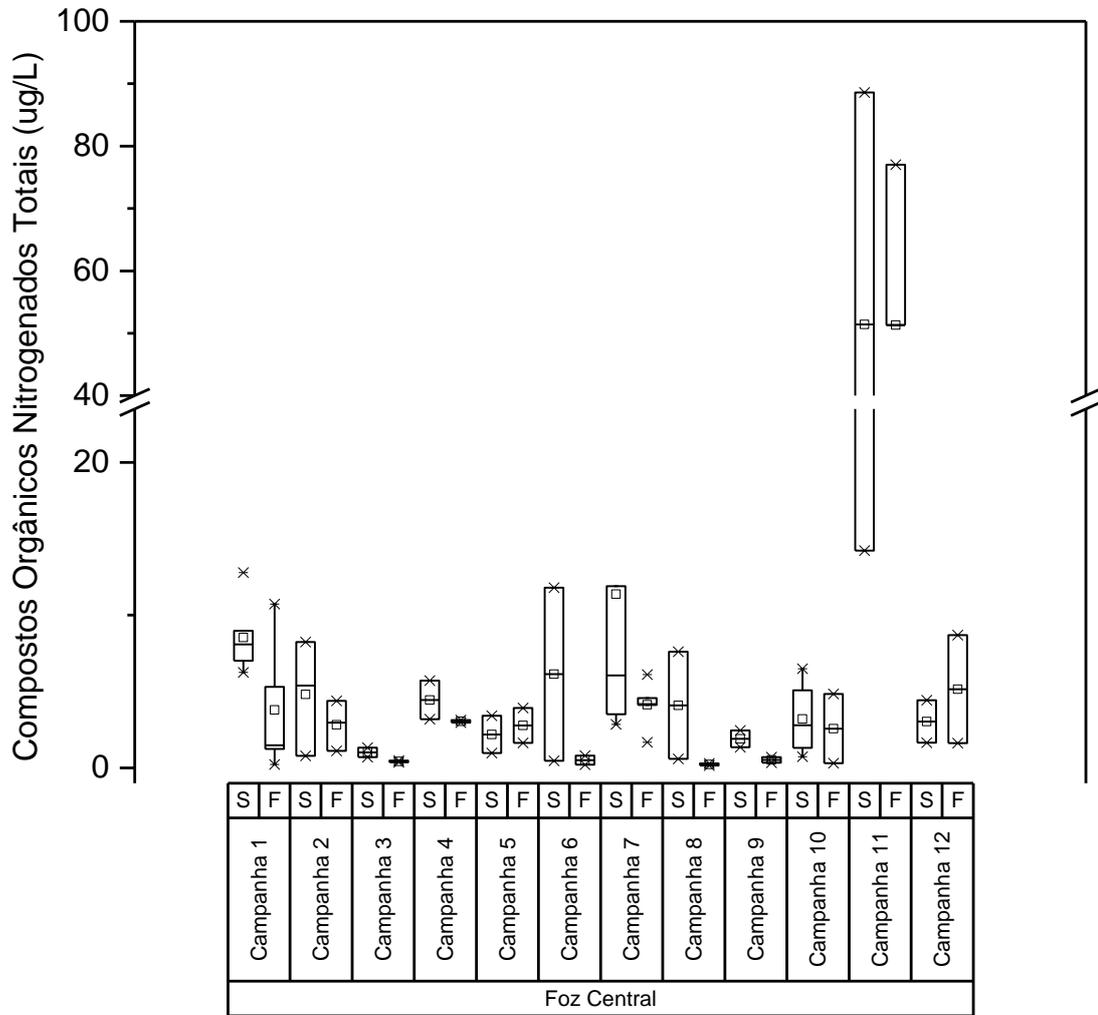


Figura 75. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Norte.

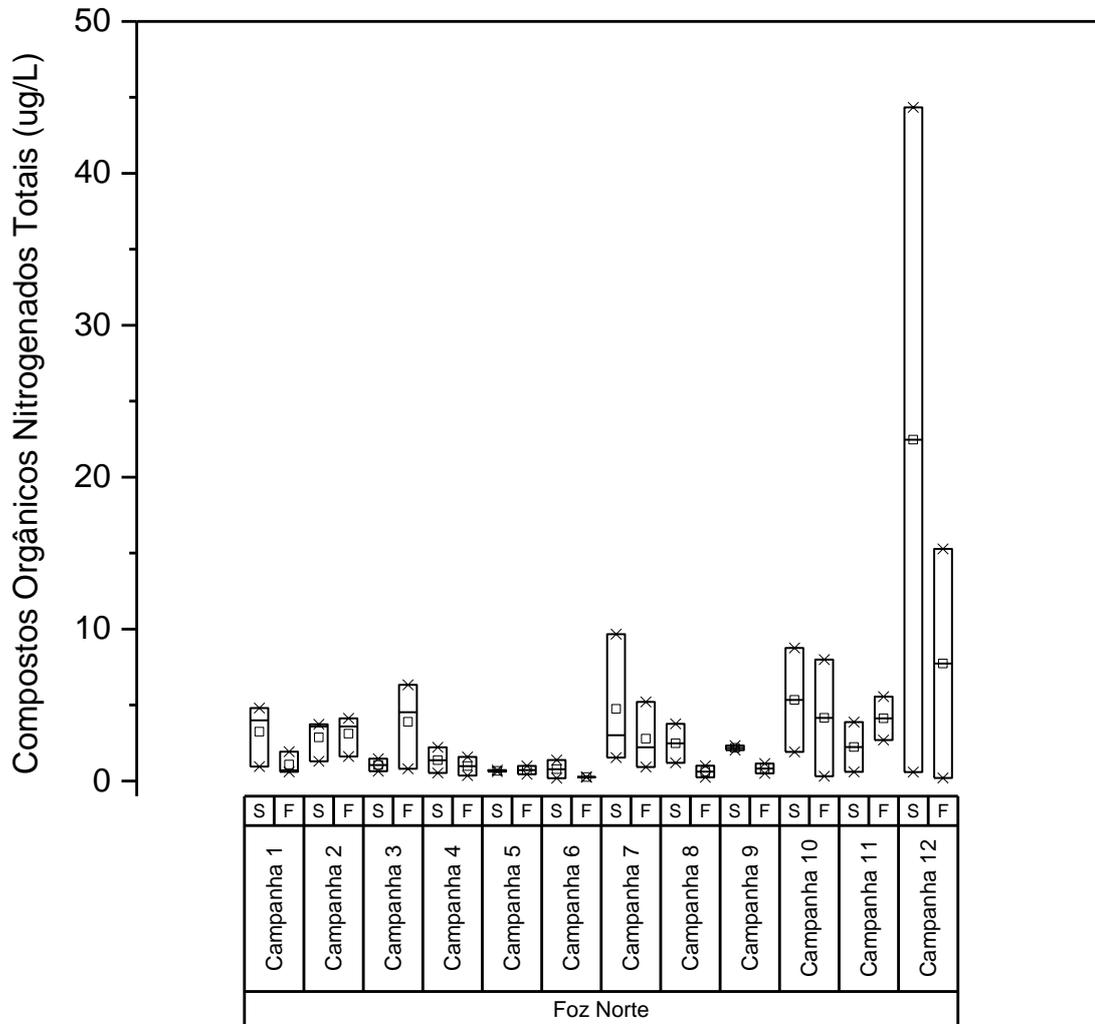
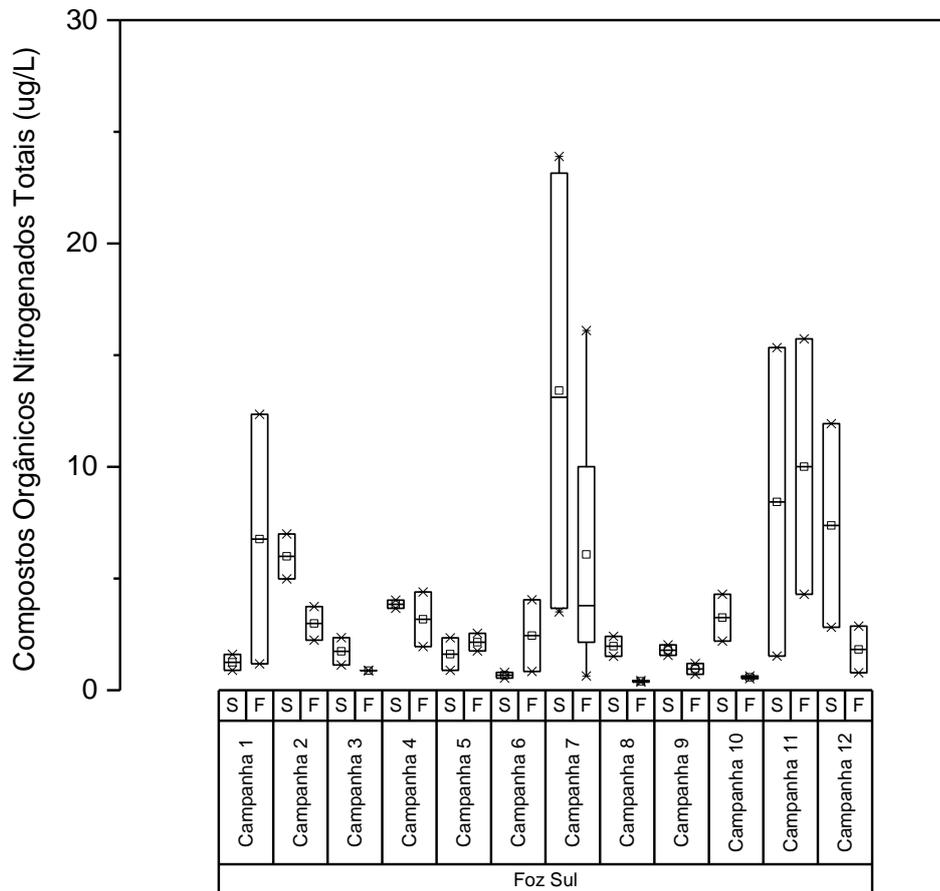


Figura 76. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Foz Sul.



Durante a campanha 1 foram identificados maiores níveis de concentração na Foz Central e uma dispersão maior ocorrendo para a região Sul da Foz do rio Doce (Figura 74 e Figura 75). Estes picos foram registrados durante o processo de maré vazante (dados físicos) associados à maior vazão do rio ($\approx 1.500 \text{ m}^3/\text{s}$). Nesta campanha máximos de concentração de 10,73 ug/L e 12,78 ug/L foram registrados para as amostras SD 01 (fundo) e SD 3 (superfície). A inversão de comportamento antes relatado, que trata de maiores níveis de concentração em águas superficiais, evidenciando que a entrada de uma maior quantidade de material particulado advindo do aumento de vazão do rio, consequentemente aumenta a densidade da suspensão coloidal, levando as aminas para maiores profundidades. Estes pontos se encontram mais próximos a desembocadura do rio e assim foram mais atingidos pelo incremento de concentração de aminas. Consideráveis concentrações também foram identificadas em outro ponto próximo, também afetado pelo aumento da vazão do rio, tratando-se do ponto SD 02 (7,58 ug/L) e alcançando o máximo na Foz Sul em SDS 20 (12,36 ug/L). Nas campanhas seguintes (02 e 03) os níveis de concentração baixaram significativamente nestas regiões, variando de 0,36 a 8,23 ug/L para SD1 (fundo, campanha 3) e SD 2 (superfície, campanha 2), respectivamente. Nas campanhas seguintes (2 e 3), houve uma redução nos valores de concentração para todos os setores, mais notoriamente na campanha 3, porém predominando ainda o comportamento de

distribuição espacial com maiores valores de concentração na Foz Central e Sul. Na campanha 4, um aumento foi observado nestas regiões, atingindo os valores máximos de 4,40 e 5,72 ug/L, para SD 1 e SDS 20, respectivamente. Novos picos de máxima concentração voltaram a ocorrer nas mesmas regiões, atingindo as concentrações de 37,91 ug/L, 23,90 e 22,40 ug/L para SD 3, SDS 30 e SDS 20, respectivamente. Tal comportamento se deve ao efeito de maior descarga do rio e com maior energia alcançando a região sul por direcionamento governado por ação de correntes e ventos. Durante as campanhas 8 e 9, os níveis de concentração a níveis inferiores e a partir da campanha 10, valores extremamente altos foram novamente observados, porém agora com uma dispersão sentido foz em direção ao setor norte do rio Doce. Os maiores valores foram de 88,61 ug/L em SD 1 (campanha 11) e na campanha 12, redução dos níveis próximos a foz e aumento ao norte (44,34 ug/L em SDN 13) (Figura 76).

- **Carbono Orgânico Dissolvido**

Conforme é apresentado na Tabela 15, no setor Foz, as Campanhas 1, 2, 3 e 4 foram marcadas por concentrações mais baixas de COD, apresentando valores abaixo de 3 mg/L em todas as amostras com exceção dos pontos SDS20 e SDS30, que na Campanha 4, apresentaram valores mais altos no fundo, mas ainda abaixo de 5 mg/L. Nas Campanhas 5 e 6, apenas a amostra de fundo do ponto SDN30 superou 10 mg/L. De forma similar, na Campanha 7, a maior parte das amostras mostraram valores inferiores a 3mg/L e em apenas um ponto foi detectada concentração superior a 10 mg/L, sendo este o ponto SD01 (superfície). Entretanto, a concentração encontrada foi de 123,61 mg/L, valor muito superior aos encontrados no mesmo ponto em outras campanhas, o que sugere a influência de uma fonte diferente de material orgânico no momento da coleta. Nas Campanhas 8, 9 e 10 predominaram concentrações superiores a 10 mg/L em pelo menos uma das profundidades avaliadas enquanto nas Campanhas 11 e 12 predominaram valores inferiores a 10 mg/L, sendo a única exceção a amostra SDS20 (fundo).

Tabela 15: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 1, 2, 3 e 4 na região da Foz do Rio Doce.
"Prof" é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1			Campanha 2			Campanha 3			Campanha 4		
Amostra	Prof.	MOD									
SDS30	S	1,62	SDS30	S	1,23	SDS30	S	0,81	SDS30	S	2,47
SDS30	F	0,80	SDS30	F	1,37	SDS30	F	0,73	SDS30	F	3,58
SDS20	S	1,40	SDS20	S	0,96	SDS20	S	0,95	SDS20	S	2,74
SDS20	F	1,01	SDS20	F	0,93	SDS20	F	0,67	SDS20	F	3,95
SDS13	S	1,10	SDS13	S	1,20	SDS13	S	0,73	SDS13	S	2,81
SDS13	F	0,98	SDS13	F	1,51	SDS13	F	0,76	SDS13	F	1,83
SD01	S	0,97	SD01	S	2,10	SD01	S	0,83	SD01	S	2,50
SD01	F	0,93	SD01	F	1,00	SD01	F	0,98	SD01	F	2,87
SD01-2	S	1,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD01-2	F	0,97	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Campanha 1			Campanha 2			Campanha 3			Campanha 4		
Amostra	Prof.	MOD									
SD02	S	1,04	SD02	S	1,04	SD02	S	0,95	SD02	S	2,39
SD02	F	0,95	SD02	F	1,12	SD02	F	0,68	SD02	F	2,95
SD02-2	S	1,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02-2	F	1,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD03	S	1,11	SD03	S	0,71	SD03	S	0,84	SD03	S	2,44
SD03	F	0,91	SD03	F	0,84	SD03	F	0,72	SD03	F	2,84
SD04	S	0,95	SD04	S	0,99	SD04	S	0,97	SD04	S	2,47
SD04	F	1,04	SD04	F	0,74	SD04	F	1,10	SD04	F	1,42
-	-	-	SD05	S	0,93	SD05	S	0,82	SD05	S	2,83
-	-	-	SD05	F	0,71	SD05	F	0,97	SD05	F	1,93
SDN30	S	1,10	SDN30	S	1,16	SDN30	S	0,98	SDN30	S	2,27
SDN30	F	1,03	SDN30	F	1,24	SDN30	F	0,82	SDN30	F	1,40
SDN20	S	1,23	SDN20	S	1,01	SDN20	S	0,90	SDN20	S	2,62
SDN20	F	0,78	SDN20	F	1,07	SDN20	F	0,71	SDN20	F	2,68
SDN13	S	1,04	SDN13	S	1,04	SDN13	S	0,85	SDN13	S	2,18
SDN13	F	0,93	SDN13	F	1,04	SDN13	F	0,88	SDN13	F	1,86

Tabela 16: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 5, 6, 7 e 8 na região da Foz do Rio Doce.

"Prof" é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 5			Campanha 6			Campanha 7			Campanha 8		
Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD
SDS30	S	2,20	SDS30	S	8,28	SDS30	S	5,34	SDS30	S	5,90
SDS30	F	3,03	SDS30	F	3,22	SDS30	F	6,77	SDS30	F	16,89
-	-	-	-	-	-	SDS30-2	S	1,09	-	-	-
-	-	-	-	-	-	SDS30-2	F	1,91	-	-	-
SDS20	S	2,05	SDS20	S	2,03	SDS20	S	7,39	SDS20	S	5,79
SDS20	F	2,11	SDS20	F	2,28	SDS20	F	6,62	SDS20	F	22,96
-	-	-	-	-	-	SDS20-2	S	1,18	-	-	-
-	-	-	-	-	-	SDS20-2	F	1,02	-	-	-
SDS13	S	4,86	SDS13	S	2,97	SDS13	S	4,68	SDS13	S	3,49
SDS13	F	2,26	SDS13	F	2,45	SDS13	F	7,56	SDS13	F	11,27
-	-	-	-	-	-	SDS13-2	S	1,02	-	-	-
-	-	-	-	-	-	SDS13-2	F	1,33	-	-	-
SD01	S	3,21	SD01	S	4,51	SD01	S	123,61	SD01	S	14,53
SD01	F	2,39	SD01	F	5,43	SD01	F	1,29	SD01	F	16,21
-	-	-	-	-	-	SD01-2	S	0,97	-	-	-
-	-	-	-	-	-	SD01-2	F	3,14	-	-	-
SD02	S	1,96	SD02	S	3,06	SD02	S	1,38	SD02	S	5,16
SD02	F	8,03	SD02	F	3,58	SD02	F	3,93	SD02	F	2,95

Campanha 5			Campanha 6			Campanha 7			Campanha 8		
Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD
-	-	-	-	-	-	SD02-2	S	1,49	-	-	-
-	-	-	-	-	-	SD02-2	F	0,83	-	-	-
SD03	S	3,18	SD03	S	3,87	SD03	S	5,95	SD03	S	4,43
SD03	F	2,15	SD03	F	2,32	SD03	F	3,58	SD03	F	6,53
-	-	-	-	-	-	SD03-2	S	1,39	-	-	-
-	-	-	-	-	-	SD03-2	F	1,67	-	-	-
SD04	S	2,06	SD04	S	3,45	SD04	S	7,63	SD04	S	6,64
SD04	F	2,11	SD04	F	1,69	SD04	F	5,52	SD04	F	7,28
-	-	-	-	-	-	SD04-2	S	0,80	-	-	-
-	-	-	-	-	-	SD04-2	F	1,85	-	-	-
SD05	S	2,44	SD05	S	2,62	SD05	S	8,31	SD05	S	16,13
SD05	F	2,06	SD05	F	1,39	SD05	F	6,20	SD05	F	17,10
-	-	-	-	-	-	SD05-2	S	0,77	-	-	-
-	-	-	-	-	-	SD05-2	F	1,54	-	-	-
SDN30	S	6,12	SDN30	S	1,87	SDN30	S	1,40	SDN30	S	6,18
SDN30	F	25,12	SDN30	F	3,59	SDN30	F	0,84	SDN30	F	10,58
SDN20	S	2,37	SDN20	S	2,07	SDN20	F	1,35	SDN20	S	10,20
SDN20	F	7,93	SDN20	F	1,96	SDN20	S	0,50	SDN20	F	8,46
SDN13	S	1,75	SDN13	S	2,08	SDN13	S	2,26	SDN13	S	21,53
SDN13	F	3,55	SDN13	F	1,84	SDN13	F	2,92	SDN13	F	26,82

Tabela 17: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 9, 10, 11 e 12 na região da Foz do Rio Doce.
 "Prof" é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 9			Campanha 10			Campanha 11			Campanha 12		
Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD
SDS30	S	9,21	SDS30	S	14,17	SDS30	S	4,68	SDS30	S	2,46
SDS30	F	5,77	SDS30	F	10,82	SDS30	F	5,01	SDS30	F	6,08
SDS20	S	14,86	SDS20	S	16,51	SDS20	S	3,93	SDS20	S	3,71
SDS20	F	13,23	SDS20	F	15,08	SDS20	F	1,51	SDS20	F	10,39
SDS13	S	7,79	SDS13	S	9,38	SDS13	S	1,43	SDS13	S	3,91
SDS13	F	10,44	SDS13	F	10,51	-	-	-	SDS13	F	6,72
SD01	S	5,13	SD01	S	36,57	SD01	S	4,57	SD01	S	6,37
SD01	F	16,77	SD01	F	13,34	SD01	F	5,54	SD01	F	5,71
SD02	S	4,70	SD02	S	10,52	SD02	S	-1,04	SD02	S	5,59
SD02	F	7,03	SD02	F	11,48	SD02	F	1,99	SD02	F	4,55
SD03	S	8,21	SD03	S	14,46	SD03	S	5,40	SD03	S	4,61
SD03	F	9,10	SD03	F	14,82	SD03	F	5,45	SD03	F	3,69
SD04	S	8,54	SD04	S	10,54	SD04	S	0,47	SD04	S	5,89
SD04	F	8,31	SD04	F	12,73	SD04	F	4,96	SD04	F	5,63
SD05	S	7,01	SD05	S	15,17	SD05	S	6,49	SD05	S	6,23

Campanha 9			Campanha 10			Campanha 11			Campanha 12		
Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD
SD05	F	5,62	SD05	F	16,04	SD05	F	1,88	SD05	F	4,32
SDN30	S	15,60	SDN30	S	4,40	SDN30	S	2,43	SDN30	S	5,48
SDN30	F	9,61	SDN30	F	3,98	SDN30	F	4,98	SDN30	F	4,64
SDN20	S	8,06	SDN20	S	14,88	SDN20	S	1,96	SDN20	S	3,19
SDN20	F	10,01	SDN20	F	16,19	SDN20	F	5,63	SDN20	F	3,33
SDN13	S	11,99	SDN13	S	12,35	-	-	-	SDN13	S	1,14
SDN13	F	14,41	SDN13	F	16,64	SDN13	F	1,93	SDN13	F	3,39

- **Isótopos**

O MPS das amostras coletadas na Foz do Rio Doce demonstrou uma assinatura bem heterogênea, com valores que indicam origem terrígena e marinha. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre -31,4 e -20,2 e os de $\delta^{15}\text{N}$ entre 2,9 e 13 (Tabela 18, Tabela 19, Tabela 20)

Tabela 18: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1, 2, 3 e 4, da região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1				Campanha 2				Campanha 3				Campanha 4			
Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$												
SDS20	S	-27,3	9,1	SDS20	S	-26,0	7,7	SDS30	S	-29,3	-	SDS30	S	-27,6	5,0
SDS20	F	-28,8	10,6	SDS20	F	-26,7	6,8	SDS30	F	-28,6	7,5	SDS30	F	-30,8	8,6
SDS30	S	-28,9	9,8	SDS30	S	-27,1	6,4	SDS20	S	-28,2	11,6	SDS20	S	-24,9	6,6
SDS30	F	-29,0	8,7	SDS30	F	-28,3	8,5	SDS20	F	-23,9	8,2	SDS20	F	-25,4	7,5
SD01	S	-29,1	9,4	SD01	S	-24,5	7,7	SD01	S	-27,3	8,4	SD01	S	-24,9	8,0
SD01	F	-25,0	7,6	SD01	F	-26,5	8,6	SD01	F	-26,2	7,3	SD01	F	-24,2	9,4
SD01-2	S	-27,6	9,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD01-2	F	-27,6	9,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02	S	-27,2	9,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02	F	-28,4	12,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02-2	S	-27,2	12,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02-2	F	-27,7	9,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD03	S	-27,0	<LQ	SD03	S	-31,4	<LQ	SD03	S	-29,2	9,6	SD03	S	-29,6	-
SD03	F	-30,3	10,9	SD03	F	-30,1	7,8	SD03	F	-29,9	9,6	SD03	F	-28,1	7,3
SDN13	S	-24,2	8,3	SDN13	S	-29,4	10,4	SDN13	S	-27,9	7,9	SDN13	S	-27,0	-
SDN13	F	-27,6	9,9	SDN13	F	-29,3	9,2	SDN13	F	-28,1	8,9	SDN13	F	-27,7	6,7
SDN20	S	-29,5	11,4	SDN20	S	-28,5	9,0	SDN20	S	-27,7	8,9	SDN20	S	-27,6	5,1
SDN20	F	-27,4	10,0	SDN20	F	-28,4	9,0	SDN20	F	-28,1	7,7	SDN20	F	-29,4	-
SDN30	S	-29,5	<LQ	SDN30	S	-29,3	8,2	-	-	-	-	-	-	-	-
SDN30	F	-28,8	12,4	SDN30	F	-28,7	7,7	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 19: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 5, 6, 7 e 8 da região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 5				Campanha 6				Campanha 7				Campanha 8			
Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$												
SDS20	S	-23,6	5,7	SDS20	S	-21,6	5,5	SDS20	S	-22,7	8,5	SDS20	S	-25,4	6,3
SDS20	F	-23,5	5,6	SDS20	F	-23,4	5,1	SDS20	F	-22,8	9,2	SDS20	F	-27,2	5,7
-	-	-	-	-	-	-	-	SDS20-2	S	-22,4	7,3	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	SDS20-2	F	-23,0	7,6	-	-	-	-
SDS30	S	-22,5	5,6	SDS30	S	-23,9	4,6	SDS30	S	-23,7	6,2	SDS30	S	-29,5	4,4
SDS30	F	-24,1	5,2	SDS30	F	-23,9	4,4	SDS30	F	-22,5	8,4	SDS30	F	-27,6	3,9
-	-	-	-	-	-	-	-	SDS30-2	S	-23,1	7,4	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	SDS30-2	F	-24,1	7,5	-	-	-	-
SD01	S	-25,4	7,8	SD01	S	-24,2	6,3	SD01	S	-23,1	8,4	SD01	S	-26,9	5,7
SD01	F	-23,5	5,5	SD01	F	-24,6	5,7	SD01	F	-22,2	8,1	SD01	F	-25,0	5,6
-	-	-	-	-	-	-	-	SD01-2	S	-24,1	7,1	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	SD01-2	F	-23,5	7,1	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	SD2-2	S	-23,6	7,4	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	SD2-2	F	-23,0	7,2	-	-	-	-
SD03	S	-26,2	3,6	SD03	S	-24,8	3,4	SD03	S	-23,6	8,1	SD03	S	-29,3	4,8
SD03	F	-25,1	3,6	SD03	F	-22,9	4,2	SD03	F	-24,2	8,2	SD03	F	-27,0	5,2
-	-	-	-	-	-	-	-	SD03-2	S	-22,6	7,8	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	SD03-2	F	-23,0	7,0	-	-	-	-
SDN13	S	-24,6	4,3	SDN13	S	-20,2	6,4	SDN13	S	-23,5	6,3	SDN13	S	-27,0	5,3
SDN13	F	-24,5	4,8	SDN13	F	-22,6	5,6	SDN13	F	-23,1	6,9	SDN13	F	-28,8	5,2
SDN20	S	-25,3	3,7	SDN20	S	-23,8	6,3	SDN20	S	-24,4	6,7	SDN20	S	-26,2	5,8

Campanha 5				Campanha 6				Campanha 7				Campanha 8			
Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$												
SDN20	F	-24,2	4,0	SDN20	F	-23,2	4,9	SDN20	F	-23,0	6,6	SDN20	F	-26,7	4,8
-	-	-	-	-	-	-	-	SDN30	S	-23,5	6,7	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	SDN30	F	-23,5	7,3	-	-	-	-

Tabela 20: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 9, 10, 11 e 12 da região da Foz do Rio Doce. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 9				Campanha 11				Campanha 12			
Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
SDS20	S	-25,0	5,5	SDS20	S	-23,4	3,5	SDS20	S	-23,8	5,5
SDS20	F	-27,9	6,0	SDS20	F	-23,7	4,6	SDS20	F	-23,8	7,2
SDS30	S	-27,7	5,5	SDS30	S	-23,9	3,8	SDS30	S	-24,3	4,7
SDS30	F	-28,2	5,7	SDS30	F	-23,4	4,4	SDS30	F	-24,8	4,0
SD01	S	-23,6	5,8	SD01	S	-24,4	2,9	SD01	S	-22,5	9,7
SD01	F	-24,7	5,3	SD01	F	-23,4	4,2	SD01	F	-22,2	11,5
SD03	S	-25,7	5,5	SD03	S	-23,5	3,4	SD03	S	-24,2	7,9
SD03	F	-26,7	8,8	SD03	F	-23,6	4,2	SD03	F	-23,6	10,4
SDN13	S	-26,9	5,4	SDN13	S	-23,0	4,0	SDN13	S	-23,2	13,0
SDN13	F	-25,0	5,1	SDN13	F	-22,8	4,4	SDN13	F	-23,4	5,4
SDN20	S	-24,2	5,4	SDN20	S	-22,5	3,8	SDN20	S	-22,9	4,7
SDN20	F	-24,8	4,3	SDN20	F	-23,1	4,5	SDN20	F	-23,6	5,5

2.1.4 Setor Costa das Algas

2.1.4.1 Nutrientes

O setor da Área de Proteção Ambiental Costa das Algas amostrado nas campanhas 1, 4, 7 e 10 apresentou um padrão similar entre as campanhas para todos os nutrientes, com aumento nas concentrações na campanha 10 (Figura 77). A sílica dissolvida foi maior nas amostras de superfície nas quatro campanhas, com concentrações que chegam a 1,55 $\mu\text{mol/L}$ no ponto CA 03 S da campanha 4 e 2,07 $\mu\text{mol/L}$ no CA 02 S da campanha 10. As médias de DSi ficaram em torno de 0,5 $\mu\text{mol/L}$ nas três primeiras campanhas e em torno de 1 $\mu\text{mol/L}$ na campanha 10. Ressalta-se, ainda, os níveis de 1,2 $\mu\text{mol/L}$ no CA 06 F na campanha 4 e $\approx 1,15$ $\mu\text{mol/L}$ no para ambos os pontos no CA 01 e $\approx 1,35$ $\mu\text{mol/L}$ no CA 09 e CA 10 da campanha 10. É possível que a estrutura da comunidade fitoplanctônica tenha influenciado nas concentrações de DSi na Costa das Algas, uma vez que se observa o aumento na densidade de diatomáceas nas campanhas 1, 4 e 7 em relação a campanha 10, de forma que estes organismos possam estar utilizando o silício dissolvido na síntese de duas carapaças, reduzindo sua concentração na água nas 3 primeiras campanhas. Embora as concentrações de DSi sejam relativamente altas para a região, ainda estão abaixo da média observada em estudos anteriores a chegada do rejeito (OVALLE et al., 1999; EÇA et al., 2014, FIGUEIREDO et al., 2016).

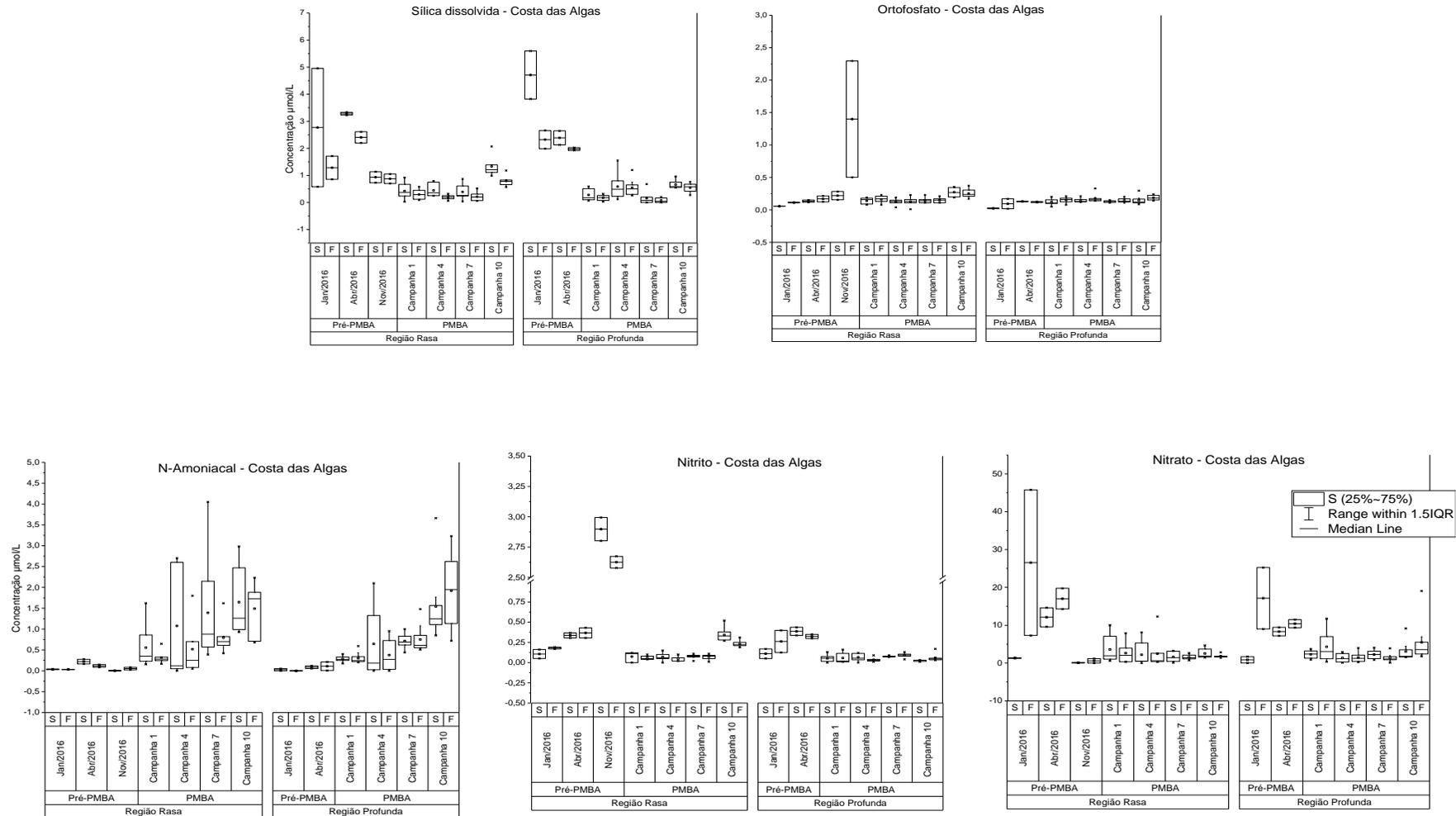
O ortofostado possui concentrações em torno de 0,15 $\mu\text{mol/L}$ nas campanhas 1, 4 e 7, e de $\approx 0,2$ $\mu\text{mol/L}$ na campanha 10. Para este nutriente, destaca-se os valores de $\approx 0,35$ $\mu\text{mol/L}$ para o CA 11 F na campanha 4 e CA 1 F na campanha 10. As concentrações são ligeiramente maiores em amostras de fundo nas quatro campanhas, mas as diferenças não são significativas (Kruskal-Wallis; $p > 0,05$). Assim como ocorreu com a DSi, o fosfato é maior na campanha 10, porém se encontra em níveis próximos aos reportados anteriormente na região de estudo, inclusive após a regada do rejeito ao mar.

Dos nutrientes nitrogenados, destaca-se uma tendência no aumento temporal das concentrações de n-amoniacal, que chega a níveis de 3,66 $\mu\text{mol/L}$ no CA 03 S na campanha 4 e 4,05 $\mu\text{mol/L}$ no CA 02 S na campanha 10. Estes valores estão bem acima do que se encontrava anteriormente, incluindo no emergencial após a chegada dos rejeitos. É possível que as condições climáticas tenham interferido para tal evento, visto que a densidade numérica fitoplanctônica não acompanhou este aumento nos níveis de íons amônio. Entretanto, houve o aumento de cianofíceas na campanha 10 que pode estar ligado ao incremento de n-amoniacal nesta campanha devido a fixação por estes organismos.

Em relação as espécies nitrogenadas mais oxidadas de nutrientes, tem-se o nitrito médio em níveis baixos nas 3 primeira campanhas na Costa das Algas, e um significativo aumento também na campanha 10, que chega a 0,52 $\mu\text{mol/L}$ no CA 02 S e valores médios de 0,3 $\mu\text{mol/L}$ nos pontos CA 08, CA 09 e CA 10 nesta última campanha. Não há variação significativa entre superfície e fundo para nitrito e todos os valores estão dentro das médias previamente encontradas na região. Já em relação ao nitrato, este apresentou o padrão de distribuição médio mais homogêneo entre todos os nutrientes para a Costa das Algas, com valores em torno de 2 $\mu\text{mol/L}$ e sem variações importantes entre superfície

e fundo, embora as concentrações mais altas registradas tenham sido nos pontos 11,72 $\mu\text{mol/L}$ no CA 04 F, 12,3 $\mu\text{mol/L}$ no CA 10 F e de 19,05 no CA 03 F das campanhas 1, 4 e 10, respectivamente.

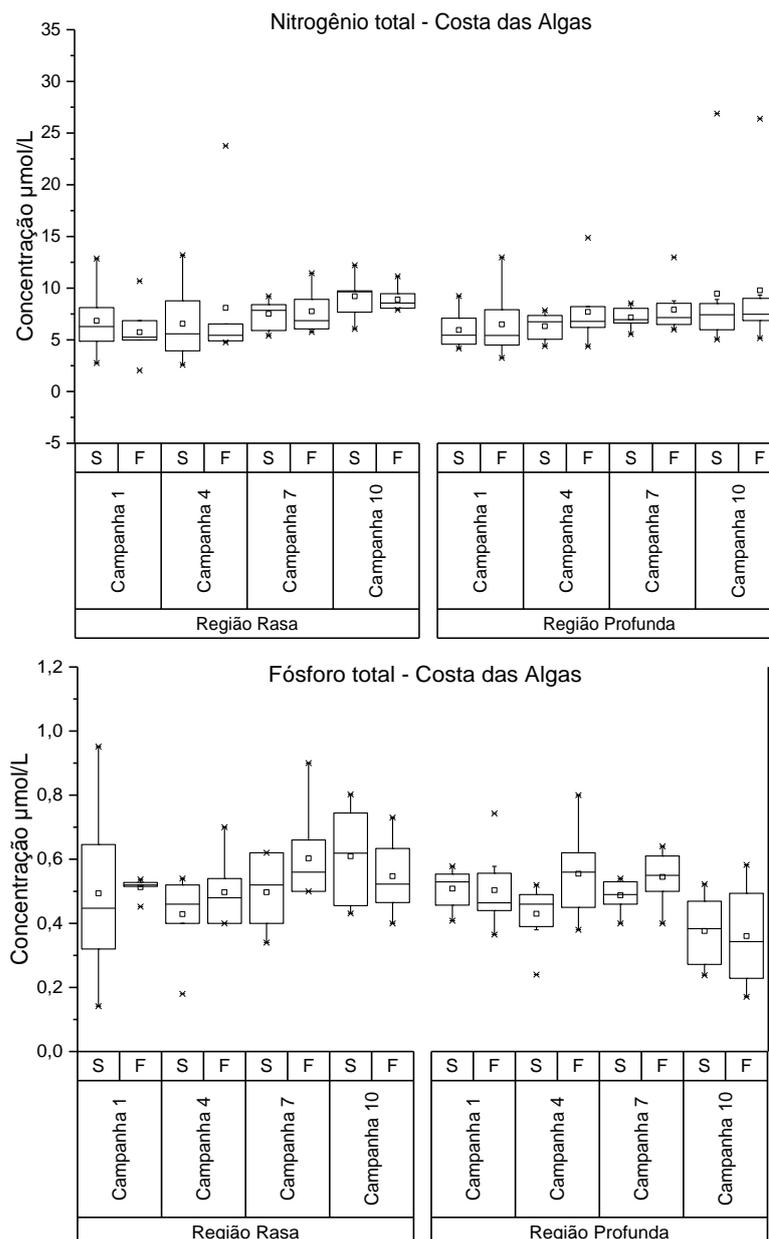
Figura 77: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos em água de superfície (S) e fundo (F) na Costa das Algas nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.



• **Nitrogênio e fósforo total**

O nitrogênio total (figura 16) obtido na APA Costa das Algas possui valores médios relativamente constantes, entre 5 e 10 $\mu\text{mol/L}$, com máximas de 23,75 $\mu\text{mol/L}$ nas amostras de fundo da campanha 4. As concentrações de NT neste setor estão próximas as obtidas antes da chegada da lama, com médias de 10 $\mu\text{mol/L}$. Para o PT, as médias ficaram em torno de 0,5 $\mu\text{mol/L}$, e os valores máximos foram de 0,92 $\mu\text{mol/L}$, 0,87 $\mu\text{mol/L}$ e 0,8 $\mu\text{mol/L}$ para as águas superficiais da campanha 1 e nas águas de fundo das campanhas 4 e 7. Em geral, tanto NT quanto PT predominam na fração orgânica.

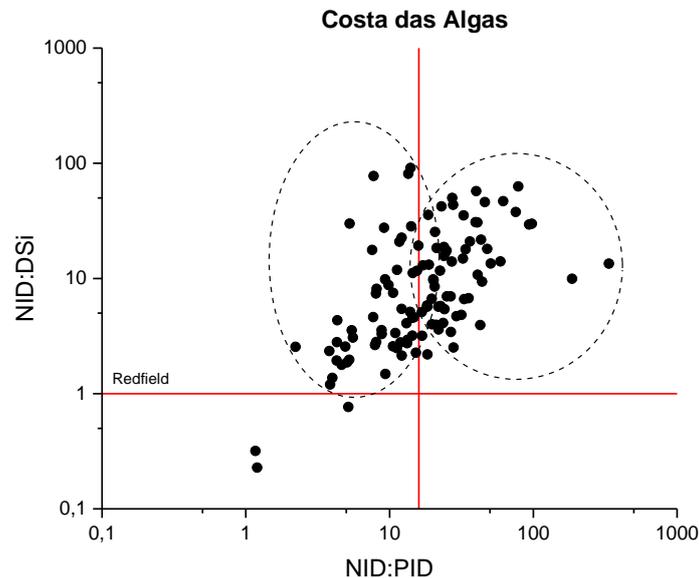
Figura 78: Distribuição dos valores de mínima e máxima(*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor da APA Costa das Algas nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.



- **Relações inorgânicas**

As relações inorgânicas entre N, P e Si no setor da Costa das Algas indica que é limitado em DSi, e é ora limitado em NID, ora em PID, em cerca de metade das amostras (Figura 79).

Figura 79: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID) fósforo (PID) e silício (DSi) na APA Costa das Algas. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.



2.1.4.2 Metais

A região que compreende a Área de Proteção Ambiental (APA) Costa das Algas e Refúgio da Vida Silvestre (RVS) de Santa Cruz apresentou particularidades em questão as concentrações dos elementos estudados. Notou-se diferenças entre as concentrações de alguns metais associados ao MPS (Al, As, Fe, Hg, Mn e V) e associados aos sedimentos (Ag, Al, As, Fe, V e Zn) quando comparados os pontos mais próximos a costa (rasos) dos pontos amostrais mais distantes da costa (profundos). Dessa forma, foi proposto essa separação desses pontos para melhor visualizar a concentração dos elementos.

- **Metais Dissolvidos**

Para a fração dissolvidas dos elementos, as concentrações de Fe, Al, Mn, As, Ba, Cd, Pb e Zn foram maiores na campanha 4, ao passo que as concentrações de Ag, Co, Cr, Cu, Ni e V, foram superiores na campanha 7, isso quando comparadas as demais campanhas analisadas nesse um ano de monitoramento. Já quando é comparado os níveis dos elementos estudados com campanhas realizadas anteriormente ao Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática (PMBA), apenas Fe, Ag, Ba e Zn (Pontos profundos) apresentaram concentrações superiores durante o PMBA considerando as campanhas 4 e 7 (Apêndice B). Os demais elementos, Al, As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, V e Zn (Pontos rasos), apresentaram concentrações abaixo ou similares aos níveis encontrados antes

do PMBA (Pré-PMBA; Apêndice B). Fe apresentou concentrações nas campanhas 4 e 7 acima dos valores estabelecidos pela CONAMA 357/05 (Figura 80), enquanto que o Cu, apenas apresentou valores acima da resolução na campanha 7 em alguns pontos das estações rasas (CA 03, CA 08 e CA 10) e no ponto CA 15 (Figura 81).

Figura 80: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de ferro dissolvido PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas

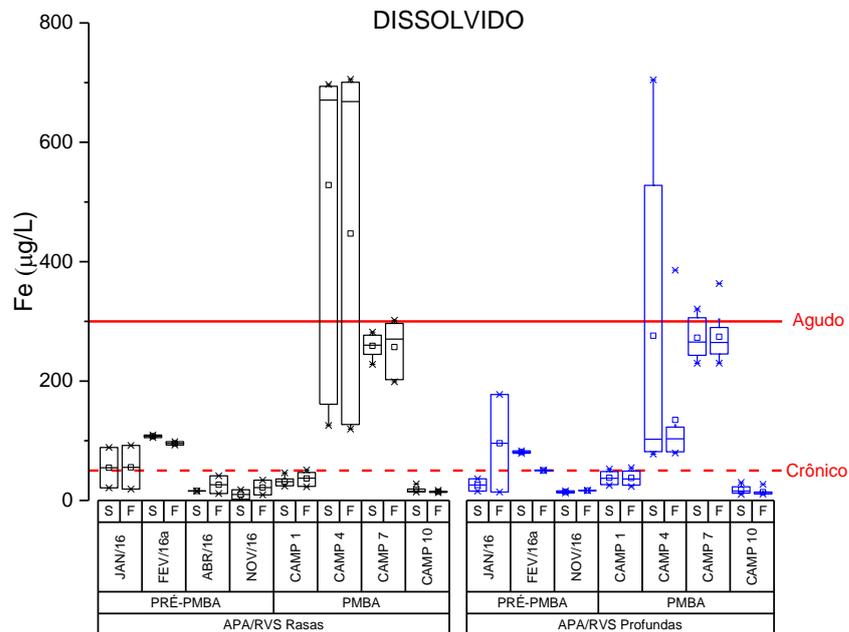
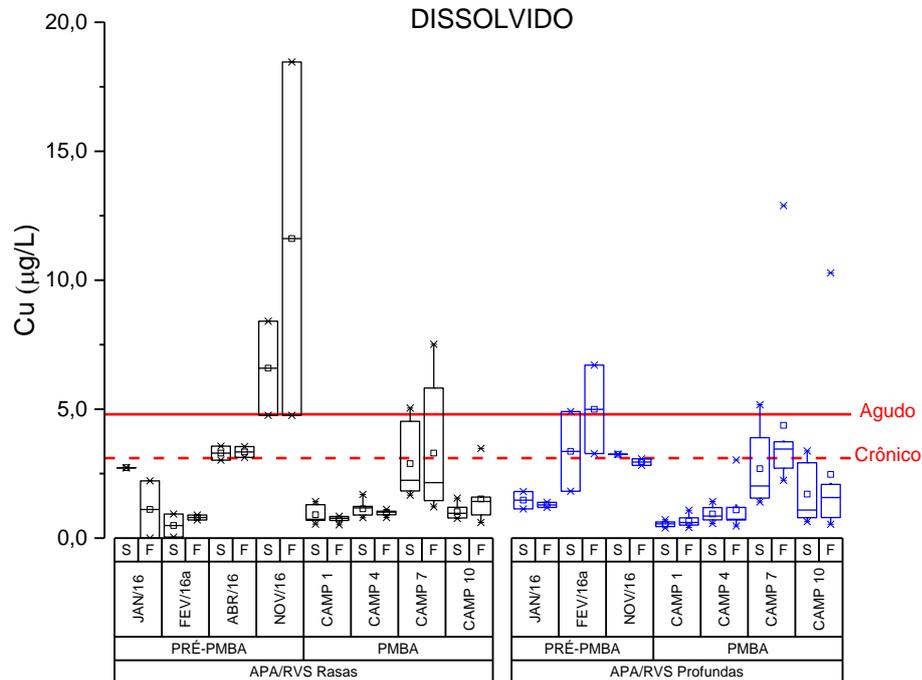


Figura 81: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de cobre dissolvido PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas



Referindo-se as frequências de ocorrência para níveis de possíveis impactos crônicos e agudos, Fe apresentou concentrações superficiais acima dos níveis agudos em 25% do período de monitoramento nas seguintes estações amostrais da APA Costa das Algas CA 01, CA 02, CA03, CA 05, CA 09, CA10 e CA 12, e em 50% nas estações CA 04 e CA 06 (Apêndice B). Demais pontos apresentaram ao menos 25% do período acima dos níveis estabelecidos pela EPA (NRWQC, 2004) para efeitos crônicos à biota. Co apresentou concentrações acima dos níveis para impactos crônicos em 25% do período de monitoramento em todas as estações amostrais. Mercúrio assim como Co, apresentou concentrações acima dos níveis crônicos em 25% do tempo em 13 estações, Exceto nas estações CA 03 e CA 04, essas apresentaram níveis acima do agudo em 25% do período de monitoramento. Para Cu, apenas os pontos CA 03, CA 04, CA 10 e CA 14 apresentaram concentrações em 25% das ocorrências para níveis crônicos e nas estações CA 08 e CA 15 para níveis agudos. Já para Pb, a ocorrência de níveis crônicos foi de 25% para a estação CA 03.

De forma similar as estações superficiais, Fe apresentou níveis agudos com ocorrência de 25% para as estações CA 01, CA02, CA 03, CA 05, CA 09 e CA10 e de 50% para a estação CA 04 (Apêndice B). Para as concentrações de Fe no fundo, destaca-se a ocorrência 75% de níveis crônicos nas estações CA 13 e CA 15, indicando uma ocorrência prolongada de níveis elevados desse metal no ambiente. Cu ao fundo apresentou ocorrência de 25% de níveis agudos nas estações CA 05, CA 10, CA 12 e CA 15, e de 25% de níveis crônicos nas estações CA 03, CA 04, CA 06, CA 07, CA 10 e CA 14. Co apresentou a mesma ocorrência que as amostras superficiais, com 25% de ocorrência de níveis crônicos em todos as estações amostrais.

- **Metais Totais**

Todos os elementos, com exceção da Ag, As e V, apresentaram concentrações mais elevadas na campanha 4. Ag e V tiveram maiores concentrações na campanha 7 e 1, respectivamente. Na fração total de amostras de água, os metais Al, Ag, Ba, Co, Ni e Pb apresentaram concentrações similares as encontradas em períodos antes do monitoramento (Pré-PMBA; Apêndice B). Já para os elementos Fe, As, Cu, V e Zn (Figura 82, Figura 83, Figura 84, Figura 85 e Figura 86), as concentrações apresentaram níveis acima dos valores encontrados previamente ao PMBA. Cd apresentou concentrações na campanha 4 equivalentes aos níveis de janeiro de 2016 (Apêndice B), sendo um mês após a chegada dos rejeitos na região costeira. Assim como Cd, Mn também apresentou níveis similares aos de janeiro de 2016 (Apêndice B), indicando que mesmo anos após o desastre, esses elementos continuam no ambiente.

Figura 82: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de ferro total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.

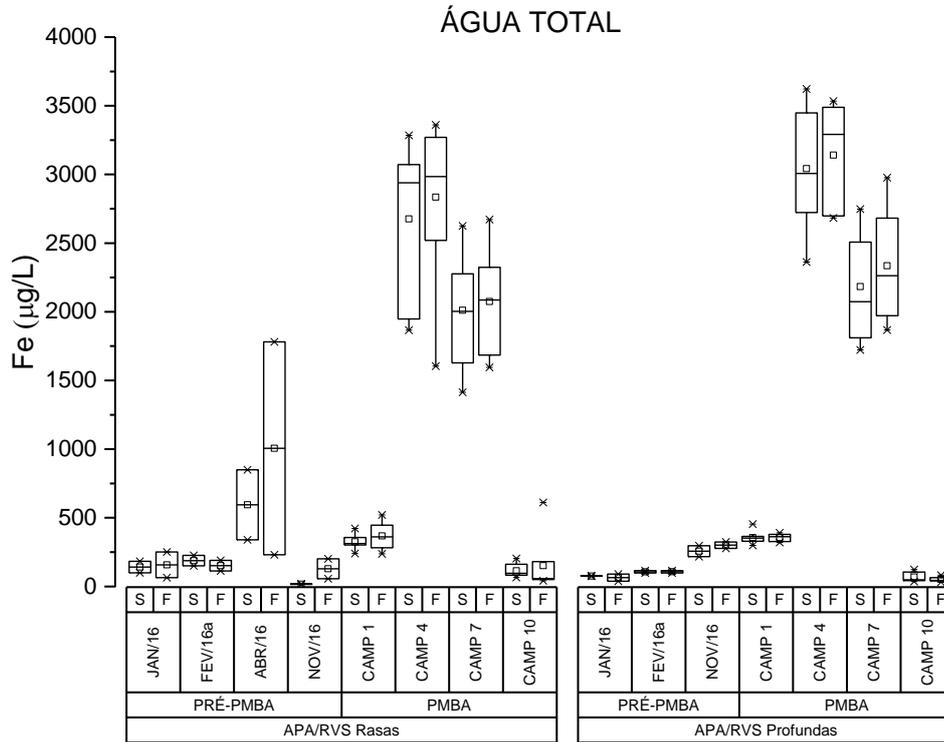
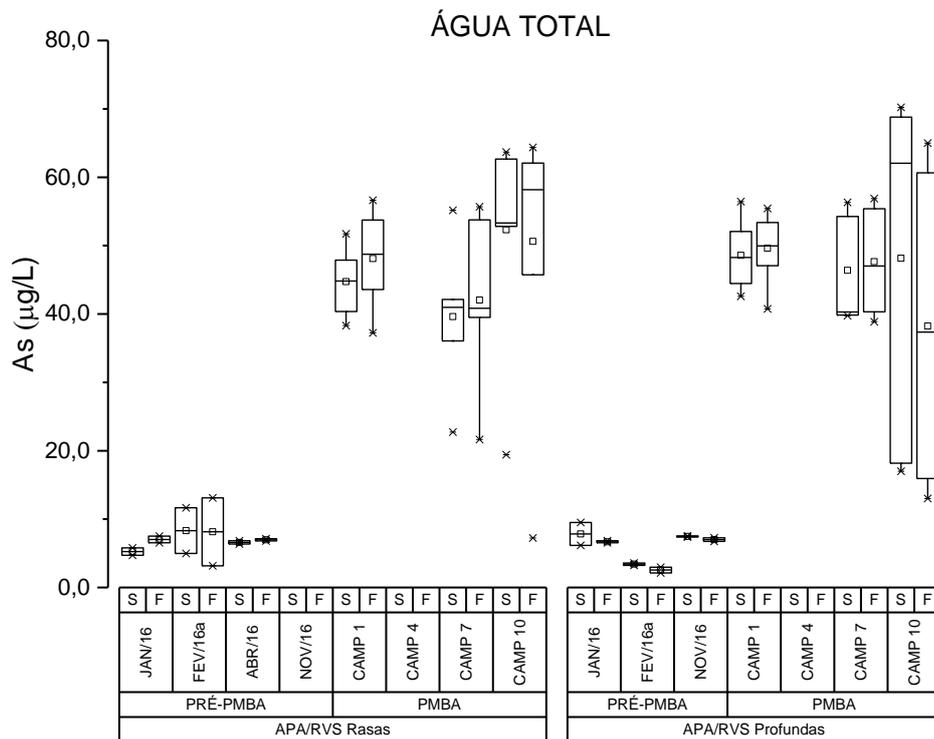


Figura 83: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de arsênio total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.



Em comparação com os valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05, os elementos Fe e As apresentaram concentrações acima da resolução durante todas as campanhas na região APA Costa das Algas. Já para os elementos Pb e Zn, esses metais também apresentaram concentrações acima dos níveis da CONAMA 357/05, contudo apenas na campanha 4.

Figura 84: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de cobre total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.

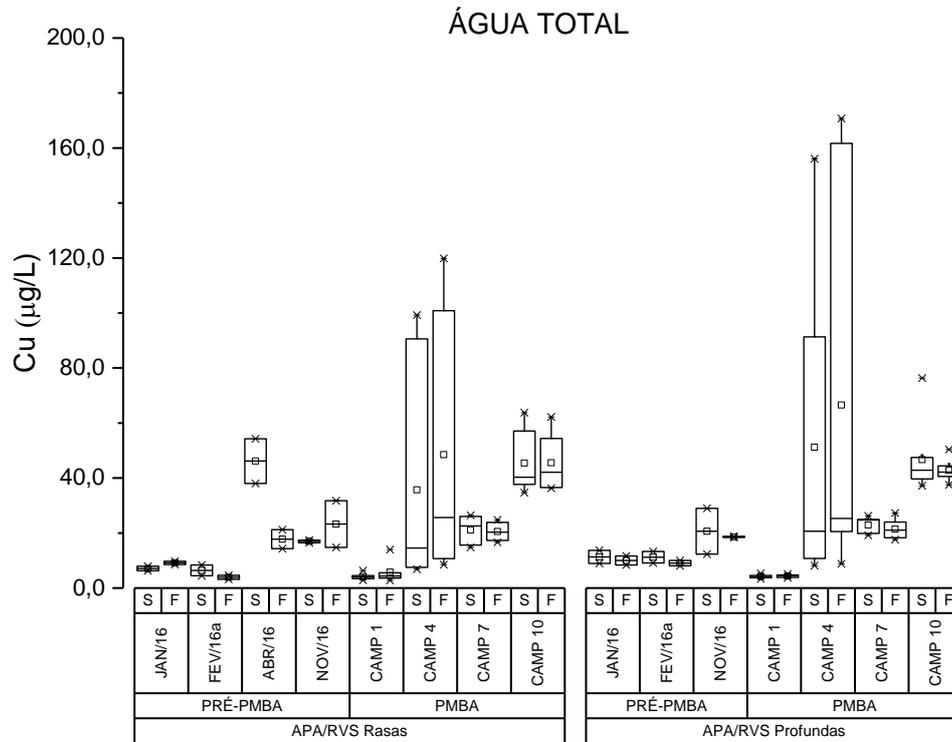


Figura 85: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de vanádio total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.

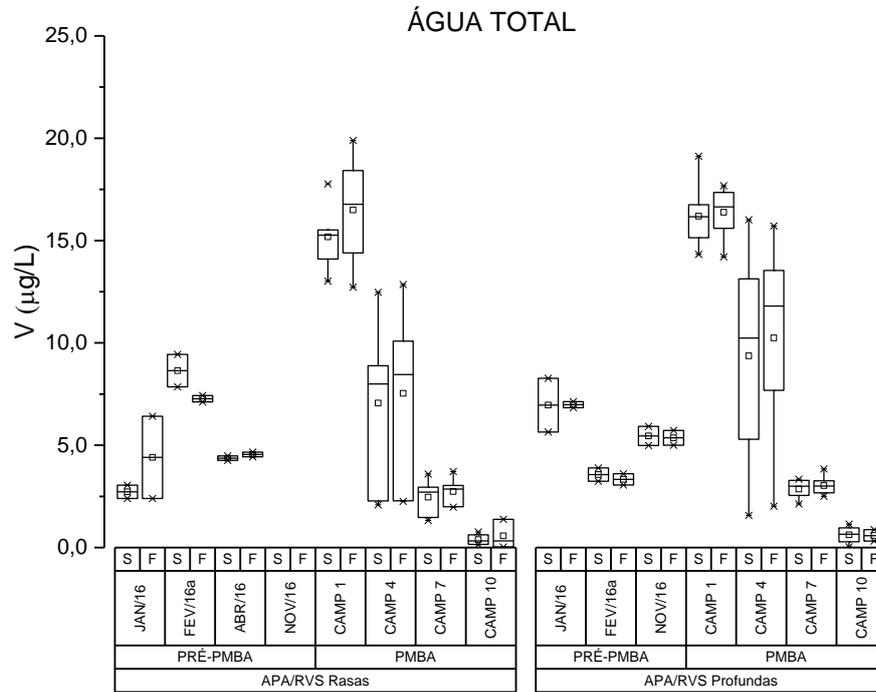
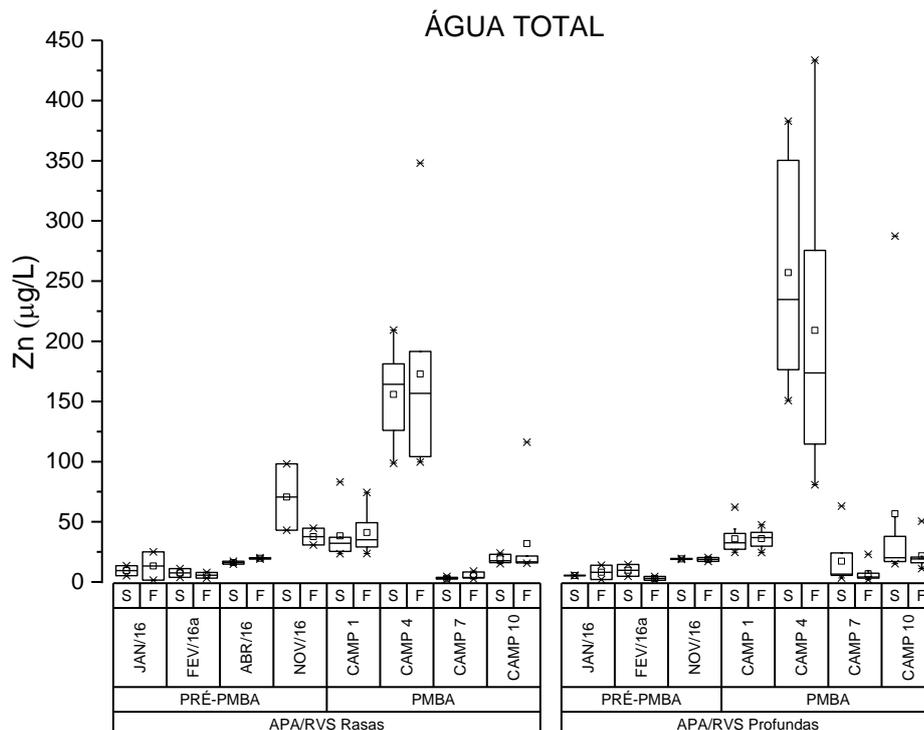


Figura 86: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de zinco total PRÉ-PMBA e nas campanhas 1, 4, 7 e 10 do PMBA na região da APA Costa das Algas.



- **Metais Particulados**

Para os elementos analisados na fração do material particulado em suspensão na região da APA da Costa das Algas, a distribuição da concentração de todos apresentaram o mesmo padrão, com concentrações elevadas nas campanhas 1, 7 e 10 (Apêndice B). Para todos os elementos, as concentrações na campanha 4 apresentam um decréscimo, o que pode indicar uma mudança de fase desses elementos para frações mais disponíveis, como material dissolvido, ou mesmo indicar uma deposição desses elementos junto ao fundo sedimentar.

- **Metais Lábeis**

No setor Costa das Algas constatou-se elevados valores de concentração de Fe (Figura 87), Al (Figura 88) e Zn (Figura 103), especialmente na campanha 7.

Figura 87: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Área de proteção ambiental (APA) Costa das Algas nas campanhas de amostragem. 1, 4, 7 e 10.

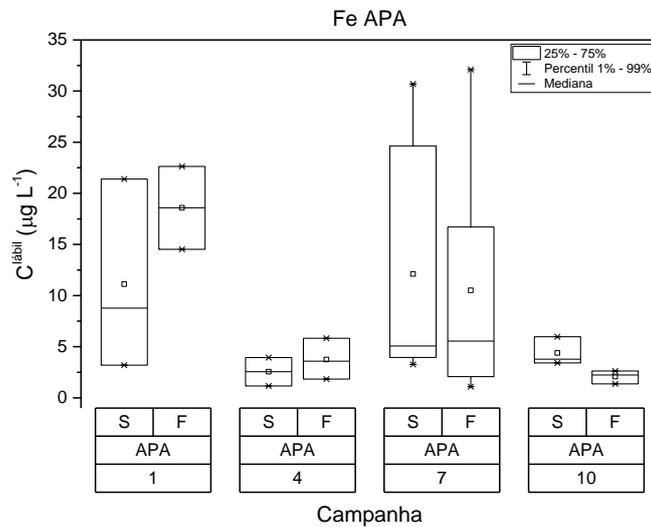


Figura 88: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Alumínio em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Área de proteção ambiental (APA) Costa das Algas nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.

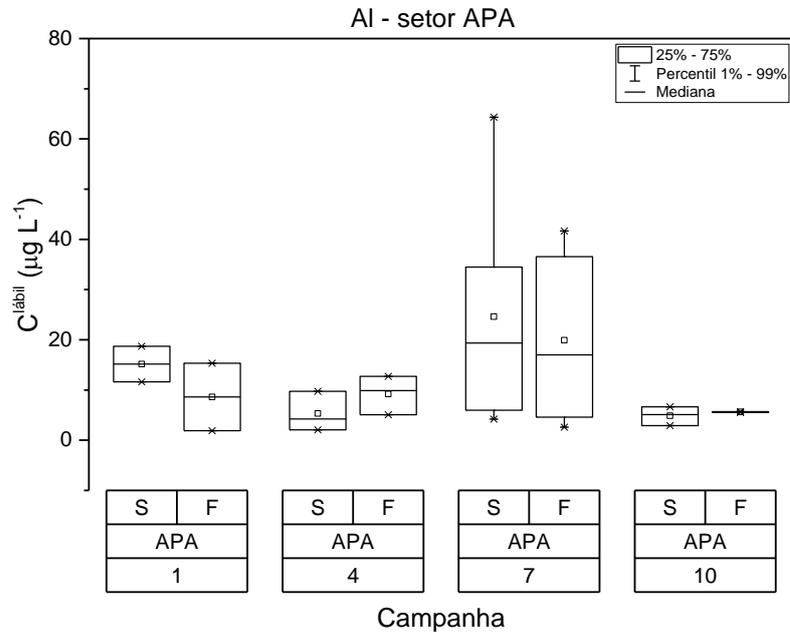
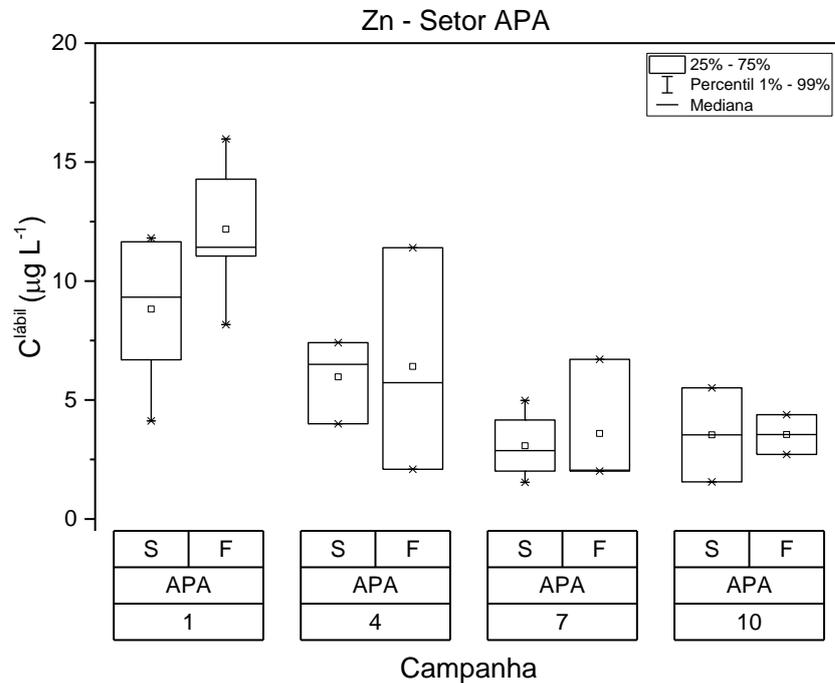


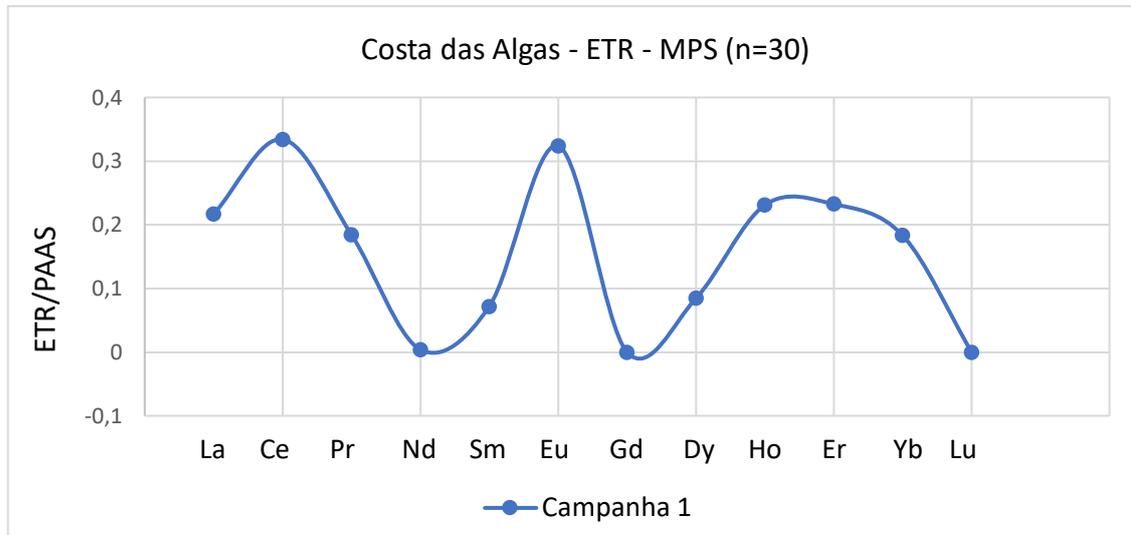
Figura 89: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Área de proteção ambiental (APA) Costa das Algas nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.



- **Terras Raras**

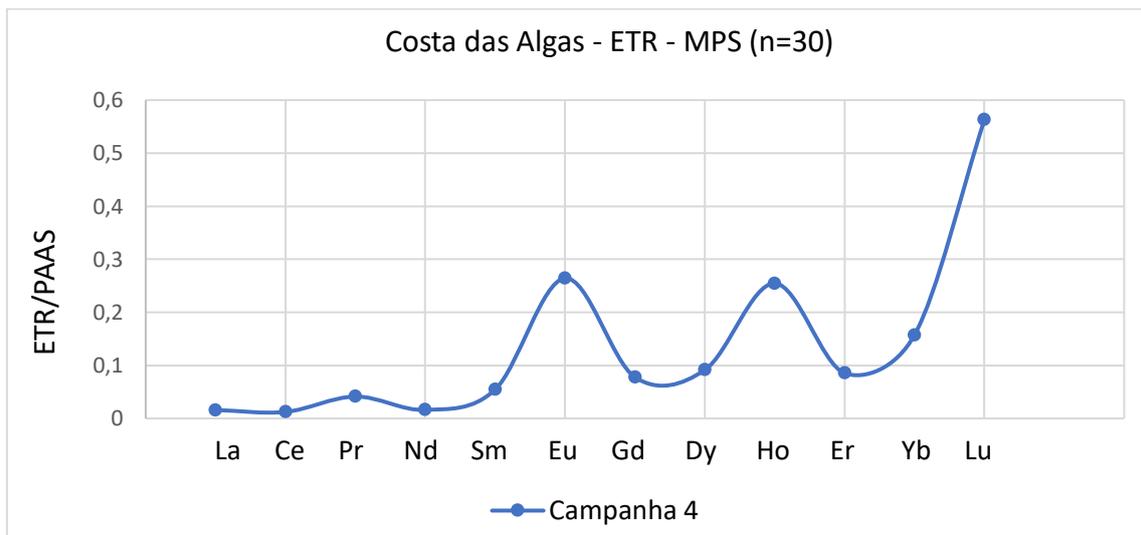
Para o Setor Costa das Algas os ETR normalizados pelo PAAS no MPS não mostram assinatura com o rejeito na campanha 1, mostrando que outras fontes de ETR predominaram nessa região neste período.

Figura 90: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 1 (outubro de 2018) para as amostras da Costa das Algas.



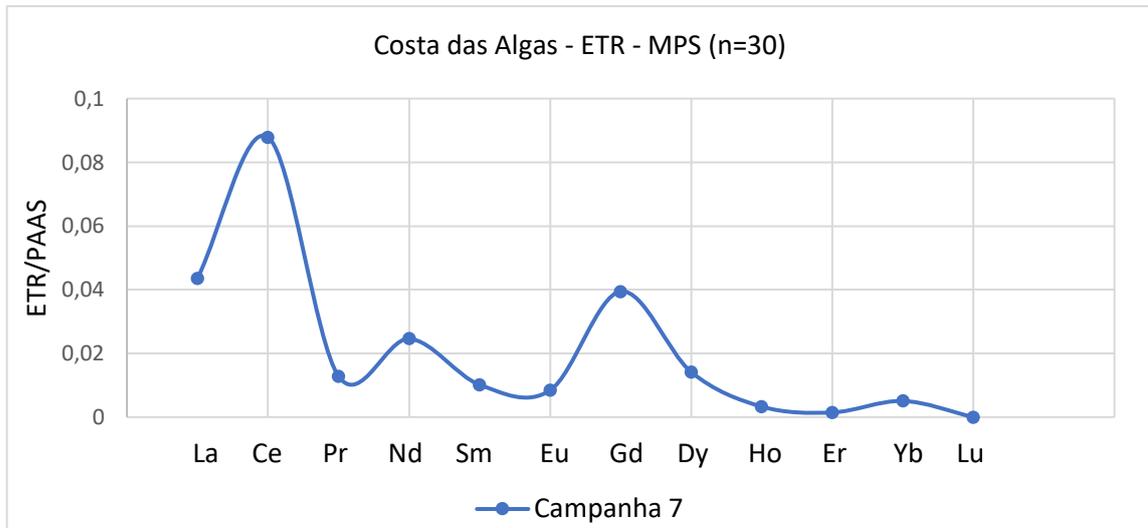
Em relação aos ETR no MPS da campanha 4 (Figura 91), este apresenta comportamento dos ETR similar ao da foz do Rio Doce nessa campanha, confirmando a dispersão do sedimento na plataforma, porém sem a assinatura do rejeito.

Figura 91: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras da Costa das Algas.



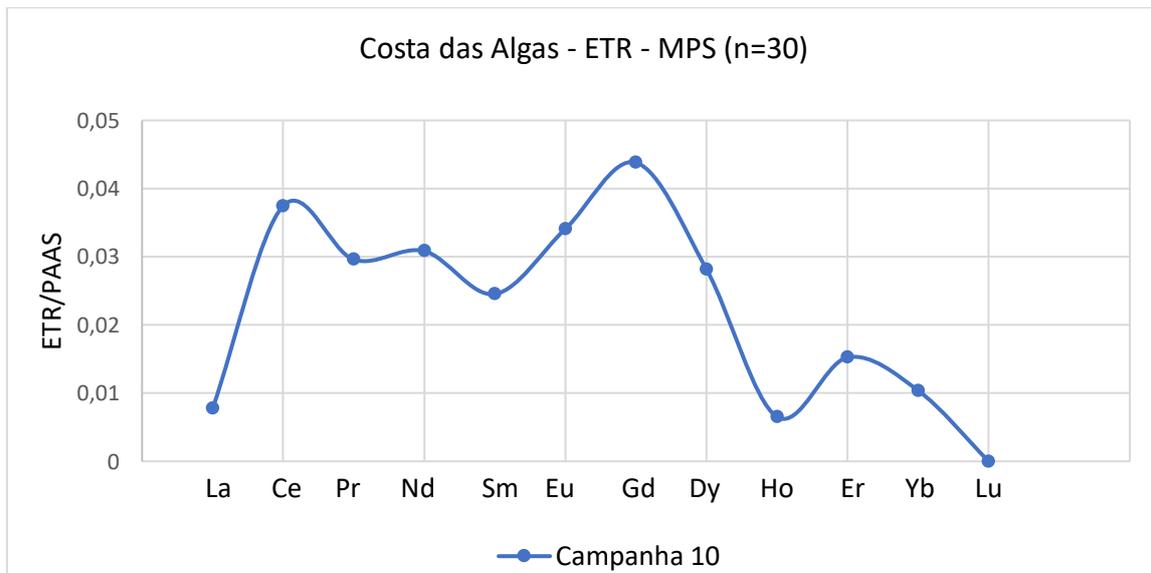
O MPS novamente não possui assinatura do rejeito nessa região na campanha 7 (Figura 92), indicando o predomínio de outras fontes de ETR no material mineral suspenso na coluna d'água.

Figura 92: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 7 (abril de 2019) no material particulado em suspensão (MPS) para as amostras da Costa das Algas.



Em relação aos ETR no MPS da campanha 10 (Figura 93), desta vez observa-se similaridade com a assinatura dos ETR do rejeito, indicando a presença deste nesta matriz. Como não houve grande vazão e aporte pelo rio nesse período, esse material é provavelmente proveniente de retrabalhamento do sedimento enriquecido em rejeito.

Figura 93: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras da Costa das Algas.

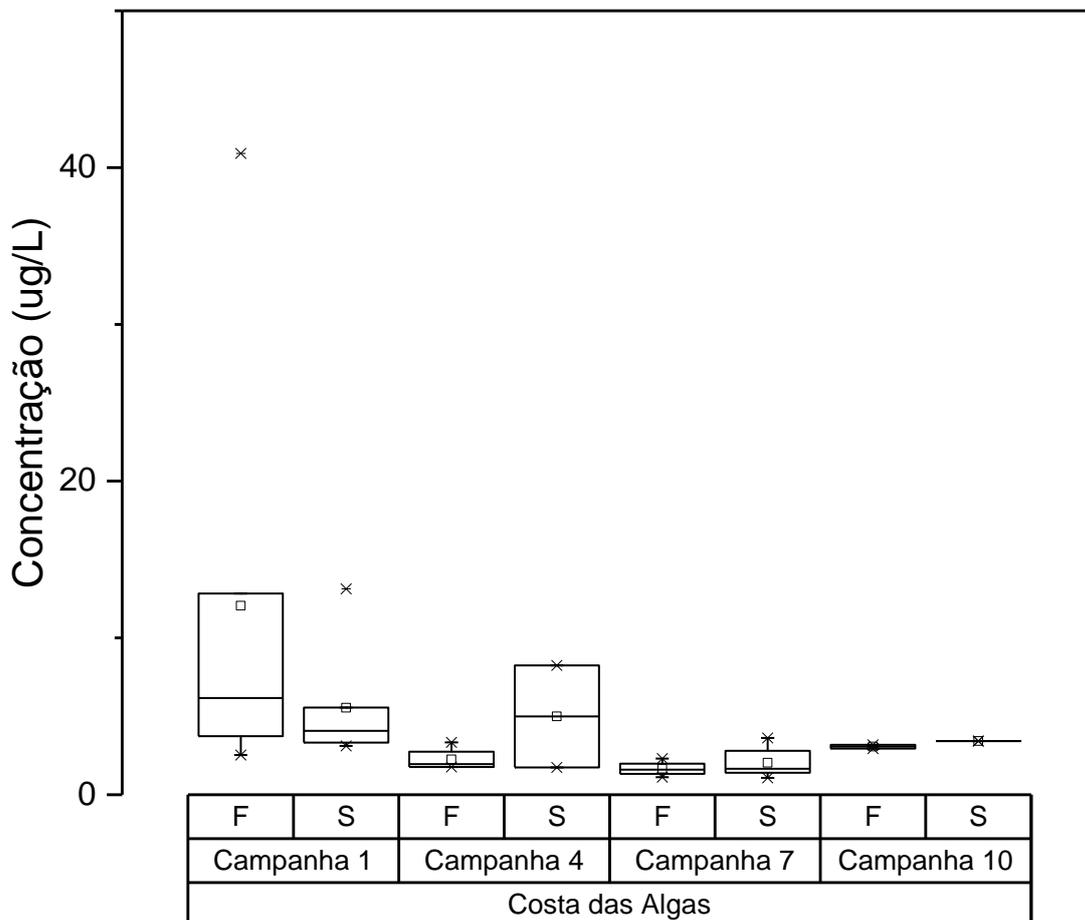


2.1.4.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

A área da Costa das Algas sofreu forte influência da descarga do Rio Doce, como pode ser observado durante a campanha 1 (Figura 94).

Figura 94. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Costa das Algas.



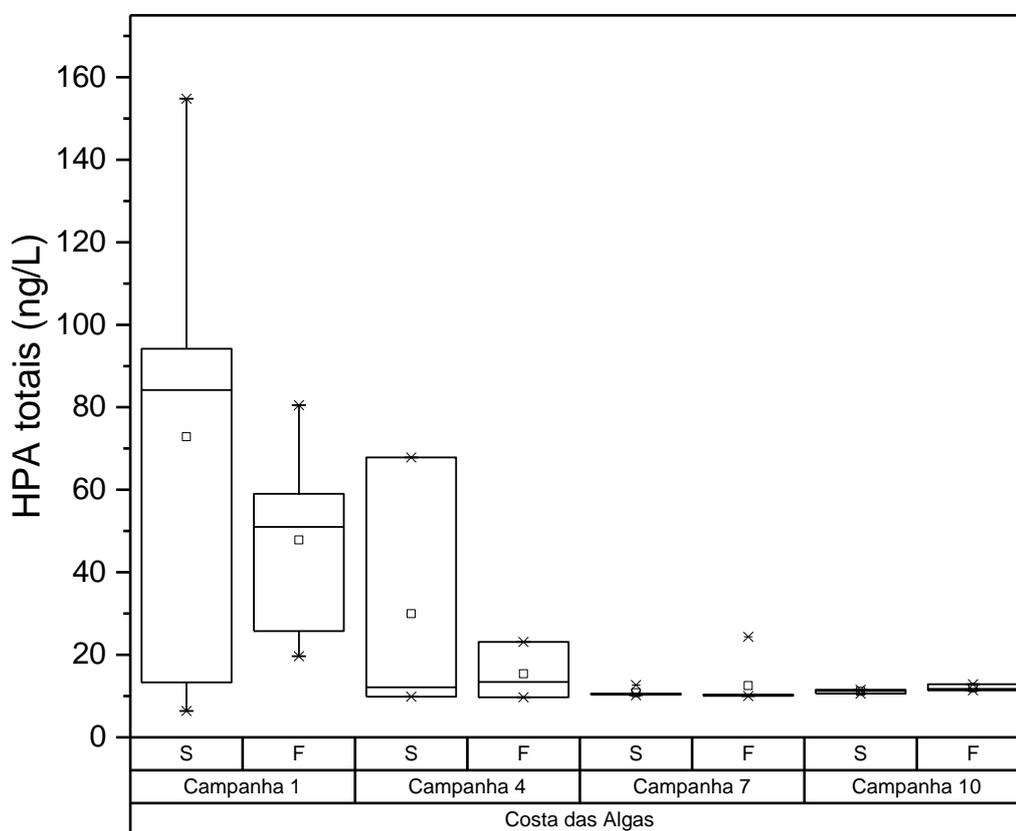
Para esta campanha foi registrado o máximo de concentração de 40,90 ug/L em CA 1 fundo. A maior concentração registrada em uma água de fundo evidencia a presença de material em suspensão proveniente do transporte fluvio-estuarino, enriquecendo a coluna d'água com matéria orgânica e consequentemente incrementando a concentração de hidrocarbonetos alifáticos. Mantendo o perfil de distribuição, observa-se ainda concentrações mais elevadas durante a campanha 4 (8,26 ug/L) e uma redução para valores muito inferiores na campanha 10 (não ultrapassando 3,50 ug/L).

- **HPAs**

Assim como observado para o Setor dos Abrolhos não apresentou níveis de concentração muito elevado para HPA totais. Os maiores níveis de concentração também foram identificados na campanha 1, onde por meio de eventos climáticos, provavelmente material terrígeno em suspensão devido a uma

maior vazão do Rio Doce, enriqueceu a coluna d'água com maiores concentrações de HPA. Os níveis de concentração de HPA totais podem ser observados na Figura 95. Na campanha 1 foram detectadas concentrações entre 6,41 – 154,80 ng/L (CA 1 e CA 6, respectivamente), com média de 60,34 ng/L. As maiores concentrações foram observadas para as amostras de superfície, salvo nos pontos CA 1, CA 2, que são pontos mais próximo da costa e conseqüentemente mais atingidos por material em suspensão advindos de transporte rio-oceano e elevando assim os níveis de HPA nas amostras de fundo. Na campanha 4 os níveis de concentração baixaram significativamente para a maioria dos pontos, com exceção de CA 4, com concentração de 67,83 ng/L na superfície, valor que aproxima da média da campanha anterior. Nas campanhas seguintes as mantiveram as médias de 11,57 e 11,56 ng/L, mantendo assim um nível de concentração de um ambiente não impactado.

Figura 95. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Costa das Algas.

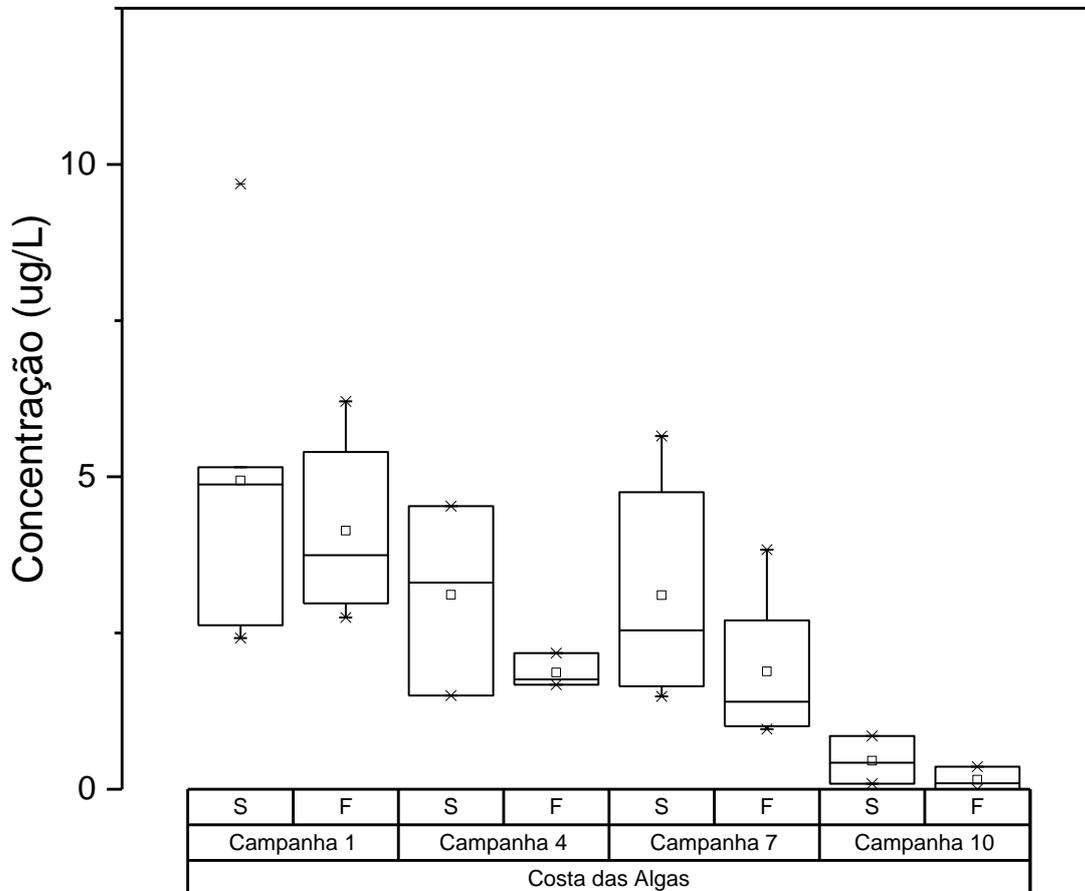


• Biomarcadores Lipídicos – Esteróis

Na Costa das Algas o perfil de distribuição é similar ao de Abrolhos, como evidenciado na Figura 96. O máximo de concentração foi detectado durante a campanha 1 (9,69 ug/L) em amostra de água superficial do ponto CA 6. Dentre os esteróis identificados os mais abundantes são colesterol (máximo 6,14 ug/L) e colestanol (4,36 ug/L). O colesterol é o principal esteroide animal, mas também é produzido por outros organismos, incluindo algas, diatomáceas, macrófitas, fitoplânctons e zooplâncton enquanto que colestanol é correlacionado a origem fitoplanctônica (SOJINU et al., 2012). Assim como observado

dentro de outros setores, também evidenciamos picos de concentração durante as campanhas 4 (predomínio de colesterol) e 7 (predomínio de colestanol).

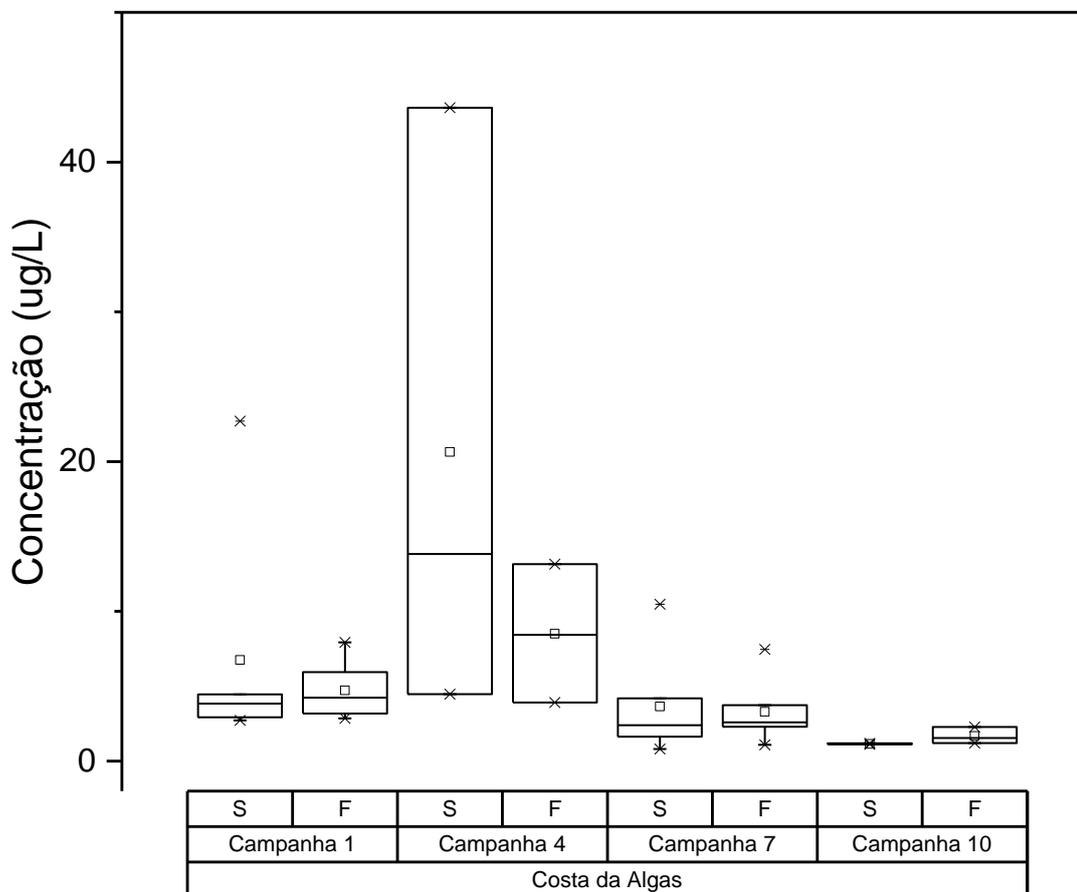
Figura 96. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Costa das Algas.



- **Ácidos graxos**

Na Figura 97, as concentrações de ácidos graxos apresentadas, evidenciam picos de máxima concentração durante a campanha 4, decorrente assim de fortes períodos de chuva. Nesta campanha as concentrações tiveram um aumento significativo frente ao determinado na campanha anterior (campanha 1). As concentrações máximas variaram de 5,95 ug/L para 43,62 ug/L, entre as campanhas 1 e 4. Logo após este período de amostragem, uma redução foi observada alcançando o registro máximo de 2,28 ug/L na campanha 10. Assim o que se observa é que as concentrações, em especial de C16:0 e C18:0, aumentam em função ao aumento de produção primária decorrente de material em suspensão na coluna d'água.

Figura 97. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/L) em amostras água superficiais e de fundo do Setor Costa das Algas.



- Pesticidas e PCBs**

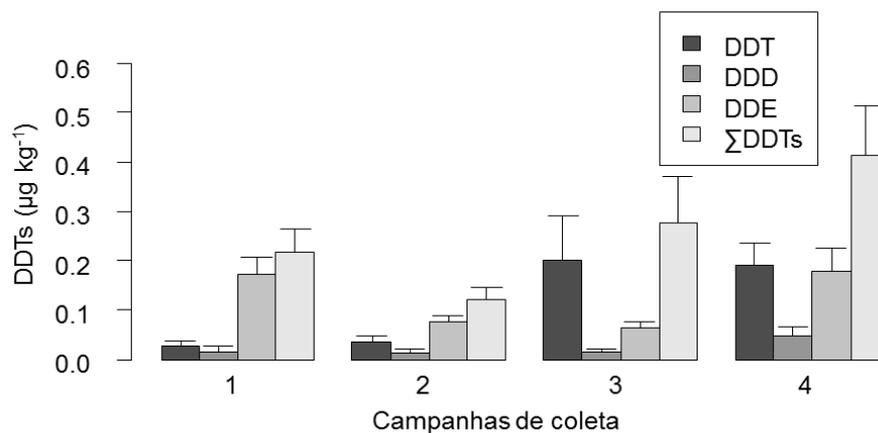
Nas amostras de água, foram registrados valores para Σ drins (aldrin+dieltrin) em uma amostra de água superficial e duas amostras de água de fundo, o que representa 6 e 11% do total de amostras, respectivamente. Ainda assim o valor máximo detectado (0,39 ng L⁻¹) para Σ drins foi abaixo do limite estipulado pelo CONAMA (Tabela 7 eTabela 8). Σ PCBs também foram registrados em amostras de água de fundo, mas em baixas concentrações (máximo de 1,84 ng L⁻¹) e em somente duas amostras (11% do total de amostras) (Tabela 8).

No sedimento, foram registrados os pesticidas organoclorados Alfa-HCH e DDT e seus metabólitos DDD e DDE. Alfa-HCH ocorreu em 21% das amostras, em concentrações 5x inferiores ao nível CONAMA. DDX foram registrados em praticamente todas as campanhas, com valores máximos de 0,87 μ g kg⁻¹ (DDT), 0,16 μ g kg⁻¹ (DDD) e 0,48 μ g kg⁻¹ (DDE), concentrações também abaixo dos limites estipulados em legislação.

Dentre os DDX, neste setor houve predominância de DDE, correspondendo a 42% do Σ DDTs, seguido por DDT (33%) e DDD (7%). Além disso, a média da razão (DDE + DDD)/ Σ DDT, foi 0,69 (\pm 0,28),

sugerindo que os DDX registrados são provenientes de introdução pretérita. No entanto, a partir da terceira campanha (correspondente ao início do segundo semestre de coletas), DDT apresenta predominância sobre seus metabólitos (correspondendo a 71 e 55% do Σ DDT), indicando um período de introdução recente de DDTs no ambiente, o que é reafirmado pelos baixos valores da razão $(DDE + DDD)/\Sigma$ DDT (0,29 a 0,40). Esses resultados são decorrentes do aumento significativo das concentrações de DDT na metade final destes 12 meses de monitoramento (teste Kruskal-Wallis; $p < 0,05$).

Figura 98 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) e do somatório destes (Σ DDTs) por campanhas amostrais (1 – 4) realizadas no setor Costa das Algas.



Considerando os níveis CONAMA, pode-se considerar que o setor Costa das Algas não apresenta impactos em relação aos POPs analisados, visto que os valores encontrados estão abaixo dos limites indicados na legislação. No entanto, devido a indicação de introdução recente de DDTs neste ambiente, bem como o aumento significativo das concentrações deste contaminante em sedimentos nos últimos seis meses de coleta, sugere-se a manutenção do monitoramento da área, visto que os DDX são extremamente nocivos ao ambiente e ao ser humano, sendo proibido o uso na agricultura desde 1985 e a fabricação, importação, exportação e armazenamento desde 2009 (Lei nº LEI Nº 11.936/2009), e a região ser uma área de preservação ambiental.

- **Contaminantes Emergentes**

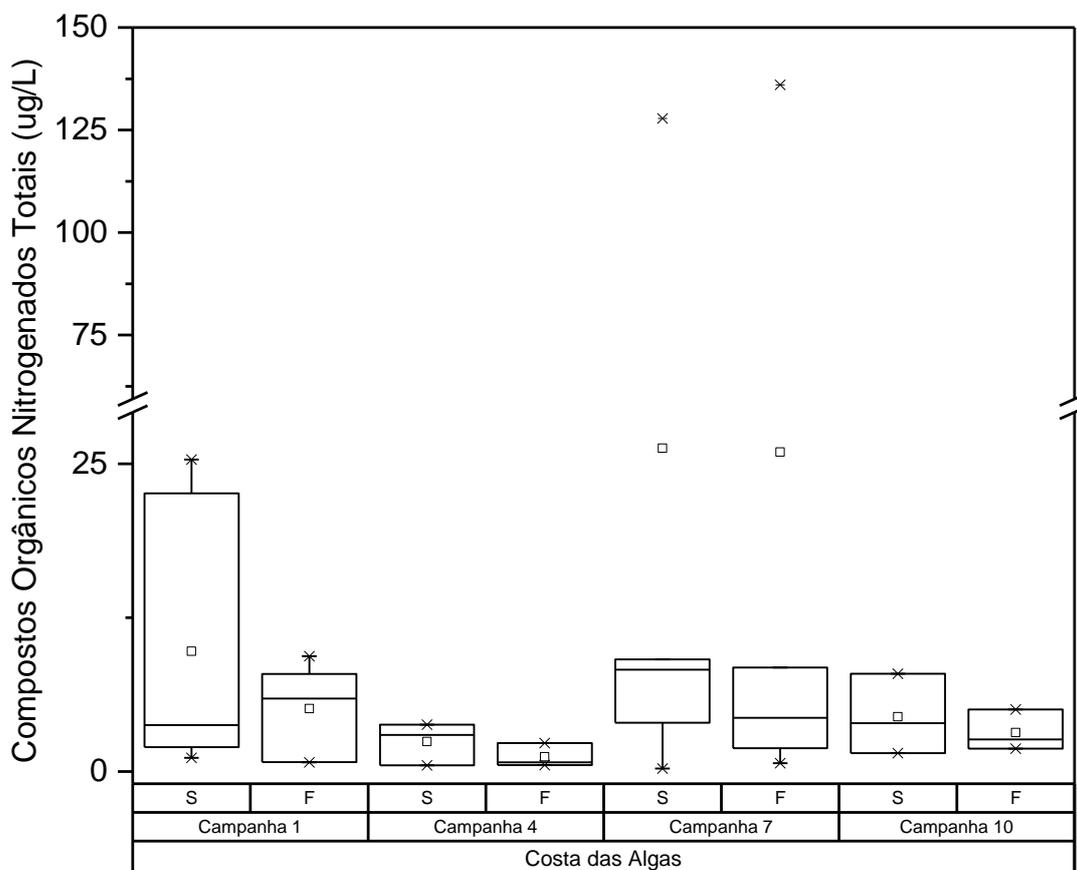
Nesse setor não foi detectada a presença de qualquer contaminante emergente.

- **Aminas**

A Figura 99 ilustra as concentrações de aminas totais referentes ao Setor Costa das Algas. As amostras referentes ao setor da Área de Proteção Ambiental Costa das Algas, foram coletadas durante as campanhas 1, 4, 7 e 10. Para estas amostras também foi verificado o mesmo comportamento de dispersão de aminas observado e discutido até o momento neste relatório. Houve uma predominância de maiores concentrações sempre nas amostras de superfície, com exceção da campanha 7, onde uma inversão foi observada. Logo na campanha 1, onde a partir de dados referentes ao setor Foz do

Rio Doce, foi evidenciada uma dispersão destes contaminantes em direção sul. Ao analisarmos o compartimento referente ao Setor Costa das Algas, esse efeito também é identificado. Níveis elevados, são encontrados tanto em pontos próximos a foz do Rio Doce, com pico de 25,35 ug/L em CA 1, quanto a pontos mais distais como CA 6e ponto mais próximo a foz do Rio Doce dentro desta malha amostral.

Figura 99. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Costa das Algas.



Os picos de maior concentração foram verificados na campanha 7, onde foram registradas concentrações de 127,83 ug/L em CA 1 e de 136,00 ug/L em CA 6. Novamente inferimos o efeito de eventos climáticos durante esta campanha como sendo os fatores responsáveis pela dispersão das aminas mais ao sul.

- **Carbono Orgânico Dissolvido**

No setor Costa das Algas, os resultados encontrados para COD (Tabela 21) nas Campanhas 1, 4 e 7 se mantiveram abaixo de 5 mg/L, com exceção dos pontos CA09, CA10 e CA11 da Campanha 7 que ultrapassaram 10 mg/L em pelo menos uma das profundidades avaliadas. Já a Campanha 10 mostrou uma tendência de concentrações mais elevadas em vários pontos, com valores que superam 10 mg/L em pelo menos uma das profundidades medidas nos pontos CA02, CA04, CA07, CA11, CA12 e CA14.

Tabela 21: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 1, 4, 7 e 10 na região da APA Costa das Algas.

“Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1			Campanha 4			Campanha 7			Campanha 10		
Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD
CA01	S	1,08	CA01	S	3,45	CA01	S	1,35	CA01	S	9,48
CA01	F	1,25	CA01	F	4,81	CA01	F	1,37	CA01	F	0,95
CA02	S	1,38	CA02	S	3,48	CA02	S	2,75	CA02	S	10,45
CA02	F	1,15	CA02	F	2,50	CA02	F	1,18	CA02	F	1,90
CA03	S	1,41	CA03	S	2,04	CA03	S	1,63	CA03	S	6,33
CA03	F	1,13	CA03	F	3,19	CA03	F	0,99	CA03	F	7,86
CA04	S	1,34	CA04	S	2,77	CA04	S	1,58	CA04	S	7,28
CA04	F	1,03	CA04	F	2,93	CA04	F	1,66	CA04	F	13,80
CA05	S	1,20	CA05	S	2,53	CA05	S	2,34	CA05	S	3,25
CA05	F	1,79	CA05	F	1,57	CA05	F	0,59	CA05	F	2,55
CA06	S	1,65	CA06	S	0,76	CA06	S	1,57	CA06	S	8,01
CA06	F	1,24	CA06	F	2,85	CA06	F	1,01	CA06	F	9,95
CA07	S	1,69	CA07	S	2,12	CA07	S	1,42	CA07	S	11,71
CA07	F	1,34	CA07	F	2,50	CA07	F	0,92	CA07	F	11,86
CA08	S	0,89	CA08	S	2,52	CA08	S	1,64	CA08	S	1,35
CA08	F	1,23	CA08	F	2,95	CA08	F	1,48	CA08	F	2,89
CA09	S	1,00	CA09	S	1,78	CA09	S	20,90	CA09	S	0,84
CA09	F	1,08	CA09	F	1,97	CA09	F	20,94	CA09	F	2,81
CA10	S	1,57	CA10	S	2,99	CA10	S	8,84	CA10	S	5,25
CA10	F	1,56	CA10	F	2,83	CA10	F	18,83	CA10	F	2,62
CA11	S	1,01	CA11	S	2,00	CA11	S	19,48	CA11	S	22,84
CA11	F	1,33	CA11	F	1,76	CA11	F	1,15	CA11	F	9,81
CA12	S	0,94	CA12	S	1,90	CA12	S	0,62	CA12	S	8,75
CA12	F	1,12	CA12	F	2,30	CA12	F	0,78	CA12	F	13,55
CA13	S	1,01	CA13	S	1,92	CA13	S	0,79	CA13	S	2,68
CA13	F	0,95	CA13	F	1,75	CA13	F	1,50	CA13	F	1,65
CA14	S	1,12	CA14	S	2,90	CA14	S	0,65	CA14	S	10,34
CA14	F	0,96	CA14	F	1,84	CA14	F	0,76	CA14	F	12,80
CA15	S	1,13	CA15	S	2,18	CA15	S	0,91	CA15	S	9,26
CA15	F	1,19	CA15	F	2,22	CA15	F	0,91	CA15	F	6,54

- **Isótopos**

As amostras de MPS da campanha 1 e 4, de maneira geral, indicam origem terrígena, com exceção das amostras CA01 superfície (campanhas 1 e 4) e CA02 superfície, da campanha 4. A campanha 7 indica MPS de origem marinha. Os altos valores de $\delta^{15}\text{N}$ indicam um retrabalhamento do nitrogênio. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre -34,4 e -22 e os valores de entre 3,9 e 14,2 (Tabela 21).

Tabela 22: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1, 4, e 7 da região da APA Costa das Algas. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1				Campanha 4				Campanha 7			
Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
CA01	S	-26,2	8,0	CA01	S	-24,6	8,0	CA01	S	-22,0	6,7
CA01	F	-29,2	9,3	CA01	F	-27,1	<LQ	CA01	F	-23,4	6,2
CA02	S	-32,0	9,7	CA02	S	-25,5	<LQ	CA02	S	-24,9	6,4
CA02	F	-32,8	11,5	CA02	F	-31,4	<LQ	CA02	F	-24,4	6,9
CA03	S	-30,2	9,9	-	-	-	-	CA03	S	-24,1	6,8
CA03	F	-32,8	<LQ	-	-	-	-	CA03	F	-24,9	8,0
CA04	S	-31,0	9,5	CA04	S	-30,4	5,8	CA04	S	-24,3	5,5
CA04	F	-34,1	13,3	CA04	F	-34,4	<LQ	CA04	F	-25,4	7,0
CA05	S	-28,0	10,3	-	-	-	-	CA05	S	-25,6	6,6
CA05	F	-30,4	11,7	-	-	-	-	CA05	F	-24,8	5,9
CA06	S	-28,8	11,8	-	-	-	-	CA06	S	-22,9	3,9
CA06	F	-28,9	14,2	-	-	-	-	CA06	F	-23,6	6,3

2.1.5 Setor Sul

2.1.5.1 Nutrientes

- **Nutrientes dissolvidos**

O setor sul, que compreende Guarapari e Vitória, apresentou valores de nutrientes dissolvidos variáveis tanto temporalmente quanto em relação a profundidade de coleta (Figura 100). A sílica dissolvida teve concentrações médias de 0,5 $\mu\text{mol/l}$, com máxima de 48 $\mu\text{mol/l}$ na campanha 7 que, como já mencionado anteriormente, foi coletada após a tempestade tropical Iba e também apresentou valores máximos nos outros setores. O n-amoniaco também apresentou concentrações mais altas após o Iba (1,79 $\mu\text{mol/l}$) e valores médios acima do obtido logo após a chegada do rejeito a costa.

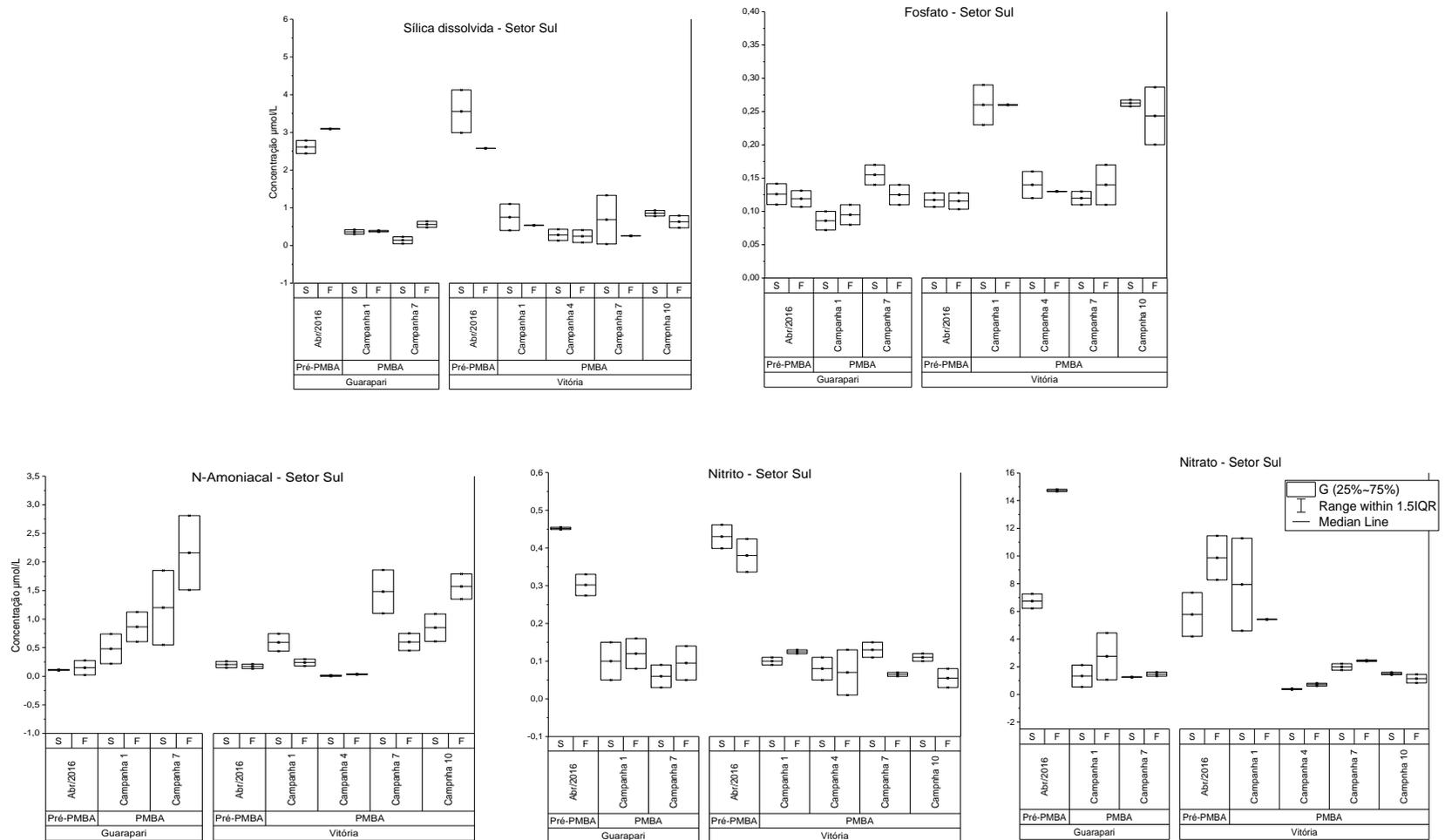
O ortofosfato apresentou médias semelhantes as reportadas em estudos anteriores nas campanhas 1, 4 e 7 ($\approx 0,15 \mu\text{mol/l}$), entretanto, foi observado o aumento nas médias na

campanha 10 ($\approx 0,27 \mu\text{mol/l}$) que é superior à média obtida no monitoramento emergencial ($\approx 0,19 \mu\text{mol/l}$). As concentrações médias de nitrito na água variaram entre 0,05 e 0,12 $\mu\text{mol/l}$, que representam níveis baixos se comparados aos dados pretéritos. O nitrato estava mais concentrado na primeira campanha amostral, onde se obteve concentrações de 11,28 $\mu\text{mol/l}$ VIX 02 S. Nas demais campanhas os valores são baixos ($< 2 \mu\text{mol/l}$) e pouco variáveis.

Em termos de comparação, o n-amoniaco foi o que apresentou maior coerência com a densidade fitoplanctônica total no setor sul da malha amostral. Não foi possível observar um padrão entre as amostras de superfície e fundo.

Os valores de referência de antes da chegada do rejeito (FIGUEIREDO et al., 2016, Apêndice A) mostram que há o aumento significativo de ortofosfato e, principalmente, de n-amoniaco neste setor, especialmente para as amostras de fundo.

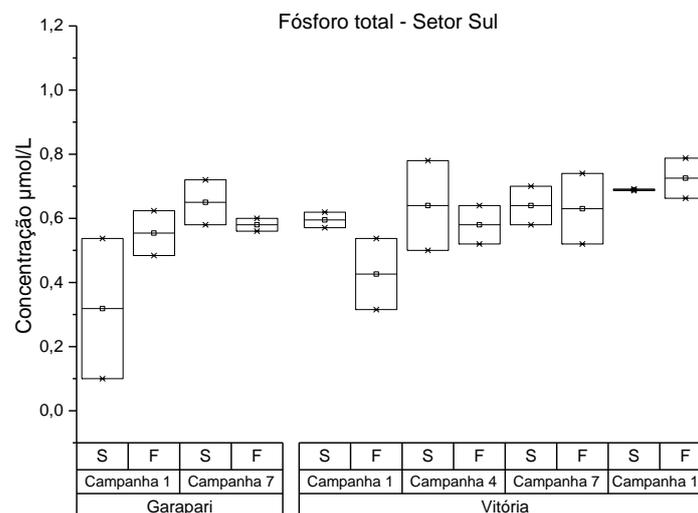
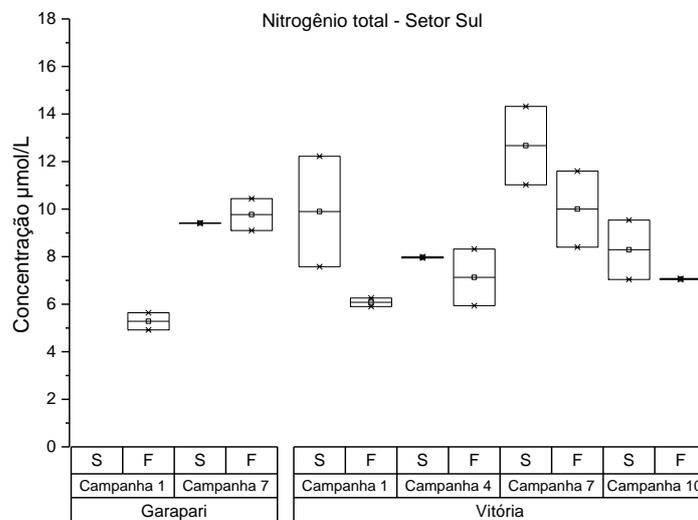
Figura 100: Distribuição dos valores de mínima e máxima (*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos em água de superfície (S) e fundo (F) no Setor Sul nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.



• **Nitrogênio e fósforo total**

Em relação ao nitrogênio total (Figura 101) observa-se o incremento deste nutriente novamente na campanha 7, quando foi obtida a concentração máxima de 14,32 $\mu\text{mol/l}$ em VIX 01 S. Neste setor, cerca de 60% do conteúdo do NT é orgânico, sendo que para o ponto de maior concentração (VIX 01 S) o Norg é de 79%, o que está ligado a maior densidade numérica de fitoplâncton encontrada para o setor sul, que foi na água de superfície na campanha 7. De uma forma geral, NT é coerente a densidade de fitoplâncton neste setor. As médias NT neste setor são semelhantes a reportada em dados pretéritos ($\approx 10 \mu\text{mol/l}$). Para o PT, houve uma tendência no aumento das concentrações ao longo das campanhas, onde os teores se estabilizaram em torno de 0,6 $\mu\text{mol/l}$, novamente representado em sua maior parte por frações orgânicas.

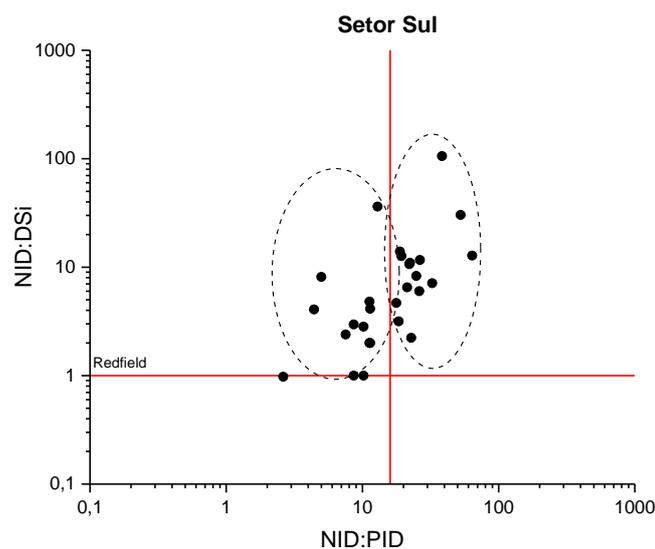
Figura 101: Distribuição dos valores de mínima e máxima(*), média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor sul nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.



- **Relações inorgânicas**

As razões de N, P e DSi para o setor sul (Figura 102) apresentaram variações semelhantes aos demais setores, estando limitada em N e P em momentos distintos, e quase sempre limitada em DSi. Porém desta vez é possível visualizar um padrão semelhante entre as campanhas 1 e 7 (PID limitante) e 4 e 10 (NID limitante), e também entre profundidades, sendo a média do fundo superior à da superfície.

Figura 102: Relações inorgânicas entre nitrogênio (NID), fósforo (PID) e silício (DSi) no setor sul. As linhas vermelhas representam a razão de Redfield e o tracejado os principais agrupamentos.



2.1.5.2 Metais

- **Metais Dissolvidos**

A distribuição das concentrações dos elementos na fração dissolvida no setor Sul apresentou semelhanças com as outras regiões. Os elementos Ag, Al, Ba, Cd e Zn apresentaram concentrações mais elevadas na campanha 4 do PMBA (Apêndice B), comparadas as demais campanhas desse setor (Sul). Apesar da proximidade da região com a região metropolitana da Grande Vitória, bem como os complexos portuários de Tubarão e Samarco, os níveis encontrados nesse setor foram menores que os estabelecidos pela CONAMA 357/05.

Apesar dos níveis abaixo dos estabelecidos pela legislação brasileira, alguns metais apresentaram níveis acima dos analisados anteriormente ao PMBA. No caso das amostras superficiais, Co apresentou uma ocorrência de níveis acima do crônico em 25% do período de monitoramento para a região de Vitória e em 50% para a região de Guarapari (Apêndice B). Já o Fe, apresentou concentrações acima do crônico em 50% do período para todas as estações da região Sul. Hg foi o mais preocupante, ocorrendo níveis acima do agudo para 50% das ocorrências na região de Guarapari e em 50% e 25% de ocorrência em níveis crônicos para as estações VIX 01 e VIX 02,

respectivamente. Pb apresentou apenas 25% de ocorrência acima dos níveis crônicos na estação VIX 02. Já para as amostras de fundo, Co e Fe apresentaram o mesmo padrão de ocorrência que as de superfície. Hg também teve a tendência de ocorrência da superfície, sendo apenas a estação GUA 02 diferenciada, com 50% da ocorrência de níveis acima do crônico. Cu e Zn nessa profundidade apresentaram uma frequência de ocorrência de 25% acima do agudo para a estação VIX 01.

- **Metais Totais**

Para os elementos na fração total, as distribuições das concentrações dos metais não apresentaram um padrão bem definido. Fe, Al, Ba, Cd, Pb e Zn apresentaram concentrações mais elevadas na campanha 4. Já para As, Co e V, as maiores concentrações ocorreram durante a campanha 1. Mn e Cr apresentaram valores constantes durante todas as campanhas. Em comparação com as concentrações observadas durante o período anterior ao monitoramento, as concentrações de Ag (), As (campanha 1), Ba, Cd (campanhas 1 e 4), Co (Guarapari), Fe, Mn (Vitória), Pb (Vitória; campanha 4), V (campanha 1) e Zn (campanha 1 e 4) foram mais elevadas durante o PMBA.

Em comparação aos níveis estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05, apenas as concentrações de As e Pb apresentaram-se superiores ao nível 1 e de Zn superiores aos níveis 1 e 2.

- **Metais Particulados**

Em termos de distribuição das concentrações dos metais para o setor Sul, Fe, Al, Mn, As, Cd, Cr, Pb e V apresentaram um padrão similar, com a distribuição de concentrações aumentando da campanha 1 para a campanha 7 (Guarapari) e para campanha 10 (Vitória). No caso dos metais Ag, Co e Cu, as maiores concentrações podem ser observadas durante a campanha 1, enquanto que para os metais Cr e Zn, maiores distribuições são encontradas na campanha 10. Ba e Hg apresentaram concentrações mais elevadas durante campanha 4.

- **Metais Lábeis**

De modo geral, no setor Sul menores concentração de foram detectadas, provavelmente, devido a distância da região da Foz e a dispersão da pluma de contaminação. No entanto, nos períodos de elevada pluviosidade (campanhas 1 e 7) constata-se aumento das concentrações de Fe (Figura 103), Al (Figura 104) e Zn (Figura 105).

Figura 103: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Ferro em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Sul nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.

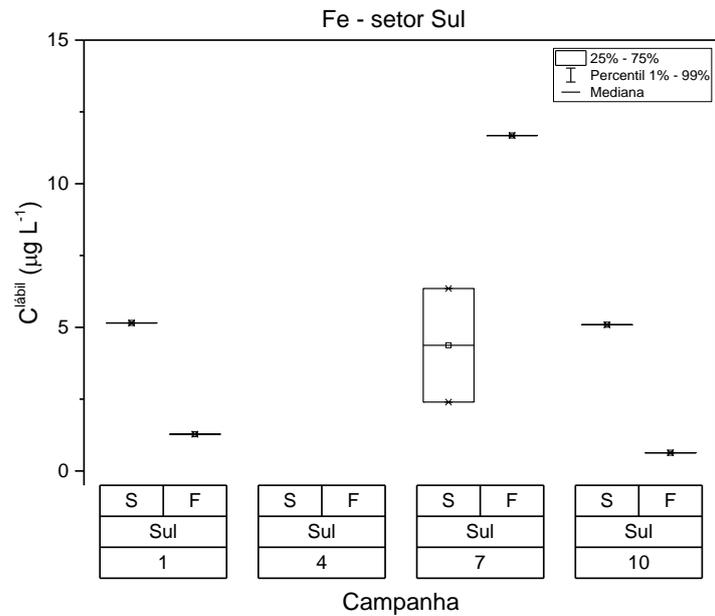


Figura 104: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Alumínio em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Sul nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.

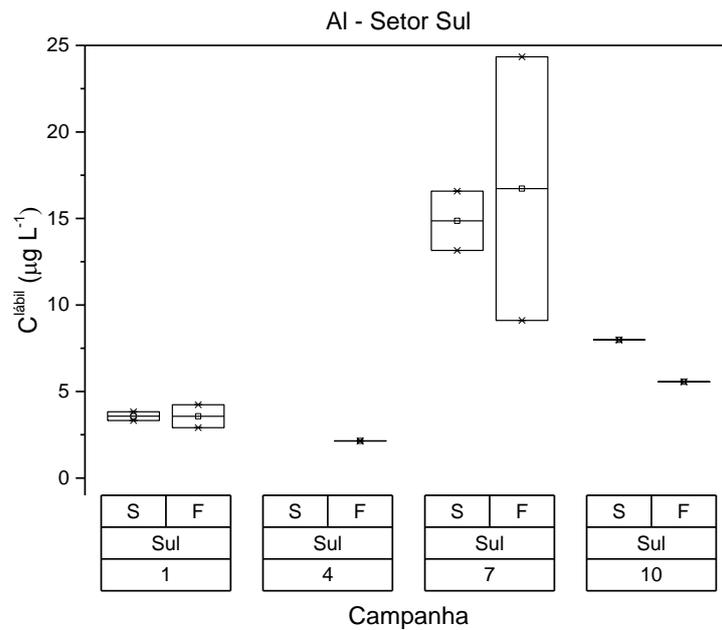
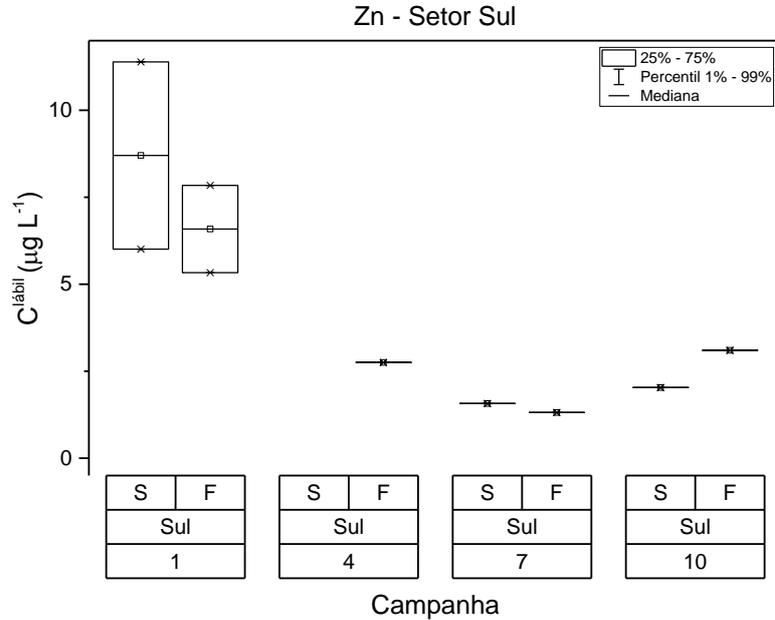


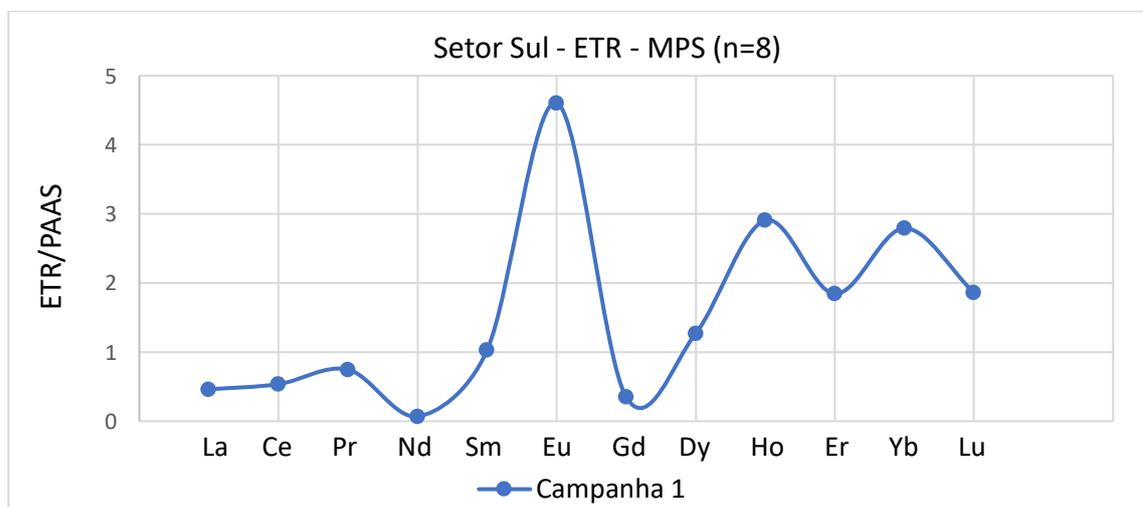
Figura 105: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações lábeis de Zinco em água de superfície (S) e fundo (F) do setor Sul nas campanhas de amostragem.1, 4, 7 e 10.



- **Terras Raras**

Para o Setor Sul os ETR normalizados pelo PAAS apresentam variações nas quatro campanhas realizadas. Na campanha 1 (dezembro de 2018, Figura 106), a distribuição dos ETR no MPS mostra forte anomalia positiva de Eu, Ho e Yb. De uma forma geral, o fracionamento dos ETR não corresponde ao padrão de distribuição encontrado para o rejeito de minério, indicando que não houve a ocorrência do rejeito de minério nesta região durante esta campanha.

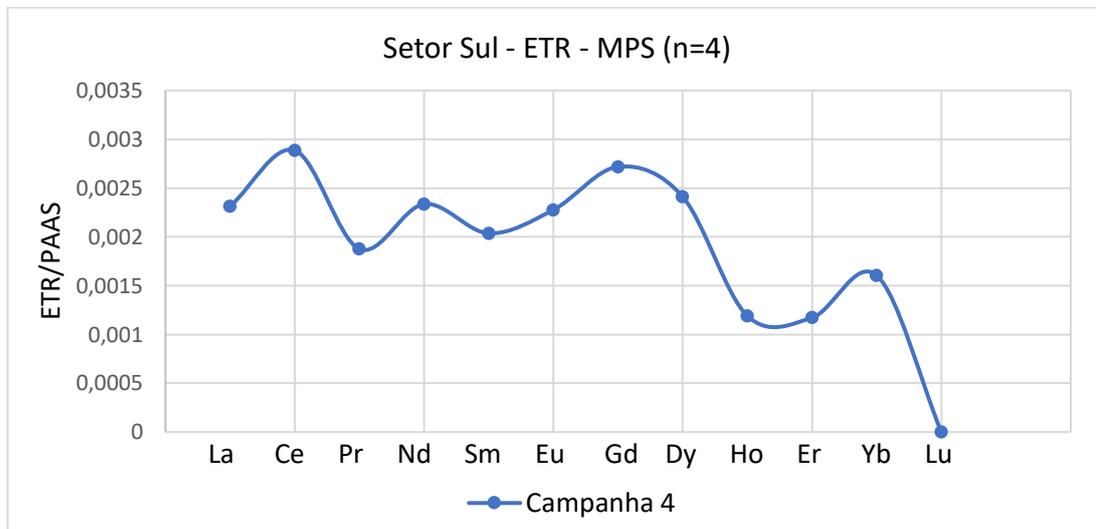
Figura 106: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018) no material particulado em suspensão (MPS) para as amostras do Setor Sul (Guarapari e Vitória).



Já em relação ao comportamento dos ETR no setor sul na campanha 4 (janeiro de 2019), observou-se um padrão diferente da campanha 1 (Figura 107), com características similares a assinatura do

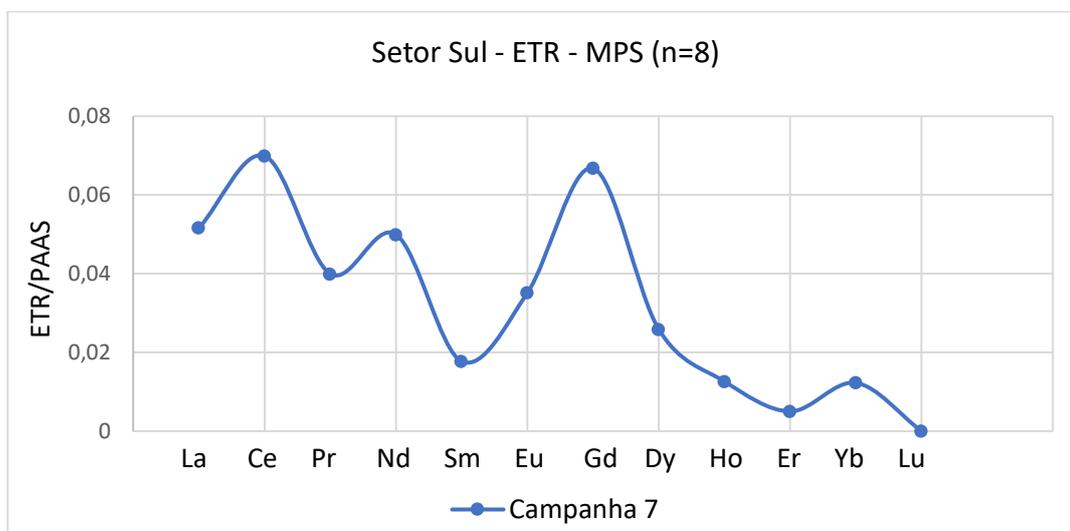
rejeito. Porém, é importante ressaltar que nesta região há histórico de beneficiamento e escoamento de minério de ferro pelo porto de Tubarão que pode conferir uma assinatura similar à do rejeito, mas que não necessariamente seja indicativo do material proveniente na Barragem de Fundão.

Figura 107: Médias dos Elementos Terras normalizados pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) no material particulado em suspensão (MPS) para as amostras do Setor Sul (Guarapari e Vitória).



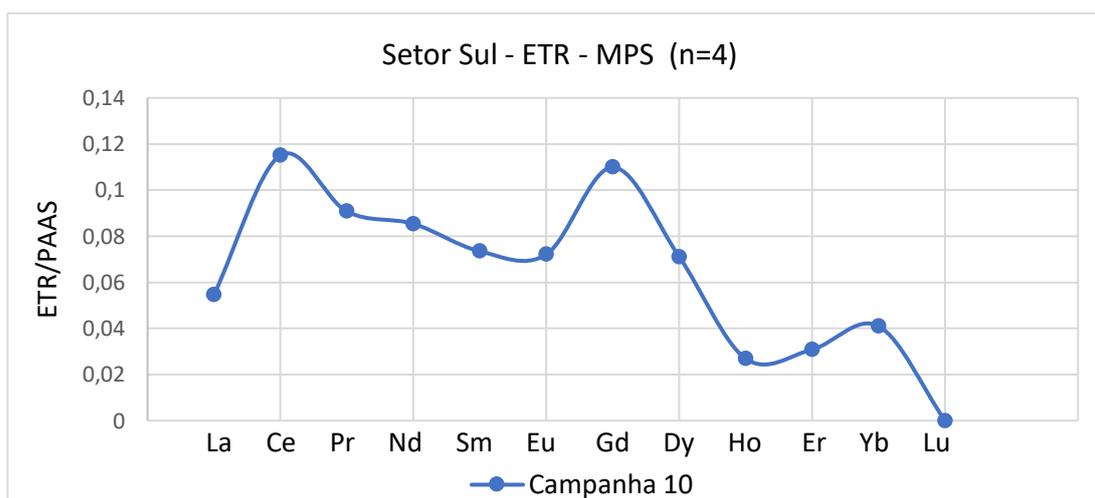
Os ETR no MPS da campanha 7 do setor sul, apesar de apresentar algumas semelhanças, é distinto ao perfil dos ETR do rejeito de minério de ferro (Figura 108). Um ponto interessante a ser destacado é um incremento marcado do gadolínio (Gd) no MPS. Geralmente o gadolínio (Gd) não fraciona relativamente aos outros ETR, porém este padrão é observado nas campanhas 7 e 10 neste setor (Figura 108 e Figura 109). Como mencionado anteriormente, Knappe et al. (2001) sugerem que a detecção de anomalias positivas de Gd em estações de tratamento de esgoto representa um novo indicador da contaminação dos sistemas aquáticos por estes efluentes, o que pode explicar esta ocorrência devido aos impactos antrópicos na Baía de Vitória e a intensa urbanização da região costeira no setor sul.

Figura 108: Médias dos Elementos Terras normalizados pelo folhelho (PAAS) no material particulado em suspensão (MPS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do Setor Sul (Guarapari e Vitória).



Apesar do MPS na campanha 10 possuir algumas características similares, não é possível inferir a presença do rejeito no setor sul durante a campanha 10, assim como nas demais campanhas, devido a influência das regiões portuárias.

Figura 109: Médias dos Elementos Terras normalizados pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) no material particulado em suspensão (MPS) para as amostras do Setor Sul (Guarapari e Vitória).

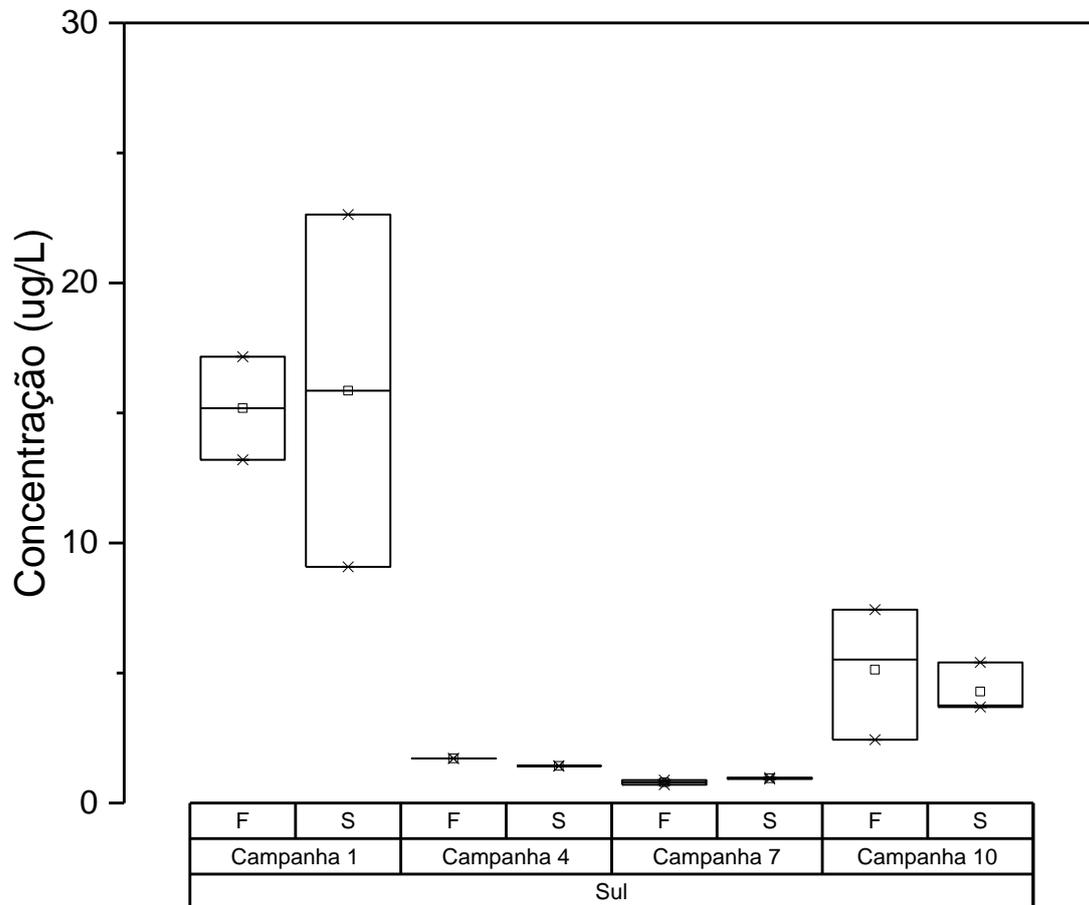


2.1.5.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos no setor sul foram mais significativas durante a campanha 1, onde registros de 22,63 ug/L para VIX 1. Tais níveis de concentração podem ser em função da ação antrópica ao seu entorno, e da atividade de turismo fortemente influente neste período de coleta, visto que as concentrações ao longo do monitoramento não ultrapassaram o valor de 7,43 ug/L para o mesmo ponto amostral.

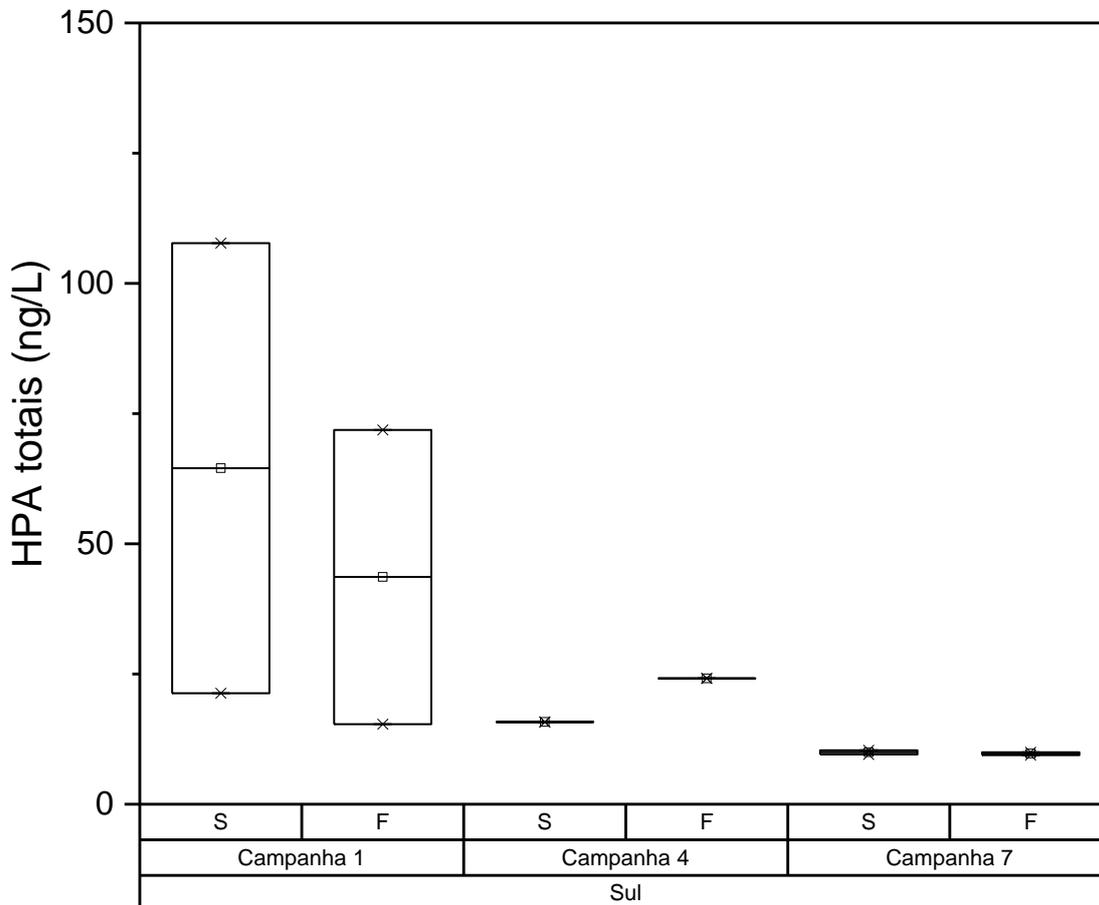
Figura 110. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Sul.



• **HPAs**

Assim como observados na maioria dos demais setores, os mais elevados níveis de concentração determinados no setor Sul são referentes a campanha 1 (Figura 111). Ao longo de todas as campanhas a concentração média foi de $29,56 \pm 32,24$ ng/L, com máximos no ponto amostral VIX 1 (107,73 ng/L para amostra superficial e de 71,87 ng/L para amostra de fundo). Assim observa-se que as forçantes que controlam a dispersão destes compostos não foram atuantes para os pontos mais distais ao sul, com exceção à campanha 1, caracterizada pelo evento de grande descarga do Rio Doce em função do período de chuvas.

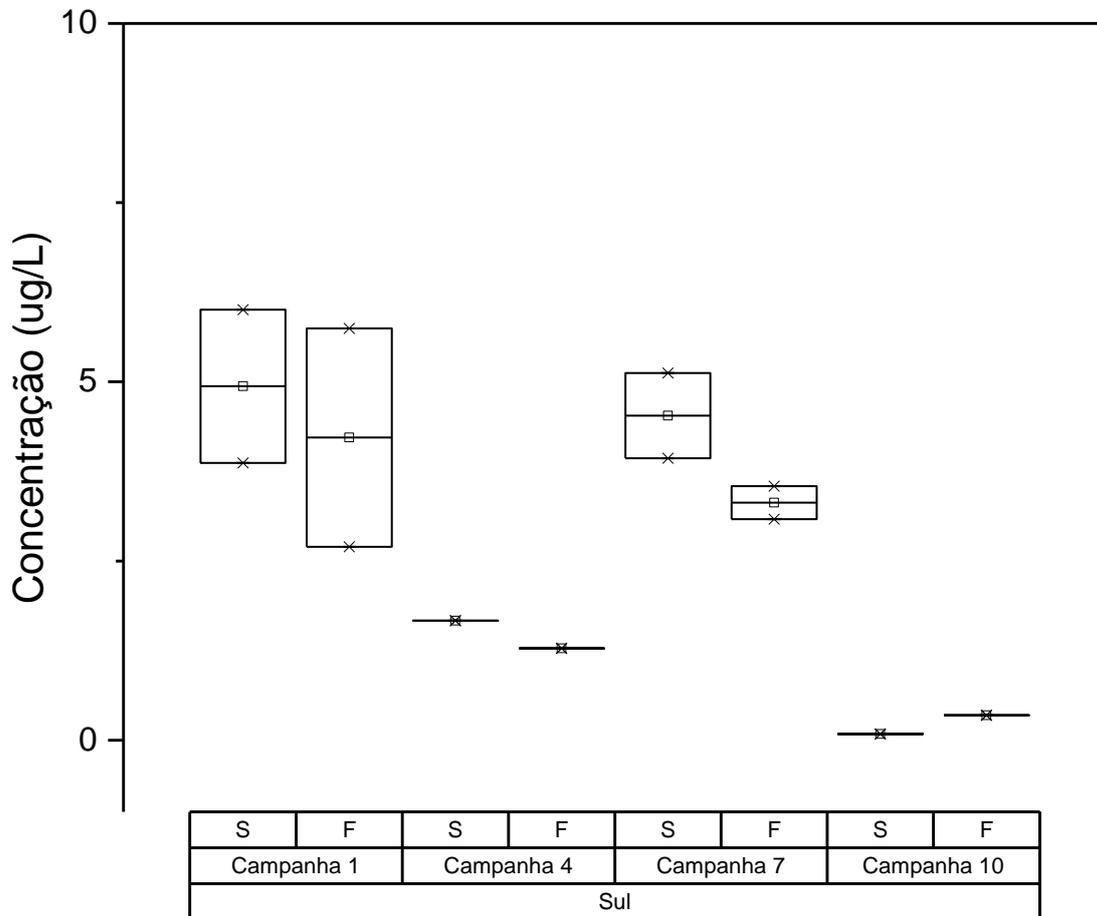
Figura 111. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Sul.



- **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

O setor Sul apresenta perfil de distribuição ao observado para o setor Norte, com distribuição homogênea de esteróis totais entre as campanhas 1 e 7, conforme Figura 112. devido aos efeitos de vazão e eventos climáticos registrados neste período. Em questão de valores máximos, os valores variaram de 6,01 ug/L na campanha 1 para 5,12 ug/L na campanha 7. Também são mais representativos os esteróis colesterol e colestanol, identificando a forte influência de aporte autóctone proveniente de organismos, incluindo algas, diatomáceas, macrófitas, fitoplanctons e zooplâncton. Nos períodos referentes as campanhas 4 e 10, observa-se uma diminuição considerada nos níveis de concentração.

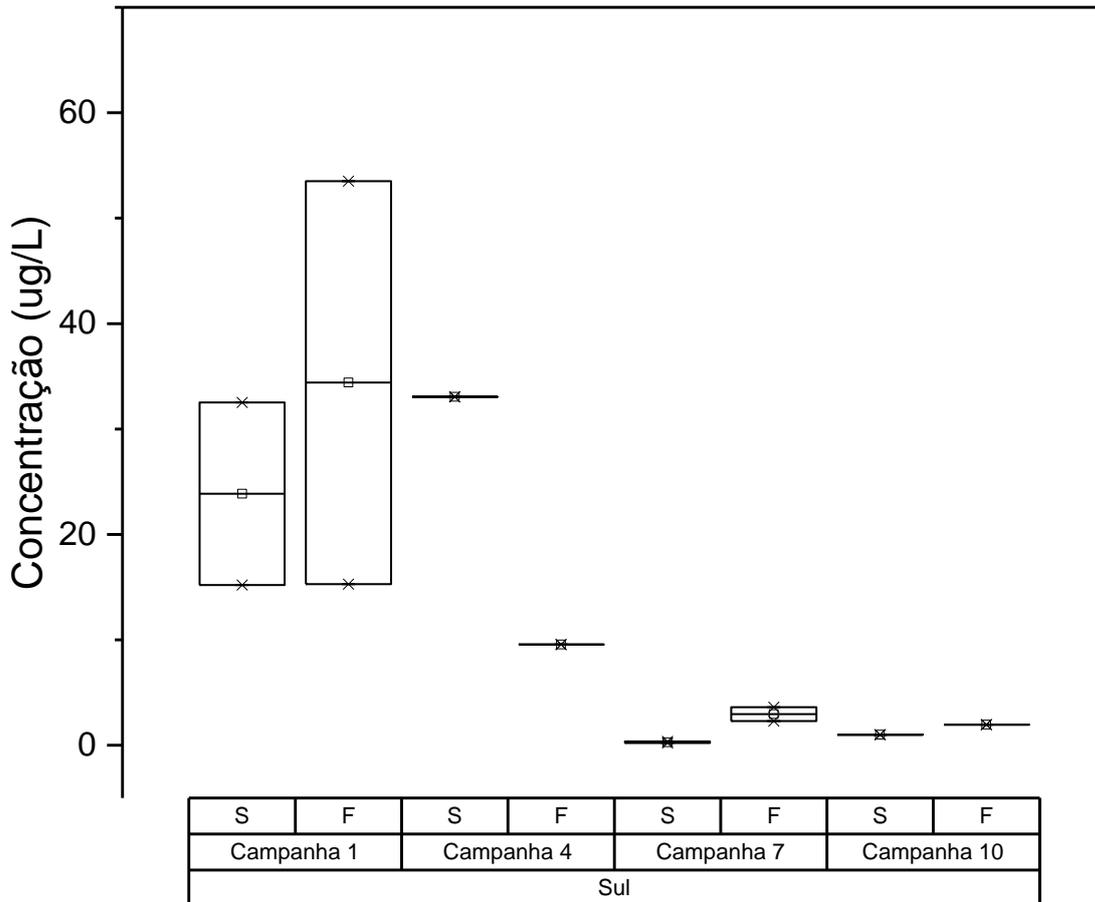
Figura 112. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/L) em amostras de água superficial e de fundo do setor Sul.



- **Ácidos graxos**

O setor Sul, como pode ser observado pela Figura 113, apresenta maiores concentrações na campanha 1 (máximo de 53,51 ug/L em amostras de fundo e de 32,53 ug/L em amostra superficial). Durante a campanha 4, os níveis de concentração se mantêm na superfície (33,05 ug/L) porém, reduzem sensivelmente para 9,55 ug/L na amostra de fundo. Nas campanhas 7 e 10, os níveis de concentração reduzem para valores de mínimo de 0,36 ug/L e máximo de 3,61 ug/L.

Figura 113. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/L) em amostras água superficiais e de fundo do Setor Sul.



- **Pesticidas e PCBs**

Neste setor, POPs foram registrados somente nas amostras de sedimento, a citar os pesticidas organoclorados Alfa-HCH e DDX. Alfa-HCH ocorreu em somente uma amostra (0,06 $\mu\text{g kg}^{-1}$), com valor 5x inferior ao nível CONAMA. DDX foram registrados em praticamente todas as campanhas, com valores máximos de 0,31 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (DDT), 0,10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (DDD) e 0,36 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (DDE), valores inferiores aos limites estipulados em legislação.

Dentre o ΣDDTs , neste setor houve predominância de DDT, correspondendo a 55% do ΣDDTs , seguido por DDE (34%) e DDD (11%) sugerindo que os DDTs registrados são provenientes de introdução recente. Já a média da razão $(\text{DDE} + \text{DDD})/\Sigma\text{DDT}$ foi 0,53 ($\pm 0,34$), permanecendo no limiar entre introdução recente e pretérita de DDT nesta área. Considerando os níveis CONAMA para os POPs registrados no Setor Sul, pode-se considerar que esse setor não apresenta impactos em relação a estes contaminantes, visto que os valores encontrados estão abaixo dos limites indicados na legislação. No entanto, a indicação de introdução recente de DDTs neste ambiente deve ser monitorada.

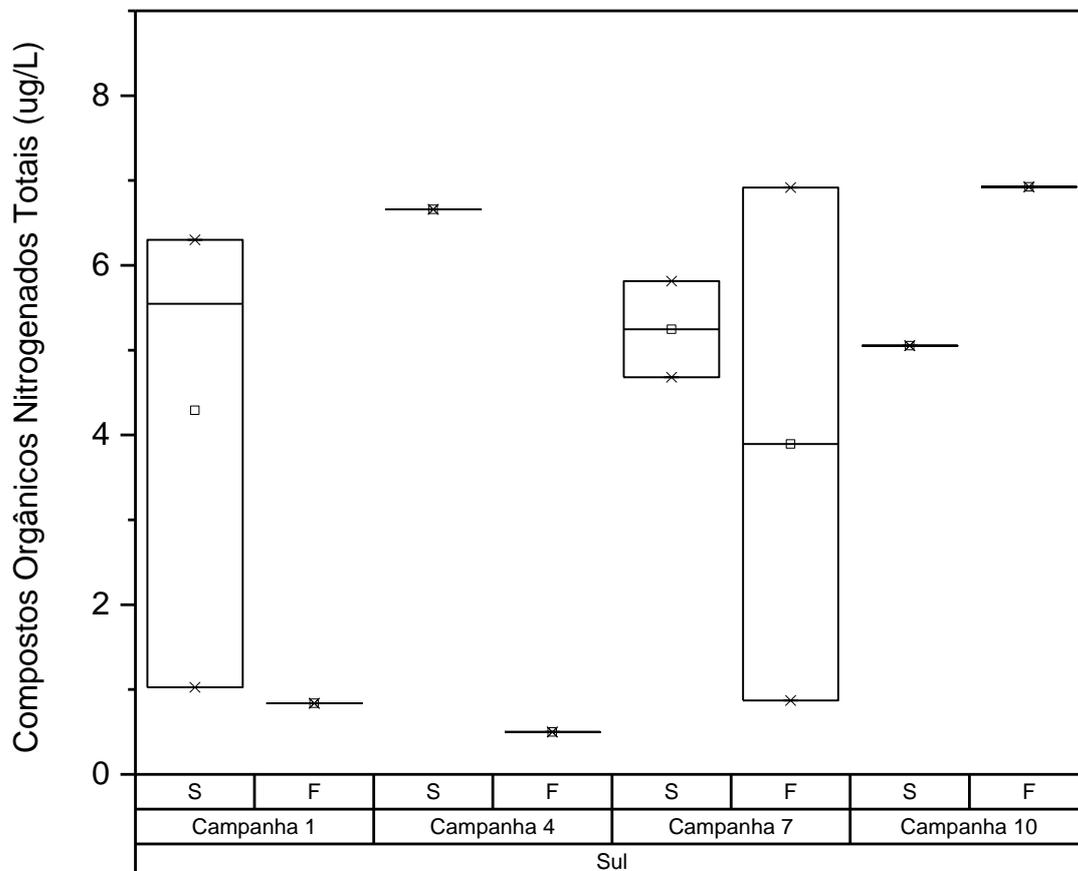
- **Contaminantes Emergentes**

Nesse setor não foi detectada a presença de qualquer contaminante emergente.

- **Aminas**

Na Figura 114 estão registrados os níveis de concentração de aminas totais durante as campanhas 1, 4, 7 e 10 no Setor Sul. A distribuição temporal dentro deste setor apresenta um perfil mais homogêneo. As concentrações máximas ficam próximas de 7 ug/L em todas as campanhas monitoradas. Durante a campanha 1, o perfil usual de dispersão superficial se manteve assim como observado nos demais setores avaliados, e assim como também descrito, em algumas condições houve a inversão para concentrações máximas observadas em amostras de fundo. Esta inversão é fortemente evidenciada nas campanhas 7 e 10, em que os eventos climáticos e as forças meteorológicas foram mais atuantes.

Figura 114. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Compostos Orgânicos Nitrogenados Totais (ug/L) em água de superfície (S) e fundo (F) no setor Sul.



- **Carbono Orgânico Dissolvido**

As concentrações de COD para o setor Sul são apresentadas na Tabela 23. Na Campanha 1 todas as concentrações de COD encontradas foram inferiores a 3 mg/L, enquanto na Campanha 4 foram

todas inferiores a 5 mg/L. Já na Campanha 7, houve uma tendência de crescimento das concentrações, entretanto, apenas a amostra GUA02 (superior) ultrapassou 10 mg/L. Por fim, na Campanha 10 as concentrações encontradas foram inferiores a 10 mg/L, sendo que no ponto VIX01 e no fundo do ponto VIX02 os valores foram inferiores a 3 mg/L.

Tabela 23: Valores de Carbono Orgânico Dissolvido (MOD) para as campanhas 1, 4, 7 e 10 no Setor Sul. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1			Campanha 4			Campanha 7			Campanha 10		
Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD	Amostra	Prof.	MOD
GUA01	S	0,80	-	-	-	GUA01	S	6,63	-	-	-
GUA01	F	0,78	-	-	-	GUA01	F	5,03	-	-	-
GUA02	S	0,99	-	-	-	GUA02	S	16,71	-	-	-
GUA02	F	1,03	-	-	-	GUA02	F	9,64	-	-	-
VIX01	S	1,08	VIX01	S	4,85	VIX01	S	7,73	VIX1	S	1,99
VIX01	F	1,09	VIX01	F	3,28	VIX01	F	4,00	VIX1	F	2,69
VIX02	S	0,97	VIX02	S	4,03	VIX02	S	3,39	VIX2	S	9,12
VIX02	F	1,29	VIX02	F	2,83	VIX02	F	9,53	VIX2	F	1,43

- **Isótopos**

As amostras de MPS da campanha 1 no setor sul apresentaram valores de isótopos de carbono $\delta^{13}\text{C}$ que sugerem uma tendência de origem terrígena, possivelmente pelo aporte fluvial. Por outro lado, as amostras das campanhas 4 e 7 indicam origem marinha do MPS. Os resultados da análise do isótopo $\delta^{15}\text{N}$ para as amostras das campanhas 1 e 4 mostram um retrabalhamento do nitrogênio, indicando uma produção regenerada, devido a seus valores mais elevados. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre -30,5 e -22,5 e os de $\delta^{15}\text{N}$ entre 0,8 e 17,7 (Tabela 24).

Tabela 24: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio no MPS das campanhas 1, 4 e 7 do setor sul. “Prof” é referente à profundidade de coleta da amostra.

Campanha 1				Campanha 4				Campanha 7			
Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	Prof	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
GUA01	S	-28,4	16,1	-	-	-	-	GUA1	S	-23,5	3,8
GUA01	F	-29,7	13,3	-	-	-	-	GUA1	F	-22,5	4,6
VIX01	S	-30,5	16,7	VIX01	S	-23,5	9,1	VIX01	S	-23,6	5,4
VIX01	F	-30,1	17,7	VIX01	F	-25,7	10,5	VIX01	F	-23,2	0,8

2.2 MATRIZ SEDIMENTO

2.2.1 Setor Abrolhos

2.2.1.1 Nutrientes

- **Especiação do fósforo no sedimento**

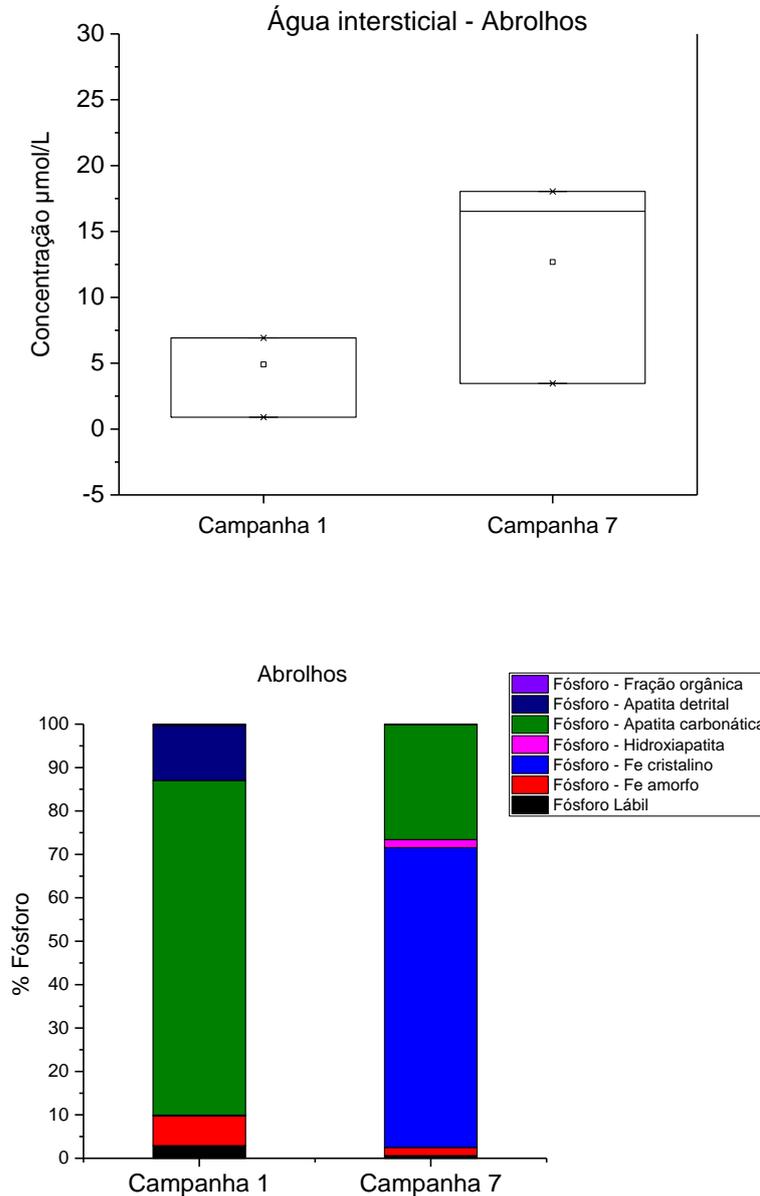
Com a premissa de verificar o carreamento de compostos fosfatados por toda a bacia hidrográfica do rio Doce pela lama de rejeitos de minério e aportados na plataforma continental, serão realizadas análises de fosfato em diferentes matrizes sedimentares. O método utilizado é descrito por Anschutz e Deborde (2016) e consiste em uma extração sequencial para a mensuração de fósforo em água intersticial e associados a fração mineral o P trocável, P ligado a ferro amorfo e cristalino, P associado a apatita biogênica, P associado a apatita autigênica, P associado a apatita detrital e P orgânico.

O fósforo primário tem origem ígnea, principalmente como apatita, e é disponibilizado como fosfato pelo intemperismo. Uma vez dissolvido na água o fosfato é integrado a processos orgânicos e liberado como ortofosfato (RUTTENBERG, 1992). O principal processo de remoção do fósforo da água é por meio da sedimentação junto as partículas minerais, onde posteriormente ocorre a troca de P entre o sedimento e água por meios biológicos ou por reação redox com Fe e outras formas inorgânicas (STUMM; LECKIE, 1971). A análise de especiação do fósforo no sedimento permite entender esses processos de troca do fósforo sedimentado para a água, determinando sua biodisponibilidade e tempo de residência nas fases sólidas.

Na Figura 115 são representadas as espécies de fósforo presentes em 7 diferentes frações e na água intersticial do sedimento para o setor de Abrolhos. A descrição quantitativa mostra que o ortofosfato total na água intersticial é maior do que na coluna d'água. Esta concentração está diretamente relacionada as demais frações de fósforo encontradas no sedimento, pois as trocas diagenéticas ocorrem, primeiramente, entre o material particulado e a água intersticial, e posteriormente há a troca entre fluidos na interface sedimento-água (JENSEN; ANDERSEN, 1992).

Os ortofosfatos estão prontamente disponíveis na água para serem assimilados pelo fitoplâncton, sendo também removidos da fase dissolvida pela precipitação química com alumínio, ferro e cálcio, este último formando a apatita. De acordo com a Figura 115, o fósforo ligado a apatita carbonática está relacionado a fração biogênica altamente enriquecida na região de Abrolhos e ocorreu em maiores proporções na campanha 1 devido ao predomínio de carbonatos. Entretanto, há uma importante mudança de comportamento após a passagem da tempestade Iba, que remobilizou o fundo e provavelmente expôs um material enriquecido em ferro previamente depositado e presente em na forma residual (cristalina). Essa ocorrência é muito importante, considerando que a principal característica do rejeito é o ferro e, tendo em vista que se trata de uma área de relevante aspecto ecológico, deve-se considerar como um possível indicador da presença do material aportado pelo Rio Doce no momento do rompimento da barragem, aflorado pela remobilização do fundo. As demais frações de fósforo ocorrem em menores proporções no sedimento de Abrolhos.

Figura 115: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=6) expressa em porcentagem por fração para o setor de Abrolhos nas campanhas 1 e 7.

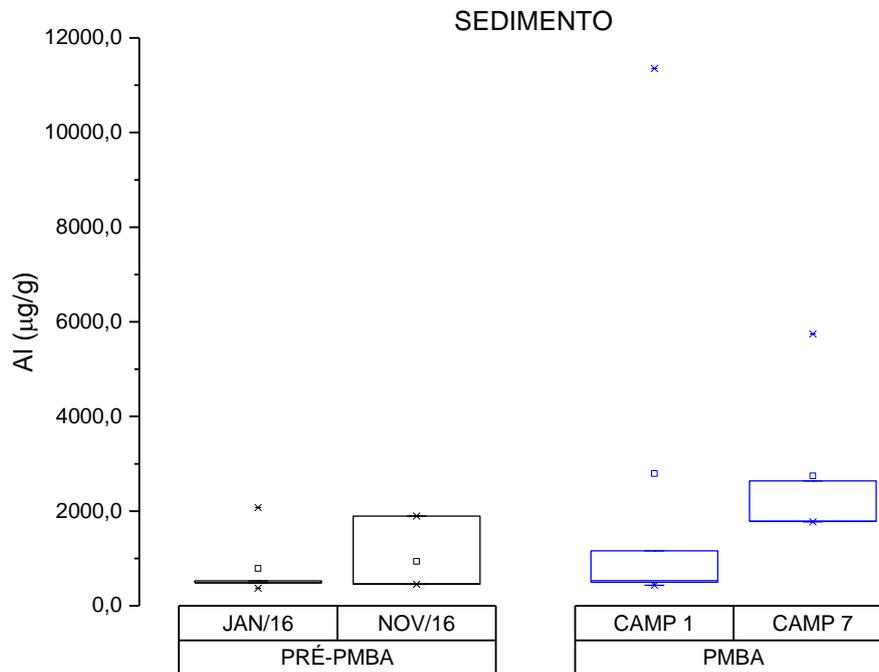


2.2.1.2 Metais

- **Metais Parciais**

As concentrações dos elementos nos sedimentos na região de Abrolhos observam-se que apenas Al apresentou concentrações maiores durante a campanha 7 (Figura 116, sendo os demais elementos apresentando concentrações mais elevadas durante a campanha 1 (Apêndice B).

Figura 116: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de Alumínio em sedimentos do setor abrolhos.

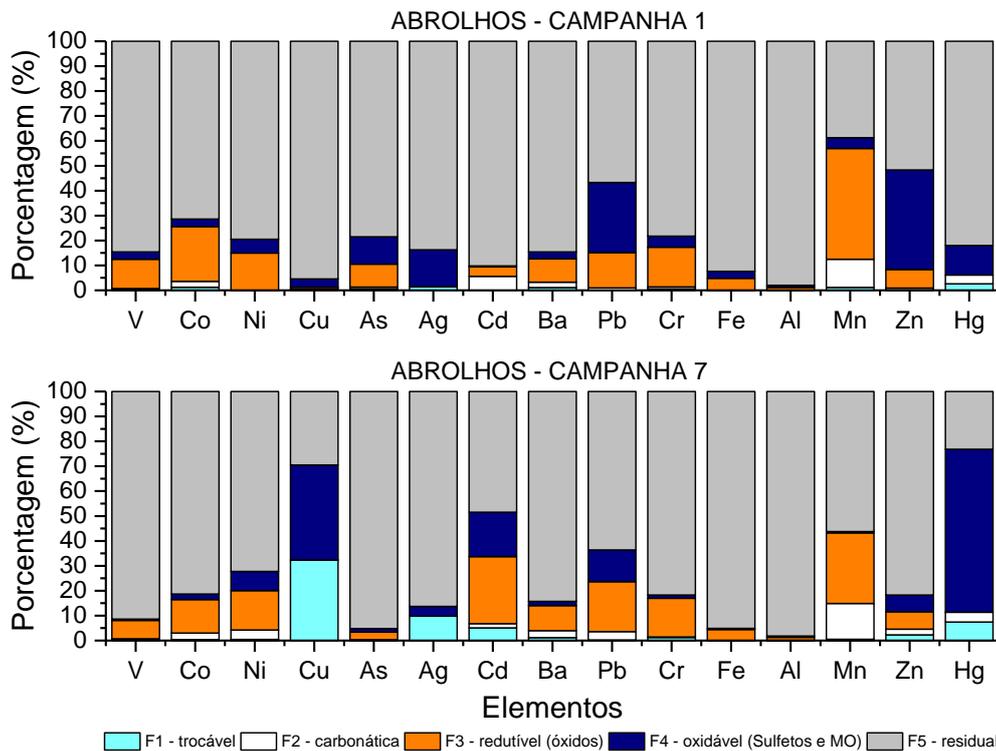


Comparando as concentrações dos elementos encontradas nos sedimentos da região de Abrolhos com a resolução CONAMA 454/15, a qual estipula níveis de elementos para gerenciamento de material a ser dragado, nota-se que As, Cd, Cu e Ni apresentaram concentrações acima do 1 de referência somente durante a campanha 1 (Apêndice B). Dentre esses elementos, apenas o Ni apresentou frequência de ocorrência de 100% para valores acima dos níveis de “threshold” sugeridos pela EPA (Apêndice B).

- **Metais – Especiação metais sedimento (Sequencial)**

Durante a campanha 1, os elementos nos sedimentos da região de Abrolhos encontravam-se principalmente na forma residual (F5), com exceção do Mn (Figura 117), indicando uma forte associação desses elementos ao material cristalino do sedimento. No caso do Mn, a principal forma sedimentar desse elemento é na fração redutível (F3), sendo esta a segunda principal forma em que os metais Fe, Ba, Co, Cr, Ni e V se apresentaram. Já os elementos Ag, As, Pb, Zn e Hg, após a fração residual, são observados na fração oxidável (F4), possivelmente associados a sulfetos ou a material orgânico presentes dos sedimentos, podendo ser facilmente remobilizados com a oxidação desse material orgânico. Cd e Mn, apresentaram uma relativa elevada presença na fração carbonática.

Figura 117: Especificação dos elementos analisados nos sedimentos da região de Abrolhos em suas respectivas frações.



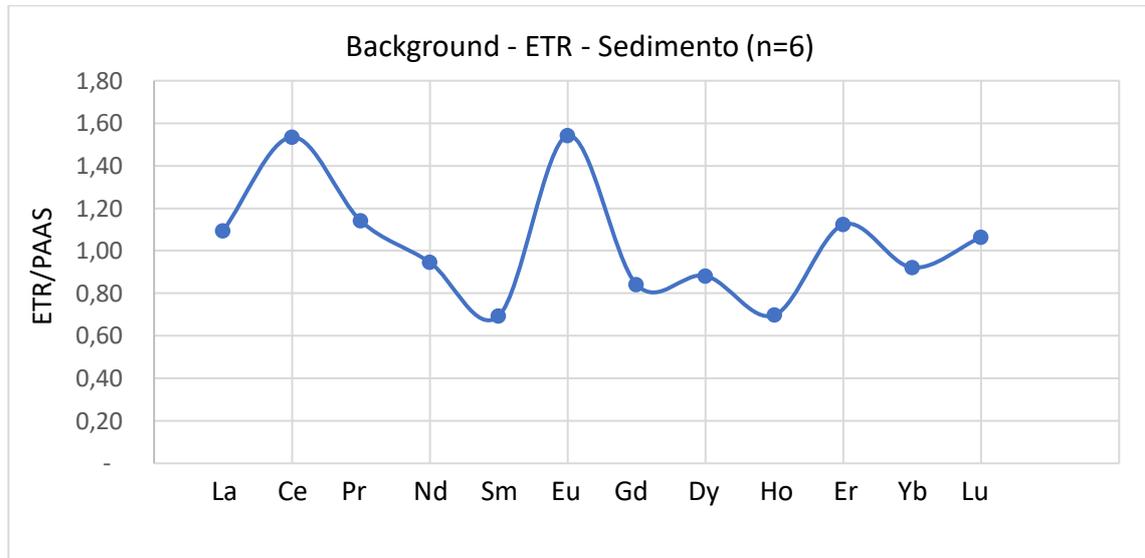
Já durante a campanha 7, a fração residual continua sendo a principal fração dos elementos nos sedimentos da região de Abrolhos, exceto para Cu e Hg. Dessa forma, nota-se uma elevação na proporção de Cu para a fração trocável (F1) e na fração oxidável (F4), alterando assim a facilidade de remobilização desse elemento nos sedimentos da região. Similarmente, Hg também apresenta essa troca de fração, sendo a F4 (oxidável) como a mais presente. Fe, Ba, Co, Cr, Ni e V, juntamente com o Cd, apresentaram maiores presenças na fração redutível, após a residual.

- **Terras Raras**

Para que seja possível fazer a comparação com os valores de referência citados anteriormente para a matriz água, as informações acerca do background dos elementos terras raras (testemunhos) e da assinatura do rejeito de minério serão citadas novamente adiante.

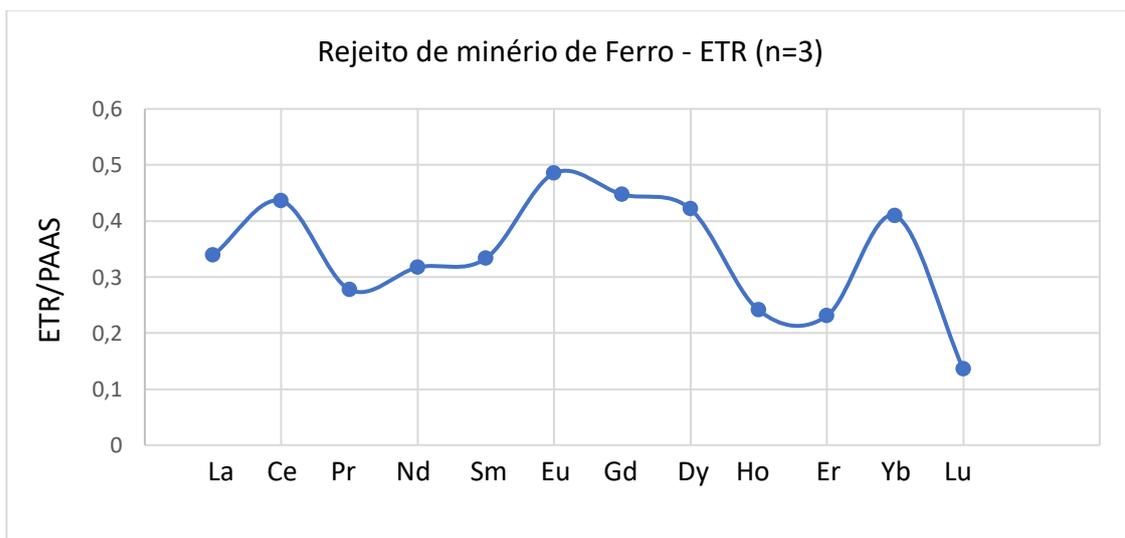
A assinatura dos elementos terras raras normalizados pelo PAAS nos testemunhos coletados na plataforma continental do Rio Doce é expressa na Figura 118.

Figura 118: Média dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas 3 camadas de base nos testemunhos T02 e T03 coletados na Plataforma Continental do Rio Doce (CAGNIN, 2018).



A médias das concentrações dos ETR normalizadas pelo PAAS nas três amostras de rejeito de minério geraram o perfil de distribuição apresentado na Figura 119.

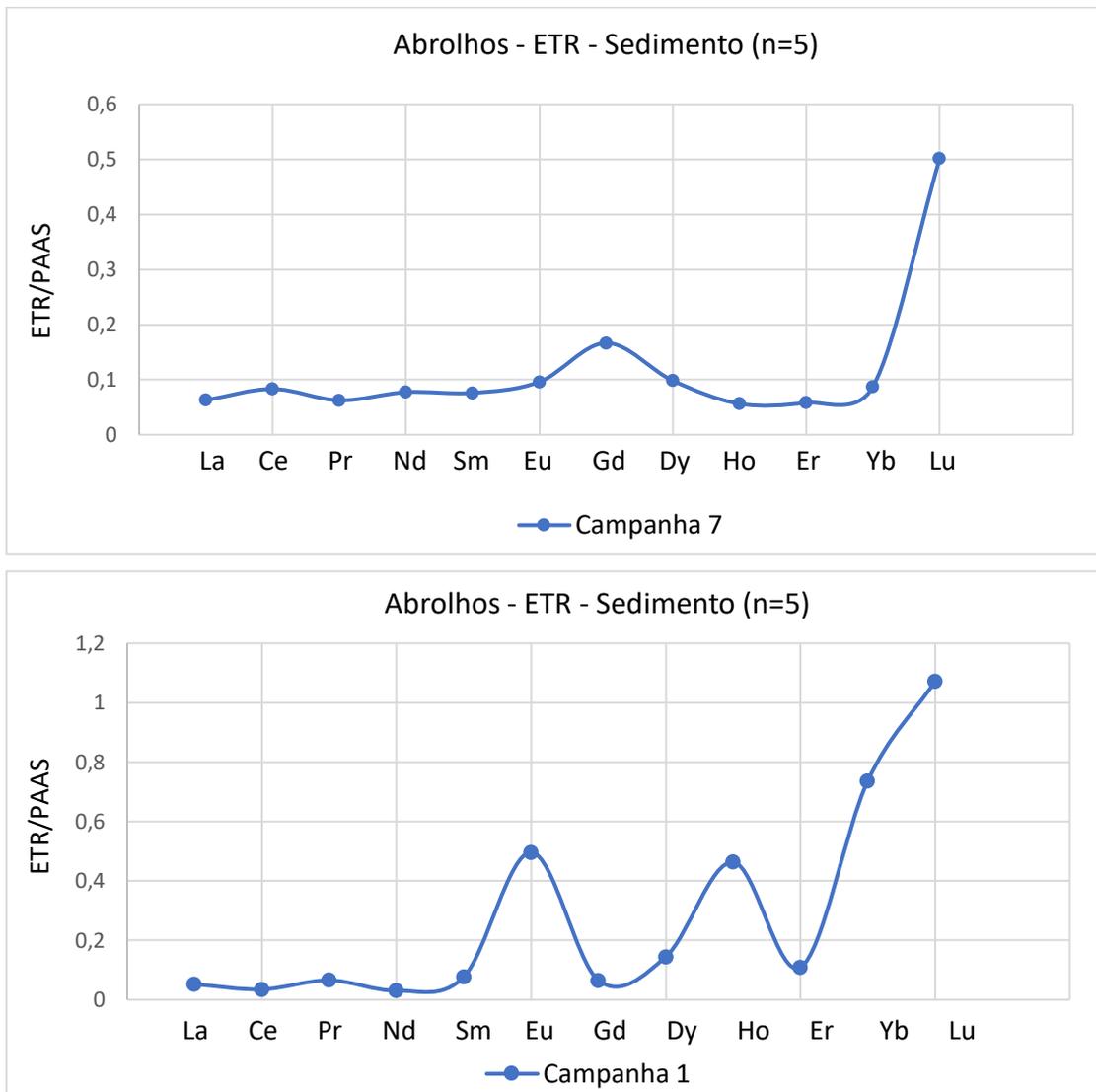
Figura 119: Média dos Elementos Terras Raras (ETR) normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS) nas amostras de rejeito do minério do Complexo de Germano.

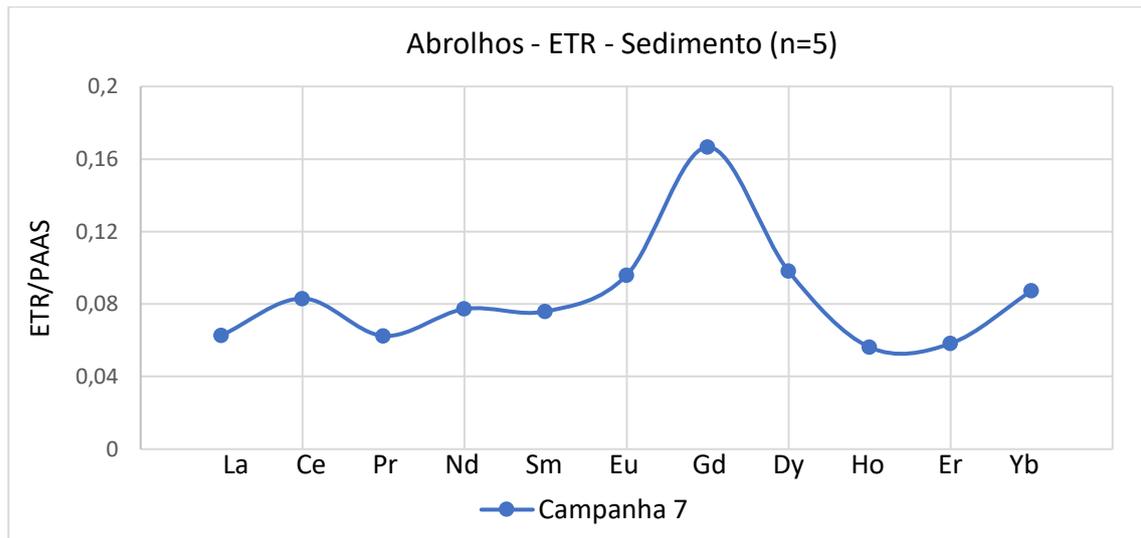


Todos os valores representam anomalias negativas em relação ao folhelho. O comportamento dos ETR no rejeito indica diversas contradições em relação ao background observado nos testemunhos da plataforma continental do Rio Doce, desde o fracionamento até as concentrações observadas. Portanto, o comportamento dos ETR obtidos nestas amostras de rejeito servem de base comparativa para os dados de sedimento que serão descritos a seguir.

Os resultados dos ETR no sedimento da região de Abrolhos mostram uma distribuição distinta da observada nas amostras de rejeito na campanha 1 (dezembro de 2018, Figura 120). É observada uma anomalia de Eu no sedimento que pode estar ligada a componentes carbonáticos (LIU et al., 2019).

Figura 120: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018) e campanha 7 (abril de 2019) para as amostras de sedimento do setor de Abrolhos





Há o incremento de Eu, Ho e, principalmente de Lu no sedimento de Abrolhos em ambas as campanhas. Sabe-se que o Lu ocorre como subproduto da monazita, mineral abundante na região costeira monitorada (NASCIMENTO *et al.*, 2011; ROSENTAL, 2005). Porém, de acordo com Mercadier (2011), a monazita apresenta evidente anomalia negativa de Eu, o que parece indicar a ocorrência de diferentes fontes minerais nesta região. As anomalias positivas de Lu observadas podem estar ainda ligadas ao retrabalhamento e transporte de sedimento ao longo da plataforma de estudo, uma vez que é observado o enriquecimento deste terra rara também no setor norte, na foz e na Costa das Algas em determinadas campanhas, como será mencionado adiante.

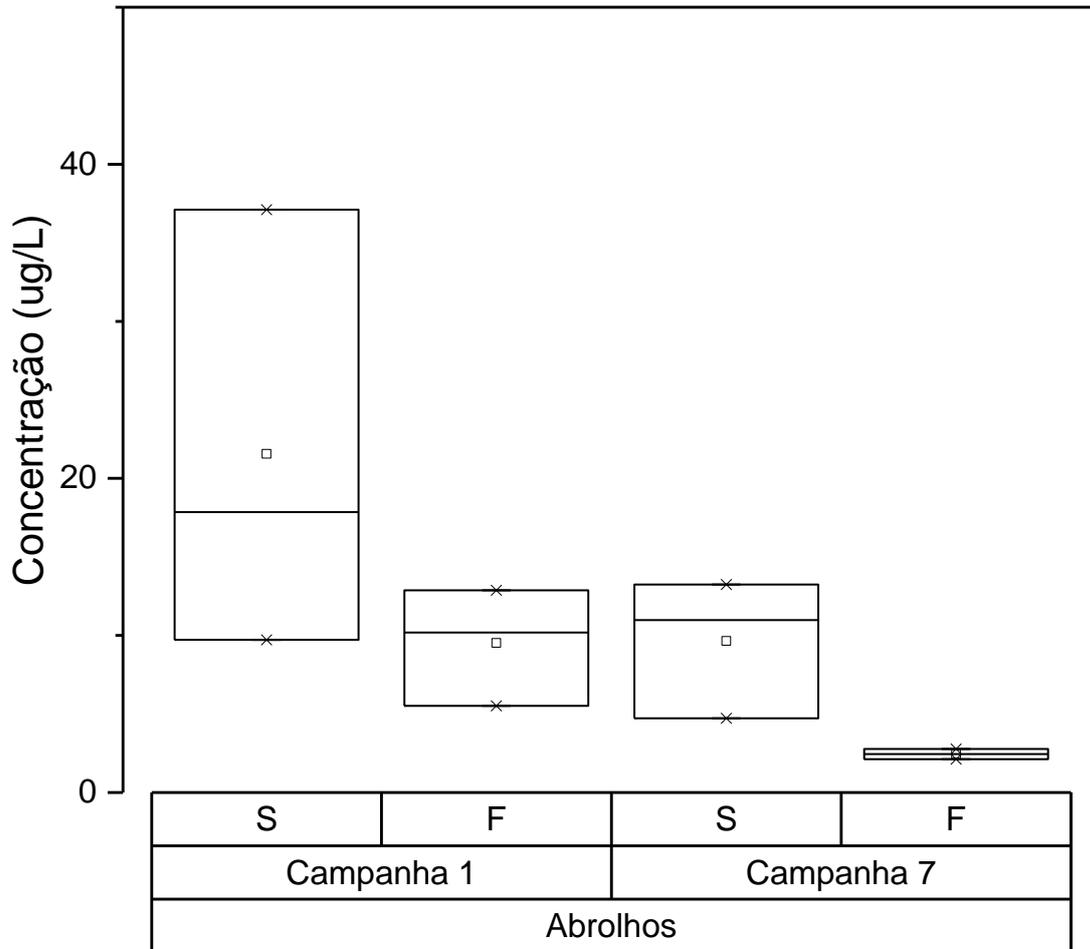
Na campanha 7 (abril de 2019, Figura 120), ao desconsiderar o Lu no perfil de distribuição dos ETR, ocorrem picos de Ce, Nd, Gd e, principalmente, de Yb no sedimento (Figura 120), assim como no rejeito, porém o comportamento não é completamente coerente entre eles. Aparentemente a assinatura dos ETR na plataforma de Abrolhos herda características específicas que podem estar ligadas a mistura de material carbonático e siliciclástico (Rio Caravelas), tanto para o MPS quanto para o sedimento, não sendo possível responder precisamente sobre a presença do rejeito por meio da utilização dos ETR como *proxie*. De qualquer forma não se pode descartar a presença, mesmo que difusa, de um material semelhante ao rejeito na campanha 7.

2.2.1.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

Os níveis de concentração para hidrocarbonetos alifáticos determinados em amostras de sedimento do Setor Abrolhos estão apresentados na Figura 121. Este teve sua concentração elevada apenas na campanha 7, atingindo o valor máximo de 6,71 ug/g em ABR 2. Este evento maior concentração apenas na campanha 7 para este setor é concordante com os demais parâmetros monitorados e discutidos neste relatório até o presente momento. Na campanha 1, os níveis de concentração não ultrapassaram a concentração de 1,5 ug/g.

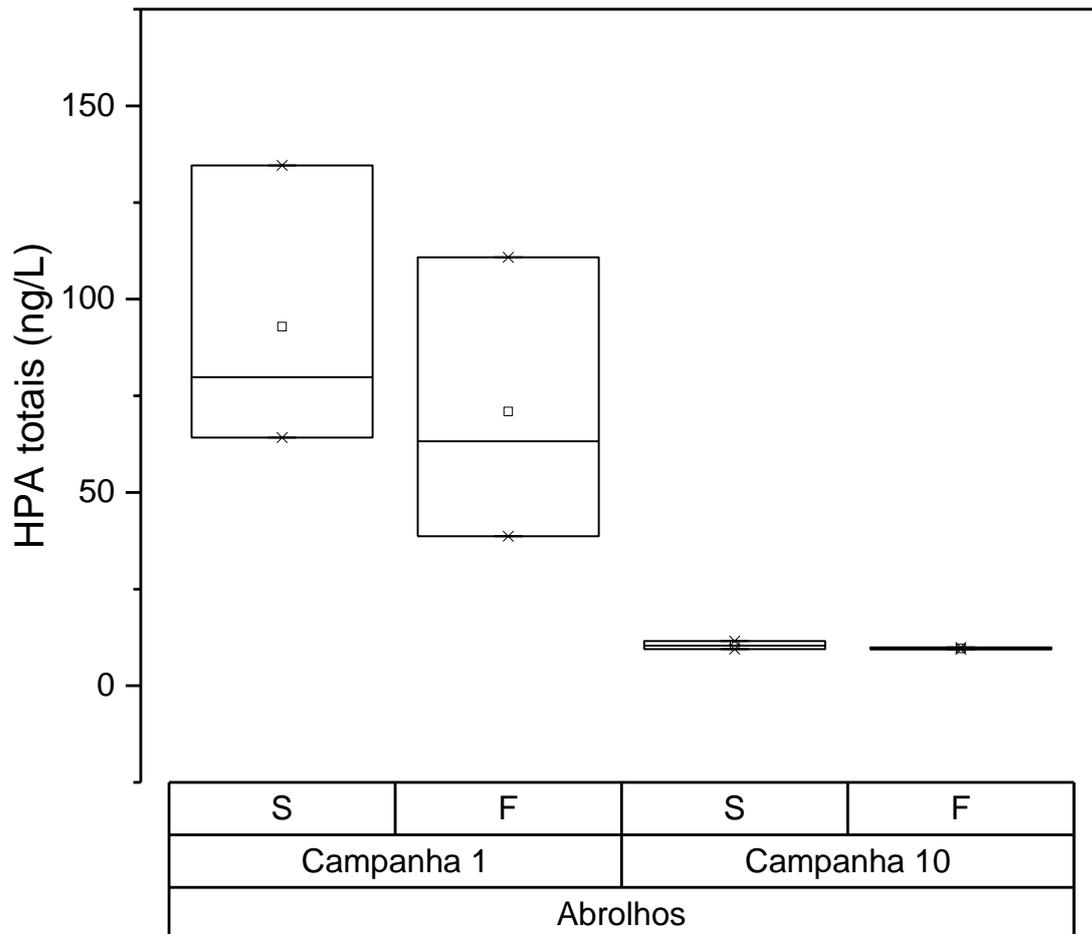
Figura 121. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Torais (ug/g) em amostras de sedimento do setor dos Abrolhos.



- **HPAs**

O efeito do aumento da descarga do Rio Doce observado na campanha 1 não foi atuante na dispersão de HPA para Abrolhos, como pode ilustra a Figura 122. Durante esta campanha o máximo de concentração detectado foi no ponto ABR 1 (21,29 ng/g), ficando os demais pontos com concentrações inferiores a 3 ng/g. O efeito das forçantes meteoceanográficas é mais proeminente na campanha 7, elevando a concentração do ponto ABR 1 para 69,78 ng/g e atingindo o máximo de 132,63 ng/g em ABR 5.

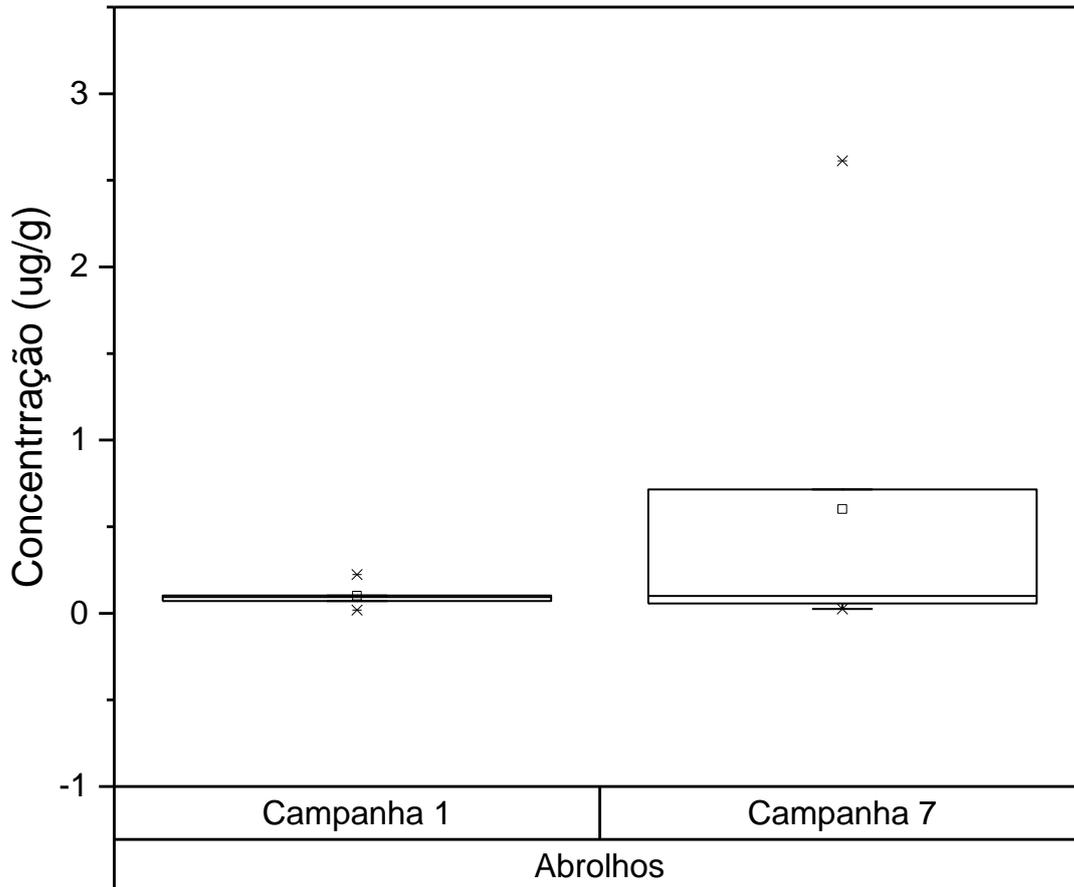
Figura 122. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor dos Abrolhos.



- **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

Em Abrolhos os níveis de concentração de esteróis totais em sedimento são muito baixos, não superando 0,22 ug/g. Observa-se conforme a Figura 123, um incremento significativo em ABR 2, elevando a concentração registrada na campanha 1 de 0,07 ug/g para 2,61 ug/g. As concentrações de esteróis individuais apresentaram-se na sua grande maioria abaixo dos valores de limites de detecção (0,004 ug/g) e de quantificação (0,0125 ug/g). Assim como também observado nas amostras de água, o colesterol é o esterol que apresenta maior abundância relativa e máximo de concentração (0,83 ug/g – ABR 2 / campanha 7).

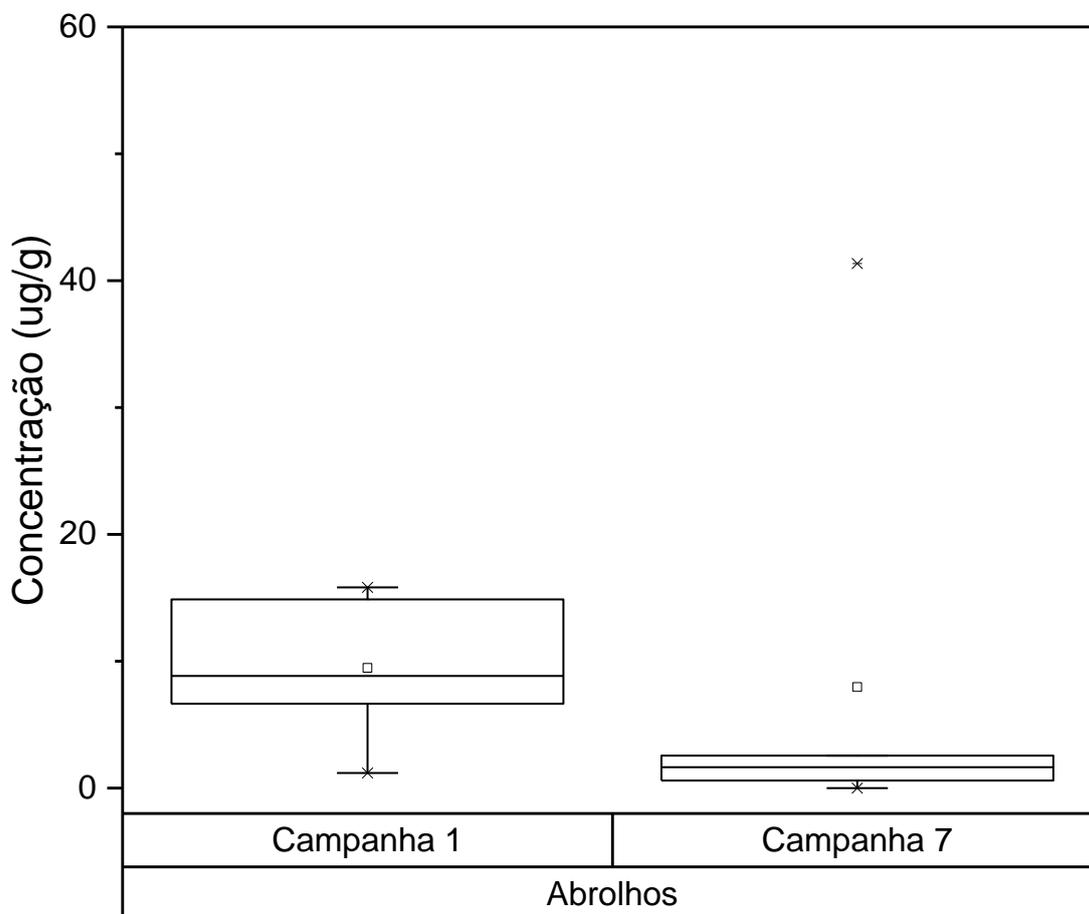
Figura 123. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor dos Abrolhos.



- **Ácidos Graxos**

As concentrações de ácidos graxos totais em sedimento das amostras referente ao setor dos Abrolhos estão apresentadas na Figura 124. Os ácidos graxos totais apresentaram uma distribuição com valores muito próximos tanto durante a campanha 1, quanto na campanha 7, 9,48 ug/g e 9,56 ug/g, respectivamente. Entretanto a variação entre estas campanhas é bem significativa. Na campanha 1 as concentrações ficaram entre 1,2 e 15,81 ug/g, enquanto que na campanha 7 todos os pontos ficaram abaixo de 2,56 ug/g com exceção para ABR 5 (41,35 ug/g) que elevando a média durante este período. Dentre os ácidos graxos detectados, o C16:0 e C18:0 foram os mais abundantes em todas. A presença destes podem ser consideradas provenientes de diversas fontes. No caso destes, C16:0 (ácido palmítico) e C18:0 (ácido esteárico), podem ser provenientes de diatomáceas (Volkman, 1986; Bordovskiy, 1964), zooplâncton e bactérias (Volkman *et al.*, 1998) ou ainda como indicativo de aporte terrestre devido a presença destes compostos em mangues (Volkman *et al.*, 1998; Meziane, Tsuchiya, 2000) e macroalgas (Meziane e Tsuchiya, 2000).

Figura 124. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor dos Abrolhos.



- **Pesticidas e PCBs**

As concentrações aceitáveis de PCBs e POCs em água e sedimentos estão estabelecidas, respectivamente, nas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/05, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento [...], e dá outras providências” e na resolução nº 454/12, que “estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional”.

Na resolução 357/05, adotou-se para este relatório os níveis de qualidade de água determinados para as Classes 1 (águas destinadas à recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, atividades de aquicultura e pesca) e 2 (atividades de pesca amadora e a recreação de contato secundário) de águas salinas e/ ou salobra. Em relação à resolução nº454/12, os sedimentos são classificados em dois níveis, cujos valores limites baseiam-se nos valores de ERL (Effects Range-Low) e ERM (Effects Range-Median) definidos por Long e colaboradores (1995), acima dos quais indica efeitos negativos à biota.

Os resultados para frequência de ocorrência nas amostras e máximos e média de concentrações por setores para PCBs (Σ 7 PCBs: soma de 7 congêneres - PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 – estabelecidos para monitoramento prioritário de acordo com as resolução CONAMA 357/05 e 454/12; Σ 47 PCBs: soma de todos os PCBs monitorados) e dos POCs analisados nas amostras de água e sedimento superficial estão expressos em ng L⁻¹ e μ g kg⁻¹ (peso seco de sedimento), respectivamente, na Tabela 25.

Tabela 25 Frequência de ocorrência (FO em %) e valores máximos e médios de concentrações ($\mu\text{g kg}^{-1}$) de POPs detectados em amostras de sedimentos superficiais dos setores analisados. Limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 454/12 ($\mu\text{g kg}^{-1}$). N = número de amostras totais analisadas em cada setor; n = número de amostras em que o composto foi detectado; 7 PCBs = PCB28 + 52 + 101 + 118 + 138 + 153 + 180; dp = desvio padrão.

Setores	Abrolhos (N = 10)		Norte (N = 22)		Foz (N = 128)		Costa das Algas (N = 56)		Sul (N = 12)		CONAMA 454/12 - Água salina / salobra	
	FO (n)	Máx (Média \pm dp)	FO (n)	Máx (Média \pm dp)	FO (n)	Máx (Média \pm dp)	FO (n)	Máx (Média \pm dp)	FO (n)	Máx (Média \pm dp)	Nível 1	Nível 2
PCBs												
Σ 47 PCBs	10 (1)	0,03 (0,00 \pm 0,01)	-	-	17 (22)	3,23 (0,06 \pm 0,33)	2 (1)	0,03 (0,00 \pm 0,00)	-	-	-	-
Σ 7 PCBs	-	-	-	-	15 (19)	0,65 (0,02 \pm 0,10)	-	-	-	-	22,7	180,0
Pesticidas												
Alfa-HCH	20 (2)	0,04 (0,01 \pm 0,02)	-	-	12 (15)	0,10 (0,01 \pm 0,02)	21 (12)	0,06 (0,01 \pm 0,01)	8 (1)	0,06 (0,00 \pm 0,02)	0,32	0,99
Beta-HCH	-	-	-	-	4 (5)	0,27 (0,00 \pm 0,03)	-	-	-	-	0,32	0,99
Delta-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32	0,99
Gama-HCH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32	0,99
DDT _(p,p'-e o,p-)	20 (2)	0,05 (0,01 \pm 0,02)	32 (7)	0,31 (0,04 \pm 0,08)	70 (89)	355,08 (3,30 \pm 31,37)	68 (38)	0,87 (0,09 \pm 0,14)	50 (6)	0,31 (0,10 \pm 0,12)	1,19	4,77
DDD _(p,p'-e o,p-)	-	-	32 (7)	0,17 (0,03 \pm 0,04)	67 (86)	13,79 (0,38 \pm 1,29)	27 (15)	0,16 (0,02 \pm 0,04)	25 (3)	0,10 (0,02 \pm 0,04)	1,22	7,81

Setores	Abrolhos (N = 10)		Norte (N = 22)		Foz (N = 128)		Costa das Algas (N = 56)		Sul (N = 12)		CONAMA 454/12 - Água salina / salobra	
DDE _(p,p'-e o,p-)	70 (7)	0,15 (0,05±0,05)	55 (12)	0,31 (0,06±0,08)	77 (99)	1,94 (0,22±0,28)	75 (42)	0,48 (0,09±0,11)	67 (8)	0,36 (0,06±0,10)	2,07	374,00
Dieldrin	-	-	-	-	5 (6)	0,04 (0,00±0,01)	-	-	-	-	0,71	4,30
Endrin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,67	62,40
Alfa-clordano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,26	4,79
Gama-clordano	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,26	4,79

Nas amostras de água foram detectados somente valores para Σ drins (aldrin+dielrin), somente na primeira campanha de coleta. Σ drins ocorreu em 17% das amostras de água superficial (n = 1) e em 50% das amostras de água de fundo (n = 3). Os valores máximos detectados em água superficial e de fundo (0,27 ng L-1 e 0,53 ng L-1, respectivamente), estão abaixo do limite estipulado pelo em legislação (Tabela 7 eTabela 8).

Os pesticidas organoclorados PCBs, Alfa-HCH, DDT e DDE foram registrados em amostras de sedimentos. PCBs, Alfa-HCH e DDT foram pouco frequentes, ocorrendo em até 20% das amostras, enquanto DDEs foi registrado em 70% das amostras. Os valores máximos registrados para Alfa-HCH (0,04 μ g kg-1), DDT (0,05 μ g kg-1) e DDE (0,15 μ g kg-1), não ultrapassaram os limites estabelecidos em legislação.

Para este setor, não há estudos prévios com análises de POPs para fins comparativos aos resultados gerados no presente relatório. Ainda assim, embora alguns POPs tenham sido detectados na região de Abrolhos, pode-se considerar que esse setor não apresenta impactos em relação a estes contaminantes, visto que os valores encontrados estão entre 3,5 (Σ drins em água) e 24 (DDT em sedimento) vezes menores que os limites indicados pelo CONAMA. Entretanto, é importante ressaltar que este setor apresenta predomínio de cascalho e areia em seus sedimentos (BASTOS et al., 2017), característica sedimentar que desfavorece a adsorção de contaminantes predominantemente hidrofóbicos, como a maioria dos POPs, e conseqüentemente, a detecção destes nos sedimentos.

- **Análise Elementar**

Segundo Meyers (1997), valores de razão molar C/N entre 6 e 8 indicam origem marinha da matéria orgânica e valores superiores a 20, origem terrestre. Valores em torno de 10 sugerem uma composição mista de matéria orgânica, com contribuição tanto marinha quanto continental. O sedimento coletado na região de Abrolhos apresentou valores integralmente indicativos de material de origem marinha, para as duas campanhas de amostragem (Tabela 26) indicando alta produtividade autóctone.

Tabela 26: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N, no sedimento das campanhas 1 e 4, da região de Abrolhos.

Campanha 1				Campanha 4			
Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N
ABR01	0,21	1,31	6,38	ABR01	0,11	0,68	6,12
ABR02	1,5	9,95	6,61	ABR02	2,37	17,34	7,31
ABR03	0,94	6,74	7,15	ABR03	2,25	15,33	6,8
ABR04	0,02	0,02	0,79	ABR04	0,26	2,02	7,73
ABR05	1,13	8,44	7,46	ABR05	1,32	8,11	6,15
-	-	-	-	ABR05-2	1,05	7,31	6,94

- **Isótopos**

A região de Abrolhos apresentou valores de isótopos de $\delta^{13}\text{C}$ que indicam origem marinha do sedimento, variando entre -21,1 e -19,8. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ variaram entre 8,3 e 9,9 e indicam um processo acentuado de regeneração do nitrogênio por processos biológicos (Tabela 27).

Tabela 27: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1 e 7 na região de Abrolhos.

Campanha 1			Campanha 7		
Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
ABR01	-19,8	8,3	ABR01	-20,0	9,9
ABR02	-20,2	<LQ	ABR02	-20,9	7,8
ABR04	-21,1	<LQ	ABR04	-20,9	7,3

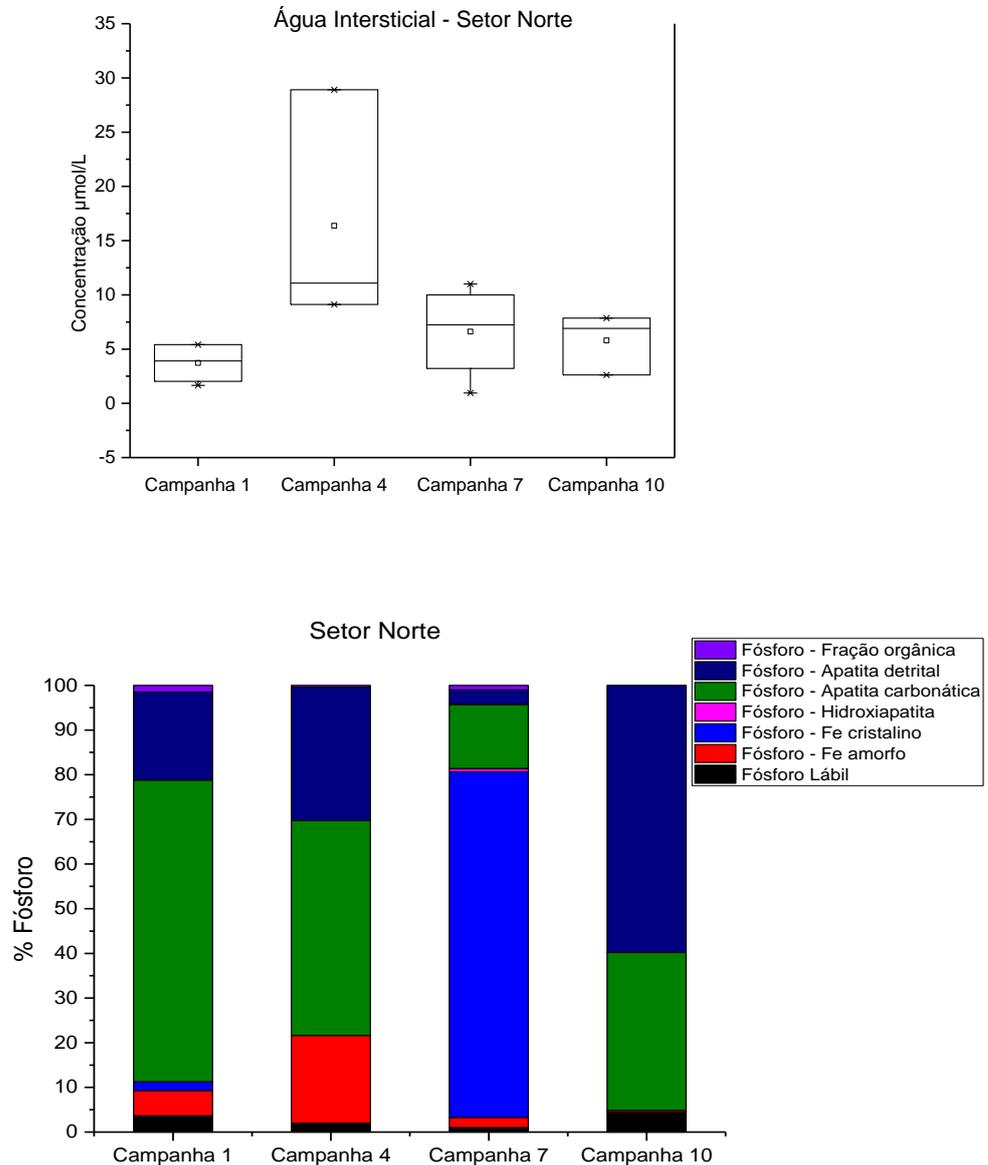
2.2.2 Setor Norte

2.2.2.1 Nutrientes

- **Especiação do fósforo no sedimento**

Na água intersticial do setor norte são observadas elevadas concentrações de fósforo na água intersticial na campanha 4, indicando intensa troca entre sedimento e a água (Figura 125). Em relação ao setor norte, as quatro campanhas contempladas (1, 4, 7 e 10) apresentam variações na composição do sedimento. As campanhas 1, 4 e 10 apresentam fósforo predominantemente associado a apatita detrital e carbonática, indicando contribuição alóctone e autóctone de sedimento.

Figura 125: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=14) expressa em porcentagem por fração para o Setor Norte nas campanhas 1, 4, 7 e 10.



Ressalta-se o incremento de Fe no sedimento nas campanhas 4 e 7. Na primeira, há o aumento da fração amorfa, relativa a óxidos de Fe provavelmente provenientes do aporte do Rio Doce. Na campanha 7 o perfil é bastante similar ao observado neste período em Abrolhos, com predomínio da fração de fósforo ligada ao ferro cristalino. Novamente, sugere-se que seja decorrente da remobilização de um sedimento enriquecido em Fe depositado anteriormente, como no momento que o rejeito chegou na plataforma continental. Já na campanha 10 o perfil indica o estabelecimento do depósito de material terrígeno associado a fosfatos em forma de apatita detrital.

2.2.2.2 Metais

- **Metais Parciais**

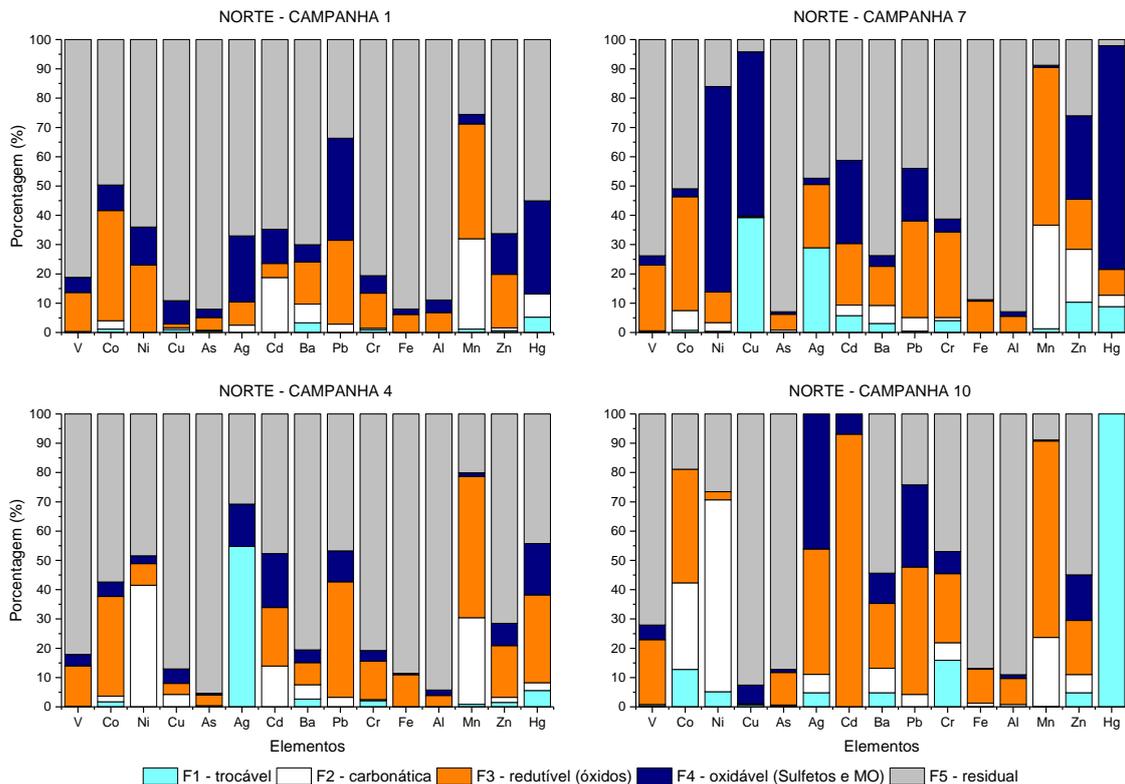
Dentre os elementos analisados nos sedimentos coletados na região norte, Mn, Ba e Pb apresentaram concentrações médias similares entre as campanhas 1 e 4. No entanto, as concentrações médias de Fe, Al, As, Co, Cr, V e Zn foram superiores na campanha 4 em comparação com a campanha 1, ao passo que os metais Ag, Cd, Cu e Ni tiveram concentrações mais elevadas na campanha 1 (Apêndice B). Ao comparar os níveis de concentração dos elementos estudados neste trabalho com os valores encontrados nas campanhas realizadas em abril e novembro de 2016, pode-se destacar que os níveis de Fe, Al e Mn encontrados na campanha 1 deste monitoramento foram similares aos encontrados na campanha de abril de 2016, considerando a região norte. Já os valores médios para Fe e Al encontrados na campanha 4, superaram os valores encontrados em ambas as campanhas de 2016. Esse padrão também pode ser observado para as concentrações médias de Ba, Co, Ni, Pb e Zn. Ao passo que o Mn apresenta valores na campanha 4 no mesmo nível ou ainda inferiores quando comparado com a campanha de novembro de 2016. Já para Ag e para As, os valores encontrados na campanha 1 e 7 são similares aos encontrados nas campanhas de abril e novembro de 2016, respectivamente. Cd, Cr e V apresentaram concentrações mais elevadas durante a campanha 10, sendo para Cr, os valores superiores aos descritos em 2016.

A comparação das concentrações encontradas neste monitoramento com a legislação brasileira para a dragagem de material sedimentares (CONAMA 454/2012; Apêndice B), é possível observar que alguns níveis de Mn e As encontram-se acima do estabelecido para nível 1, tanto para campanha 1, quanto para a campanha 4. Já para Hg, todos os pontos amostrais apresentaram concentrações maiores que o nível 1, e quase todos os pontos amostrais, exceto ITA 02, acima de nível 2 estabelecidos pela CONAMA 454/2012 (Apêndice B).

- **Metais – Especificação metais sedimento (Sequencial)**

Durante a campanha 1, exceto por Mn e Pb, os elementos são encontrados principalmente na fração residual (F5; Figura 126). Mn apresentou-se principalmente na forma redutível (F3), ao passo que Pb é observado principalmente na fração oxidável (F4). Pb também pode ser observado em grande proporção na fração redutível (F3), bem como Ba, Co, Cr, Ni, V e Zn. Na fração oxidável (F4), também é possível observar a presença de Ag, Cd e Hg. Mn e Cd também são observados em proporções consideráveis na fração carbonática (F2).

Figura 126: Especificação dos elementos analisados nos sedimentos do setor Norte em suas respectivas frações.



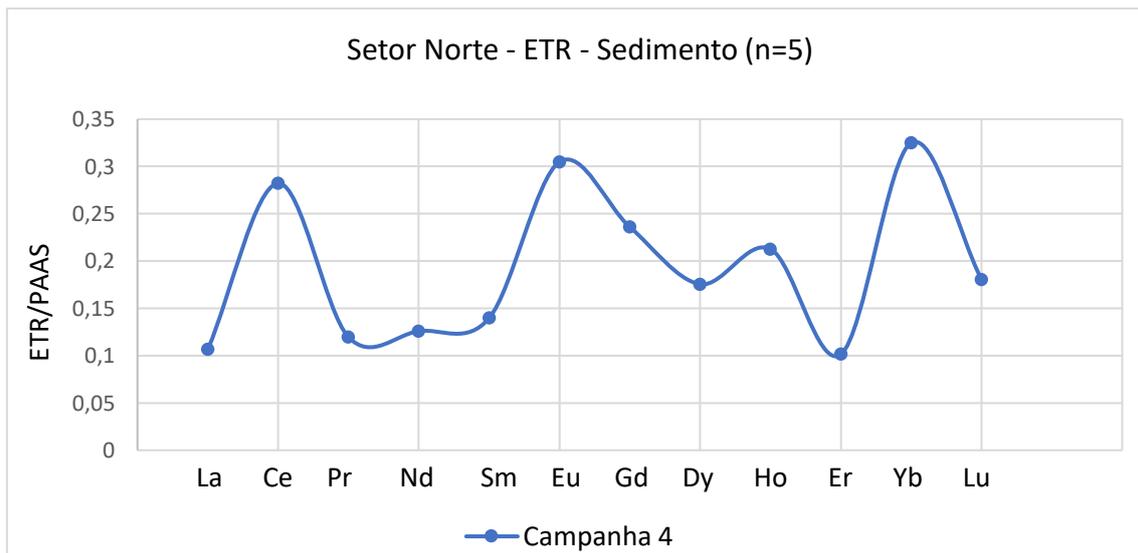
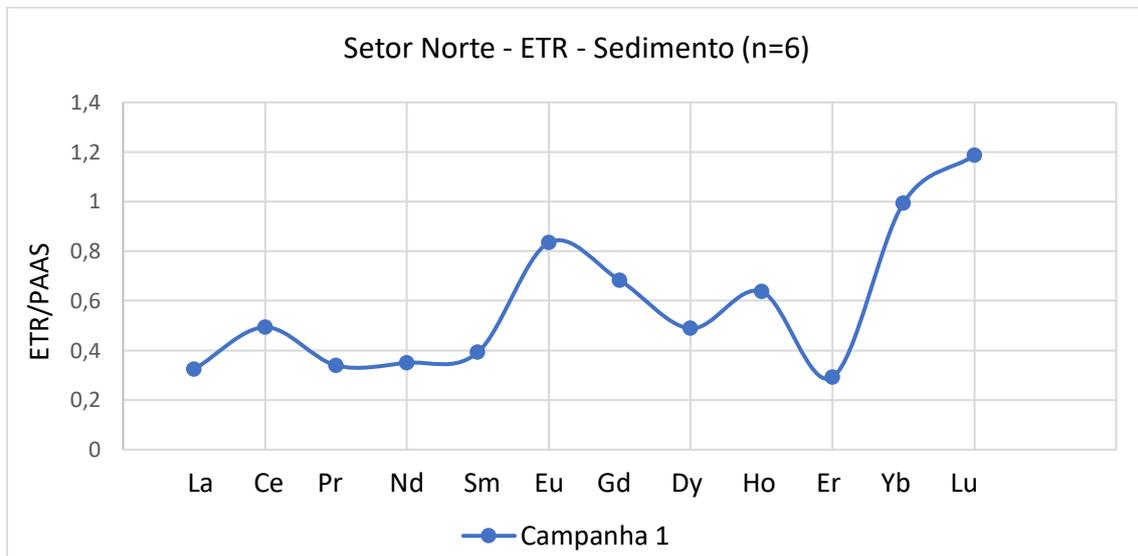
Durante a campanha 4, é possível notar uma diminuição na proporção de Ag, Hg, Ni, Cu e Pb na fração redutível (F4). Mn e Pb apresentaram um aumento na fração oxidável (F3), ao passo que Cd aumentou a proporção nas frações redutíveis (F3) e oxidáveis (F4). Ni apresentou uma troca da fração redutível para fração carbonática, enquanto Ag foi para fração trocável (F1). Eventos de troca de fração é notável durante a campanha 7, com Cd, Cu, Ni, Hg e Zn apresentando maiores proporções na fração oxidável (F4), possivelmente com o aumento da associação ao um material orgânico. Já na campanha 10, a troca de frações é notável para a redutível (F3) dos elementos Ag, Cd e Zn. Co e Ni apresentaram-se em grande proporção na fração carbonática. Já Hg, apresentou-se em totalidade na fração mais disponível, a trocável (F1).

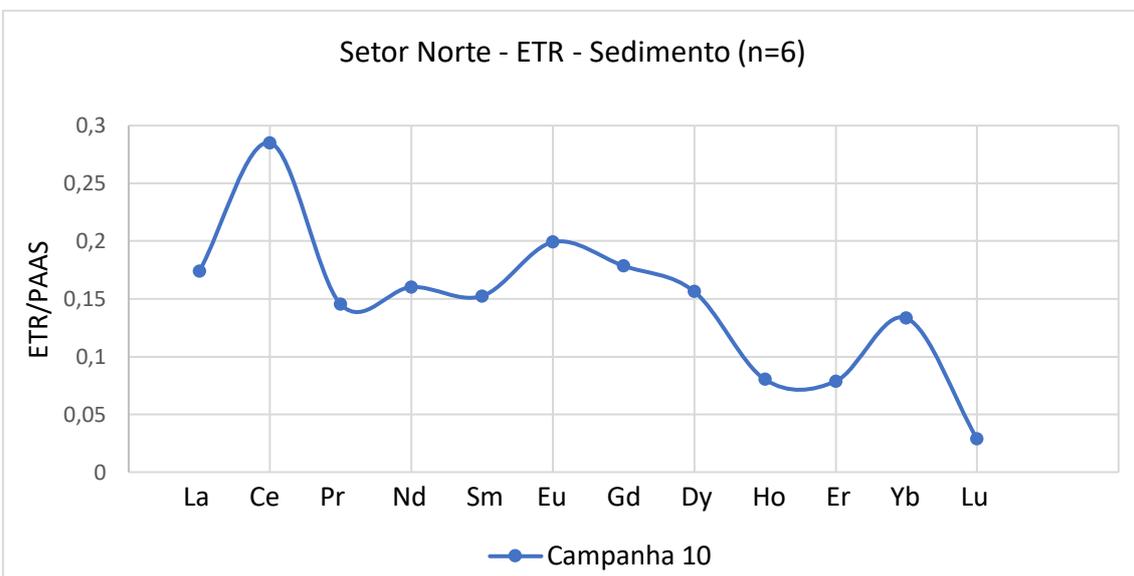
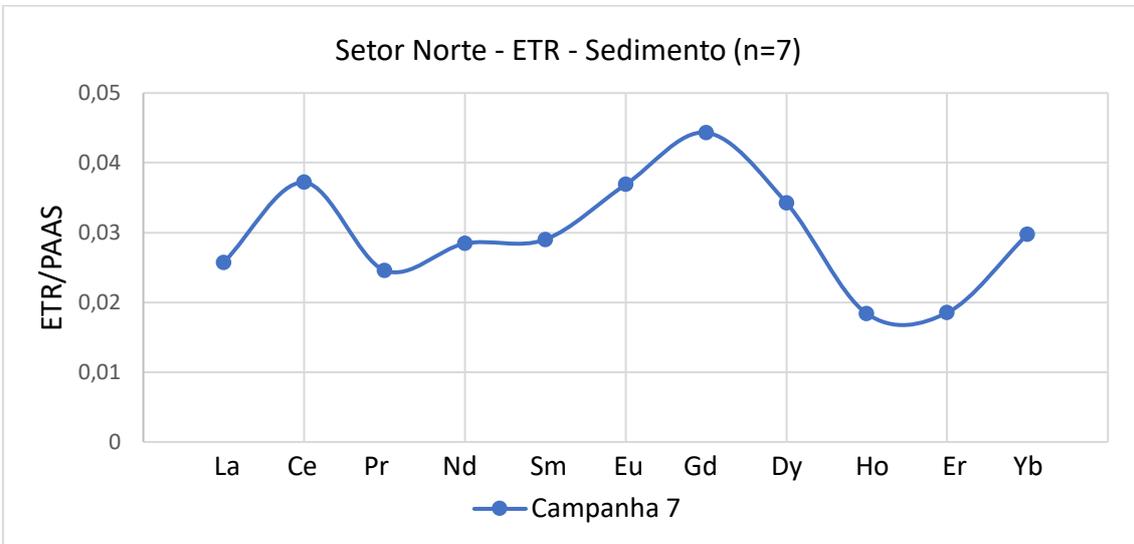
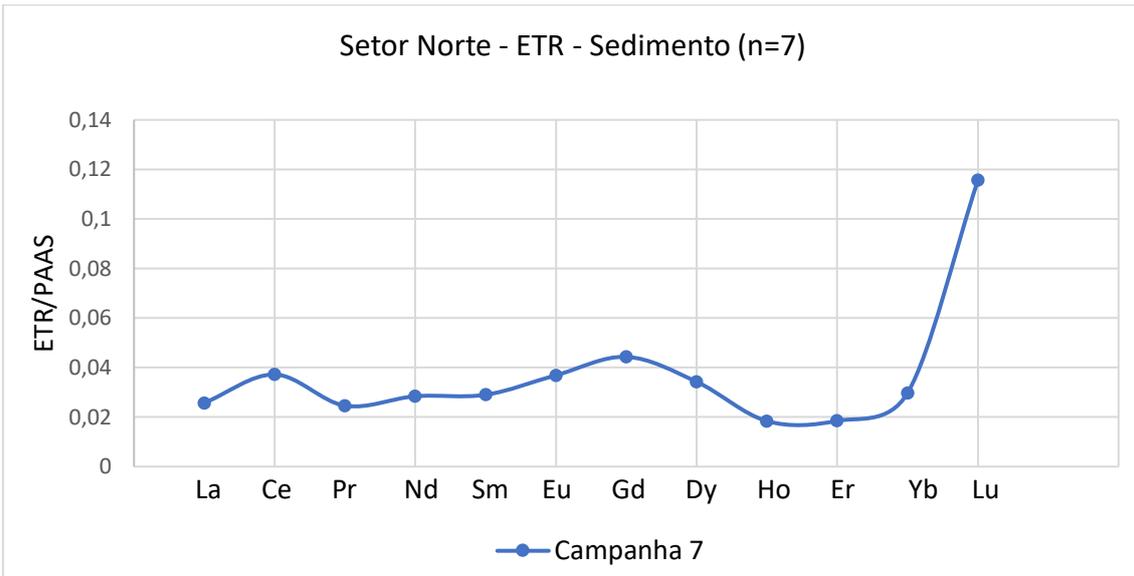
- **Terras Raras**

Em relação aos ETR no sedimento nas campanhas 1 e 4 (Figura 127) no setor norte, apesar apresentarem certa relação com o material da barragem, provavelmente ocorre uma mistura de outros minerais ricos em terras raras pesados (i.e Ho e Lu) oriundos de outras fontes, o que altera sua assinatura. A anomalia mais expressiva de Eu observadas no sedimento, mesmo não sendo positiva (>1), é coerentes com o que sugere a literatura para a para as rochas do quadrilátero ferrífero (KLEIN; LADEIRA, 2000, NERI et al., 2013; SELMI et al., 2009; SOUSA, 2017).

Sugere-se que quando a assinatura não é totalmente correspondente a do rejeito, como é o caso da campanha 1, mas possui características semelhantes, há o indicativo do material na barragem no local, sem que seja possível afirmar tal fato apenas pela análise dos ETR.

Figura 127: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018), campanha 4 (janeiro de 2019), campanha 7 (abril de 2019) e campanha 10 (julho de 2019) para as amostras de sedimento do Setor Norte.





Na campanha 7 no setor norte (Figura 127), ocorrida em abril de 2019, novamente os ETR se comportam de forma semelhante a Abrolhos, com enriquecimento de Lu traçando uma fonte alternativa em comum nessas regiões. Considerando que, no geral, as anomalias discutidas até aqui são negativas, por menor que seja o incremento de Lu leva a picos significativos, em especial para os ETRP que são naturalmente pouco concentrados. Mesmo que não seja possível inferir diretamente o que causa essas variações, sugere-se que seja um enriquecimento ligado a presença da monazita, e a ocorrência desse sinal nos demais setores em determinadas campanhas indica processos de remobilização e dispersão deste mineral em decorrência do aumento da hidrodinâmica local.

Excluindo o Lu do perfil (Figura 127) é possível perceber um padrão semelhante ao encontrado para o rejeito de minério no sedimento coletado na campanha 7, porém de forma menos concentrada. O mesmo ocorreu em Abrolhos, indicando que houve algum evento na plataforma que condicionou um ambiente com características em comum nessa campanha. Uma hipótese é que após a passagem da tempestade tropical Iba o fundo tenha sido remobilizado e um material depositado na época do rompimento da barragem tenha sido exposto, ou ainda que a maior energia hidrodinâmica na plataforma tenha carregado o sedimento com propriedades relativas ao rejeito para norte.

Ressalta-se, para respaldo desta discussão, que as variações dos ETRP neste e nos demais setores são opostas àquelas indicadas pelo background da região (testemunhos), sendo, portanto, indicativo de material diferente aportado mais recentemente na região.

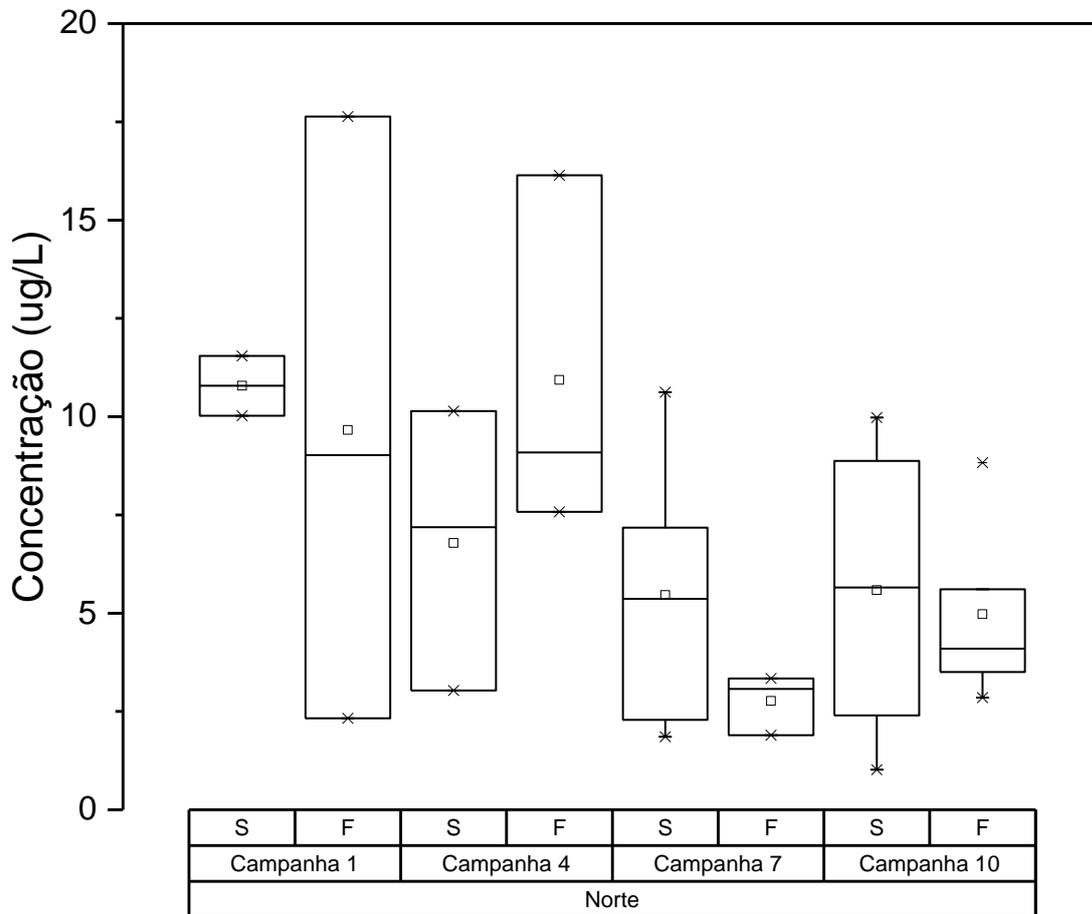
Na campanha 10 no setor norte (Figura 127), ocorrida em julho de 2019, nota-se muita coerência entre o perfil dos ETR do sedimento com o do rejeito de minério, incluindo as concentrações. Nesse caso, é importante considerar a presença do rejeito neste setor nessa campanha, que pode ser resultado tanto do aporte direto do rejeito pelo rio, como da remobilização e dispersão do sedimento junto ao fundo. Como discutido anteriormente, o MPS não apresentou assinatura do rejeito nesta campanha, o que confirma que a configuração observada no fundo é proveniente de eventos anteriores que carregaram e depositaram o rejeito mais ao norte.

2.2.2.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

No setor norte (Figura 128) as máximas concentrações também foram referentes as campanhas 4 e 7, caracterizadas por eventos climáticos. Assim na campanha 4 foi detectada a concentração máxima de hidrocarbonetos alifáticos totais de 5,88 ug/g (ITA 1) e máximos na campanha 7 de 7,78 ug/g e 7,14 ug/g, para DEG 1 e BN 2, respectivamente. Na campanha 10, os valores mantiveram-se entre 0,24 e 3,92 ug/g.

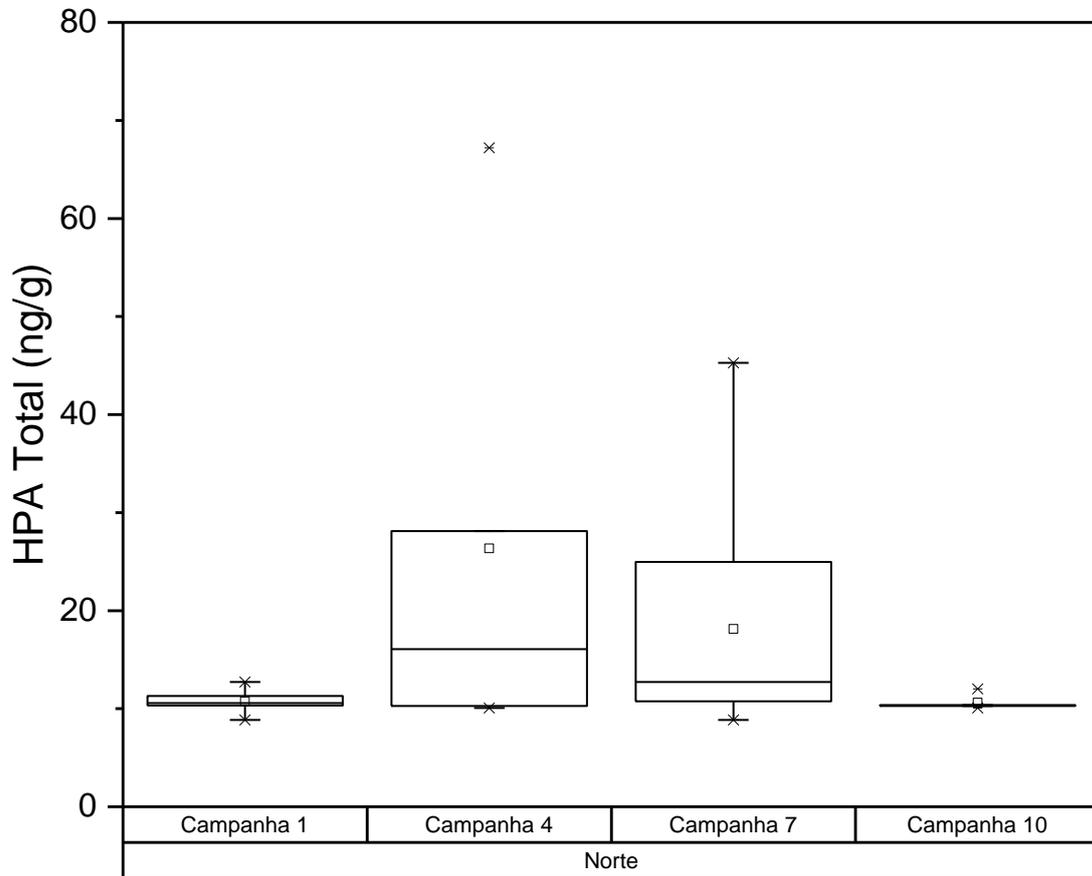
Figura 128. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Norte.



• **HPAs**

Na campanha 1, verifica-se que o efeito de dispersão da pluma em direção norte, chega até os pontos DEG (364,81 ng/g), que aliás são os pontos cujos níveis de concentração são os mais elevados durante todo o monitoramento, alcançando seu pico de 611,15 ng/g na campanha 7, vinculada a passagem do Iba.

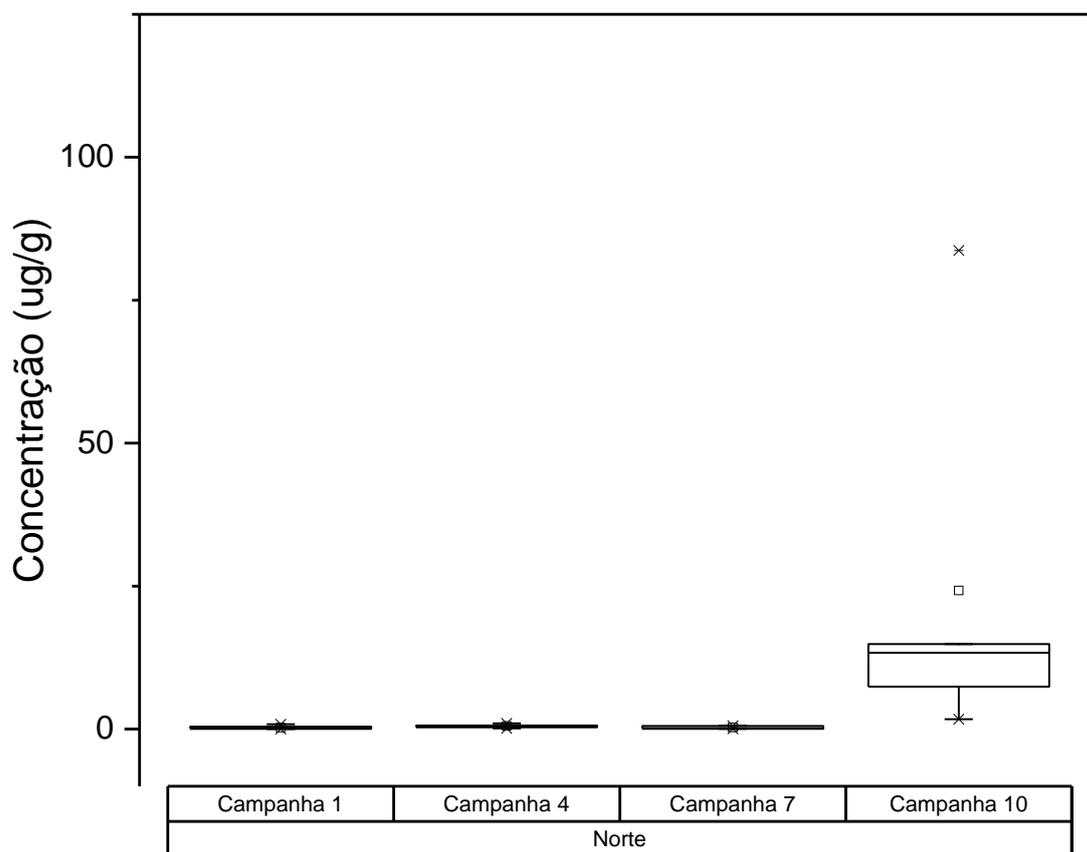
Figura 129. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Norte.



- **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

A Figura 130 ilustra para o Setor Norte as mesmas características de distribuição para esteróis em sedimento, o setor norte apresentou concentrações consideráveis apenas na campanha 10 com máximo de concentração de 83,72 ug/g, devido também a uma forte produção autóctone, identificada pela alta concentração de colesterol (80,56 ug/g).

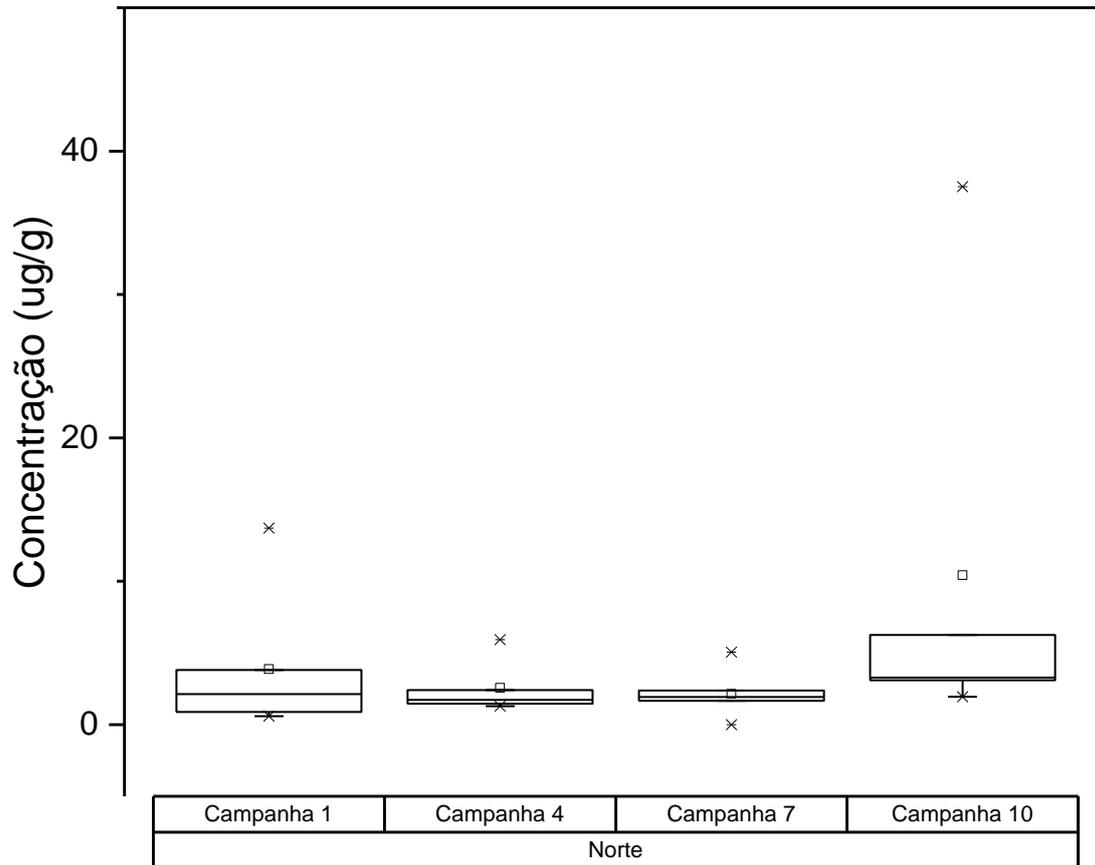
Figura 130. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor Norte.



- **Ácidos Graxos**

As concentrações de ácidos graxos totais em sedimento para as amostras do Setor Norte são apresentadas na Figura 131. Assim como verificado para os demais compartimentos, ocorre uma homogeneidade na distribuição durante as campanhas 1, 4 e 7. Esta homogeneidade denota que a presença destes compostos não está diretamente atrelada à composição do material sedimentar que aumenta significativamente em função da ressuspensão causada por eventos climáticos, mas sim do posterior efeito de aumento de produção primária a partir do enriquecimento de matéria orgânica e nutrientes logo após a estes eventos. Este perfil é claro ao observar que a concentração de ácidos graxos totais aumenta notoriamente, principalmente a partir da campanha 10 em todos os setores. Nesta campanha, são registrados o máximo de concentração de 37,52 ug/g em DEG 2.

Figura 131. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor Norte.



- **Pesticidas e PCBs**

Nas amostras de água foram detectados somente valores para Σ drins (aldrin+dieldrin) e em uma campanha de coleta. Nesta campanha, Σ drins ocorreu em 50% das amostras de água superficial e de fundo (n = 2 em cada compartimento). Os valores máximos detectados em água superficial e de fundo (0,76 ng L⁻¹ e 1,05 ng L⁻¹, respectivamente), estão abaixo do limite estipulado em legislação (Tabela 7 e Tabela 8).

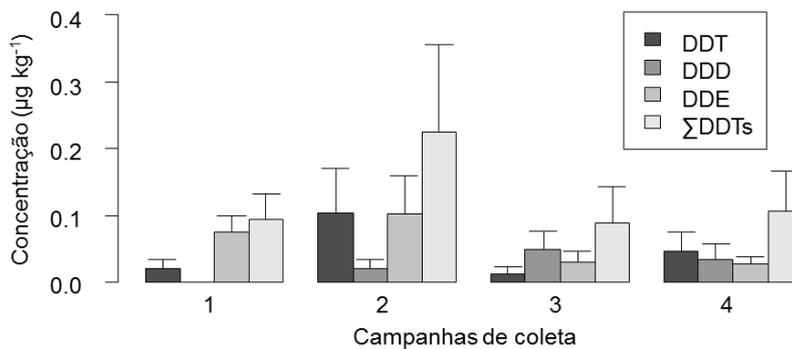
Nas amostras de sedimentos foram registrados somente valores para DDT e seus metabólitos DDD e DDE (coletivamente nomeados como DDX), entre 30 e 55% das amostras. Os valores máximos de DDT (0,31 μ g kg⁻¹), DDD (0,17 μ g kg⁻¹) e DDE (0,31 μ g kg⁻¹) estão abaixo do limite estipulado no CONAMA. A análise comparativa entre as concentrações de DDT e seus metabólitos DDD e DDE, bem como a razão (DDE + DDD)/ Σ DDT permite inferir se produtos com estes princípios ativos foram introduzidos recentemente (menos degradado) no ambiente, indicado quando há predominância de DDT em relação a seus metabólitos (BARAKAT et al., 2012), e / ou quando a razão for <0,50 (ALONSO-HERNÁNDEZ et al., 2014). Neste setor, DDE foi predominante, correspondendo a 56% do Σ DDT, seguido por DDT (22%) e DDD (21%), sugerindo que os DDTs registrados são provenientes de

introdução pretérita. A mesma conclusão pôde ser obtida através da razão $(DDE + DDD)/\Sigma DDT$, com o valor 0,59.

Na Figura 30: observam-se maiores concentração de $\Sigma DDTs$ na segunda campanha de coleta, porém sem diferença significativa em relação às demais campanhas (teste Kruskal-Wallis; $p = 0,63$).

Não há análises pretéritas de POPs na região previamente a este relatório para fins comparativos. Ainda assim, embora alguns POPs tenham sido detectados nas amostras do setor norte, pode-se considerar que esse setor não apresenta impactos em relação a estes contaminantes, visto que os valores encontrados estão abaixo dos limites indicados pelo CONAMA, e provenientes de provável introdução pretérita.

Figura 132 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) e do somatório destes ($\Sigma DDTs$) por campanhas amostrais (1 – 4) realizadas no setor Norte.



- **Análise Elementar**

Os valores de razão C:N do sedimento do setor norte mostram origem marinha em todas as campanhas e estações de coleta. A única exceção é a amostra ITA02, da campanha 10, que indica origem terrígena. Os valores variaram entre 1,66 e 75,45 (Tabela 28).

Tabela 28: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N no sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 do setor norte..

Campanha 1				Campanha 4				Campanha 7				Campanha 10			
Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N
DEG01	0,04	0,23	5,28	DEG01	0,10	0,44	4,61	DEG01	0,10	0,41	4,23	DEG01	0,05	0,20	3,96
DEG02	0,08	0,49	6,22	DEG02	0,14	0,76	5,38	DEG02	0,09	0,51	5,82	DEG02	0,09	0,51	5,81
BN01	0,11	0,66	5,88	-	-	-	-	-	-	-	-	BN01	0,13	0,69	5,13
BN02	0,05	0,24	4,83	BN02	0,10	0,38	3,76	BN02	0,09	0,56	6,26	BN02	0,11	0,64	6,10
ITA01	0,03	0,04	1,66	ITA01	0,06	0,13	2,16	ITA01	0,10	0,57	5,50	ITA01	0,08	0,47	6,04
ITA02	0,03	0,11	3,12	ITA02	0,08	0,31	3,80	ITA02	0,17	1,00	5,96	ITA02	0,06	4,45	75,45

- **Isótopos**

Os valores de isótopo $\delta^{13}\text{C}$ do sedimento no setor norte variaram entre -24,4 e -21,5, o que indicam uma predominância de origem marinha. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ ficaram abaixo do limite de quantificação

Tabela 29: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 no setor norte.

Campanha 1			Campanha 4			Campanha 7			Campanha 10		
Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
DEG01	-23,9	<LQ	DEG01	-23,8	<LQ	DEG01	-23,6	<LQ	DEG01	-24,4	<LQ
BN01	-21,5	<LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BN02	-23,0	<LQ	BN02	-22,8	<LQ	BN02	-22,5	<LQ	BN02	-23,1	<LQ
ITA01	-22,4	<LQ	ITA01	-22,3	<LQ	ITA01 D1	-22,1	<LQ	ITA01	-22,7	<LQ
-	-	-	-	-	-	ITA01 D2	-22,2	<LQ	-	-	-

2.2.3 Setor Foz

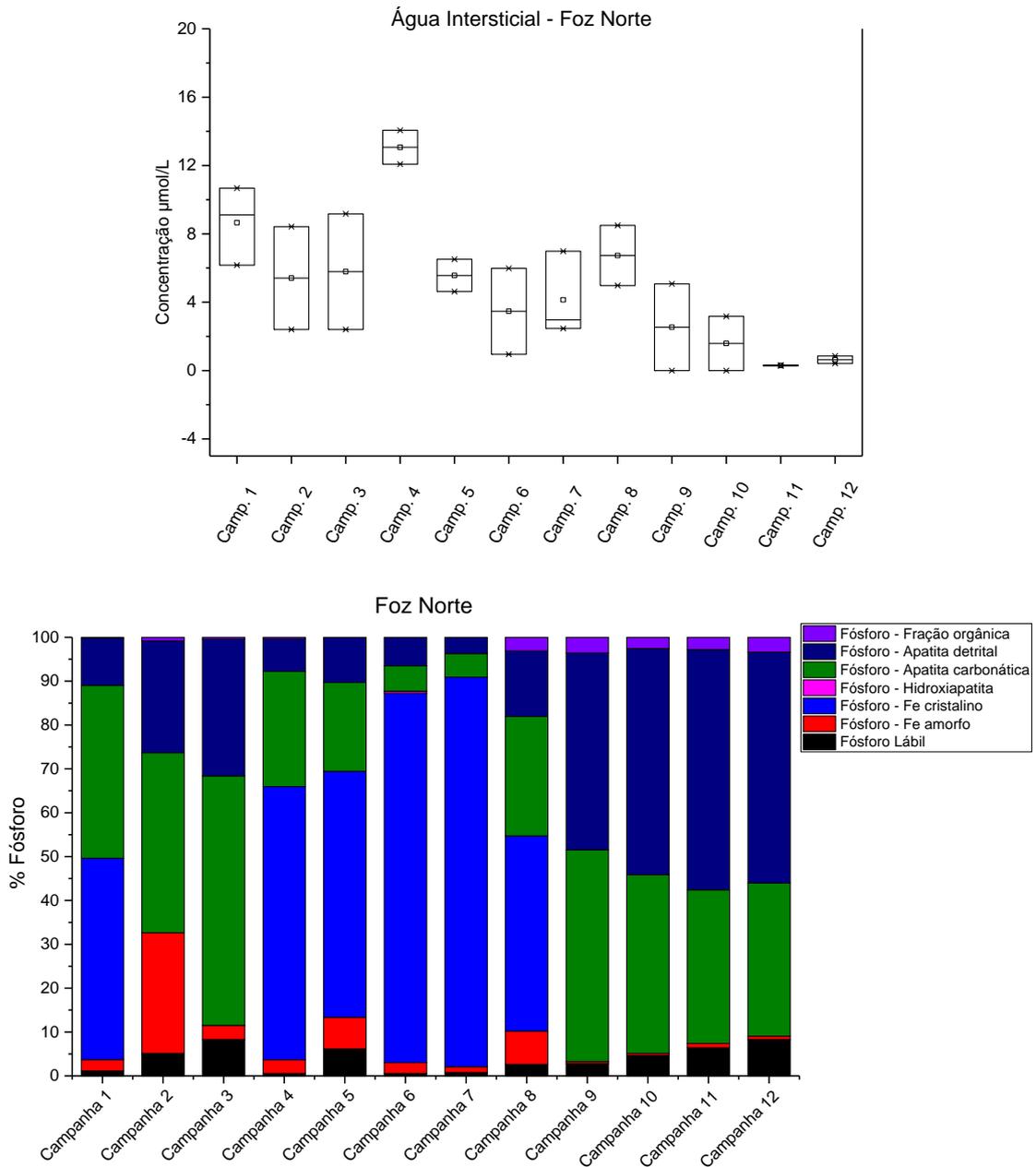
2.2.3.1 Nutrientes

- **Especiação do fósforo no sedimento**

No setor norte da foz do Rio Doce (Figura 133) são observadas concentrações variáveis de ortofosfato na água intersticial, com valores maiores nas primeiras campanhas, e diminuição das últimas 3 campanhas, indicando uma possível difusão de fósforo para a água, ou incorporação na forma particulada, sendo essa segunda mais provável, uma vez que não houve o aumento do PID e PT na água.

Nas 3 primeiras campanhas o P no sedimento apresentou comportamento variável. Na campanha 2 houve o maior incremento de P-Fe Amorfo, o que sugere maior ocorrência de óxidos de ferro no sedimento neste momento. As campanhas de 4 a 8 estão mais enriquecidas em Fe-Cristalino, que pode indicar a remobilização do fundo. Nas campanhas seguintes, de 9 a 12, a predominam o fósforo na forma de apatita detrital e carbonática, indicando uma origem mista de sedimento, porém com menor influência do rejeito neste setor da foz.

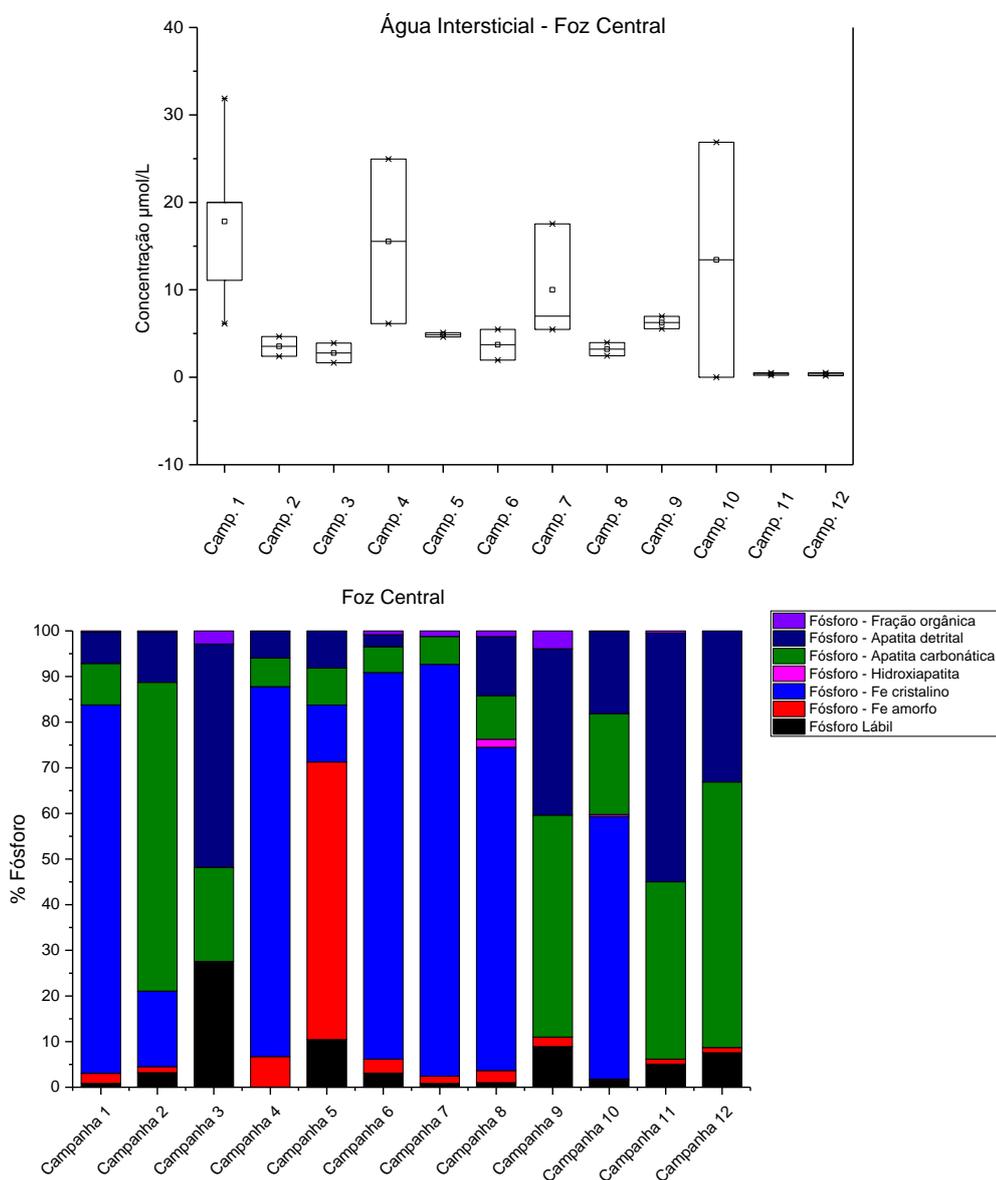
Figura 133: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=22) expressa em porcentagem por fração para os setor norte da foz nas 12 campanhas amostrais.



O fósforo presente na água intersticial na foz central apresenta variações ao longo das 12 campanhas (Figura 134). Os maiores valores são obtidos nas campanhas 1, 4, 7 e 10, e os mais baixos para as campanhas 11 e 12, evidenciando as trocas diagenéticas entre as matrizes sedimento e água. Diferentemente do comportamento observado para o setor norte e sul, o fósforo intersticial na foz central varia em diferentes momentos, e não de forma progressiva entre as campanhas.

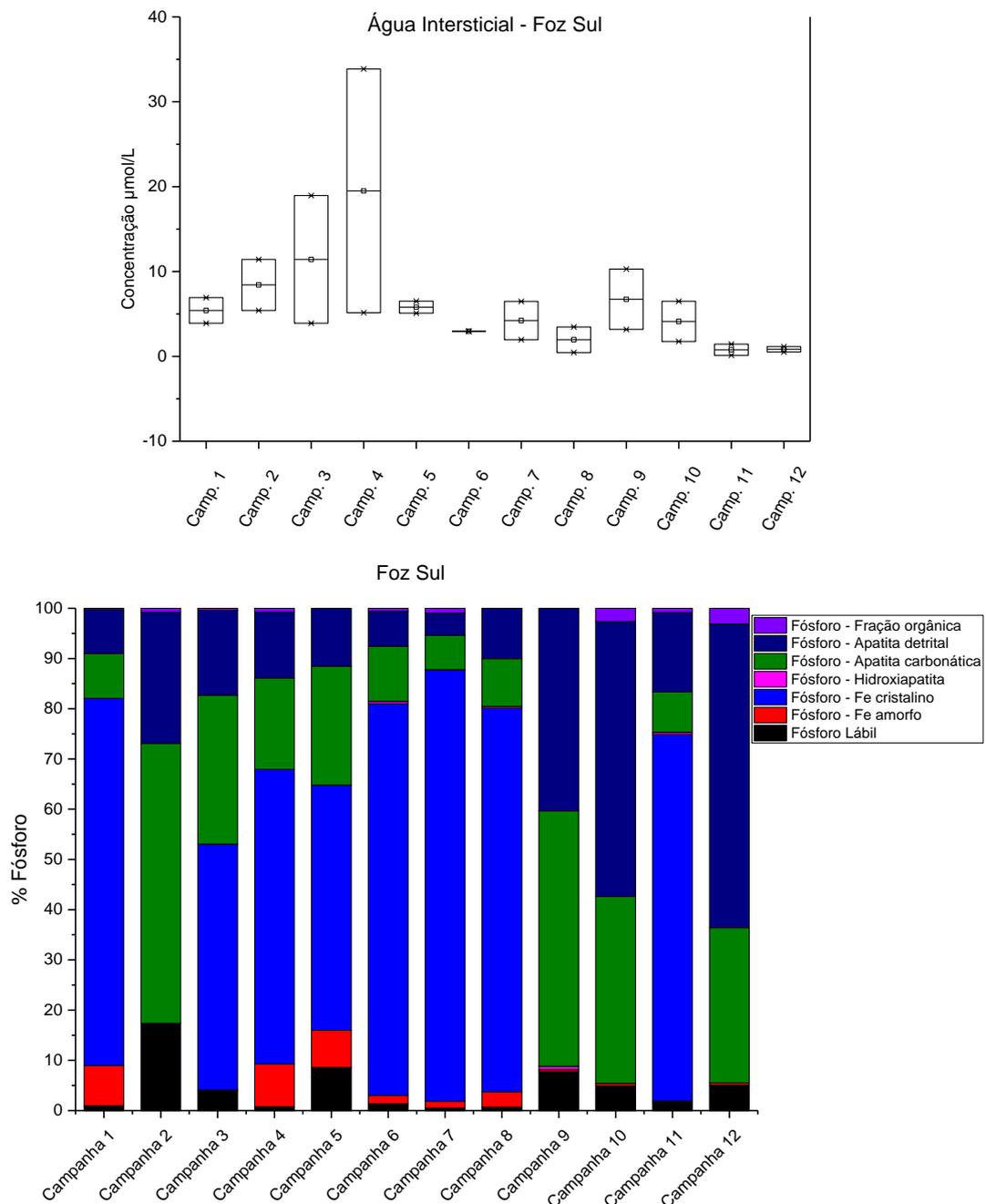
Na foz central são obtidos os maiores sinais de fósforo ligada ao ferro, o que de imediato já confirma a forte contribuição do aporte de material enriquecido neste metal pelo rio (Figura 134). Em especial, cita-se a ocorrência predominante de óxidos de ferro na campanha 5, que pode estar relacionada e deposição do sedimento enriquecido aportado pela maior vazão observada na campanha anterior. Nas campanhas 6, 7 e 8 predominou o P ligado ao Fe-cristalino, como foi para o setor norte. Na campanha 10 ainda há importante contribuição do Fe-cristalino neste setor. Estas frações representam os principais indicadores do rejeito para este parâmetro. Os valores de P ligado as frações de Fe neste monitoramento estão, por exemplo, muito acima do encontrado por Brahma et al. (2014) no sedimento marinho costeiro da Índia após períodos de monções. As demais frações de fósforo ocorrem em pequenas concentrações.

Figura 134: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento ($n=22$) expressa em porcentagem por fração para o setor central da foz nas 12 campanhas amostrais.



O fósforo na água intersticial do setor sul foi maior na campanha 4, quando houve maior vazão do rio (Figura 135). Os valores diminuem após esta campanha, com os mínimos observados nas campanhas 11 e 12. Novamente, há o predomínio das frações ligadas ao ferro no da foz sul sedimento (Figura 135), com comportamento muito similar a foz norte. Dessa forma, a foz central apresenta algumas diferenças do setor norte e sul, ligadas ao incremento de ferro o sedimento, o que indicam uma possível influência direta do rejeito neste setor, que então dispersado para norte e para sul de acordo com as forçantes oceanográficas.

Figura 135: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento ($n=52$) expressa em porcentagem por fração para os setores da foz (norte, central e sul) nas 12 campanhas amostrais.



2.2.3.2 Metais

- **Metais Parciais**

Referente aos níveis dos elementos estudados no sedimento, Fe (Figura 136), Al (Figura 137), Mn (Figura 138), As, Ba, Co, Pb, V e Zn (Apêndice B) apresentaram semelhanças em seus padrões de distribuição das concentrações entre as campanhas. Maiores concentrações desses elementos são observadas, principalmente, entre as campanhas 4 e 7, apresentando menores concentrações nas campanhas iniciais (1 a 3) e após a campanha 8. Aumento da concentração desses elementos podem estar associados a um maior aporte continental e subsequente deposição desse material durante essas campanhas.

Figura 136: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de ferro em sedimentos do setor foz (central, sul e norte).

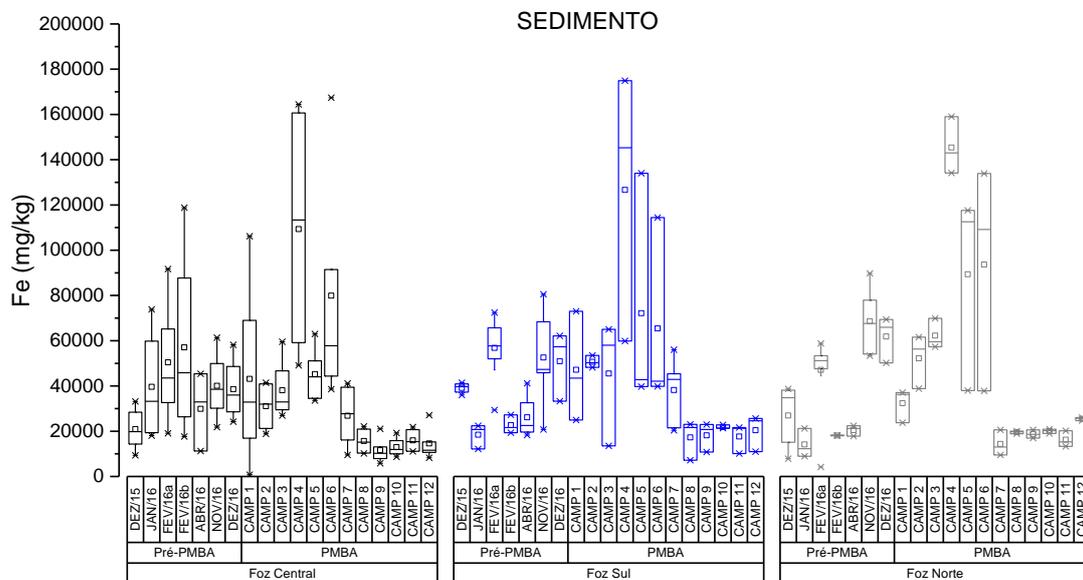


Figura 137: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de alumínio em sedimentos do setor foz (central, sul e norte).

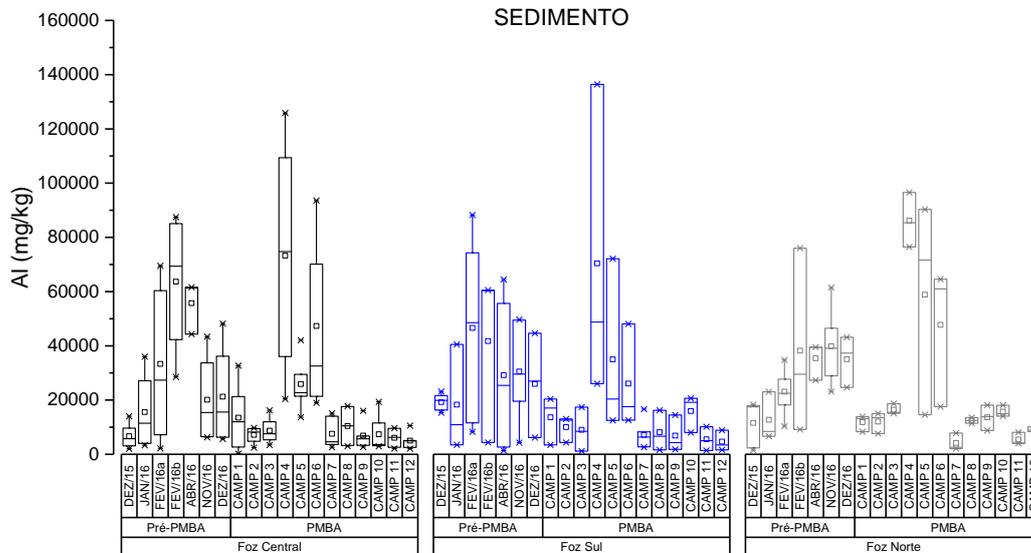
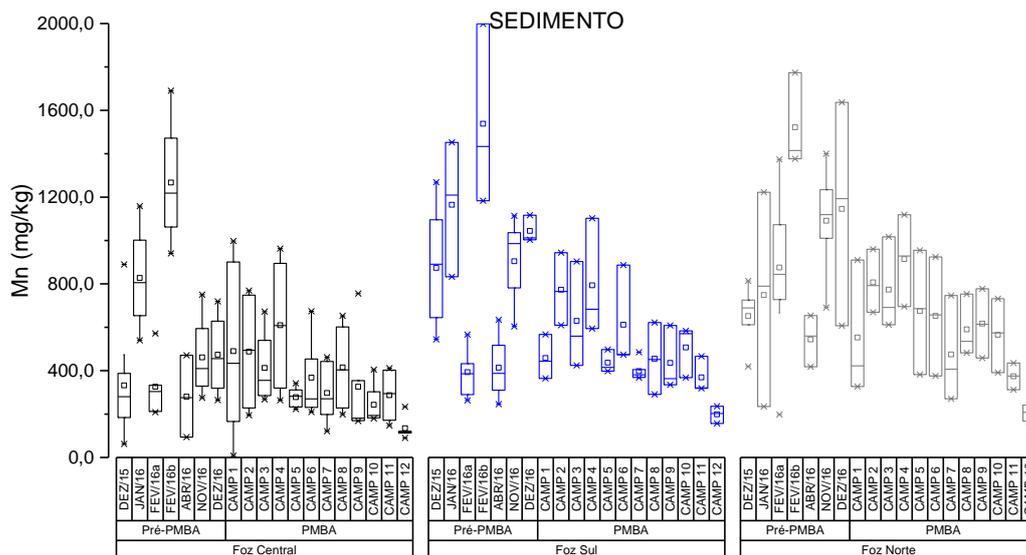


Figura 138: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de manganês em sedimentos do setor foz (central, sul e norte).



Em comparação das concentrações encontradas na região da Foz com a legislação brasileira vigente (CONAMA 454/2012), nota-se que os elementos As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg apresentaram concentrações superiores ao nível 1 estabelecido pela resolução. Desses, apenas o As apresentou concentrações acima do nível 2, principalmente na porção sul da foz. No caso do As, a região costeira da foz do rio Doce já possui um histórico de concentrações relativamente elevadas (MIRLEAN et al., 2011). Nessa questão, Cagnin e colaboradores (2019) apresenta o histórico de intensa atividade de

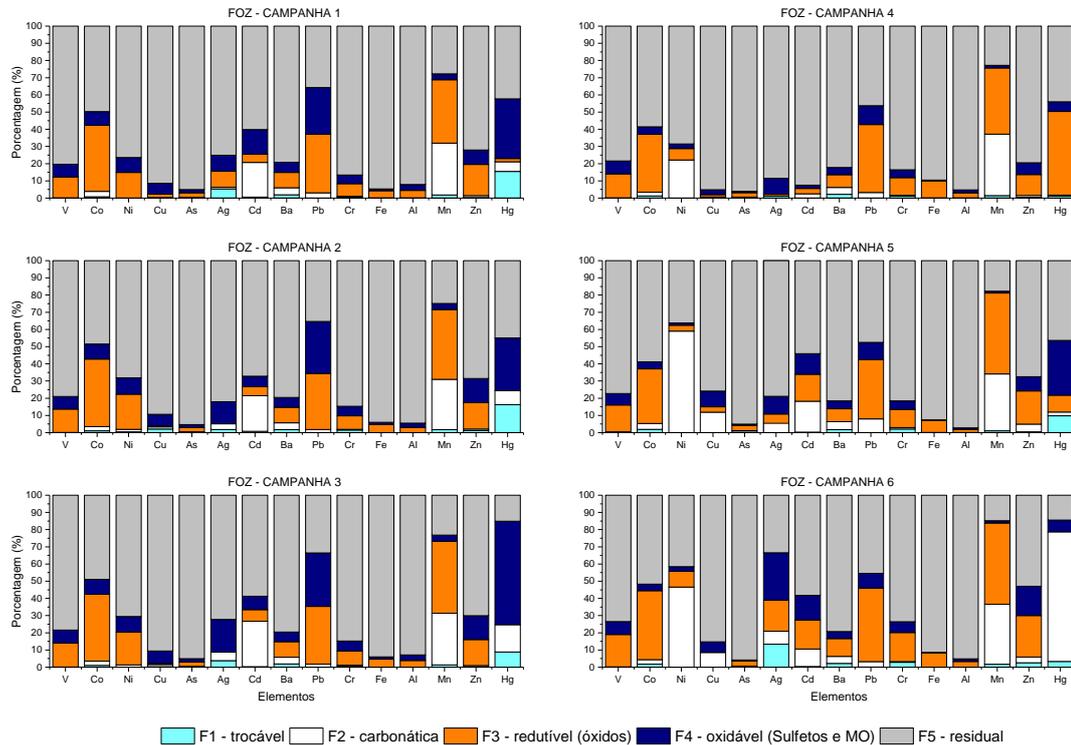
mineração no quadrilátero ferrífero em Minas gerais e carreamento de materiais contendo As pelo rio Doce como principais fornecedores desse elemento para a plataforma adjacente ao rio Doce.

No sentido de verificar a ocorrência de níveis acima dos indicados como possíveis causadores de impactos agudos e crônicos à biota, os mapas de frequência de ocorrência para o setor da Foz indicaram que Cr, Cu, Ni, Pb e Zn apresentaram valores acima dos níveis crônicos ao menos 15% do tempo de monitoramento na região (Apêndice B), sendo as estações SD 02, SD N30 e SD S20 sempre apresentando essas ocorrências. No caso do Pb e Zn, esses apresentaram valores acima dos níveis agudos em 15% do período nas estações SD 02 e SD 01, respectivamente.

- **Metais – Especiação metais sedimento (Sequencial)**

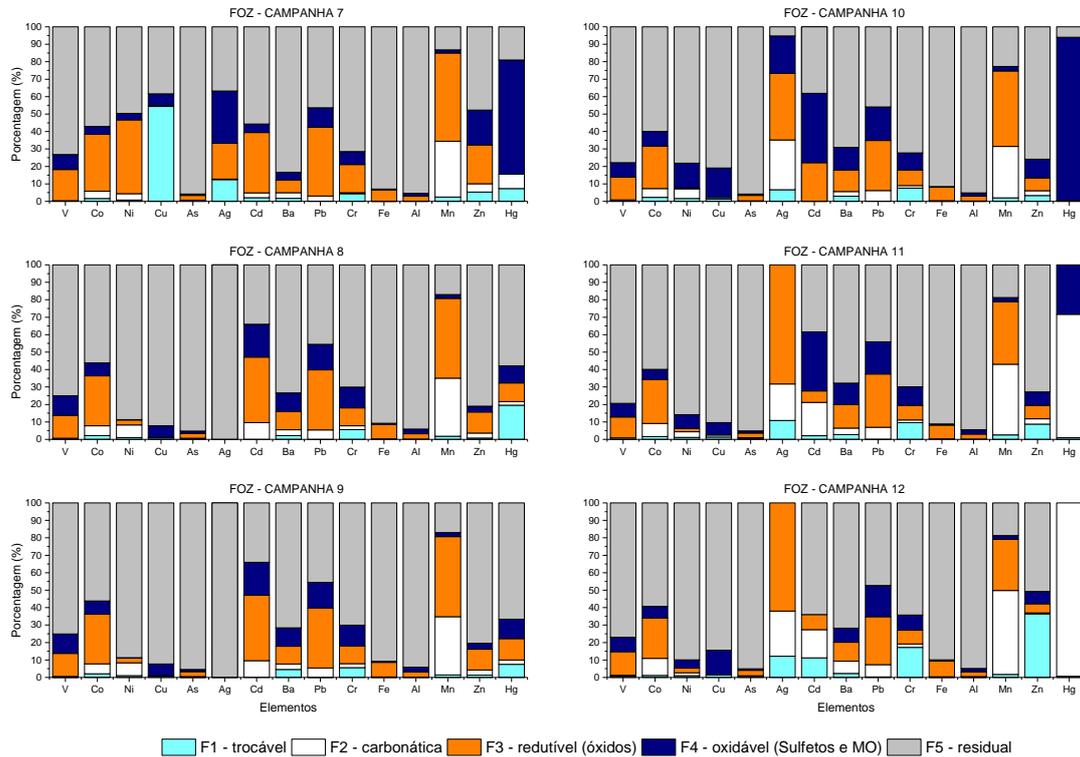
A composição das frações para os elementos analisados nos sedimentos do setor foz não apresentou grandes variações entre as campanhas 1 a 6, exceto por Ag, Ni e Hg (Figura 139). A maior parte dos elementos são observados na fração residual, sendo o Mn e Pb presentes em maior proporção na fração redutível (F3). Co, Ni, V e Zn também apresentam proporções consideráveis na fração redutível (F3), contudo, Ni apresenta uma alteração de fração a partir da campanha 4, elevando consideravelmente sua proporção na fração carbonática (F2). Na fração carbonática, é possível observar consideráveis proporções de Mn e Cd, este último diminuindo essa proporção na campanha 4. Hg apresenta um comportamento de modificação das frações entre as campanhas, aumentando a proporção oxidável (F4) da campanha 1 até a 3, alterando para a maior parte na fração oxidável na campanha 4, voltando para oxidável na campanha 5 e indo para carbonática na campanha 6.

Figura 139: Especificação dos elementos analisados nos sedimentos do setor foz em suas respectivas frações para as campanhas 1 a 6.



Para o segundo semestre do monitoramento (Figura 140), é notável o aumento da proporção de Ni e Cd na fração redutível (F3) durante a campanha 7, contudo o Ni volta a diminuir nessa fração na campanha 8, o que para o Co só ocorre na campanha 11. Essas alterações podem estar associadas a eventos de maior aporte ou mobilização do rejeito ainda presente nos sedimentos com o aumento da energia e processos como ondas e correntes. Cd apresenta um aumento contínuo de sua proporção na fração oxidável (F4) da campanha 7 a 11. Contudo na campanha 12 esse elemento (Cd) não se apresenta mais nessa fração, aumentando a proporção na fração trocável (F1), o que pode estar sendo um efeito de liberação desse elemento pela degradação da matéria orgânica. Hg, assim como no primeiro semestre, continua a mudar a fração de maior associação, passando de principalmente, oxidável (F4) nas campanhas 7 e 10, para residual (F5) nas campanhas 8 e 9 e para carbonática (F2) nas campanhas 11 e 12.

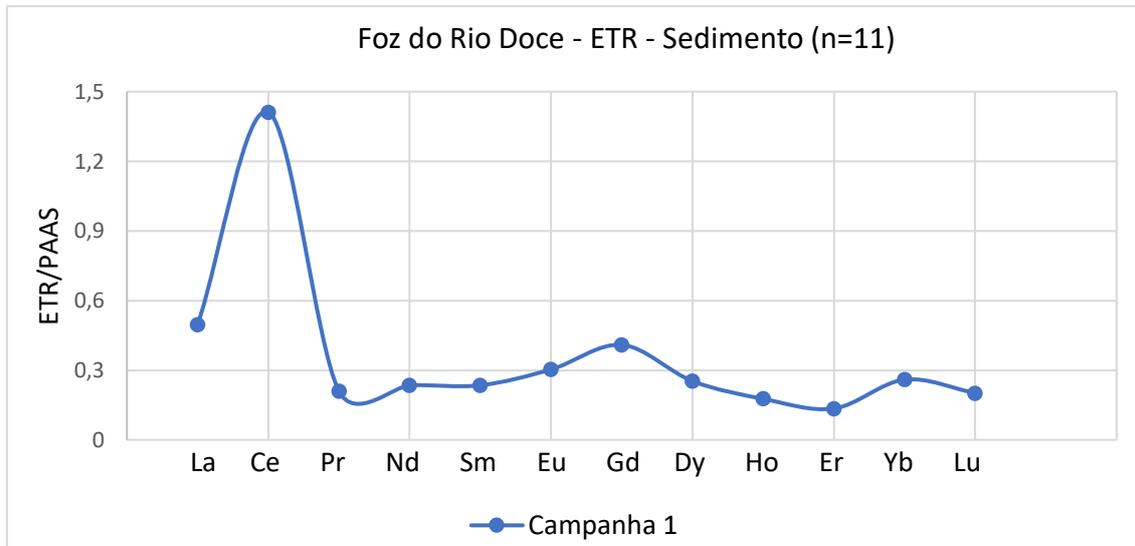
Figura 140: Especificação dos elementos analisados nos sedimentos do setor foz em suas respectivas frações para as campanhas 7 a 12.



• Terras Raras

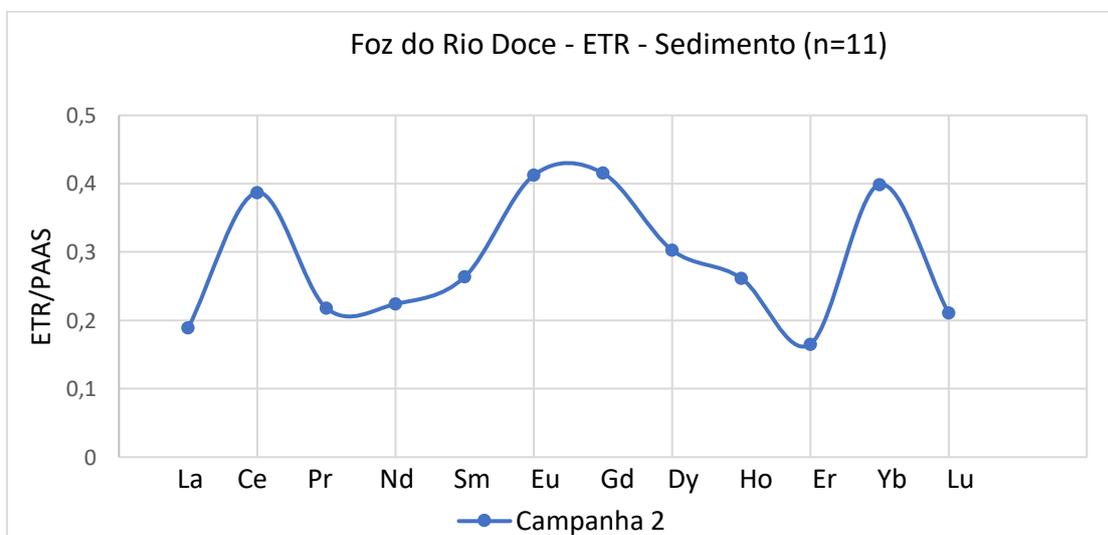
A foz do Rio Doce contempla as 12 campanhas amostrais, que serão discutidas separadamente a seguir. Na primeira campanha amostral (Figura 44) nota-se uma anomalia positiva de Ce bastante pronunciada no sedimento, e variações positivas para os terras raras médios e Yb, como ocorre para o rejeito. É possível que fatores ligados a processos de oxirredução tenham gerado um incremento de Ce, pois esse terra rara que sofre variação no seu estado oxidativo, podendo assumir a forma Ce^{4+} . De acordo com Su e colaboradores (2017) a assembleia mineral da rocha fonte controla a composição dos ETR carregados pelo MPS, porém os óxidos de Fe e Mn funcionam como hospedeiros principais das frações lábeis destes metais após sua dissociação por intemperismo, fazendo com que estas anomalias sofram variações.

Figura 141: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (novembro de 2018) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



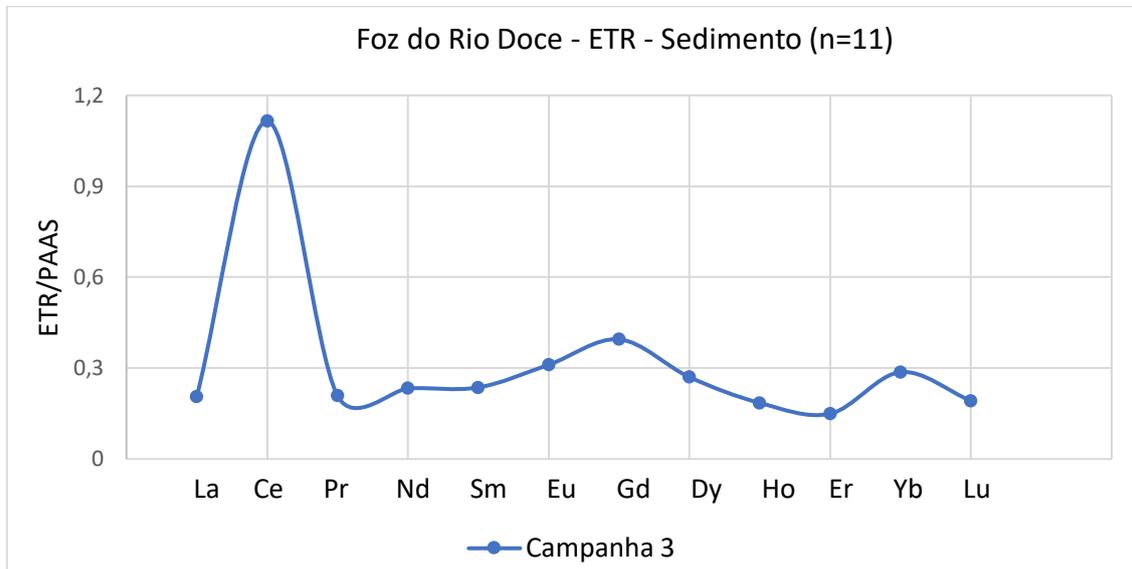
Na campanha 2 na foz do Rio Doce (Figura 45), ocorrida em novembro de 2018, observa-se bastante coerência entre o MPS o rejeito. Mais adiante será mostrado que existe assinatura também para o sedimento. Apesar dos resultados dos ETR serem discutidos com base nas médias que indicam uma tendência, as assinaturas para a foz do Rio Doce por estação são muito similares para todas as estações. É possível, portanto, inferir que há a presença do rejeito no sedimento deste setor, e que provavelmente o MPS contém, além do material do rejeito, outra fonte mineral que promove pequena variação na sua distribuição.

Figura 142: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 2 (novembro de 2018) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



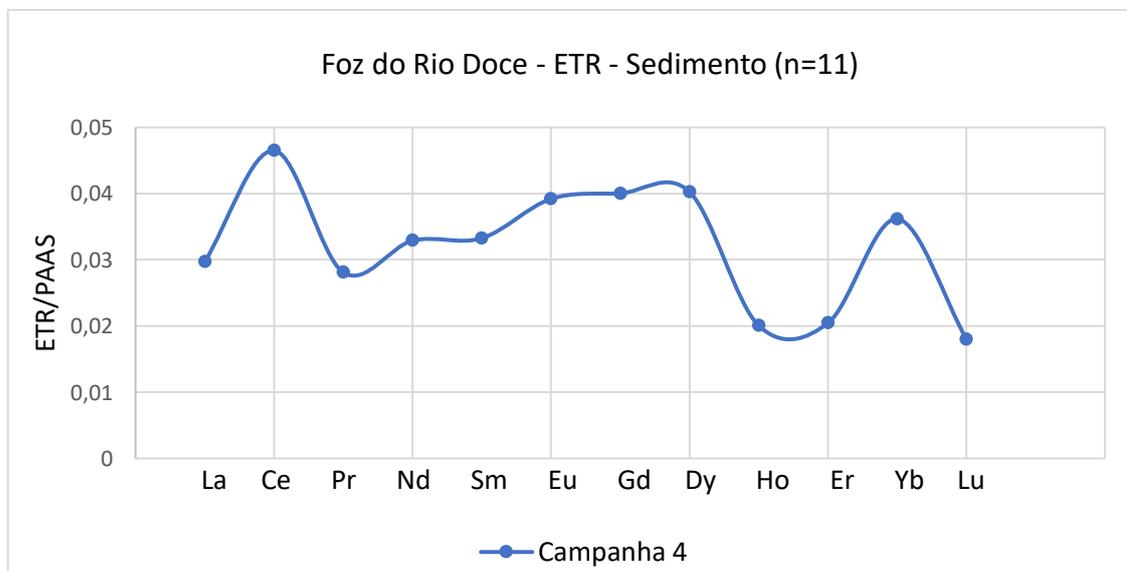
A campanha 3 na foz do Rio Doce (Figura 143), ocorrida em dezembro de 2018, possui características semelhantes as observadas para a campanha 1 no sedimento. Desconsiderando a distorção causada pelos valores de Ce, o restante do perfil dos ETR no sedimento é coerente com a assinatura do rejeito.

Figura 143: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 3 (dezembro de 2018) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



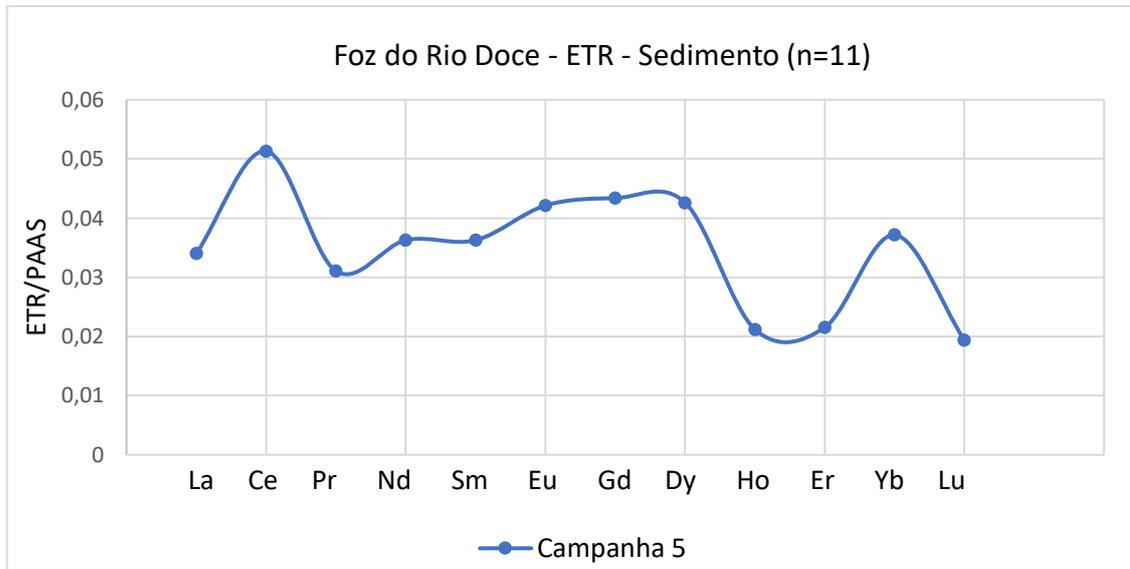
Na campanha 4 na foz do Rio Doce (Figura 144) o sedimento indica a presença do rejeito neste setor, porém menos concentrado do que o material originário da barragem.

Figura 144: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



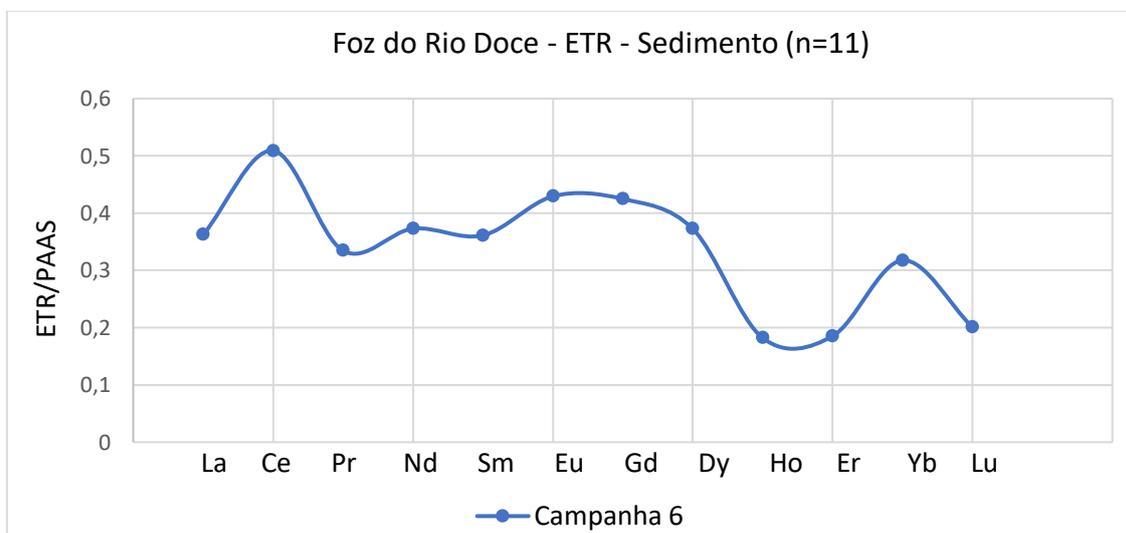
A campanha 5 da foz do Rio Doce (Figura 145) os ETR novamente indicam a presença do rejeito no sedimento, porém menos concentrado do que na barragem.

Figura 145: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 5 (fevereiro de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



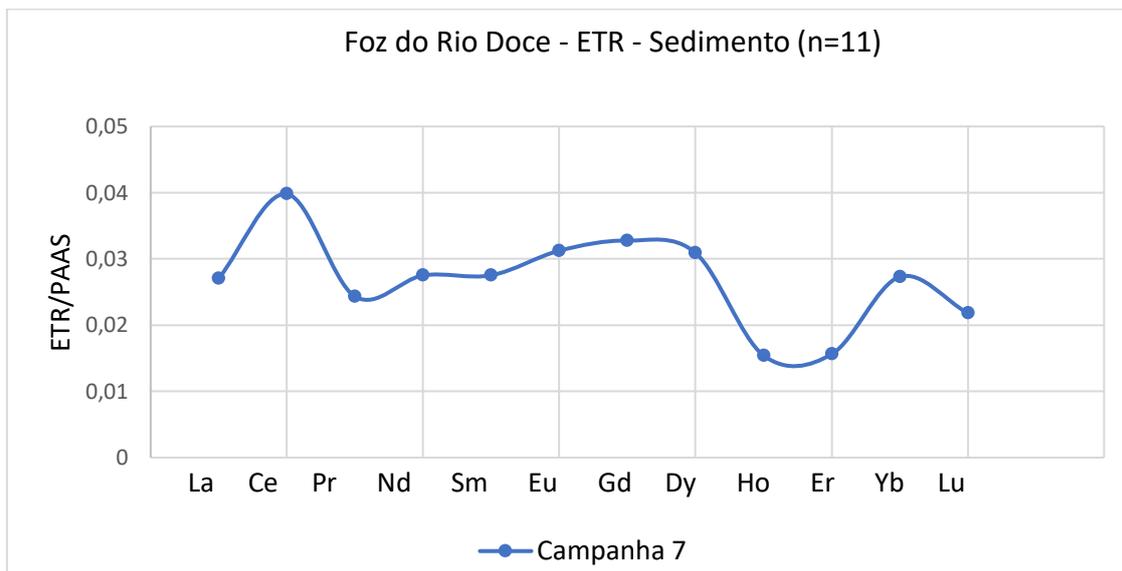
A campanha 6 na foz do Rio Doce (Figura 146), ocorrida em março de 2019, indica a presença do rejeito no sedimento, que se encontra tão concentrado quanto o material da barragem analisado e com a assinatura equivalente bem definida. Esta diferença na concentração do sedimento pode indicar o ressurgimento do material mais concentrado depositado no momento do rompimento da barragem, o que implica na mudança da composição do fundo por remobilização. Nesse sentido, cita-se novamente a assinatura encontrada na campanha 1 para a foz do Rio Doce (Figura 45) que é semelhante a desta campanha, mostrando que este processo pode ser cíclico e dependente das condições hidrodinâmicas.

Figura 146: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 6 (março de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



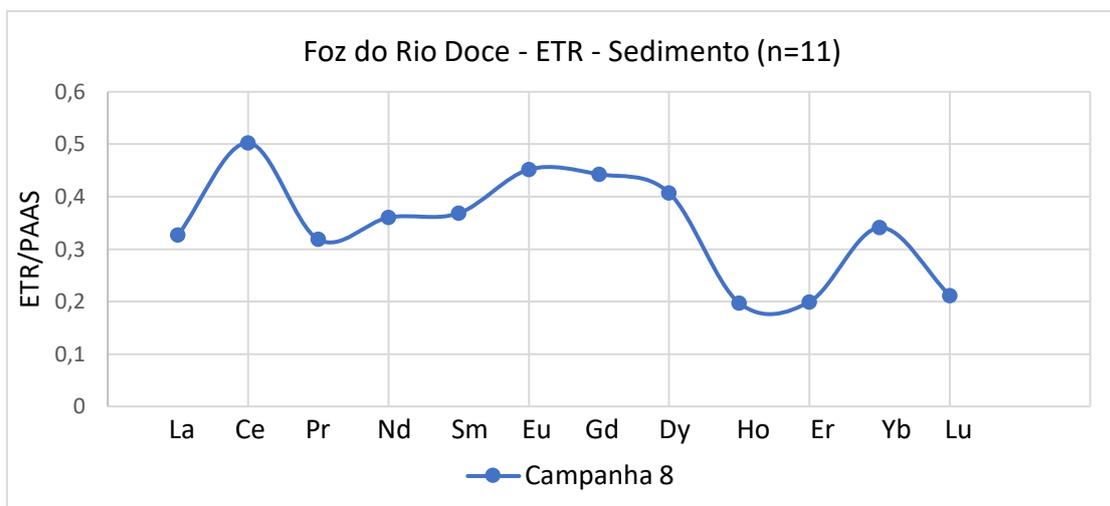
Na campanha 7 da foz do Rio Doce (Figura 147), ocorrida em abril de 2019, também é possível notar a presença do rejeito no material depositado, porém menos concentrado que na campanha 6. Desta vez, também são observadas características similares entre o rejeito e o MPS. Ressalta-se a ocorrência da tempestade tropical IBA antes desta campanha, que provavelmente provocou a ressuspensão do sedimento enriquecido tornando-o menos concentrado no fundo e disponível na coluna d'água.

Figura 147: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



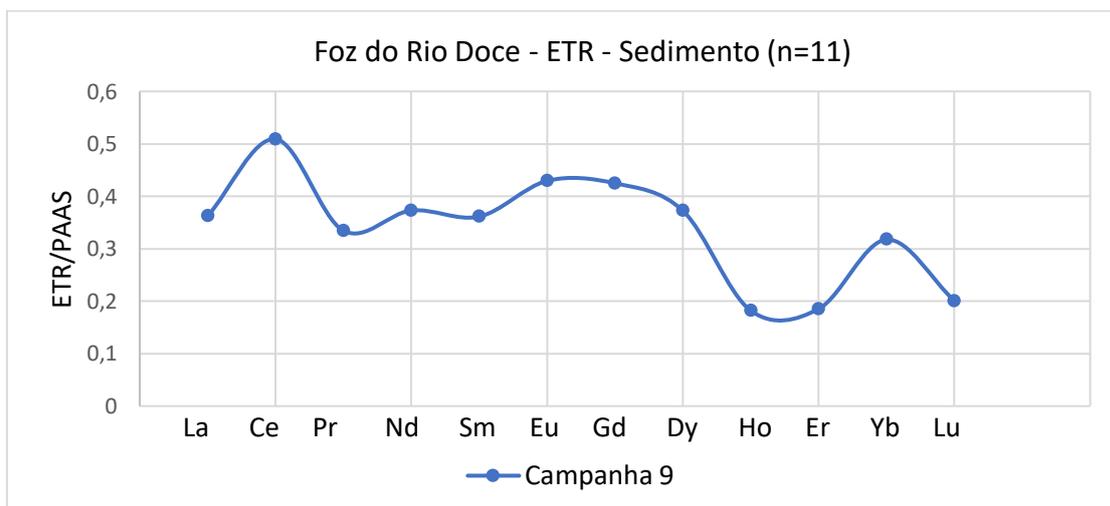
As campanhas 8 e 9 serão discutidas em conjunto devido a semelhança entre elas. Ambas mostram clara assinatura do rejeito no sedimento (Figura 148 e Figura 149), com concentrações dos ETR mais altas que na campanha 7, o que sugere a deposição do material que foi ressuspensão, restando ainda com uma fração residual em suspensão devido ao aumento da energia das ondas nos meses de maio e junho de 2019.

Figura 148: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 8 (maio de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



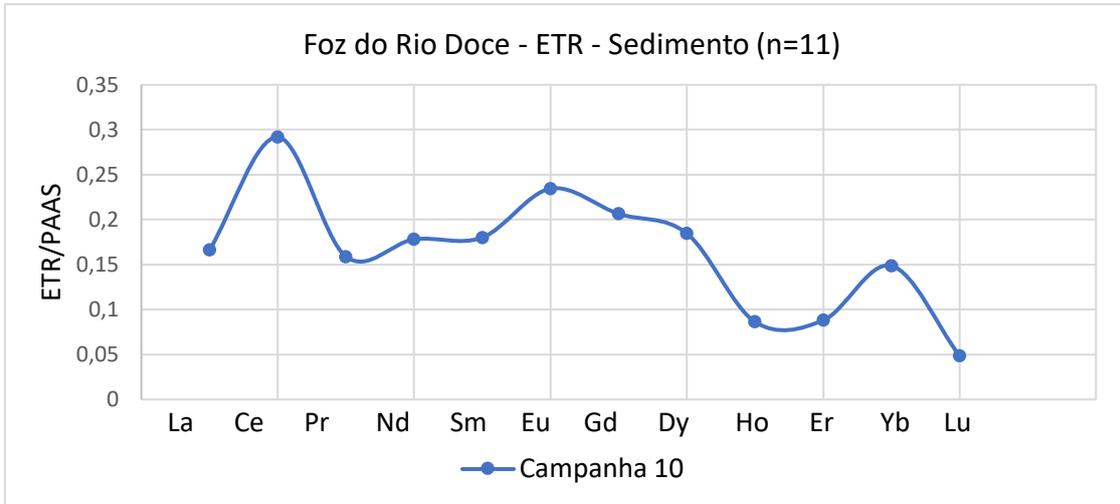
Devido à baixa vazão nessas campanhas e o aumento da energia hidrodinâmica na plataforma a partir da campanha 7 (dados físicos), tudo indica que a dinâmica sedimentar predominante nesse período é de um material retrabalhado da plataforma, com assinatura geológica do rejeito, que se mantém num fluxo de ressuspensão e deposição de acordo com a forçantes meteoceanográficas.

Figura 149: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 9 (junho de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



Na campanha 10, ocorrida no mês de julho de 2019 foz do Rio Doce (Figura 150), a assinatura do rejeito se mantém no sedimento, desta vez com concentrações proporcionais ao MPS das duas campanhas anteriores, o que pode indicar a deposição destes.

Figura 150: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.



Na campanha 11 da foz do Rio Doce (Figura 151) nota-se a assinatura do rejeito no sedimento em níveis um pouco menos concentrados. O mesmo ocorre na campanha 12, onde o comportamento dos ETR é semelhante ao da campanha 11, porém com o rejeito um pouco menos concentrado.

Figura 151: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 11 (agosto de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.

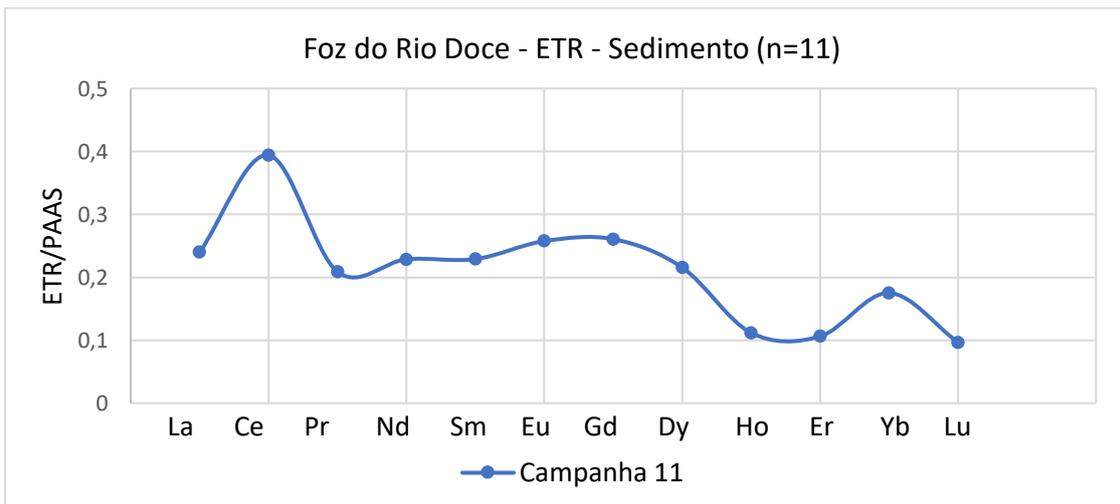
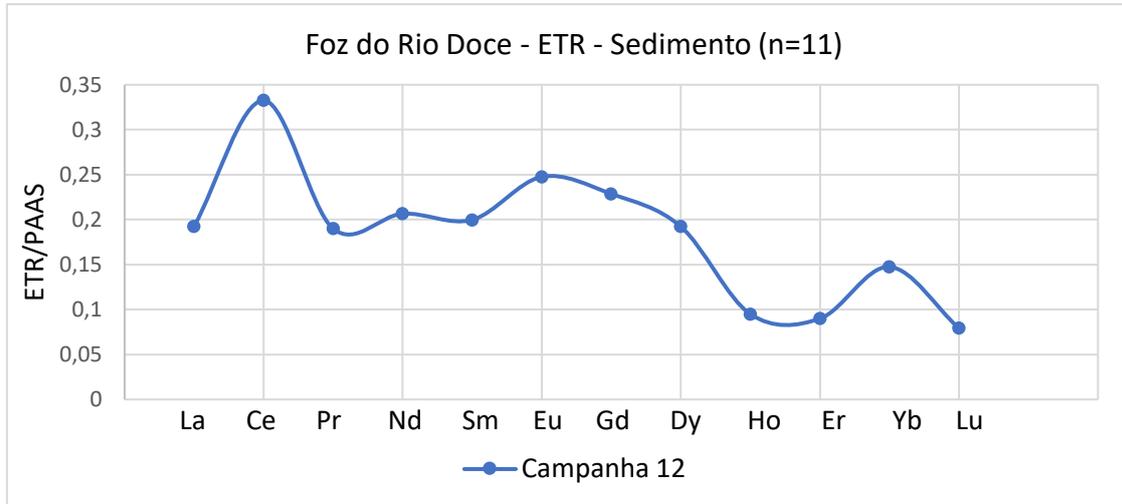


Figura 152: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 12 (setembro de 2019) para as amostras do sedimento da Foz do Rio Doce.

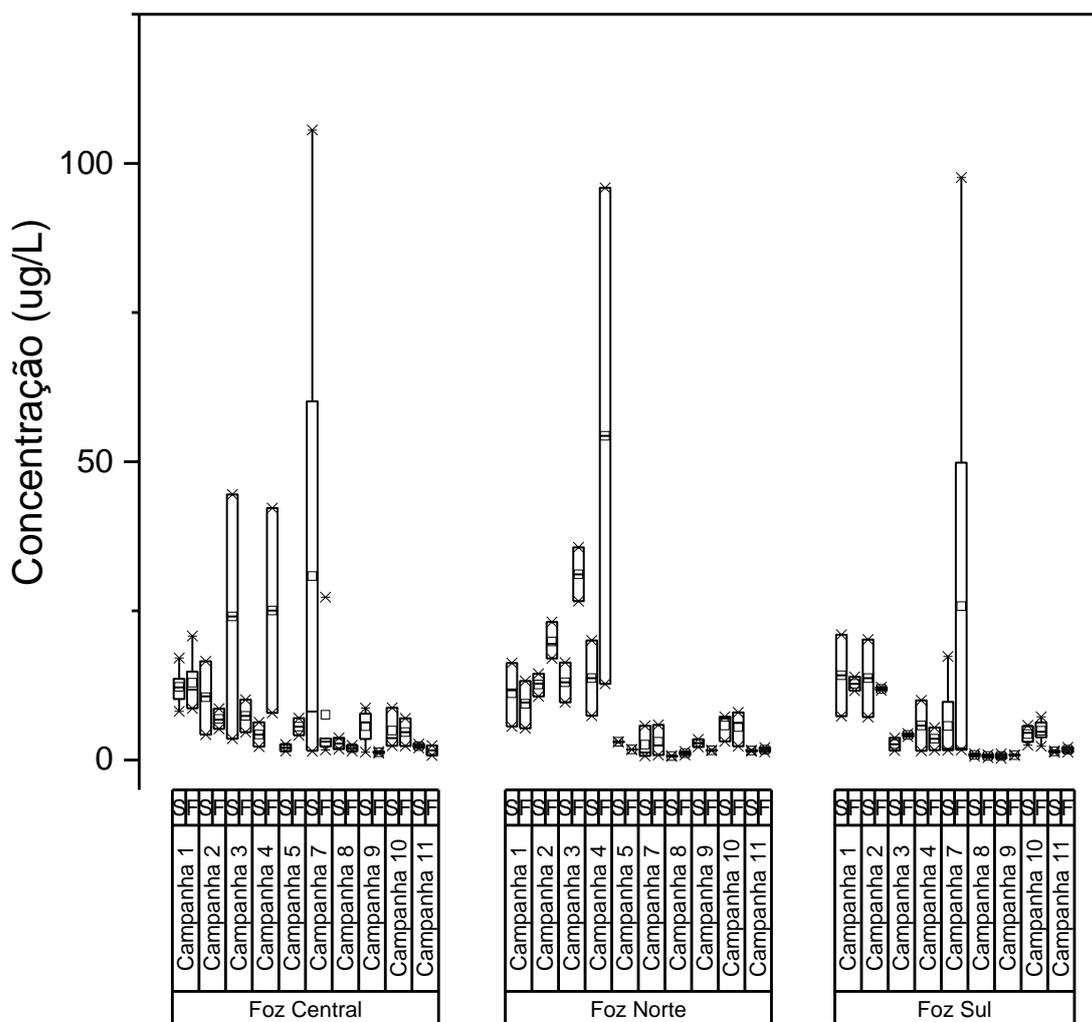


2.2.3.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

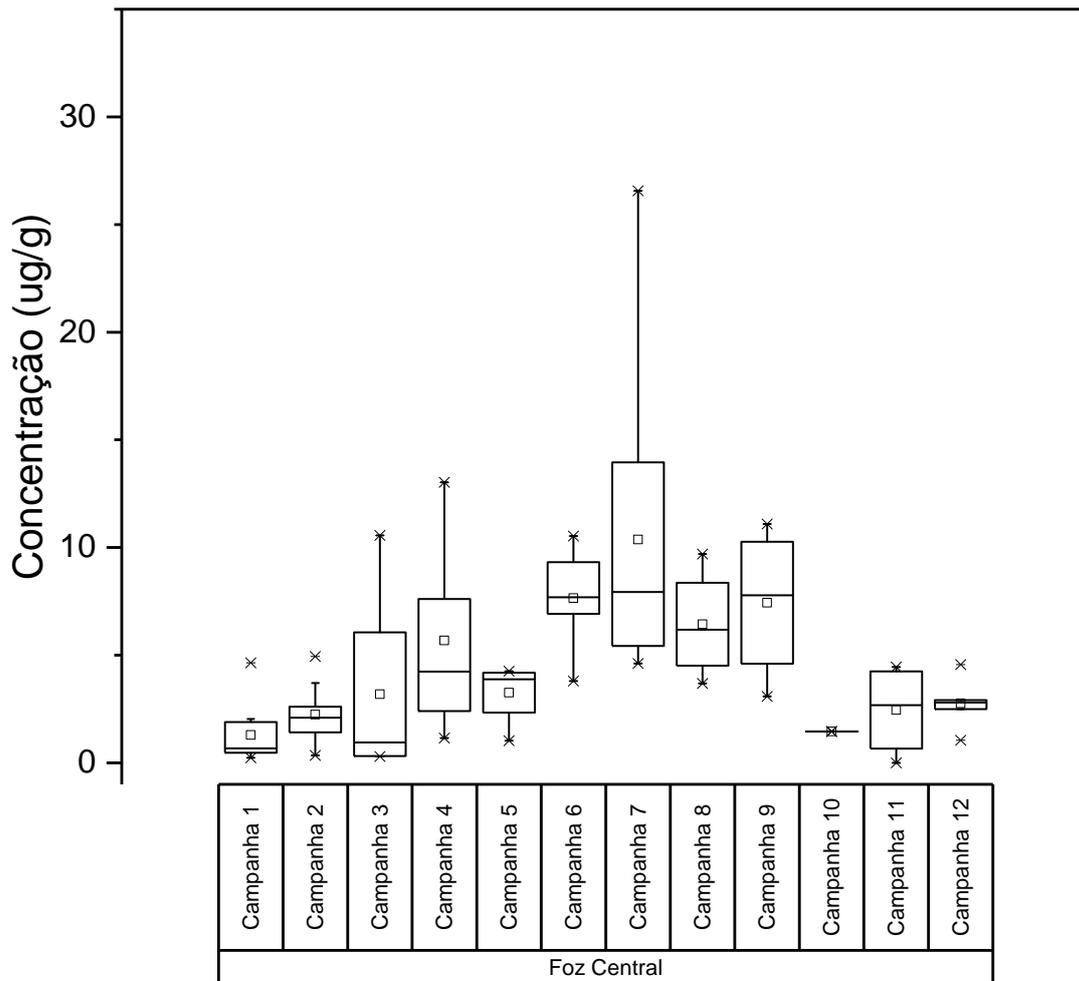
Assim como para outros parâmetros orgânicos, o perfil de hidrocarbonetos alifáticos em sedimento das amostras do setor Foz do rio Doce mantiveram o mesmo perfil de dispersão para norte, como pode ser observado na Figura 153.

Figura 153. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Foz.



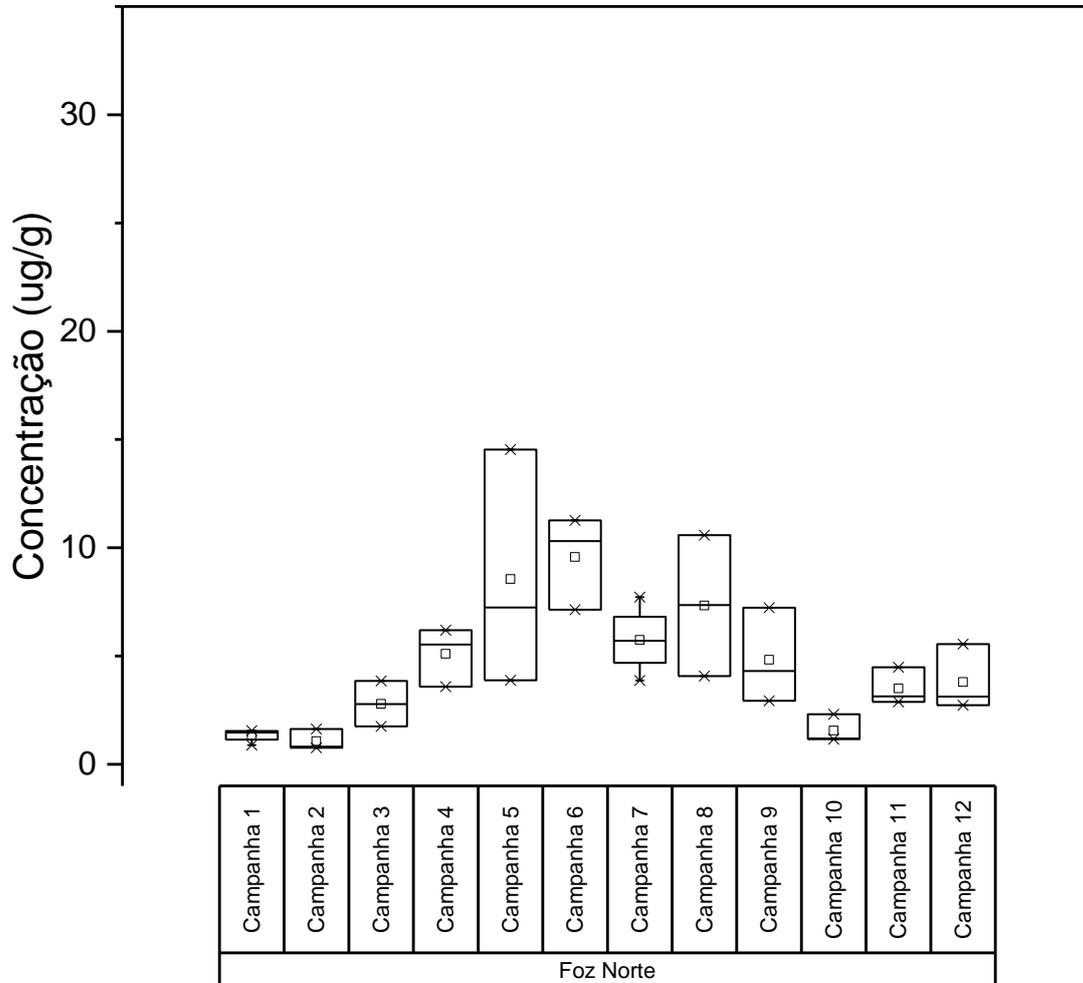
Na foz central (Figura 154), também se observa o mesmo padrão que máximos de concentração na campanha 7 em função da ressuspensão de material causado pela passagem da tempestade tropical Iba (máximo de 26,57 ug/g em SD 3). As concentrações determinadas na campanha 1 denota a contribuição, ainda que pouco significativa, de material terrígeno em função do período de maior vazão do rio Doce, atingindo a concentração máxima de 4,64 ug/g. Logo após, na campanha 4, devido as forças atuantes na dispersão deste material, tais como correntes, marés, ventos, a concentração aumenta para 13,02 ug/g. E após um período de baixa vazão e baixa energia hidrodinâmica, as concentrações voltam a reduzir para um nível médio de 2,73 ug/g.

Figura 154. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Foz Central.



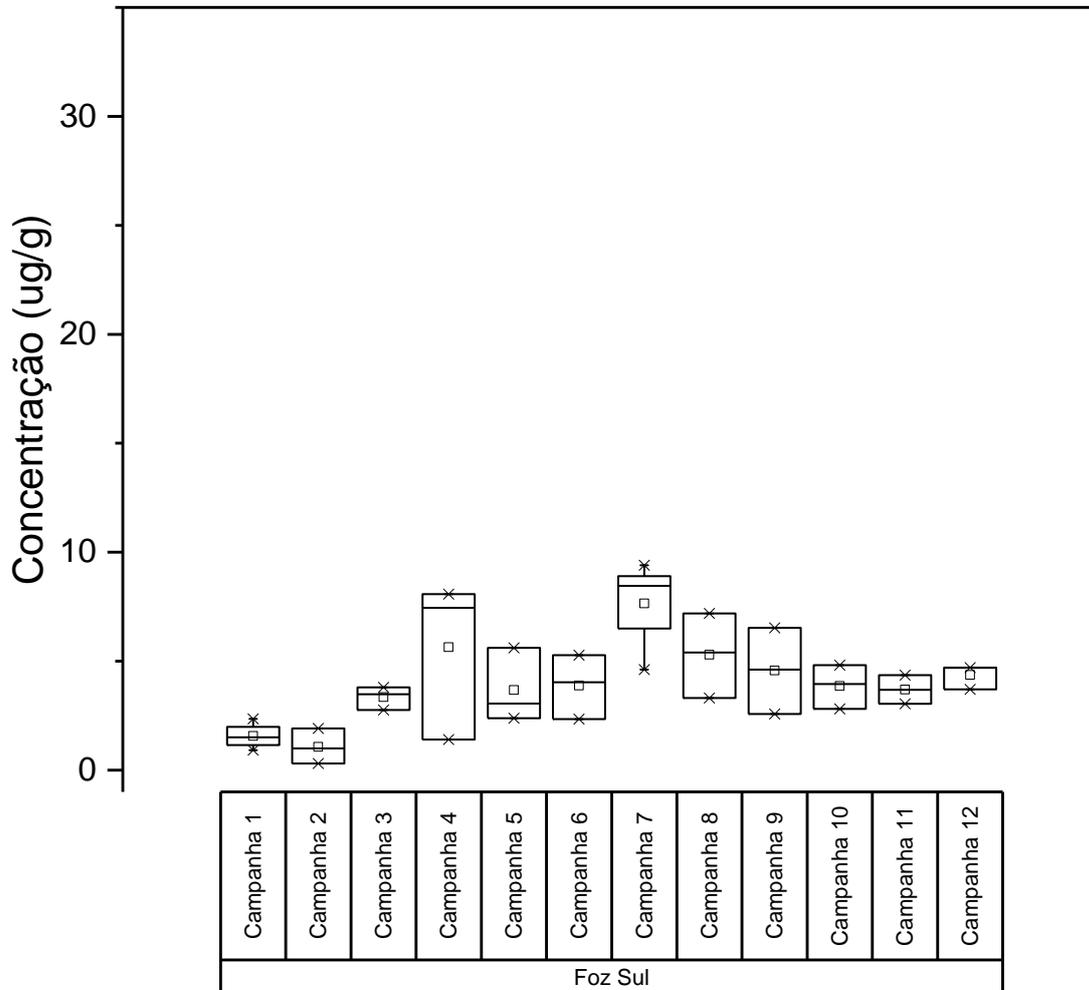
No setor norte do rio doce, houve um gradiente de distribuição, aumentando as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais até a campanha 5, variando do mínimo de 0,76 ug/g (campanha 2) até 14,53 ug/g (campanha 5). Após este período, houve uma tendência de diminuição das concentrações das amostras coletadas entre as campanhas 6 até 12. Este período coincide com os menores valores registrados de vazão. Nessas campanhas as concentrações não variaram de 1,19 a 11,27 ug/g.

Figura 155. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Foz Norte.



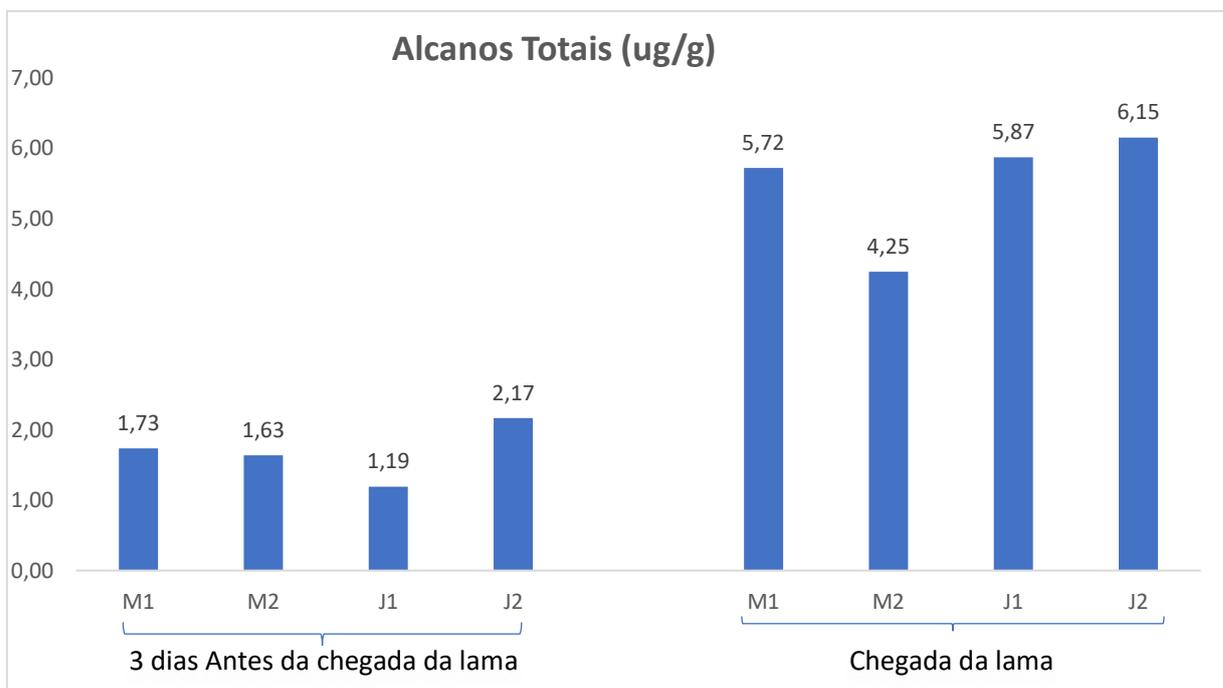
No setor sul (Figura 156) foram verificados picos de concentração nas campanhas 4 (8,08 ug/g) e campanha 7 (9,40 ug/g). Dessa forma podemos observar que as mesmas forças que atuaram na dispersão para norte da Foz do Rio doce, também são responsáveis, porém com menor intensidade, pelos picos de máxima concentração registrados no setor sul.

Figura 156. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Foz Sul.



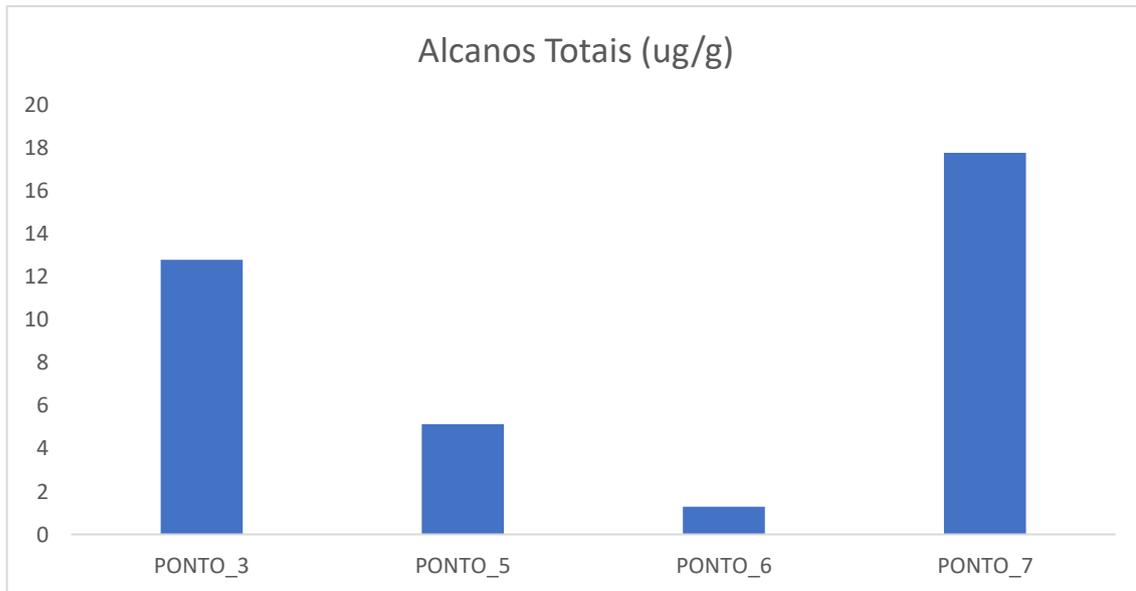
A chegada da lama foi monitorada e acompanhada desde 03 dias antes até a chegada da mesma, sendo então as amostras coletadas analisadas para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos. Os resultados referentes aos hidrocarbonetos alifáticos são apresentados na Figura 157.

Figura 157. Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Totais (mg/kg) em amostras de sedimento coletadas próximos a desembocadura do Rio Doce durante monitoramento da chegada da lama de rejeitos.



Como pode ser observado, as concentrações de hidrocarbonetos aumentaram consideravelmente. As concentrações de alcanos totais variaram de 1,19 a 2,17 ug/g antes da chegada, sendo a maior concentração observada na estação J2 referente ao ponto a jusante, localizada mais próxima a desembocadura da Foz do Rio Doce conforme pode ser observado na Figura 159. As concentrações de alcanos totais pouco diferiram entre os pontos a montante e a jusante antes da chegada. A média de concentração de alcanos totais antes da lama foi de $1,68 \pm 0,39$ ug/g alcançando a média de $5,49 \pm 0,85$ ug/g com a chegada dos rejeitos. Notou-se um aumento da concentração de mais de 3x no nível de concentração destes compostos. As maiores concentrações após a chegada da lama também foram observadas nos pontos a jusantes (J1 e J2). Este aumento de concentração evidenciou que um aporte significativo destes compostos adentrou em direção a costa junto com a lama, incrementando a concentração em mais de 03 vezes em tão curto período de tempo. O aporte destes compostos pode ser relacionado tanto a material de origem biogênica, tal como plantas, algas e bactérias, como de fontes antrópicas tais como efluentes domésticos, industriais, derivados de petróleo, entre outros, que vieram carreados com a lama em direção ao oceano. Após um ano do desastre, novas amostras de sedimento foram coletadas dentro do Rio Doce (21/11/16) e os resultados referentes as concentrações de hidrocarbonetos estão apresentados na Figura 158.

Figura 158. Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Totais (mg/kg) em amostras de sedimento de campanhas realizadas dentro do Rio Doce após 01 ano de acidente (21/11/16).



As concentrações de alcanos totais, após 01 ano de acidente, apresentaram valores acima daqueles reportados logo após a chegada da lama (Figura 158). Os valores encontrados variaram de 1,30 a 17,76 ug/g (média de $9,25 \pm 7,42$ ug/g). Um aumento de aproximadamente 70% nas concentrações após um ano de acidente. Correlacionamos o aumento das concentrações observado logo após um ano do acidente, principalmente a um longo período de intensas chuvas que aumentaram a vazão do Rio Doce, conseqüentemente ocasionando a ressuspensão de todo material ainda depositado na calha do rio. Este comportamento de aumento expressivo junto ao regime de chuvas traz à tona a preocupação referente ao grande estoque de material oriundo da lama de rejeitos ainda presente na calha do Rio Doce e que deve ainda por um longo prazo ainda, ser uma fonte crônica de contaminantes para esta Bacia Hidrográfica bem como o transporte destes em direção ao oceano.

Os resultados referentes as determinações de hidrocarbonetos alifáticos das campanhas dos Navios Oceanográficos Vital de Oliveira e Soloncy Moura (referentes aos períodos de Nov-Dezembro/2015 e Janeiro/2016) estão descritos nas Tabela 30 e Tabela 31 a seguir.

Tabela 30: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha do NOc. Vital de Oliveira (Nov-Dezembro/2015) em ug/g (peso seco).

COMPOSTO	DOCE 01	DOCE02	DOCE03	DOCE05	DOCE06	DOCE16	DOCE17	DOCE18	DOCE19	DOCE21	DOCE22
C8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C12	0,016	0,024	0,035	0,038	0,032	0,031	0,028	0,098	0,019	0,051	0,071
C13	0,015	0,017	0,021	0,029	0,023	0,034	0,048	0,052	0,028	0,03	0,038
C14	0,024	0,017	0,047	0,042	0,046	0,082	0,169	0,069	0,049	0,033	0,043
C15	< LQ	0,045	0,029	< LD	< LD	0,019	0,019	< LQ	0,025	0,016	0,015
C16	0,03	0,046	0,051	0,052	0,047	0,095	0,253	0,061	0,113	0,072	0,074
C17	0,015	0,06	0,047	0,043	0,033	0,039	0,102	0,017	0,038	0,049	< LQ
Pristano	< LQ	0,04	0,014	< LQ	< LQ	< LQ	0,046	< LQ	0,018	0,027	< LQ
C18	0,057	0,163	0,127	0,064	0,044	0,059	0,1	0,071	0,098	0,103	0,061
Fitano	0,04	0,147	0,051	0,035	0,029	0,063	0,143	0,039	0,079	0,085	0,022
C19	0,096	0,267	0,185	0,14	0,124	0,032	0,116	0,025	0,106	0,131	0,05
C20	0,112	0,222	0,137	0,162	0,148	0,284	0,333	0,065	0,122	0,192	0,101
C21	0,142	0,394	0,133	0,175	0,155	0,2	0,686	0,141	0,133	0,218	0,076
C22	0,51	0,568	0,303	0,524	0,429	0,404	0,919	0,093	0,345	0,233	0,097
C23	0,626	0,369	0,332	0,445	0,419	0,173	0,452	0,133	0,197	0,237	0,076
C24	3,203	0,267	0,161	0,424	0,324	0,13	0,808	0,099	0,154	0,23	0,099
C25	4,222	0,349	0,198	0,19	0,14	0,19	0,558	0,081	0,111	0,108	0,072
C26	2,349	0,205	0,084	0,067	0,068	0,106	0,138	0,067	0,096	0,061	0,051
C27	5,304	0,063	0,057	0,082	0,097	0,07	0,25	0,037	0,051	0,06	0,048
C28	5,133	0,071	0,073	0,062	0,083	0,059	0,065	0,027	0,027	0,083	0,02
C29	5,184	0,11	0,065	0,104	0,214	0,178	0,193	0,055	0,063	0,068	0,054
C30	2,681	0,031	0,023	0,072	0,074	0,059	0,116	0,046	0,03	0,065	0,026
C31	4,274	0,077	0,045	0,075	0,071	0,087	0,295	0,046	0,027	0,115	0,02
C32	2,536	0,02	0,034	0,033	0,027	0,03	0,052	0,022	0,018	0,032	0,015
C33	2,91	0,078	0,055	0,052	0,056	0,036	0,125	0,021	< LQ	0,041	0,017
C34	1,898	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,014	< LQ				
C35	0,38	0,017	0,023	0,017	0,013	0,049	0,051	0,02	0,014	0,019	0,019
C36	0,425	< LQ	< LQ	0,016	0,014	0,013	0,013	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C37	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,034	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C38	0,017	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,017	< LQ	0,017	< LQ	0,017	< LQ
C39	0,014	< LQ	0,013	< LD	< LQ	< LQ	< LQ				
C40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ΣAlcanos Totais	42,213	3,667	2,33	2,943	2,71	2,553	6,125	1,402	1,961	2,376	1,165

Tabela 31: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha do NOc. Soloncy Moura (Janeiro/2016) em ug/g (peso seco).

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO (mg kg ⁻¹)										
	SD01	SD02	SD03	SD04	SDN13	SDN30	SDS13	SDS20	CA01	CA02	CA03
C8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C12	0,038	0,019	0,200	0,018	0,089	0,026	0,022	0,111	0,256	0,213	< LQ
C13	0,022	0,016	0,052	0,013	0,062	0,031	0,015	0,030	0,150	0,108	< LQ
C14	0,032	0,042	0,281	0,025	0,092	0,092	0,088	0,073	0,496	0,268	0,015
C15	< LQ	0,016	0,048	< LQ	0,031	0,014	< LQ	0,015	0,095	0,069	< LQ
C16	0,045	0,053	0,237	0,030	0,200	0,098	0,056	0,103	0,213	0,209	0,089
C17	0,024	0,025	0,058	0,021	0,054	0,022	0,022	0,022	0,079	0,055	0,044
Pristano	< LQ	< LQ	0,014	< LQ	0,026	0,017	0,019	0,015	0,052	0,066	< LQ
C18	0,064	0,046	0,141	0,049	0,059	0,094	0,056	0,057	0,245	0,262	0,118
Fitano	0,046	0,049	0,057	0,016	0,039	0,063	0,061	0,030	0,166	0,107	0,070
C19	0,057	0,048	0,068	0,050	0,051	0,049	0,096	0,061	0,103	0,330	0,052
C20	0,122	0,078	0,164	0,099	0,100	0,196	0,069	0,185	0,351	0,479	0,122
C21	0,066	0,132	0,445	0,164	0,120	0,265	0,176	0,253	0,185	0,561	0,121
C22	0,092	0,237	0,578	0,242	0,154	0,178	0,092	0,298	0,173	0,632	0,105
C23	0,086	0,104	0,236	0,239	0,091	0,418	0,176	0,318	0,244	0,576	0,144
C24	0,112	0,086	0,535	0,295	< LQ	0,268	0,015	0,141	0,168	0,494	0,093
C25	0,042	0,074	0,196	0,179	0,018	0,158	0,014	0,153	0,063	0,340	0,062
C26	0,095	0,098	0,215	0,097	0,017	0,218	0,015	0,102	0,039	0,234	0,028
C27	0,091	0,044	0,129	0,053	0,017	0,173	< LQ	0,092	0,027	0,137	0,039
C28	0,081	0,069	0,038	0,039	< LQ	0,057	< LQ	0,039	0,025	0,137	0,029
C29	0,084	0,154	0,074	0,039	0,022	0,103	0,013	0,053	0,151	0,090	0,053
C30	0,067	0,038	0,029	0,029	< LQ	0,032	< LQ	0,046	0,029	0,055	0,019
C31	0,029	0,098	0,035	0,031	< LQ	0,081	0,018	0,076	0,205	0,107	0,038
C32	0,019	0,028	0,015	0,022	< LQ	0,031	< LQ	0,034	0,113	0,034	0,029
C33	0,018	0,034	0,022	0,016	< LQ	0,070	0,016	0,095	0,117	0,032	0,061
C34	0,013	< LQ	0,013	< LQ	< LQ						
C35	0,015	0,021	0,013	0,020	0,017	0,024	0,016	0,022	0,061	0,013	0,028
C36	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,013	0,024	< LQ	0,024
C37	< LQ	< LQ	< LD	< LQ	0,000	< LQ	< LQ	< LQ	0,013	< LQ	< LQ
C38	0,017	0,017	< LD	< LQ	0,000	0,017	< LQ	< LQ	0,034	< LQ	< LQ
C39	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,013	< LQ				
C40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ΣAlcanos Totais	1,377	1,626	3,880	1,786	1,259	2,808	1,056	2,437	3,890	5,606	1,384

Podemos verificar que as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos variaram muito dentro das duas campanhas. A maior concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais da campanha do Vital de Oliveira foi verificada no ponto DOCE01 (42,213 ug/g), evidenciando assim um aporte significativo de hidrocarbonetos advindos do Rio Doce e chegando até a desembocadura de sua Foz. Em seguida a maior concentração observada foi no ponto Foz 17 a norte da desembocadura (6,125 ug/g). Os demais pontos apresentaram concentrações mais similares, variando de 1,164 a 3,879 ug/g, para os pontos DOCE22 e DOCE02, respectivamente. Quanto as amostras da campanha do NOc. Soloncy Moura referentes ao mês de Janeiro/2016, os valores para as amostras coletadas próximas a Foz do Rio Doce encontram-se na faixa de 1,377 a 3,879 ug/g, sendo a maior concentração determinada no ponto SD03. Comparando com os resultados da campanha anterior, ocorridas logo após o desastre, não se verificou um aumento considerável. Este seria um indicativo de um deslocamento do gradiente de concentração destes compostos junto com o deslocamento da pluma, cujo processo também foi regido pelas correntes marinhas redirecionando a lama para regiões mais distantes da Foz. Isto pode explicar a grande diferença entre as amostras DOCE01 e SD01, que são localizadas aproximadamente no mesmo ponto de coleta. Em apenas alguns dias, as concentrações diminuíram de 42,213 para 3,879 ug/g, representando uma diminuição de mais de 10 vezes. Esta diminuição também pode ser devido a biodegradação microbiana, que pode ter sido potencializada devido a um aumento de matéria orgânica que adentrou junto com a lama de rejeitos ou ainda, devido ao efeito de soterramento do sedimento anteriormente presente no ambiente pelo material proveniente do acidente menos rico em hidrocarbonetos. Nas Tabela 32, Tabela 33, Tabela 34

e Tabela 35 estão descritas as concentrações de hidrocarbonetos das amostras de sedimento coletadas nos períodos fevereiro a dezembro de 2016. No mês de fevereiro as concentrações tornaram a aumentar na frente da Foz do Rio Doce atingindo a concentração de 11,932 mg/Kg (ANTD_02), resultado ainda do regime de chuvas que se estendeu até a metade do mês de março/2016 (Figura 06). As concentrações em abril variaram de 1,992 a 9,696 mg/Kg, sendo estes valores registrados para as os pontos FRD09 e FRD06, respectivamente. Enquanto que neste período as concentrações a APA Costa das Algas variaram de 4,019 a 5,207 mg/Kg. Em Novembro quando completou-se 1 ano de acidente, os níveis de concentração variaram de 0,731 a 10,916 mg/Kg. Alguns dias depois, com a chegada de um novo período de chuvas, ocorreu uma nova resuspensão do material que parecia mais concentrado na desembocadura rumando em direção ao oceano. Concentrações variaram de 1,842 a 9,673 mg/Kg (FRD10 e FRD04, respectivamente). Ainda assim é considerável o aumento de concentração nos pontos posicionados a frente da foz, quando comparado à época antes do acidente. Níveis de concentração aumentaram aproximadamente 03 vezes. Na porção norte da foz do rio Doce, também verificamos um aumento considerável chegando a 10,916 mg Kg⁻¹ no ponto RPN1-13,5.

Tabela 32: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em Fevereiro/2016.

CONCENTRAÇÃO (mg kg ⁻¹)														
COMPOSTO	ANTCA01	ANTCA02	ANTCA03	ANTCA04	ANTD02	ANTD03	ANTD04	ANTDN13	ANTDN20	ANTDN30	ANTDS05	ANTDS13	ANTDS20	ANTDS30
C8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C12	0,064	0,166	0,154	0,133	1,156	< LQ	0,115	0,809	0,375	0,191	< LQ	0,087	0,195	0,120
C13	0,047	0,110	0,107	0,037	0,543	0,097	0,067	0,411	0,106	0,122	0,011	0,072	0,153	0,073
C14	0,172	0,406	0,391	0,240	1,634	0,265	0,192	1,222	0,524	0,411	0,069	0,276	0,552	0,239
C15	0,036	0,073	0,063	0,037	0,175	0,038	0,022	0,194	0,075	0,024	0,015	0,024	0,099	0,041
C16	0,188	0,430	0,372	0,132	1,445	0,192	0,163	1,047	0,395	0,159	0,161	0,304	0,276	0,263
C17	0,075	0,105	0,068	0,032	0,216	0,028	0,028	0,246	0,097	0,082	0,053	0,074	0,088	0,042
Pristano	0,048	0,020	0,055	< LQ	0,068	< LQ	< LQ	0,152	0,015	< LQ	0,022	0,038	0,088	0,014
C18	0,102	0,249	0,159	0,167	0,830	0,110	0,056	0,561	0,137	0,127	0,125	0,183	0,224	0,172
Fitano	0,092	0,074	0,151	0,100	0,497	0,027	0,030	0,353	0,152	0,118	0,039	0,052	0,151	0,056
C19	0,103	0,130	0,075	0,055	0,536	0,058	0,058	0,387	0,084	0,095	0,051	0,122	0,223	0,111
C20	0,182	0,146	0,331	0,198	1,017	0,075	0,098	0,749	0,137	0,324	0,093	0,227	0,414	0,112
C21	0,145	0,382	0,418	0,229	0,757	0,034	0,121	0,450	0,381	0,388	0,107	0,149	0,244	0,108
C22	0,137	0,412	0,370	0,128	0,536	0,038	0,171	0,854	0,176	0,238	0,113	0,138	0,272	0,089
C23	0,089	0,188	0,030	0,147	0,694	0,029	0,138	0,283	0,219	0,031	0,085	0,070	0,291	0,065
C24	0,104	0,195	0,115	0,054	0,346	0,023	0,107	0,374	0,062	0,065	0,075	0,075	0,155	0,079
C25	0,027	0,130	0,028	0,027	0,153	0,040	0,091	0,115	0,031	0,027	0,041	0,040	0,030	0,034
C26	0,067	0,116	0,115	0,027	0,113	0,047	0,060	0,230	0,065	0,077	0,050	0,027	0,032	0,045
C27	0,023	0,120	0,022	0,040	0,125	0,028	0,079	0,022	0,022	0,022	0,073	0,021	0,028	0,026
C28	0,026	0,125	0,021	0,040	0,096	0,029	0,081	0,021	0,021	0,030	0,021	0,033	0,030	0,020
C29	0,028	0,116	0,024	0,025	0,072	0,039	0,071	0,031	0,027	0,025	0,080	0,031	0,030	0,026
C30	0,023	0,117	0,020	0,019	0,053	0,036	0,020	0,029	0,038	0,020	0,040	0,023	0,023	0,023
C31	0,020	0,205	0,018	0,033	0,338	0,033	0,018	0,025	0,018	0,018	0,076	0,025	0,023	0,031
C32	0,078	0,146	0,042	0,042	0,115	0,023	0,042	0,081	0,040	0,027	0,037	0,024	0,043	0,023
C33	0,089	0,150	0,057	0,028	0,147	0,031	0,030	0,082	0,085	0,041	0,048	0,022	0,070	0,017
C34	0,017	0,041	0,025	0,016	0,019	0,015	< LQ	0,055	0,015	< LQ	0,016	0,011	0,025	0,006
C35	0,041	0,061	0,040	0,033	0,081	0,035	0,033	0,033	0,032	0,037	0,030	0,026	0,049	0,026
C36	0,026	0,040	0,030	0,027	0,065	0,022	0,039	0,037	0,023	0,022	0,023	0,024	0,025	0,022
C37	0,018	0,017	0,016	< LQ	0,020	< LQ	< LQ	0,039	< LQ	< LQ	0,009	< LQ	0,010	< LQ
C38	0,035	0,038	0,036	0,034	0,084	< LQ	0,037	0,039	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,033	< LQ
C39	0,024	0,024	0,023	0,023	0,000	< LQ	0,000	0,025	< LQ					
C40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ΣAlcanos Totais	2,125	4,534	3,376	2,101	11,932	1,392	1,968	8,955	3,353	2,723	1,564	2,198	3,877	1,884

Tabela 33: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em abril/2016.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO (mg kg ⁻¹)												
	CA01	CA02	CA03	FRD01	FRD02	FRD03	FRD04	FRD05	FRD06	FRD07	FRD08	FRD09	FRD10
C8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C12	0,112	0,254	0,990	0,034	0,024	0,750	0,119	0,017	1,405	< LQ	1,109	0,137	0,589
C13	0,154	0,235	0,382	0,092	0,047	0,383	0,139	0,013	0,673	0,247	0,449	0,076	0,362
C14	0,626	0,747	0,837	0,206	0,801	0,919	0,325	0,052	1,642	1,012	0,485	0,119	1,009
C15	0,043	0,060	0,080	0,044	0,192	0,167	0,090	0,048	0,287	0,102	0,129	0,035	0,140
C16	0,663	0,336	0,503	0,512	1,058	0,366	0,302	0,287	0,579	0,552	0,661	0,170	0,734
C17	0,076	0,182	0,072	0,106	0,274	0,100	0,098	0,094	0,158	0,070	0,116	0,039	0,219
Pristano	0,046	0,100	0,069	0,089	0,066	0,033	0,019	0,060	0,097	0,030	0,095	< LQ	0,130
C18	0,194	0,191	0,334	0,353	0,667	0,196	0,337	0,108	0,774	0,294	0,411	0,083	0,057
Fitano	0,194	0,141	0,084	0,109	0,359	0,145	0,106	0,124	0,209	0,121	0,110	0,057	0,161
C19	0,229	0,269	0,245	0,147	0,186	0,110	0,225	0,160	0,453	0,106	0,283	0,046	0,030
C20	0,492	0,221	0,257	0,243	0,440	0,550	0,301	0,543	0,426	0,311	0,285	0,145	0,061
C21	0,590	0,253	0,308	0,624	1,031	0,329	0,549	0,348	0,592	0,054	0,693	0,095	0,049
C22	0,592	0,276	0,558	0,592	0,575	0,332	0,535	0,344	0,532	0,323	0,351	0,168	0,040
C23	0,381	0,202	0,127	0,176	0,300	0,033	0,323	0,187	0,704	0,154	0,428	0,133	0,040
C24	0,217	0,143	0,024	0,229	0,180	0,115	0,079	0,108	0,446	0,117	0,109	0,098	0,027
C25	0,115	0,032	0,030	0,032	0,078	0,031	0,028	0,054	0,035	0,114	0,029	0,092	0,028
C26	0,049	0,032	0,042	0,034	0,078	0,035	0,028	0,056	0,031	0,028	0,028	0,027	0,028
C27	0,024	0,031	0,023	0,051	0,130	0,028	0,023	0,053	0,030	0,095	0,025	0,021	0,022
C28	0,026	0,029	0,029	0,038	0,058	0,027	0,027	0,034	0,031	0,021	0,025	0,024	0,021
C29	0,028	0,039	0,033	0,032	0,162	0,035	0,033	0,062	0,030	0,161	0,030	0,068	0,032
C30	0,019	0,042	0,020	0,023	0,071	0,027	0,020	0,033	0,025	0,020	0,023	0,040	0,023
C31	0,140	0,024	0,021	0,054	0,186	0,025	0,017	0,075	0,303	0,104	0,019	0,063	0,029
C32	0,016	0,025	0,017	0,016	0,051	0,017	0,019	0,024	0,017	0,028	0,017	0,034	0,019
C33	0,061	0,043	0,025	0,032	0,122	0,019	0,018	0,047	0,074	0,064	0,017	0,056	0,114
C34	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,020	< LQ	< LQ	< LQ	0,019	< LQ	< LQ	0,014	< LQ
C35	0,040	0,031	0,028	0,028	0,048	0,036	0,029	0,031	0,052	0,046	0,029	0,064	0,058
C36	0,023	0,025	0,023	0,022	0,024	0,023	0,022	0,023	0,026	0,026	0,023	0,028	0,023
C37	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,016	< LQ	< LQ	< LQ	0,013	0,015	< LQ	0,020	< LQ
C38	0,034	0,033	0,033	0,033	0,034	0,033	< LQ	0,033	0,035	0,033	< LQ	0,038	< LQ
C39	0,023	0,023	0,000	0,023	0,024	0,024	< LQ	0,023	< LQ	0,023	< LQ	< LQ	< LQ
C40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ΣAlcanos Totais	5,207	4,019	5,194	3,975	7,303	4,887	3,812	3,043	9,696	4,271	5,980	1,992	4,045

Tabela 34: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em novembro/2016.

Composto	CONCENTRAÇÃO (mg kg ⁻¹)															
	CA01	CA02	R2_15	R3_15	RPN1_13,5	RPS1_13,5	SD01	SD02	SD03	SD04	SDS13	SDS20	SDS30	SDN13	SDN20	SDN30
C8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
C12	< LQ	0,585	< LQ	< LQ	1,025	< LQ	0,02	< LQ	0,019	0,857	0,192	< LQ	< LQ	< LQ	0,251	0,075
C13	< LQ	0,149	< LQ	0,038	0,188	< LQ	0,033	0,046	0,034	0,415	0,161	< LQ	0,022	0,018	0,196	< LQ
C14	< LQ	0,086	0,035	0,028	1,091	0,014	0,036	0,035	< LQ	0,548	0,421	0,025	< LQ	< LQ	0,522	0,204
C15	< LQ	0,191	0,061	0,055	0,177	0,024	0,063	0,035	0,023	0,103	0,054	0,018	0,017	0,044	0,134	0,057
C16	0,023	0,13	0,023	0,039	0,475	0,023	0,056	0,042	0,158	0,471	0,382	0,739	0,029	0,05	0,517	0,734
C17	0,024	0,143	0,043	0,064	0,112	0,125	0,033	0,057	0,058	0,13	0,073	0,221	0,03	0,064	0,146	0,205
Pristano	0,014	0,158	< LQ	0,029	0,064	0,025	< LQ	< LQ	0,021	0,097	0,015	0,093	< LQ	0,047	0,067	0,097
C18	0,04	0,332	0,051	0,059	0,707	0,072	0,064	0,059	0,061	0,397	0,176	0,178	0,04	0,036	0,32	0,534
Fitano	0,013	0,212	0,016	0,019	0,56	0,021	0,015	0,021	0,05	0,579	0,153	0,325	< LQ	0,042	0,182	0,305
C19	0,026	0,621	0,035	0,038	0,847	0,058	0,033	0,033	0,282	0,462	0,085	0,044	0,024	0,187	0,192	0,069
C20	0,043	0,435	0,044	0,053	1,412	0,095	0,054	0,057	0,055	1,305	0,192	0,126	0,039	0,111	0,192	0,442
C21	0,041	0,389	0,065	0,081	0,804	0,054	0,047	0,039	0,182	0,734	0,285	0,049	0,038	0,118	0,431	0,444
C22	0,043	0,121	0,046	0,08	1,978	0,065	0,05	0,074	0,061	0,936	0,432	0,09	0,037	0,239	0,396	0,188
C23	0,04	0,32	0,042	0,054	0,899	0,049	0,044	0,053	0,038	0,651	0,114	0,052	0,032	0,106	0,257	0,237
C24	0,026	0,228	0,067	0,04	0,087	0,369	0,051	0,088	0,024	0,468	0,026	0,074	0,038	0,058	0,174	0,36
C25	0,036	0,118	0,026	0,083	0,051	0,031	0,051	0,061	0,028	0,356	0,035	0,03	0,03	0,082	0,109	0,16
C26	0,027	0,171	0,028	0,03	0,02	0,034	0,052	0,031	0,031	0,028	0,046	0,035	0,032	0,029	0,082	0,089
C27	0,024	0,929	0,063	0,027	0,029	0,031	0,035	0,079	0,024	0,167	0,045	0,039	0,03	0,029	0,058	0,076
C28	0,021	0,079	0,022	0,029	0,02	0,024	0,036	0,023	0,033	0,151	0,044	0,056	0,021	0,015	0,039	0,08
C29	0,024	0,366	0,028	0,032	0,032	0,053	0,038	0,031	0,05	0,017	0,053	0,023	0,029	0,046	0,027	0,237
C30	0,023	0,088	0,019	0,032	0,017	0,765	0,035	0,063	0,056	0,021	0,031	0,023	0,024	0,032	0,02	0,081
C31	0,033	0,348	0,068	0,4	< LQ	0,031	0,038	0,375	0,027	0,113	0,039	0,017	0,025	0,016	0,123	0,367
C32	0,022	0,093	0,018	0,023	< LQ	0,022	0,02	0,017	0,08	0,068	0,026	0,014	0,017	< LQ	0,047	0,036
C33	0,017	0,08	0,059	0,174	< LQ	0,028	0,024	0,159	0,018	0,047	0,024	0,014	0,017	0,016	0,054	0,149
C34	< LQ	0,167	< LQ	0,018	< LQ	0,04	< LQ	0,013	< LQ	0,038	0,015	< LQ	< LQ	< LQ	0,023	0,044
C35	< LQ	1,336	0,025	0,12	0,019	0,027	0,029	0,066	0,032	0,029	0,027	0,017	0,028	< LQ	0,051	0,038
C36	< LQ	< LQ	< LQ	0,024	0,016	0,024	< LQ	0,025	0,028	0,033	0,024	< LQ	< LQ	0,019	0,024	0,027
C37	< LQ	0,101	< LQ	0,029	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,016	< LQ	0,018				
C38	< LQ	< LQ	< LQ	0,038	0,018	0,037	< LQ	< LQ	0,034	0,018	0,035	0,017	< LQ	< LQ	< LQ	0,035
C39	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,023	< LQ	0,013	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ				
C40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
ΣAlcanos Totais	0,669	9,665	1,065	2,014	10,916	2,162	1,236	1,853	1,561	9,447	3,221	2,384	0,731	1,482	4,758	5,463

Tabela 35: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em dezembro/2016.

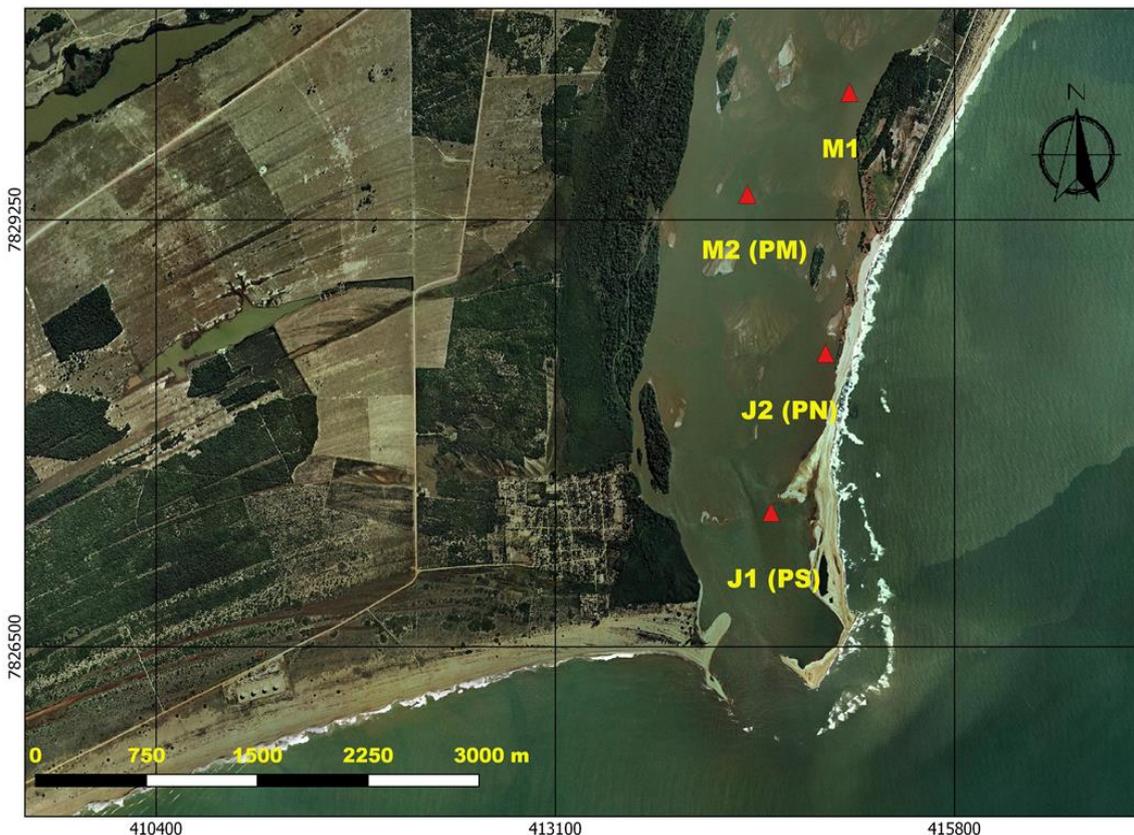
CONCENTRAÇÃO (mg / Kg)													
COMPOSTO	FRD01	FRD02	FRD03	FRD04	FRD05	FRD06	FRD07	FRD08	FRD09	FRD10	CA01	CA02	CA03
C8	< LQ												
C9	< LQ												
C10	< LQ												
C11	< LQ												
C12	0,219	< LQ	0,358	1,469	0,256	0,126	0,910	0,407	0,099	0,132	0,216	0,011	0,087
C13	0,153	0,187	0,274	0,574	0,295	0,071	0,371	0,388	0,143	0,071	0,117	0,018	0,085
C14	0,514	0,430	0,783	1,282	0,755	0,188	0,752	0,435	0,342	0,184	0,350	0,021	0,223
C15	0,073	0,066	0,057	0,082	0,061	0,025	0,114	0,064	0,118	0,027	0,046	0,240	0,054
C16	0,495	0,293	0,647	0,404	0,581	0,144	0,504	0,616	0,316	0,144	0,351	1,075	0,374
C17	0,149	0,098	0,112	0,123	0,165	0,048	0,085	0,163	0,180	0,038	0,056	0,208	0,073
Pristano	0,043	0,020	0,036	0,062	0,089	0,015	0,023	0,047	0,051	< LQ	0,020	0,098	0,028
C18	0,350	0,171	0,184	0,328	0,383	0,105	0,162	0,190	0,206	0,093	0,101	0,706	0,172
Fitano	0,120	0,053	0,210	0,148	0,217	0,025	0,154	0,217	0,212	0,028	0,123	0,383	0,151
C19	0,117	0,154	0,165	0,116	0,136	0,069	0,197	0,251	0,261	0,061	0,092	0,168	0,113
C20	0,463	0,313	0,497	0,292	0,501	0,130	0,207	0,480	0,517	0,080	0,153	0,932	0,372
C21	0,548	0,389	0,425	0,701	0,344	0,152	0,485	0,349	0,406	0,149	0,299	0,613	0,228
C22	0,517	0,075	0,336	0,255	0,577	0,083	0,462	0,528	0,289	0,151	0,121	0,534	0,279
C23	0,331	0,293	0,036	0,256	0,226	0,125	0,208	0,208	0,032	0,073	0,117	0,674	0,166
C24	0,090	0,274	0,024	0,426	0,100	0,064	0,269	0,100	0,115	0,098	0,051	0,404	0,149
C25	0,027	0,345	0,031	0,476	0,044	0,058	0,433	0,029	0,033	0,053	0,078	0,100	0,027
C26	0,049	0,287	0,028	0,562	0,040	0,028	0,557	0,052	0,032	0,043	0,050	0,057	0,373
C27	0,023	0,455	0,023	0,599	0,024	0,044	0,749	0,024	0,026	0,046	0,045	0,061	0,024
C28	0,021	0,375	0,021	0,323	0,024	0,022	0,557	0,021	0,022	0,021	0,043	0,043	0,021
C29	0,027	0,381	0,028	0,434	0,032	0,030	0,482	0,039	0,031	0,077	0,026	0,098	0,029
C30	0,024	0,021	0,020	0,299	0,020	0,049	0,313	0,022	0,026	0,022	0,035	0,046	0,023
C31	0,020	0,151	0,019	0,155	0,032	0,165	0,249	0,050	0,021	0,037	0,056	0,185	0,020
C32	0,019	0,063	0,016	0,092	0,017	0,062	0,175	0,019	0,018	0,057	0,024	0,041	0,017
C33	0,017	0,068	0,017	0,105	0,032	0,061	0,170	0,022	0,017	0,028	0,023	0,044	0,049
C34	< LQ	0,019	< LQ	< LQ	< LQ	0,019	0,043	< LQ	< LQ	0,018	< LQ	0,015	< LQ
C35	0,027	0,039	0,026	0,027	0,028	0,042	0,056	0,027	0,028	0,033	0,027	0,039	0,026
C36	0,023	0,024	0,023	0,024	0,022	0,028	0,034	0,024	0,023	0,037	0,023	0,024	0,026
C37	< LQ	0,013	< LQ										
C38	< LQ	0,033	< LQ	0,035	< LQ	0,034	0,035	0,034	0,033	0,040	< LQ	< LQ	< LQ
C39	< LQ	< LQ	< LQ	0,024	< LQ								
C40	< LQ												
ΣAlcanos Totais	4,459	5,077	4,394	9,673	5,002	2,010	8,767	4,806	3,597	1,842	2,643	6,836	3,189

Comparando um histórico de resultados referentes ao primeiro ano de monitoramento, verificamos que as concentrações tendem a manterem patamares máximos de concentração mediante eventos cíclicos que resuspendem o material e elevam os níveis de concentração. Pode-se verificar que alguns pontos apresentam um perfil de aumento sempre vinculado a estes processos cíclicos e que portanto merecem atenção. São pontos tais como na entrada da Foz: SD 02 e SD 04; ao norte: SDN 20 E SDN30 e ao sul: SDS 20.

- **HPAs**

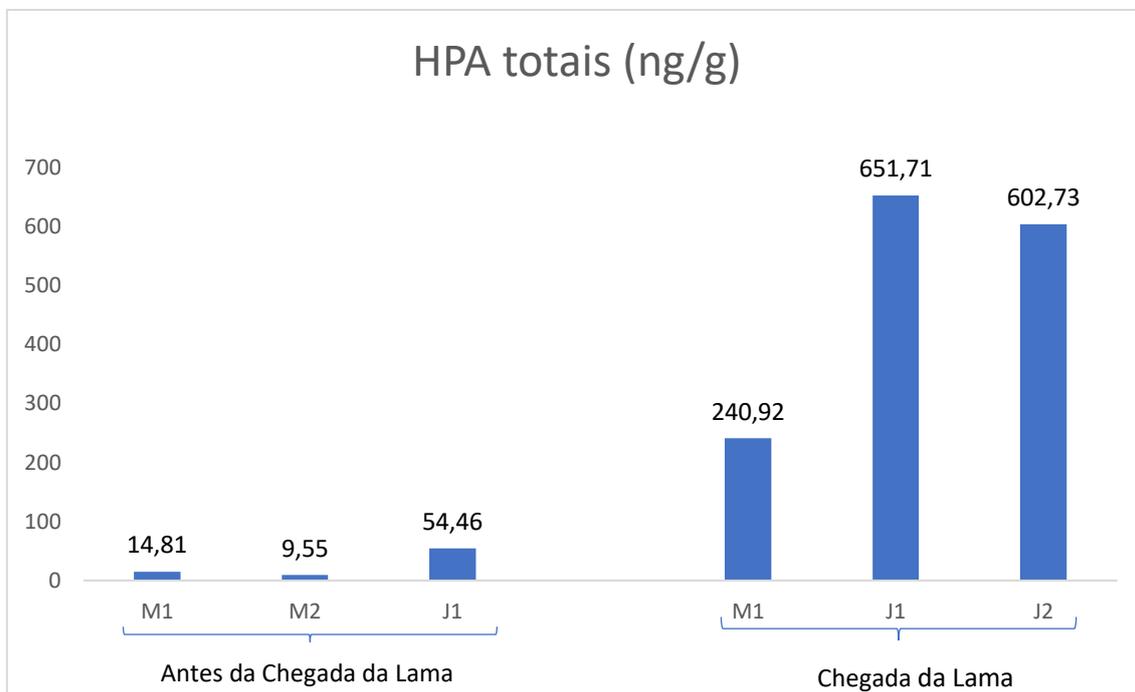
A devastação causada pelo tsunami de lama trouxe até a costa, além de poluentes ligados aos rejeitos de minério, diversos outros poluentes que podem estar ligados diretamente ou não ao rejeito. Em alguns lugares, como na foz do rio do Carmo, a lama extravasou o leito do rio causando a destruição de edificações e estruturas de uso público e privado, como estações de esgoto pluvial e sanitário. Todo o material decorrente deste assoreamento acidental foi sendo lixiviado para o rio Doce, atingindo a costa do Espírito Santo e estendendo para as mediações. Um acompanhamento prévio foi realizado monitorando a chega da lama desde 03 dias antes até a chegada da mesma, sendo então as amostras coletadas analisadas para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos e HPA, conforme mapa amostral (Figura 159).

Figura 159. Mapa dos pontos amostrais de coleta de sedimento na campanha de monitoramento da chega da lama de rejeitos na Foz do Rio Doce em novembro de 2015.



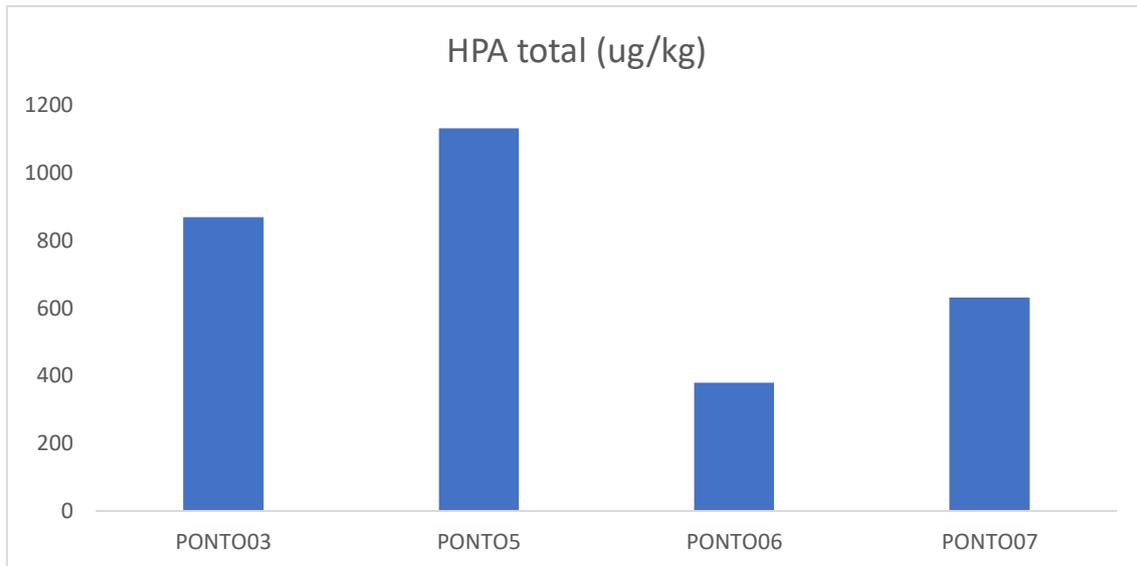
Com relação a concentração de HPA o mesmo comportamento foi observado. Verificou-se um aumento considerável com a chegada da lama como pode ser notado pela Figura 160.

Figura 160. Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (ng/g) em amostras de sedimento coletadas próximas a desembocadura do Rio Doce durante monitoramento da chegada da lama de rejeitos.



As concentrações de HPA totais (16 HPA prioritários) antes da chegada da lama variaram de 9,55 a 54,96 ng/g, com média de $(26,27 \pm 24,55 \text{ ng/g})$ e alcançaram valores máximos de 602,73 e 651,71 ng/g. Assim como para os alcanos os máximos de concentração foram registrados nos pontos a jusante que estão localizados mais próximos a desembocadura do Rio Doce. Com a chegada da a lama os valores médios de HPA totais aumentaram para $498,45 \pm 224,37 \text{ ng/g}$, perfazendo assim um acréscimo de quase 20 vezes na concentração. Novamente atribuímos este aumento significativo à chegada da lama. Há de se considerar que a energia erosiva do fluxo de lama quando do rompimento da barragem, provavelmente além de toda a destruição gerada em seu caminho, revolveu e colocou em suspensão os sedimentos de fundo dos cursos d'água afetados. Este processo resultou na carreação de diversos poluentes, criando assim uma lama composta não apenas do rejeito de mineração, mas de uma mistura de detritos, rejeitos e outros materiais que percorreu todo o Rio Doce e alcançou a costa do Espírito Santo. Após um ano do desastre, novas amostras de sedimento foram coletadas dentro do Rio Doce (21/11/16) e os resultados referentes as concentrações de HPA estão ilustrados nas Figura 161.

Figura 161. Distribuição da concentração de HPA total ($\mu\text{g}/\text{kg}$) em amostras de sedimento de campanhas realizadas dentro do Rio Doce após 01 ano de acidente (21/11/16).



As concentrações de HPA totais, após 01 ano de acidente, apresentaram valores acima daqueles reportados logo após a chegada da lama. Na época da chegada da lama o máximo observado para a concentração de HPA total foi de $651,71 \mu\text{g}/\text{kg}$, sendo este valor após 01 ano de acidente, acima apenas da concentração observada para o Ponto-6 ($378,55 \mu\text{g}/\text{kg}$). Considerou-se após 01 ano de acidente como este sendo o nível basal para HPA total, ou seja, a menor concentração detectada nos pontos estudados nesta campanha pós acidente, refletindo neste momento o nível de contaminação do ambiente. As concentrações de HPA variaram de forma expressiva levando-se em conta como era o cenário do ambiente antes da chegada da lama. As concentrações variaram de $378,55$ a $1130,33 \text{ ng}/\text{g}$ com média de $751,77 \pm 321,90 \text{ ng}/\text{g}$. Comparando-se as médias das concentrações determinadas com a chegada da lama e após um ano de acidente temos um aumento de mais de 50%, ou seja, um efeito de crescente aumento de contaminação após 01 ano de acidente. Estes valores são ainda mais estonteantes ao compararmos a condição na qual se encontrava o ambiente antes da chegada da lama. Valores máximos àquela época atingiam a concentração máxima de $54,46 \mu\text{g}/\text{kg}$, e após um ano a concentração alcança o máximo de $1130,33 \mu\text{g}/\text{kg}$, estabelecendo assim um aumento de mais de 20 vezes. Àquela época, já se preocupava com o aumento das concentrações após um ano do acidente, que ocorreu principalmente devido a um período de intensas chuvas que aumentaram a vazão do Rio Doce, conseqüentemente ocasionando a ressuspensão de todo material ainda depositado na calha do rio. Este comportamento de aumento expressivo junto ao regime de chuvas já denotou o problema que seria recorrente da constante ressuspensão de do grande estoque de material oriundo da lama de rejeitos ainda presente na calha do Rio Doce e que deve ainda por um longo prazo ainda, ser uma fonte crônica de contaminantes para esta Bacia Hidrográfica bem como o transporte destes em direção ao oceano.

Nas Tabelas 3 a 5 são apresentados os valores de concentração de HPA. Nas amostras das campanhas do Vital de Oliveira e Soloncy Moura (Tabela 3), as concentrações variaram de 26,39 a 745,71 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ e 8,72 a 847,12 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, respectivamente. Os pontos localizados bem a frente a Foz do Rio Doce apresentaram as maiores concentrações dentre as amostras coletadas em dezembro/2015, atingindo a média de 391,56 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ e mediana de 303,75 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. O valor máximo determinado foi de 745,71 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para o ponto DOCE02. Já para as amostras da campanha de janeiro/2016, os valores de média e mediana foram de 348,71 e 289,82 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, respectivamente, com o máximo registrado na porção norte (SDN30 - 847,12 $\mu\text{g Kg}^{-1}$).

Os resultados referentes as determinações HPA das campanhas dos Navios Oceanográficos Vital de Oliveira e Soloncy Moura (Nov-Dezembro/2015 e Janeiro/2016) e referentes as campanhas Antares (Fev/2016) e Soloncy Moura (Abr/2016) estão descritos nas Tabela 36 e Tabela 37 afim de comparação com os dados atuais. Nas amostras das campanhas do Vital de Oliveira e Soloncy Moura (Tabela 13), as concentrações variaram de 26,39 a 745,71 ng/g e 8,72 a 847,12 ng/g, respectivamente. Os pontos localizados bem a frente a Foz do Rio Doce apresentaram as maiores concentrações dentre as amostras coletadas em dezembro/2015, atingindo a média de 391,56 ng/g e mediana de 303,75 ng/g. O valor máximo determinado foi de 745,71 ng/g para o ponto DOCE02. Já para as amostras da campanha de janeiro/2016, os valores de média e mediana foram de 348,71 e 289,82 ng/g, respectivamente, com o máximo registrado na porção norte (SDN30 - 847,12 ng/g). As concentrações de HPA referentes a campanha de fevereiro apresentaram uma redução significativa, apresentando mediana de 66,36 ng/g, com mínimos e máximos de 47,73 e 150,01 ng/g, respectivamente. Esta redução pode ser atribuída a uma possível mudança da pluma e assim uma ressuspensão do material de fundo direcionando os contaminantes mais a sul da Foz do Rio Doce, onde foram registrados os maiores valores ANTDS05 e ANTDS20 (150,01 e 136,03 ng/g, respectivamente). Em abril as concentrações apresentaram seus máximos mais a norte, (FRD05 e FRD06, 341,17 e 672,73 ng/g, respectivamente). Estes dados, mostraram que a dispersão da pluma e conseqüentemente o transporte de contaminantes é regido pela pluviosidade e forçantes tais como correntes e ventos marítimos, causando assim uma contaminação crônica e difusa. Em novembro e dezembro/16 as concentrações voltaram a aumentar com o surgimento de um novo período de chuvas. E assim como observado durante os meses anteriores, foram observados neste período máximos de concentração a norte da foz, atingindo o máximo de 744,87 $\mu\text{g Kg}^{-1}$.

Tabela 36. Resultados de HPA em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes as campanhas dos NOc. Vittal de Oliveira (Dez/2015) e Soloncy Moura (Jan/2016)

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g kg}^{-1}$)																		
	DOCE01	DOCE02	DOCE03	DOCE05	DOCE06	DOCE16	DOCE17	DOCE18	DOCE19	DOCE 21	DOCE 22	SD01	SD02	SD03	SD04	SDN13	SDN30	SDS13	SDS20
naftaleno	1,56	3,42	1,09	0,85	0,63	0,94	1,49	1,00	1,26	1,54	1,79	1,18	2,21	2,53	0,70	1,42	1,67	0,42	3,00
acenaftileno	4,49	< LQ	1,33	1,22	0,98	1,91	6,82	1,08	1,32	5,04	1,73	2,09	6,32	< LQ	< LQ	4,45	6,46	1,19	2,32
acenafteno	1,03	< LQ	< LQ	1,09	1,35	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,96	< LQ	0,70	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,35	< LQ
fluoreno	3,83	2,91	1,93	0,95	0,85	< LQ	4,77	1,08	< LQ	4,09	2,15	1,43	1,44	< LQ	< LQ	1,44	3,08	0,85	0,26
fenantreno	54,83	21,87	18,79	2,02	2,15	5,96	42,95	13,23	10,21	36,63	13,65	19,84	30,18	4,86	1,29	33,75	62,99	2,16	12,91
antraceno	54,84	21,89	18,83	2,29	2,15	6,01	42,98	13,27	10,26	36,66	13,69	28,33	42,81	7,35	2,35	47,81	88,75	2,34	18,62
fluranteno	143,11	182,34	74,03	2,13	2,19	24,50	99,44	31,55	24,69	124,44	41,01	82,33	88,28	2,10	1,36	84,73	116,22	5,24	30,08
pireno	104,65	98,68	48,70	1,59	1,89	11,52	73,58	19,84	13,58	84,23	30,24	54,19	61,78	1,67	1,15	56,03	79,07	2,82	23,17
benzo(a)antraceno	105,89	76,44	49,40	2,98	3,04	43,16	85,77	18,88	16,84	105,08	27,03	34,21	64,30	< LQ	0,88	52,86	89,93	6,72	22,92
criseno	85,44	54,63	44,42	1,42	1,63	17,54	68,59	18,81	16,30	77,86	21,03	24,95	53,21	< LQ	0,83	42,91	76,93	4,58	18,25
benzo(b)fluranteno	< LQ	< LQ	< LQ	1,59	1,72	0,89	< LQ	< LQ	< LQ	0,83	2,49	0,33	2,46	2,03	0,16	4,07	1,54	5,39	3,59
bz(k)fluranteno	48,07	50,04	36,93	1,49	1,58	16,38	62,86	2,68	5,82	66,53	26,42	41,72	80,03	2,09	< LQ	150,93	129,94	2,56	38,07
benzo(a)pireno	< LQ	159,86	< LQ	1,79	1,96	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,84	< LQ	0,53	< LQ	< LQ	< LQ	1,25	4,60	2,23	0,98
indeno(1,2,3-cd)pireno	44,11	32,62	18,97	1,59	1,67	10,80	47,48	17,38	9,22	53,89	31,14	28,03	51,66	< LQ	< LQ	124,51	68,89	4,39	27,15
dibenzo(a,h)antraceno	13,60	3,09	4,18	1,64	1,49	2,58	16,37	2,79	0,60	16,96	5,29	5,49	13,30	< LQ	< LQ	27,02	20,40	2,23	5,75
benzo(g,h,i)perileno	45,31	37,92	24,38	1,75	1,69	18,33	50,89	17,91	10,00	52,35	30,91	25,48	50,86	< LQ	< LQ	101,47	96,65	3,65	21,73
TOTAL	710,76	745,71	342,98	26,39	26,96	160,52	603,99	159,50	120,10	667,93	248,57	350,83	548,84	22,63	8,72	734,65	847,12	48,12	228,80

Tabela 37. - Resultados de HPA em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes as campanhas Antares (Fev/2016) e Soloncy Moura (Abr/2016).

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g kg}^{-1}$)																								
	ANTCA01	ANTCA02	ANTCA03	ANTCA04	ANTD02	ANTD03	ANTD04	ANTDN13	ANTDN20	ANTDN30	ANTDS05	ANTDS13	ANTDS20	ANTDS30	CA01	CA02	CA03	FRD01	FRD02	FRD03	FRD04	FRD05	FRD06	FRD07	FRD10
naftaleno	< LQ	0,79	1,06	1,08	0,51	1,57	0,74	1,46	0,51	0,53	< LQ	0,67	0,50	< LQ	0,76	< LQ	< LQ	< LQ	1,13	0,72	1,62	0,63	0,59	< LQ	0,97
acenaftileno	2,18	2,18	2,00	2,07	2,56	2,04	1,94	2,63	2,70	2,10	2,88	1,93	2,96	1,92	2,43	2,29	2,03	2,38	2,88	5,62	1,95	4,32	11,86	3,05	2,80
acenafteno	2,71	2,74	2,74	3,30	2,73	2,68	2,72	2,77	2,68	2,69	2,67	2,71	2,73	2,67	2,71	2,64	2,66	2,65	2,75	< LQ	2,71	2,71	2,71	2,68	2,69
fluoreno	1,74	1,74	1,94	2,83	1,92	1,65	1,62	2,14	1,78	1,78	1,70	1,94	1,96	1,66	1,80	1,56	1,55	1,59	1,79	1,97	1,66	1,69	2,18	1,65	1,64
fenantreno	4,64	4,57	4,74	5,75	7,10	4,07	3,70	8,82	6,63	4,82	7,94	4,76	8,52	4,34	4,66	3,73	3,64	4,28	4,51	9,45	3,77	7,14	12,61	4,49	4,40
antraceno	4,48	4,50	4,33	4,32	4,76	4,28	4,26	5,07	4,86	4,35	4,97	4,17	4,97	4,19	4,76	4,44	4,31	4,67	5,11	11,13	4,21	6,68	10,81	5,16	4,94
fluoranteno	6,41	5,99	4,29	4,94	14,15	5,07	3,66	15,27	13,50	5,66	22,61	4,16	18,72	3,71	10,51	5,29	3,99	14,46	15,26	21,42	3,71	60,87	126,79	15,72	17,77
pireno	5,11	5,32	3,85	4,39	11,04	4,16	3,29	12,21	10,58	4,98	16,02	3,79	14,18	3,35	6,14	3,42	3,24	6,39	6,00	15,65	3,25	19,47	39,64	6,61	6,55
benzo(a)antraceno	8,04	7,77	6,37	6,64	15,67	6,91	5,76	15,58	14,07	7,46	22,06	6,14	18,91	5,71	12,30	8,75	6,35	14,76	18,07	26,86	5,82	53,29	100,45	20,23	18,09
criseno	4,85	4,60	3,48	3,73	10,84	3,92	2,97	10,73	9,62	4,35	15,81	3,33	13,35	2,98	8,19	5,39	3,46	10,17	12,72	16,68	3,06	40,45	78,11	14,52	12,79
benzo(b)fluoranteno	5,94	5,60	4,06	4,50	11,52	4,54	3,43	12,39	10,65	5,14	16,90	3,80	14,87	3,39	10,40	7,51	4,30	12,54	15,11	< LQ	3,62	43,50	87,83	16,95	16,52
bz(k)fluoranteno	3,87	3,74	3,32	3,41	5,59	3,44	3,12	5,72	5,48	3,53	7,17	3,18	6,74	3,08	5,15	4,27	3,36	5,73	6,29	19,74	3,15	15,41	29,81	7,16	7,09
benzo(a)pireno	4,06	4,68	3,89	4,07	4,10	3,87	3,89	5,36	5,42	4,32	3,88	3,82	4,19	3,84	7,54	5,26	4,24	7,35	10,00	3,96	3,93	19,81	55,55	7,97	8,30
indeno(1,2,3-cd)pireno	4,46	4,47	3,47	3,87	7,86	3,74	3,31	9,25	8,05	3,71	11,76	3,30	10,23	3,28	8,83	6,16	3,91	8,41	11,45	18,02	3,41	32,29	58,08	12,86	12,23
dibenzo(a,h)antraceno	3,82	3,60	3,47	7,63	4,48	3,49	< LQ	4,79	4,57	3,52	5,19	3,40	5,19	4,04	4,96	4,24	3,66	4,76	6,02	7,30	3,46	11,75	18,24	6,20	5,84
benzo(g,h,i)perileno	4,38	4,27	3,45	3,62	6,55	3,53	3,33	7,32	6,48	3,74	8,46	3,31	7,99	3,29	6,58	5,07	3,77	6,75	8,54	12,31	3,41	21,16	37,49	9,24	8,52
TOTAL	66,69	66,57	56,46	66,15	111,37	58,93	47,73	121,49	107,57	62,69	150,01	54,40	136,03	51,46	97,70	70,00	54,47	106,90	127,61	170,81	52,74	341,17	672,73	134,50	131,14

Para avaliar o potencial efeito tóxico de determinados HPA, as concentrações individuais dos mesmos foram comparadas com parâmetros estabelecidos pela Agência Ambiental do Canadá, conhecidos com TEL (threshold effect level) e PEL (probable effect level) (Tabela 38). Acredita-se que, em concentrações abaixo do TEL, raramente seja observado algum efeito tóxico nos organismos aquáticos, enquanto que as concentrações acima do PEL são associadas a efeitos nocivos aos mesmos (CCME, 2008). Nenhuma concentração de HPA foi superior ao PEL correspondente, porém diversos compostos em todas as campanhas ficaram acima dos valores de TEL, chamando a atenção para estes níveis de concentração onde ainda são considerados como parâmetros de boa qualidade do sedimento, porém sendo merecedores de avaliação e monitoramento. Quanto as concentrações totais de HPA registradas neste trabalho até o momento foram relativamente baixas quando comparadas ao valor de TEL (1684 µg / kg). Os resultados também foram comparados com os valores regulados pela resolução CONAMA 454/2012. Logo com a chegada da lama, todos os compostos da amostra DOCE01 excederam o limite Nível 1 para água doce, porém abaixo dos limites para água salina/salobra. A localização deste ponto frente a foz do Rio Doce, se enquadra nos valores limites para água salobra, portanto se apresentando abaixo do permitido.

Tabela 38. Valores guia norteadores da concentração de HPA em sedimentos marinhos segundo a Screening Quick Reference Tables - SQiRTs – NOAA e CONAMA 454/2012.

HPA	NOAA		CONAMA 454/12			
	SEDIMENTO MARINHO		ÁGUA DOCE		ÁGUA SALINA/SALOBRA	
	CONCENTRAÇÃO (ng/g ou µg/Kg)					
	TEL	PEL	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
naftaleno	34,6	391	34,6	391	160	2100
acenaftileno	5,87	128	5,87	128	44	640
acenafteno	6,71	88,9	6,71	88,9	16	500
fluoreno	21,2	144	21,2	144	19	540
fenantreno	86,7	544	41,9	515	240	1500
antraceno	46,9	245	46,9	245	85,3	1100
floranteno	113	1494	111	2355	600	5100
pireno	153	1398	53	391	665	2600
benzo(a)antraceno	74,8	693	31,7	385	280	690
criseno	108	846	57,1	862	300	850
benzo[b]fluoranteno	NE	NE	NE	NE	NE	NE
benzo[k]fluoranteno	NE	NE	NE	NE	NE	NE
benzo[a]pireno	88,8	763	31,9	782	230	760
indeno[1,2,3-c,d]pireno	NE	NE	NE	NE	NE	NE
dibenzo[a,h]antraceno	6,22	135	6,22	135	43	140
benzo[g,h,i]perileno	NE	NE	NE	NE	NE	NE
TOTAL	1684	16770	--	--	--	--

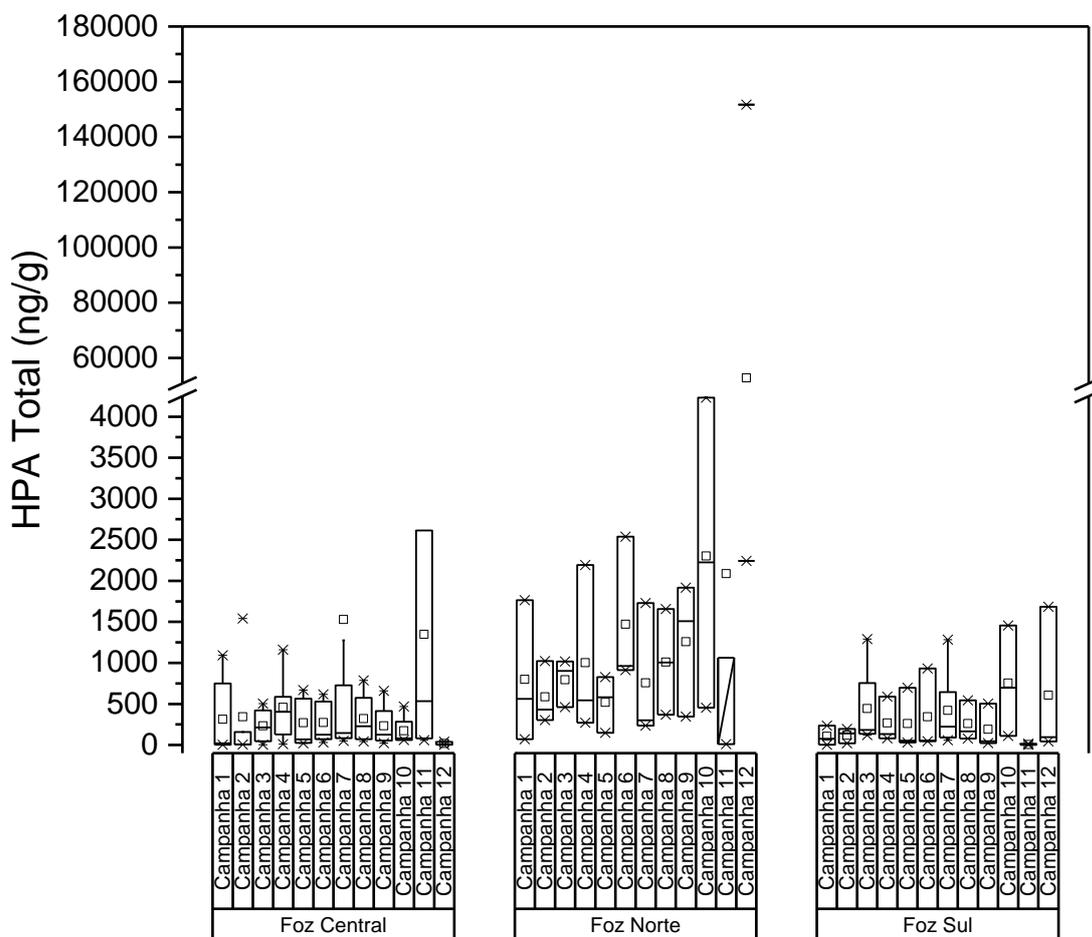
Ainda como forma de avaliar o impacto no meio ambiente devido ao aporte de HPA, Baumard et al. (1998) propôs uma classificação com quatro níveis diferentes de contaminação: (1) baixa, 0-100 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; (2) moderada, 100-1000 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; (3) alta, 1000-5000 $\mu\text{g Kg}^{-1}$; e (4) muito elevada, > 5000 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. De acordo com essa classificação, durante o período Pré-PMBA (dezembro/2015 a abril/2016), mais de 57% das amostras nível de contaminação moderado, sendo apenas uma amostra enquadrada como alta contaminação (PONTO 05 – 1130,33 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ em nov/16), as demais concentrações apresentam valores de concentração segundo este autor como referentes a baixa contaminação. Ainda fazendo uma avaliação dos níveis de concentração de HPA em trabalhos na literatura, neste período de avaliação tais níveis de concentração apresentados eram comparáveis às concentrações encontradas em regiões petrolíferas como a de Sergipe-Alagoas e Bacia de Campos (LOURENÇO et al., 2013) e em regiões de intensa atividade portuária tal como a Bacia de Paranaguá 406,76 ng g^{-1} (Froehner et al., 2010). Ainda assim, em comparação com os dados pretéritos da foz do Rio Doce (Tabela 39), advertimos que os valores descritos neste período são em algumas campanhas superiores aos determinados em estudos anteriores.

Tabela 39. Dados pretéritos e atuais das faixas de concentração de HPA da Foz do Rio Doce. Dados apresentados em faixas de valores mínimos e máximos

Dados Pretéritos Comparativos da Foz do Rio Doce e de outras Regiões Costeiras no Brasil	16 HPA	Referência
	(ng/g)	
Bacia Potiguar (RN)	<0,5 - 474	(Wagener <i>et al.</i> , 2006)
Bacia do Ceará (RN)	< 0,3 - 228	(Wagener <i>et al.</i> , 2005a)
Bacia de Sergipe e Alagoas	<0,2 - 95	(Lourenço <i>et al.</i> , (2013)
Bacia de Campos (RJ)	<1 - 693	(Wagener <i>et al.</i> , 2005b)
Projeto Água Profundas - I		
Bacia de Campos (RJ)	0,13 - 155	(PETROBRAS, 2013)
Período Chuvoso		
Bacia de Campos (RJ)	0,13 - 382	(PETROBRAS, 2013)
Projeto Habitats – Período Seco		
Foz do Rio Doce – Verão 2010	11,53 - 683,89	(PETROBRAS, 2015)
Foz do Rio Doce – Inverno 2011	9,08 - 27,69	(PETROBRAS, 2015)
NOc. Vital de Oliveira (Dez/2015)	19,24 - 745,73	Presente estudo
NOc. Soloncy Moura (Nov/2016)	8,71 - 847,11	Presente estudo

Na Figura 162, estão apresentados os valores de HPA totais em amostras de sedimento em toda a área amostral que responde a efeitos diretos do Rio Doce. Prontamente pode-se observar altos valores de concentração, muito superiores aos encontrados em água, obedecendo um perfil que de dispersão referente a uma alta concentração em pontos próximos a foz do rio e sendo dispersos ao longo de todo monitoramento principalmente em direção ao setor norte.

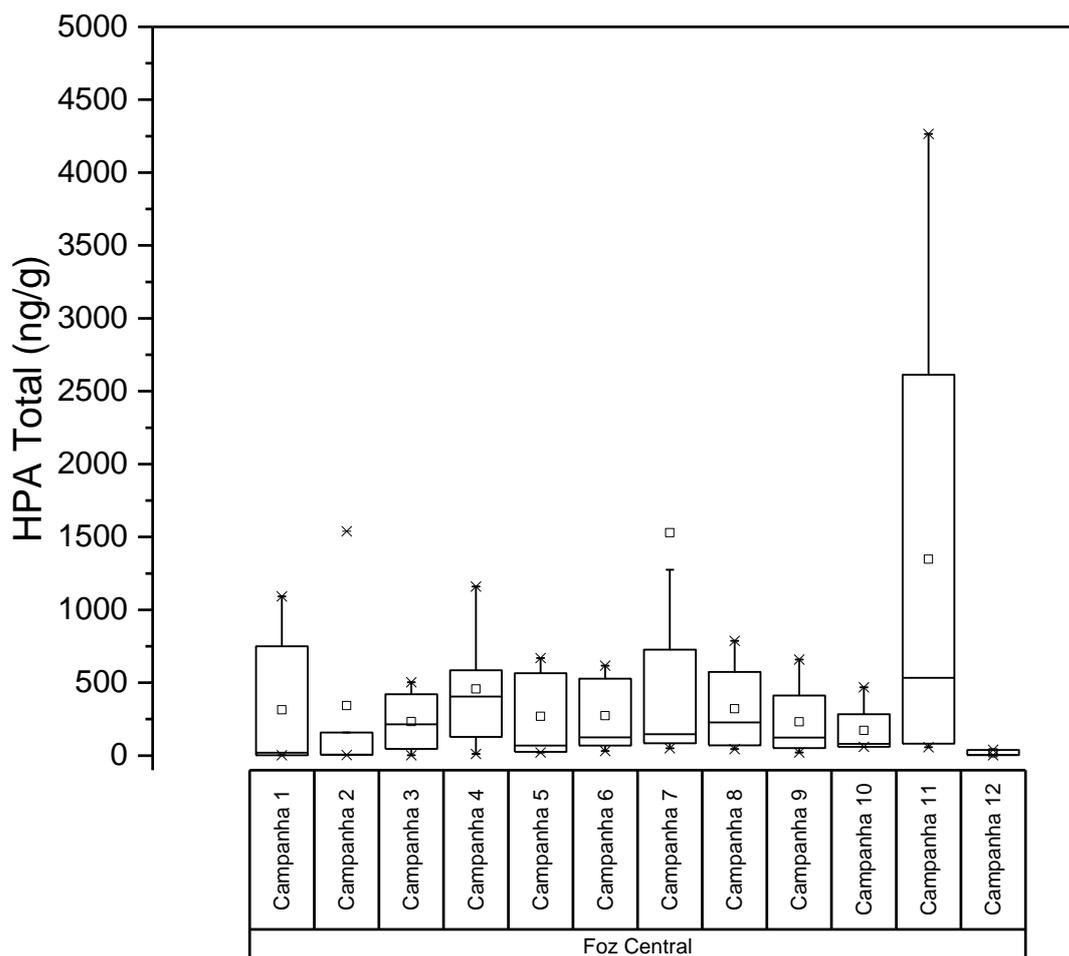
Figura 162. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Foz do Rio Doce.



A fim de melhor compreender as variações e correlaciona-las com eventos ocorridos, os resultados serão discutidos separando-se este setor em Foz Central, Norte e Sul. Na Figura 163, estão apresentados os resultados referentes ao setor central do Rio Doce. Assim como observados em outros parâmetros, também foram identificados na campanha 1 elevadas concentrações de HPA totais para o ponto SD 2 (750,08 ng/g). Este ponto é o que apresenta maiores teores de material fino e devido a grande diferença granulométrica entre os demais pontos, que apresentam maiores teores de areia não favorecendo para a adsorção de matéria orgânica, bem como de contaminantes orgânicos. Alguns dias depois foram coletadas novas amostras, devido a eventos climáticos ocorridos durante a campanha e foi observado um incremento importante para a concentração de HPA neste ponto, atingindo a concentração de 1091,63 ng/g. Novamente observamos um grande efeito devido a fortes meteorológicas que ressuspendem material, provando que este efeito de remobilização deve manter-se por longos períodos no ambiente sempre expondo o ambiente a níveis crônicos de contaminação. Na campanha 2, a concentração para este ponto continua se elevando (1539,78 ng/g), tendo uma diminuição na campanha seguinte (502,78 ng/g) e atingindo máximos de 1159,27 ng/g na campanha 4. Até a campanha 6, os níveis caem pela metade, seguidos de um aumento na mesma

ordem atingindo o máximo registrado para este setor (11096,94 ng/g). Esta concentração registrada em SD 3-2 foi logo em seguida do evento climático Iba, que dispersou este material tanto a norte quanto para sul. Na campanha 11 neste setor as concentrações voltam a atingir valores extremamente altos em SD 3 (4265,73 ng/g). Passados estes eventos de ressuspensão os níveis de concentração diminuem para níveis basais de 17,78 ng/g.

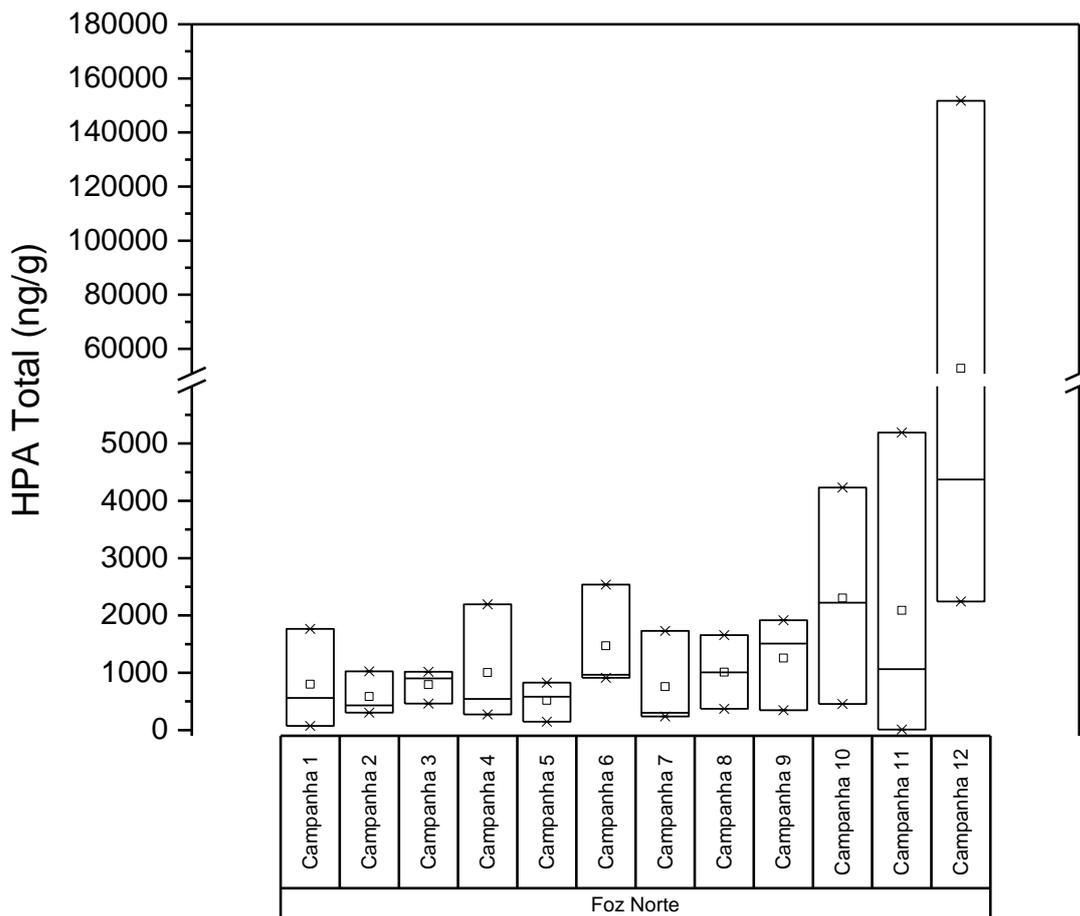
Figura 163. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Central Foz do Rio Doce.



No setor norte do rio Doce, são detectadas elevadas concentrações logo na campanha 1, acompanhando o efeito da descarga do rio que aumentou a concentração destes contaminantes tanto no setor central quanto para norte (Figura 164). No ponto SDN 20 a concentração atingiu 1763,92 ng/g na campanha 1, enquanto para este setor foi registrada a média de 799,01 ng/g. Os níveis de concentração continuaram se elevando até a campanha 4, sempre alternando os máximos entre os pontos SDN 20 e SDN 30. Nesta campanha em SDN 20 foi detectada a concentração de HPA totais de 2192,80 ng/g (média para este setor de 1003,02 ± 1039,39 ng/g). A partir das campanha 10 as concentração aumentaram significativamente ficando entre 4230,61 – 151724,96 ng/g, ou seja um aumento de mais de 80 vezes entre a concentração máxima registrada na campanha 1, decorrente de regime de chuvas e consequente aumento de vazão do rio Doce, e a campanha 12, onde foram

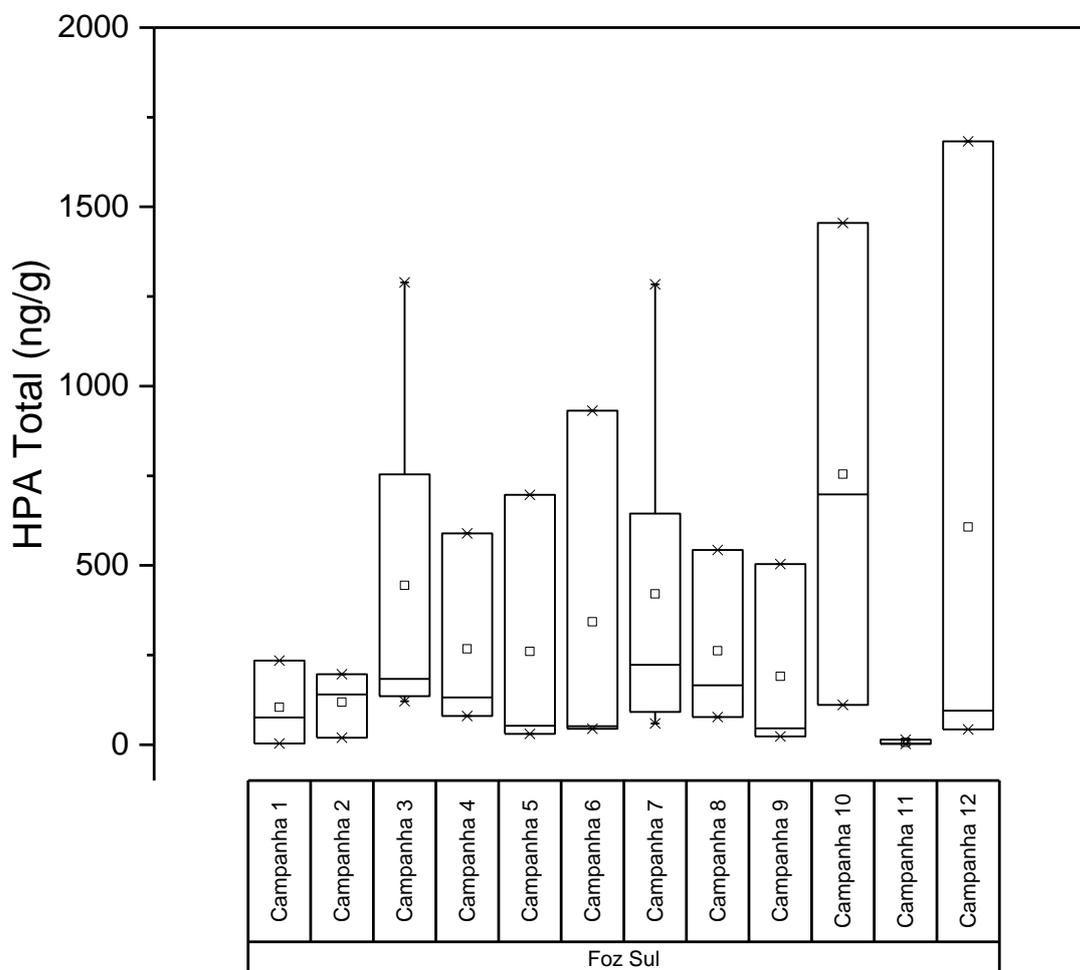
observados tanto por meio de dados físicos quanto para os demais parâmetros monitorados por este anexo. Assim novamente, traz a tona, a grande preocupação quanto a grande quantidade de material ainda presente em sedimento de fundo e que após eventos climáticos, correntes, marés, são resuspensos. Podemos aqui elencar zonas de *hot spot*, onde condições físicas e geológicas, favorecem ao acúmulo de material. Assim estamos considerando os pontos SD 2 e SD 3 na porção central e SDN 20 e SDN 30 para a porção norte.

Figura 164. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Norte Foz do Rio Doce.



Não foi observada uma grande dispersão da pluma em direção sul durante as duas primeiras campanhas (Figura 165). Entretanto logo a partir da campanha 3 são observadas concentrações expressivas, não tanto quanto verificado no setor norte e central. O máximo de concentração para este setor foi registrado como 1682,93 ng/g na campanha 12, porém valores próximos também foram detectados nas campanha 10 (1455,32 ng/g) e 1283,98 ng/g (campanha 7).

Figura 165. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Sul Foz do Rio Doce.



Ao avaliarmos os níveis regulamentadores (NOAA e CONAMA 454/12) que ainda alguns pontos apresentam concentrações acima destes níveis. Por exemplo, o ponto SD 3-2 (11096,94 ng/g - campanha 7) apresenta níveis de concentração total acima do TEL segundo o NOAA (1684 ng/g) e acima para a classificação nível 1 para o CONAMA (4100 ng/g). O mesmo é observado para SDN 20 (campanha 1) que ultrapassa os níveis de concentração para benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno. A região da foz do Rio doce é onde se encontram a maior quantidade de pontos críticos cujas concentrações se encontram acima dos níveis avaliados. São 15 registros dentro deste setor ao longo de todo o período de monitoramento (12 campanhas). Na APA Costa das Algas também foram registrados níveis acima dos permitidos (CA 2 e CA 8 – campanha 10), com HPA totais superiores ao CONAMA e ao TEL do NOAA, além de apresentarem níveis de concentração acima do permitido segundo o CONAMA para naftaleno, acenafileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantemo, benzo(a)antraceno, criseno e benzo(a)pireno, como pode ser observado na Tabela 40.

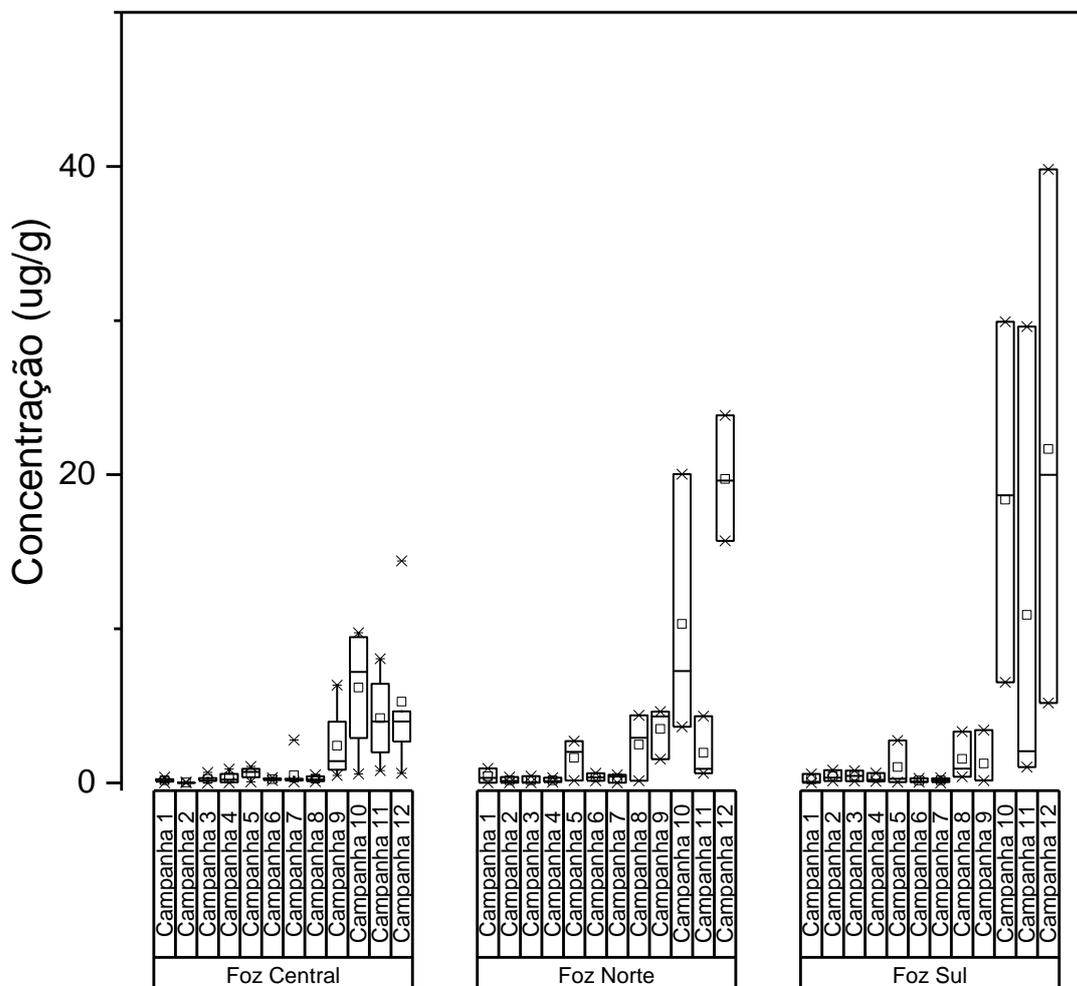
Tabela 40. Níveis regulamentadores segundo o CONAMA 454 e algumas amostras fora dos níveis permitidos.

Conama_454	Nível 1	Nível 2	CAMPANHA	10	10
	(ug/kg)	(ug/kg)	ESTAÇÃO	CA02	CA08
	160	2100	naftaleno	58,70	160,19
	44	640	acenaftileno	44,69	556,01
	16	500	acenafteno	1,61	2,964
	19	540	fluoreno	1,178	20,67
	240	1500	fenantreno	176,67	319,19
	85,3	1100	antraceno	148,46	86,97
	600	5100	fluoranteno	524,89	5255,29
	665	2600	pireno	46,38	661,64
	280	690	benzo(a)antraceno	1818,79	9325,27
	300	850	criseno	2404,37	9296,12
			benzo(b) fluoranteno	937,09	< LQ
			bz(k)fluoranteno	674,01	30215,70
	230	760	benzo(a)pireno	8433,73	12956,83
			indeno(1,2,3-cd)pireno	2395,08	4947,03
			dibenzo(a,h)antraceno	426,12	532,09
			benzo(g,h,i)perileno	298,07	871,22
TOTAL	4000		TOTAL	18389,85	75207,17

- **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

A distribuição de esteróis totais não apresenta concentrações elevadas até a campanha 7 (Figura 166). Até este período, mesmo mediante aumento de vazão e efeitos climáticos, não se observa uma entrada significativa de esteróis cujo aporte seja autóctone (fito e zooplanton) nem alóctone (fitoesteróis provenientes de plantas superiores). Dentro do setor central da foz do Rio Doce, os máximos de concentração foram durante as campanhas 7 (2,78 ug/g), campanha 10 (9,75 ug/g) e campanha 12 (12,40 ug/g). Assim observa-se que apenas passados os eventos climáticos que aumentaram a ressuspensão de material, levando a uma remobilização da matéria orgânica sedimentar, as concentrações de esteróis atingiram estes níveis mais extremos. Em todos os pontos em que foram identificados estes pontos de maior concentração, colesterol representa mais que 90% da concentração total. O mesmo comportamento de distribuição foi verificado tanto para o setor norte quanto para o setor, sendo este último o mais afetado pela ressuspensão de material que elevou as concentrações até o valor de 39,82 ug/g.

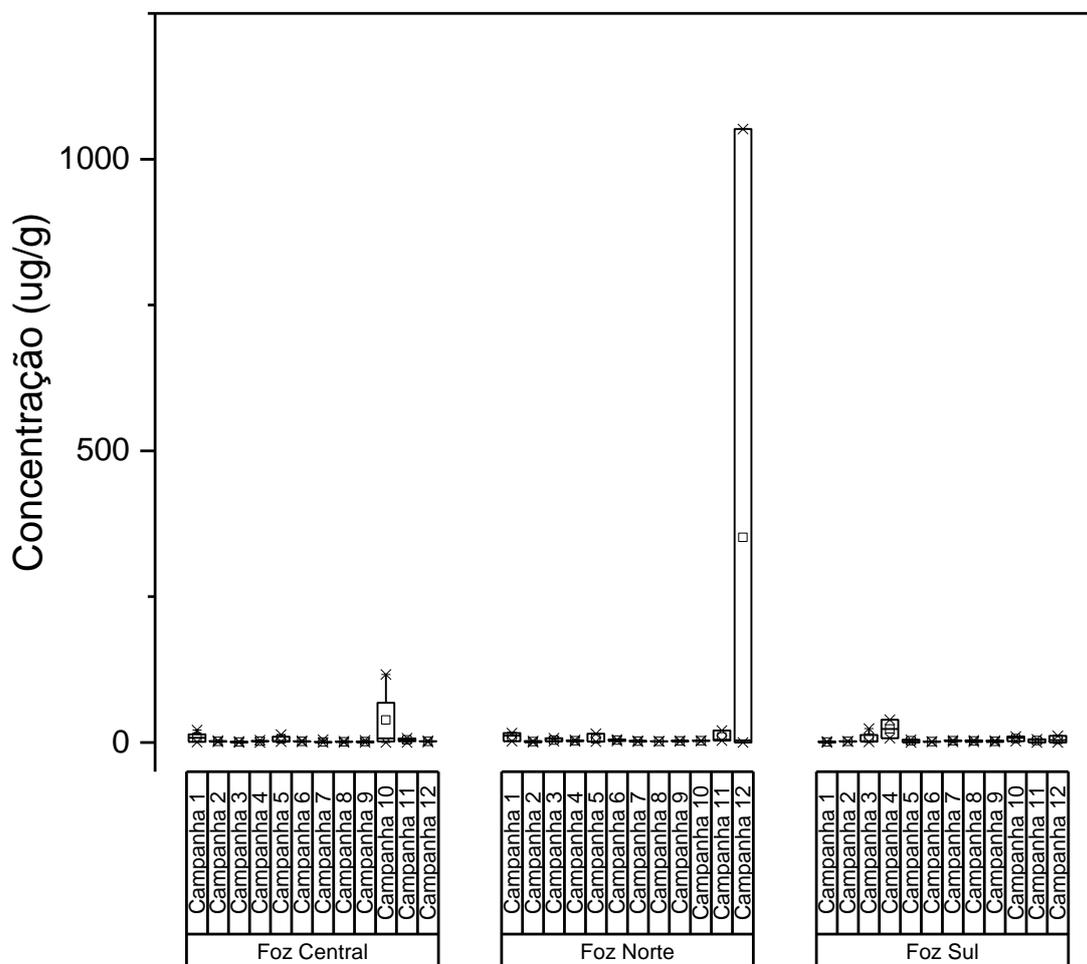
Figura 166. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor Foz do Rio Doce.



- **Ácidos Graxos**

Na Figura 167 estão apresentados os valores de concentração de ácidos graxos totais em sedimento para as amostras coletadas no Setor Foz do Rio Doce. Neste setor é nítida a distribuição homogênea de ácidos graxos em todos os setores da Foz do Rio Doce. As exceções ocorreram para a campanha 10 na Foz Central onde verificou-se um aumento expressivo na concentração atingindo o máximo de 68,07 ug/g, no ponto mais próximo a desembocadura do rio (SD 1) e para SDN 20 na campanha 12 atingindo o valor de 1051,68 ug/g. Tal evento de extrema concentração pode ser em função do aumento matéria orgânica e de nutrientes ocasionados pós evento de ressuspensão por forçantes climáticas e a remobilização deste material aumentando significativamente a produção primária, justificando a elevação das concentrações de C16:0 e C18:0 neste ponto para 423,93 ug/g e 555,20 ug/g, respectivamente.

Figura 167. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor Foz do Rio Doce.



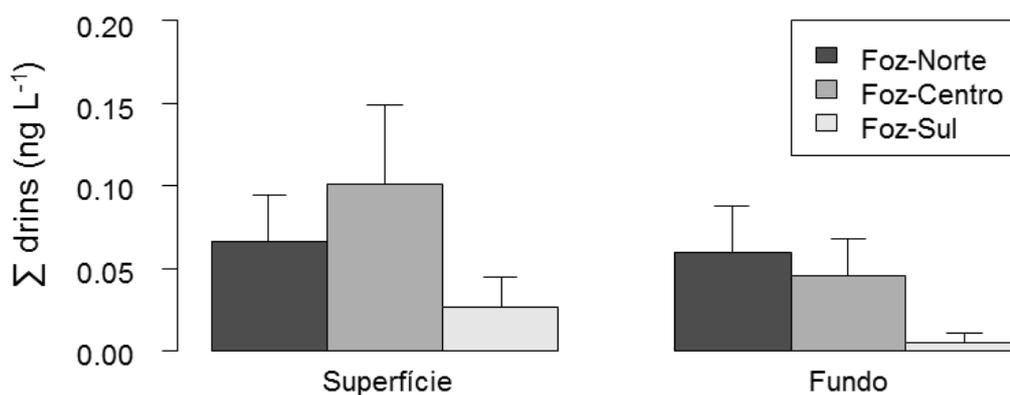
- **Pesticidas e PCBs**

As concentrações aceitáveis de PCBs e POCs em água e sedimentos estão estabelecidas, respectivamente, nas resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/05, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento [...], e dá outras providências” e na resolução nº 454/12, que “estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional”.

Na resolução 357/05, adotou-se para este relatório os níveis de qualidade de água determinados para as Classes 1 (águas destinadas à recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, atividades de aquicultura e pesca) e 2 (atividades de pesca amadora e a recreação de contato secundário) de águas salinas e/ ou salobra (Tabela 7 e Tabela 8). Em relação à resolução nº454/12, os sedimentos são classificados em dois níveis, cujos valores limites baseiam-se nos valores de ERL (Effects Range-Low) e ERM (Effects Range-Median) definidos por Long e colaboradores (1995), acima dos quais indica efeitos negativos à biota.

Os resultados para frequência de ocorrência nas amostras e máximos e média de concentrações por setores para PCBs (Σ 7 PCBs: soma de 7 congêneres - PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180 – estabelecidos para monitoramento prioritário de acordo com as resolução CONAMA 357/05 e 454/12; Σ 47 PCBs: soma de todos os PCBs monitorados) e dos POCs analisados nas amostras de água e sedimento superficial estão expressos em ng L⁻¹ e μ g kg⁻¹ (peso seco de sedimento), respectivamente.

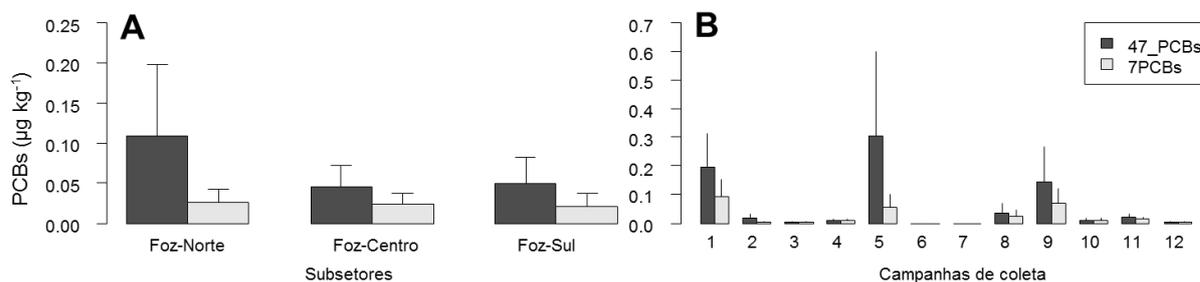
Figura 168 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de Σ drins (Aldrin + Dieldrin) em cada subsetor da Foz (Foz-Norte, Foz-Centro e Foz-Sul) nas amostras de água superficial e de fundo.



Nas amostras de sedimento deste setor, foram registrados PCBs e os pesticidas organoclorados HCHs (alfa e beta), dieldrin e DDT e seus metabólitos.

PCBs foram detectados em sedimentos de 10 das 12 campanhas, em até 54% das amostras de cada campanha. Σ 7 PCBs foram detectados em 10 das 12 campanhas, ocorrendo entre 10 e 36% das amostras de cada campanha. O valor máximo do Σ 7PCBs registrado foi de 0,65 μ g kg⁻¹, sendo inferior ao limite CONAMA. Em estudo anterior realizado na região da Foz do Rio Doce (MARTINS et al., 2016), os valores máximos de PCBs totais e Σ 7 PCBs nos sedimentos foram 11,3 e 3,40 μ g kg⁻¹, respectivamente, valores 3,5 e 5 vezes superiores aos máximos registrados no presente monitoramento (3,23 e 0,65 μ g kg⁻¹, respectivamente), sugerindo que a região da Foz do Rio Doce e área marinha adjacente não possui um histórico de aporte significativo de PCBs, bem como o material proveniente do rompimento da Barragem não acarretou em aumento do aporte destes contaminantes para a região. Ainda que em baixas concentrações e sem diferença significativa entre subsectores (teste Kruskal-Wallis; p = 0,94), vale destacar a tendência de maiores valores de PCBs no subsetor Foz-norte (Figura 64 A). Não foi observada tendência temporal em relação às concentrações de PCBs nas amostras deste setor (Figura 64B).

Figura 169 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de $\Sigma 47\text{PCBs}$ e $\Sigma 7\text{PCBs}$ em cada subsetor da Foz (A) e entre campanhas amostras (B; 1 – 12).



HCHs foram detectados em aproximadamente duas amostras por campanha, sendo Alfa-HCH em 7 campanhas e Beta-HCH em 4 campanhas. Os valores máximos encontrados (0,10 e 0,27 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente) não ultrapassam os limites CONAMA. As concentrações mais recentes de Alfa-HCH são duas vezes mais baixas que o máximo registrado em análise pretérita (MARTINS et al., 2016), e Beta-HCH não possui registros prévios ao presente monitoramento. Em relação aos subsetores, HCHs foram registrados quase que exclusivamente nas áreas Foz-Norte (em 41% das amostras positivas para HCHs) e Foz-Centro (53%), aparecendo em somente uma amostra da Foz-Sul (6%). As baixas concentrações de HCHs sugerem que a região da foz não está sob risco de impacto em relação a esta classe de contaminante, no entanto os registros de HCHs concentram-se nos subsetores Foz-Centro e Foz-Norte. Dieldrin foi detectado esporadicamente (5% do total das amostras de sedimento), com valor máximo de 0,04 $\mu\text{g kg}^{-1}$, abaixo do limite estabelecido no CONAMA.

DDX foram detectados nas amostras de sedimentos em todas as campanhas, com frequência de ocorrência, em relação ao total de amostras (n=128), de 69, 67 e 77% de DDT, DDD e DDE, respectivamente. As concentrações variaram de < LD (0,025 $\mu\text{g Kg}^{-1}$) até o máximo de 355,08 (DDT); 13,79 (DDD) e 1,94 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (DDE). Treze amostras (10% das amostras coletadas neste setor) apresentaram concentrações de DDT acima do nível 1 do CONAMA, sendo que quatro destas (3%) ultrapassaram também o nível 2. Em relação ao DDD, sete amostras (5%) ultrapassaram o nível 1, das quais uma ultrapassou também o nível 2. Concentrações acima destes níveis sugerem ambiente contaminado e com efeitos nocivos à biota local. Estas amostras serão discutidas em mais detalhes posteriormente.

Desconsiderando as amostras com concentrações de DDX acima dos níveis CONAMA (discutidas separadamente), o valor máximo e a média encontrados para ΣDDTs (DDT + DDD + DDE) nas demais amostras da Foz (87% das amostras; n = 111) foi 2,05 e 0,65 $\mu\text{g kg}^{-1}$ ($\pm 0,55$), o que é dez e três vezes superiores ao valor máximo registrado em estudo pretérito na mesma região (máximo de 0,20 $\mu\text{g kg}^{-1}$; MARTINS et al., 2016). Isto sugere um aumento no aporte deste contaminante para a área marinha após o rompimento da barragem de Fundão. Ainda assim, 87% das amostras deste setor apresentam valores de DDX abaixo dos limites indicados pelo CONAMA, e a faixa de concentrações ΣDDTs neste conjunto de amostras (< LD a 2,05 $\mu\text{g kg}^{-1}$) só é maior que o registrado em regiões com atividades antrópicas mínimas, como a Baía de Guaratuba, Brasil (máximo de 0,49 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (COMBI et al., 2013),

mas bastante inferior às concentrações encontradas em ambientes estuarinos e/ ou localizadas em regiões desenvolvidas e populosas do Brasil e do mundo, como as Baías de Santos (máximo de 16,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Guanabara (37,4 $\mu\text{g kg}^{-1}$) e Babitonga (122,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$), Brasil, e Baía de Daya, China (20,27 $\mu\text{g kg}^{-1}$) (RIZZI et al., 2017; BICEGO et al., 2006; SOUZA et al., 2008; ZHOU et al., 2001).

As amostras com valores de DDT e/ou DDD acima dos limites CONAMA representam 13% (n = 17) do total de amostras analisadas da região da Foz, e estão listadas na Tabela 13. Concentrações de DDT e DDD acima dos limites estipulados pelo CONAMA foram registradas somente no setor da Foz, principalmente em amostras dos subsetores Foz-Norte (n = 10) e Foz-Centro (n = 6), sem tendência aparente em relação às campanhas.

Tabela 41 Lista de amostras coletadas no setor Foz do rio Doce com concentrações (em $\mu\text{g kg}^{-1}$) de DDT e/ou DDD acima dos níveis 1⁽¹⁾ e 2⁽²⁾ estipulados na resolução CONAMA 454/12, com a indicação dos subsetores e campanhas em que ocorreram.

Valores acima dos níveis estão em destaque. LD = limite de detecção (=0,025 $\mu\text{g kg}^{-1}$).

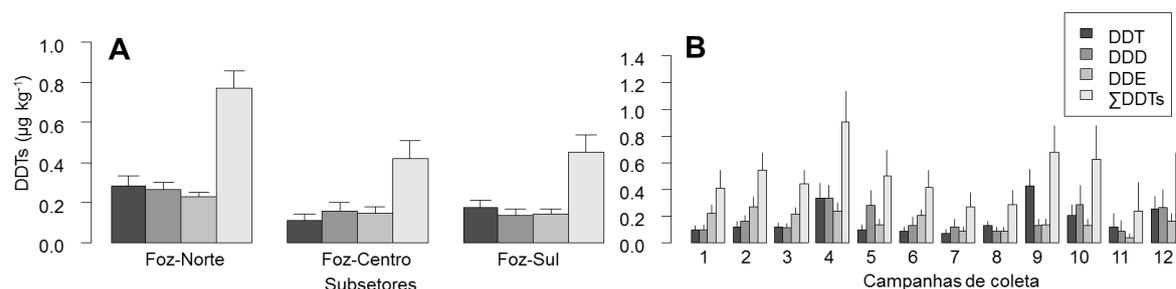
Amostra	DDT	DDD	DDE	Σ DDTs	Subsetor	Campanha
SDN20	8,53²	0,88	1,66	11,06	Foz-Norte	1
SDN30	355,08²	13,79²	0,67	369,55	Foz-Norte	3
SD2	0,38	3,43¹	0,78	4,59	Foz-Centro	3
SD2	0,28	1,65¹	0,5	2,43	Foz-Centro	4
SDN30	3,66¹	0,39	0,6	4,65	Foz-Norte	6
SD2	0,81	1,41¹	1,94	4,16	Foz-Centro	6
SDS20	2,96¹	0,17	0,85	3,99	Foz-Sul	6
SDN20	1,46¹	0,12	0,11	1,70	Foz-Norte	7
SDN30	3,42¹	0,23	0,36	4,01	Foz-Norte	7
SDN30	1,47¹	0,78	0,21	2,47	Foz-Norte	8
SD2	1,35¹	1,27¹	0,37	3,00	Foz-Centro	8
SDN30	12,52²	0,67	0,24	13,42	Foz-Norte	10
SDN20	1,36¹	< LD	0,28	1,64	Foz-Norte	11
SDN30	1,89¹	0,34	0,33	2,56	Foz-Norte	11
SD2	0,66	2,20¹	0,53	3,39	Foz-Centro	11
SD3	5,53²	1,84¹	0,29	7,66	Foz-Centro	11
SDN30	2,22¹	0,37	0,19	2,79	Foz-Norte	12

Embora as amostras que ultrapassaram os limites CONAMA pertençam somente à região da foz e perfaçam uma porcentagem relativamente baixa do total de amostras coletadas em todas as campanhas neste setor (~13%), altos valores de DDX foram recorrentes na amostra SDN30, ultrapassando ao menos o nível 1 dos limites CONAMA em sete das doze campanhas de coleta. A região da amostra SDN 30 se destacou também por apresentar o expressivo o valor de 369,54 e 355,08 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Σ DDT e DDT, respectivamente, durante a terceira campanha de coleta. Estes são os maiores valores de Σ DDT e DDT já registrados em amostras de sedimento marinho brasileiro que se tem conhecimento. Antes deste registro, os valores mais altos haviam sido registrados em uma amostra

de sedimento coletada na Baía da Babitonga (norte catarinense) no ano de 2012, com 122,0 e 97,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para ΣDDT e DDT, respectivamente (RIZZI et al., 2017). Valores nesta faixa de concentração ou maiores são registrados em áreas de intensa atividade agrícola e/ ou histórico uso de inseticidas a base de DDT contra insetos vetores de doenças. No Brasil, por exemplo, Torres e colaboradores (2002) encontraram ΣDDT em solo da região amazônica variando entre 281 a 1224 $\mu\text{g kg}^{-1}$, associado a resíduos da intensa aplicação de DDT contra mosquitos transmissores da malária durante as décadas de 1980 e 1990. Com exceção da amostra SDN30 coletada na terceira campanha, a faixa de valores para ΣDDT das demais amostras que ultrapassaram ao menos o nível 1 do CONAMA (Tabela 13) são semelhantes ao registrado em outras regiões do Brasil também com concentrações acima do indicado na legislação, como na região nordeste do Estado de São Paulo (0,12 a 11,10 $\mu\text{g kg}^{-1}$; RISSATO et al., 2006) e Baía de Santos (máximo de 16,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$; BICEGO et al., 2006).

Ainda em relação aos subsetores, é importante salientar que além de a maior parte das amostras acima dos níveis CONAMA para DDX serem provenientes do subsetor Foz-Norte (Tabela 13), este subsetor apresentou também as maiores concentrações de DDX se comparado aos demais subsetores da Foz (teste Kruskal-Wallis; $p < 0,05$) (Figura 65 A), bem como de todos os setores analisados. Análises de hidrodinâmica e transporte de MPS e sedimento realizadas na Foz do rio Doce entre os anos de 2015 e 2016, na época da chegada da lama à região (BASTOS et al., 2017), demonstraram a existência de maiores concentrações de MPS ao norte da foz, bem como um transporte de sedimento nesta direção, o que proporcionou um “afinamento” da granulometria na área, bem como manutenção de sedimento mais arenoso ao sul da foz. De característica predominantemente hidrofóbica, compostos organoclorados, como os DDX, são altamente adsorvidos ao MPS e a sedimentos finos (D’AMATO et al., 2002). Portanto, as maiores concentrações de DDX registradas ao norte da foz devem ser relacionadas ao padrão sedimentar desta área, bem como à hidrodinâmica que favorece o transporte de MPS em direção norte, sugerindo esta área como potencial sumidouro de contaminantes e outros materiais provenientes do rio Doce. Não houve diferença significativa nas concentrações de DDX entre as campanhas de coleta (teste Kruskal-Wallis; $p = 0,49$) (Figura 65 B).

Figura 170 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT, DDD, DDE e seu somatório (ΣDDTs) em cada subsetor da Foz (A) e entre campanhas amostras (B; 1 – 12). Amostras com valores de DDX acima dos limites CONAMA não estão incluídas nesta figura.



O Brasil é um dos cinco países que mais utilizaram DDT como defensivo agrícola e/ ou para saúde pública no combate a vetores de doenças, sendo estimado o consumo de 106 kT entre os anos de 1947 e 1998 (LI; MACDONALD, 2005). A utilização de DDT na agricultura foi proibida no país a partir de 1985. Em 2009 a proibição foi estendida para fabricação, importação, exportação, armazenamento e para qualquer outro fim. A alta persistência desses compostos à degradação ambiental permite sua reserva em vários compartimentos ambientais, inclusive solo e sedimentos de fundo, possibilitando sua re-emissão ao meio ambiente através da volatilização a partir do solo e da água ou pela remobilização de sedimentos previamente contaminados (NAM et al., 2008, MENDEZ et al., 2016), não sendo incomum o registro de DDTs nestes compartimentos.

Cerca de 230 municípios estão inseridos na Bacia do Rio Doce, e as principais atividades são relacionadas à agropecuária, agroindústria, mineração, comércio e serviços de apoio aos complexos industriais e a geração de energia elétrica. Desta forma, a Bacia do Rio Doce já recebia elevada pressão antrópica antes do rompimento da barragem de Fundão, relacionada principalmente a processos de erosão devido ao desmatamento e mau uso dos solos, uso indiscriminado de agrotóxicos e precariedade ou inexistência de serviços de coleta e tratamento de esgoto (ECOPLAN-LUME, 2010). Sendo assim, tanto a área de solo da Bacia do Rio Doce como o próprio sedimento fluvial deve atuar como reservatórios de contaminantes persistentes que foram liberados em anos pretéritos.

A grande quantidade de lama proveniente do rompimento da barragem de Fundão extravasou o leito do rio em vários pontos, atingindo e destruindo edificações, como estações de esgoto pluvial e sanitário, além de varrer grandes áreas de agricultura e pecuária, sendo possível também que tenha havido remobilização de solo e sedimento de camadas mais profundas. Desta forma, o generalizado aumento das concentrações de DDX na área de costa, especialmente na foz (em comparação a monitoramento anterior – MARTINS et al., 2016) deve ser decorrente do material assoreado, revolvido e transportado acidentalmente ao longo das margens e do rio Doce junto à lama de rejeitos.

Os dados deste relatório, no entanto, chamam ainda a atenção em relação aos indícios de introdução recente de DDT no ambiente (mesmo sendo completamente proibido desde 2009), e principalmente o valor extremamente alto encontrado na amostra SDN30 da região da Foz. Considerando o total das amostras coletadas na Foz em todas as campanhas, observa-se que em média a contribuição de DDT, DDD e DDE para Σ DDT foi equivalente entre si, e a razão $(DDE + DDD)/\Sigma$ DDT teve um valor médio de 0,6 (\pm 0,3) (Tabela 14), indicando que em geral os DDX registrados são de introdução pretérita e/ou com algum grau de degradação. Ainda assim, valores $<$ 0,50 para a razão $(DDE + DDD)/\Sigma$ DDT e predominância de DDT ($>$ 49%) dentre Σ DDT foram observados em um número considerável de amostras da foz (28 e 31% respectivamente), sugerindo que introdução recente de DDT no ambiente também devem estar ocorrendo.

Tabela 42 Média (\pm desvio padrão) da porcentagem de contribuição de DDT, DDD e DDE para o Σ DDT e dos valores para a razão (DDE+DDD)/ Σ DDT calculados para o total de amostras (em que foram detectados DDX) da Foz e separadamente por subsetores (Foz-Norte, Foz-Centro e Foz-Sul).

Conjunto de amostras	DDT	DDD	DDE	(DDE + DDD)/ Σ DDT
Foz-total (n = 105)	37,5 (\pm 28,0)	25,9 (\pm 21,2)	36,6 (\pm 27,1)	0,6 (\pm 0,3)
Foz-Norte (n = 36)	48,8 (\pm 29,8)	25,8 (\pm 18,7)	25,4 (\pm 16,1)	0,5 (\pm 0,3)
Foz-Centro (n = 39)	25,5 (\pm 23,9)	30,6 (\pm 25,4)	43,9 (\pm 31,6)	0,7 (\pm 0,2)
Foz-Sul (n = 30)	39,5 (\pm 25,2)	20,0 (\pm 16,8)	40,5 (\pm 27,7)	0,6 (\pm 0,3)

FONTES: AUTORIA PRÓPRIA.

Armazenamento e/ou utilização ilegal de DDT na bacia do Rio Doce pode ser uma hipótese, visto que dez amostras da foz apresentaram composição DDT (%DDT entre 75 e 96%) semelhante ao encontrado na maioria das misturas técnicas de DDT (75% p,p'-DDT, 15% o,p'-DDT, 5% p,p'-DDE e <5% dos demais congêneres; YANG et al., 2010; GARRISON et al., 2014), bem como faz somente uma década desde a banimento completo deste contaminante no Brasil. Além disso, recente uso de DDT tem sido sugeridos para algumas regiões brasileiras. Em estudo realizado na região amazônica brasileira, por exemplo, foi encontrado um aumento significativo nas concentrações de DDX em amostras de solo entre 2005 e 2014, o qual foi atribuído à introdução recente de DDT através de análises de modelagem (MENDEZ et al., 2016). Vale ressaltar também que não se conhece o efeito dos constituintes da lama de rejeitos nos processos de degradação de DDX, o que poderia alterar as porcentagens de DDT e seus metabólitos para o total de DDX.

- **Análise Elementar**

A região da Foz do Rio Doce apresentou valores de razão C:N que indicam majoritariamente origem marinha, para todas as campanhas de amostragem. Isso pode indicar que, apesar do alto aporte de sedimento proveniente do rio, o ambiente sofre influência de processos de remobilização do sedimento devido à alta energia presente nessa região. Os valores variaram entre 0,08 e 12,45. (Tabela 43, Tabela 44 e Tabela 45).

Tabela 43: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N no sedimento das campanhas 1, 2, 3 e 4 da região da Foz do Rio Doce.

Campanha 1				Campanha 2				Campanha 3				Campanha 4			
Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N
SDS30	0,04	0,16	4,04	SDS30	0,07	0,30	4,55	SDS30	0,07	0,32	4,83	SDS30	0,08	0,29	3,46
SDS20	0,20	1,62	8,15	SDS20	0,16	1,23	7,68	SDS20	0,17	1,30	7,70	SDS20	0,22	1,51	6,91
SDS13	0,17	1,31	7,71	SDS13	0,18	1,33	7,22	SDS13	0,17	1,29	7,60	SDS13	0,07	0,24	3,20
SD01	0,04	0,17	4,50	SD01	0,19	1,58	8,21	SD01	0,04	0,11	2,73	SD01	0,07	0,38	5,09
SD01-2	0,09	0,72	7,70	-	-	-	-	SD02	0,17	1,50	8,68	SD02	0,19	1,56	8,08
SD02	0,13	1,18	9,31	SD02	0,19	2,39	12,45	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02-2	0,09	0,76	8,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD03	0,03	0,10	3,02	SD03	0,03	0,09	2,67	SD03	0,06	0,33	5,19	SD03	0,15	0,93	6,34
SD04	0,05	0,21	4,35	SD04	0,05	0,22	4,13	SD04	0,04	0,08	2,27	SD04	0,08	0,19	2,44
-	-	-	-	SD05	0,18	1,09	6,21	-	-	-	-	SD05	0,25	1,37	5,39
SDN30	0,07	0,51	7,58	SDN30	0,16	1,63	9,89	SDN30	0,15	1,20	8,01	SDN30	0,17	1,08	6,19
SDN20	0,07	0,66	9,08	SDN20	0,07	0,55	8,10	SDN20	0,10	0,68	6,92	SDN20	0,11	0,63	5,74
SDN13	0,14	1,17	8,49	SDN13	0,11	0,75	6,91	SDN13	0,15	1,17	7,88	SDN13	0,19	1,29	6,94

Tabela 44 : Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N no sedimento das campanhas 5, 6, 7 e 8 da região da Foz do Rio Doce.

Campanha 5				Campanha 6				Campanha 7				Campanha 8			
Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N
SDS30	0,13	0,65	4,89	SDS30	0,12	0,53	4,31	SDS30	0,08	0,44	5,36	SDS30	0,12	0,61	4,93
-	-	-	-	-	-	-	-	SDS30-2	0,08	0,45	5,57	-	-	-	-
SDS20	0,18	1,35	7,48	SDS20	0,20	1,45	7,07	SDS20	0,16	1,39	8,67	SDS20	0,17	1,24	7,17
-	-	-	-	-	-	-	-	SDS20-2	0,13	1,01	7,76	-	-	-	-
SDS13	0,00	0,09	<0,02	SDS13	0,07	0,12	1,68	SDS13	0,03	0,02	0,79	SDS13	0,03	0,03	1,28
-	-	-	-	-	-	-	-	SDS13-2	0,03	0,03	1,00	-	-	-	-
SD01	0,06	0,13	2,10	SD01	0,07	0,13	1,86	SD01	0,03	0,01	0,44	SD01	0,02	0,05	2,13
-	-	-	-	-	-	-	-	SD01-2	0,03	0,03	1,00	-	-	-	-
SD02	0,18	1,47	8,04	SD02	0,22	1,75	7,80	SD02	0,13	1,20	9,04	SD02	0,16	1,30	8,18
-	-	-	-	-	-	-	-	SD02-2	0,10	0,79	7,65	-	-	-	-
SD03	0,06	0,12	1,84	SD03	0,19	1,35	7,06	SD03	0,03	0,02	0,66	SD03	0,13	0,81	6,07
-	-	-	-	-	-	-	-	SD03-2	0,07	0,30	4,47	-	-	-	-
SD04	0,07	0,18	2,61	SD04	0,34	1,94	5,78	SD04	0,04	0,07	1,81	SD04	0,03	0,05	2,12
-	-	-	-	-	-	-	-	SD04-2	0,03	0,06	1,71	-	-	-	-
SD05	0,32	1,89	5,98	SD05	0,23	1,37	5,99	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	SD05-2	0,20	1,28	6,49	-	-	-	-
SDN30	0,16	1,06	6,83	SDN30	0,18	1,40	7,93	SDN30	0,16	1,54	9,58	SDN30	0,15	1,16	7,97
SDN20	0,09	0,45	4,82	SDN20	0,12	0,69	5,70	SDN20	0,13	0,89	7,06	SDN20	0,08	0,44	5,21
SDN13	0,16	1,04	6,65	SDN13	0,17	1,12	6,64	SDN13	0,11	0,70	6,59	SDN13	0,14	0,92	6,75

Tabela 45: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N, no sedimento das campanhas 9, 10, 11 e 12 da região da Foz do Rio Doce.

Campanha 9				Campanha 10				Campanha 11				Campanha 12			
Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N
SDS30	0,12	0,53	4,54	SDS30	0,16	1,36	8,32	SDS30	0,05	0,18	0,23	SDS30	0,07	0,28	3,88
SDS20	0,20	1,39	7,09	SDS20	0,19	1,45	7,50	SDS20	0,16	1,34	1,50	SDS20	0,26	2,09	8,16
SDS13	0,05	0,04	0,87	SDS13	0,01	0,09	7,08	SDS13	0,02	0,06	0,08	SDS13	0,04	0,08	1,84
SD01	0,11	0,59	5,17	SD01	0,15	1,40	9,20	SD01	0,04	0,11	0,15	SD01	0,05	0,13	2,86
SD02	0,27	2,57	9,37	SD02	0,03	0,07	2,98	SD02	0,14	1,19	1,33	SD02	0,19	1,85	9,84
SD03	0,06	0,10	1,66	SD03	0,02	0,05	2,15	SD03	0,25	2,42	2,67	SD03	0,06	0,24	3,91
SD04	0,06	0,12	1,88	SD04	0,10	0,79	7,57	SD04	0,05	0,11	0,16	SD04	0,05	0,13	2,63
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SD05	0,23	1,27	5,43
SDN30	0,18	1,52	8,53	SDN30	0,17	1,38	8,14	SDN30	0,13	0,97	1,10	SDN30	0,16	1,37	8,57
SDN20	0,10	0,57	5,69	SDN20	0,13	0,97	7,36	SDN20	0,11	0,92	1,04	SDN20	0,13	0,82	6,24
SDN13	0,14	0,88	6,25	SDN13	0,092	0,736	8,04	SDN13	0,05	0,15	0,20	SDN13	0,11	0,68	6,05

- **Isótopos**

A região da Foz do Rio Doce apresentou valores de isótopos de carbono $\delta^{13}\text{C}$ que sugerem sedimento de origem marinha. A maioria das amostras apresentou valores abaixo do limite de quantificação para os isótopos de nitrogênio. No entanto, as amostras que mostraram sinal no equipamento, indicam um alto grau de retrabalhamento, sugerindo um processo acentuado de regeneração do nitrogênio por processos biológicos (fotossíntese do fitoplâncton e plantas superiores ou fixação bacteriana, por exemplo). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre -25,0 e -21,1 e os de $\delta^{15}\text{N}$ entre 8,8 e 21,6. (Tabela 46 e Tabela 47).

Tabela 46: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 da região da Foz do Rio Doce.

Campanha 1			Campanha 2			Campanha 3			Campanha 4			Campanha 5			Campanha 6		
Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$															
SDS30	-23,8	<LQ	SDS30	-23,0	<LQ	SDS30	-23,3	<LQ	SDS30	-22,4	<LQ	SDS30	-22,3	<LQ	SDS30	-22,0	<LQ
SDS20	-23,6	<LQ	SDS20	-23,7	<LQ	SDS20	-24,0	<LQ	SDS20	-23,1	8,8	SDS20	-23,0	11,4	SDS20	-23,1	13,4
SD01	-24,9	<LQ	SD01	-23,4	<LQ	SD01	-23,3	<LQ	SD01	-22,8	<LQ	SD01	-25,0	<LQ	SD01	-23,8	<LQ
SD01-2	-23,5	<LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02	-24,2	<LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02-2	-24,2	<LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD03	-23,1	<LQ	SD03	-23,0	<LQ	SD03	-22,7	<LQ	SD03	-21,8	11,5	SD03	-24,1	<LQ	SD03	-22,9	10,5
SDN30	-24,4	<LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SDN20	-24,2	<LQ	SDN20	-23,2	<LQ	SDN20	-24,5	<LQ	SDN20	-24,1	12,8	SDN20	-23,6	<LQ	SDN20	-23,4	13,6
SDN13	-23,1	<LQ	SDN13	-24,6	<LQ	SDN13	-23,8	<LQ	SDN13	-23,1	11,9	SDN13	-22,8	<LQ	SDN13	-22,7	11,5

Tabela 47: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 7, 8, 9, 10, 11, e 12 da região da Foz do Rio Doce.

Campanha 7			Campanha 8			Campanha 9			Campanha 10			Campanha 11			Campanha 12		
Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
SDS30	-21,7	<LQ	SDS30	-22,0	<LQ	SDS30	-21,9	<LQ	SDS30	-21,9	<LQ	SDS30	-21,1	<LQ	SDS30	-22,9	<LQ
SDS30-2	-21,9	<LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SDS20	-22,9	14,6	SDS20	-23,0	16,7	SDS20	-23,0	14,2	SDS20	-23,1	13,7	SDS20	-23,0	14,4	SDS20	-22,9	14,6
SDS20-2	-23,0	13,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD01	-24,5	<LQ	SD01	<LQ	<LQ	SD01	-23,3	<LQ	SD01	-25,0	<LQ	SD01	-24,1	<LQ	SD01	-25,0	<LQ
SD01-2	-24,1	<LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02	-23,5	19,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD02-2	-23,3	21,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD03	-24,0	<LQ	SD03	-22,8	15,0	SD03	-24,1	<LQ	SD03	-24,4	<LQ	SD03	-23,3	13,3	SD03	-23,9	<LQ
SD03-2	-22,7	<LQ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SDN30	-23,9	20,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SDN20	-22,8	<LQ	SDN20	-23,9	<LQ	SDN20	-24,4	<LQ	SDN20	-24,3	<LQ	SDN20	-24,6	<LQ	SDN20	-22,6	16,2
SDN13	-23,0	<LQ	SDN13	-23,2	<LQ	SDN13	-23,1	<LQ	SDN13	-23,9	<LQ	SDN13	-23,8	<LQ	SDN13	-23,1	<LQ

2.2.4 Costa das Algas

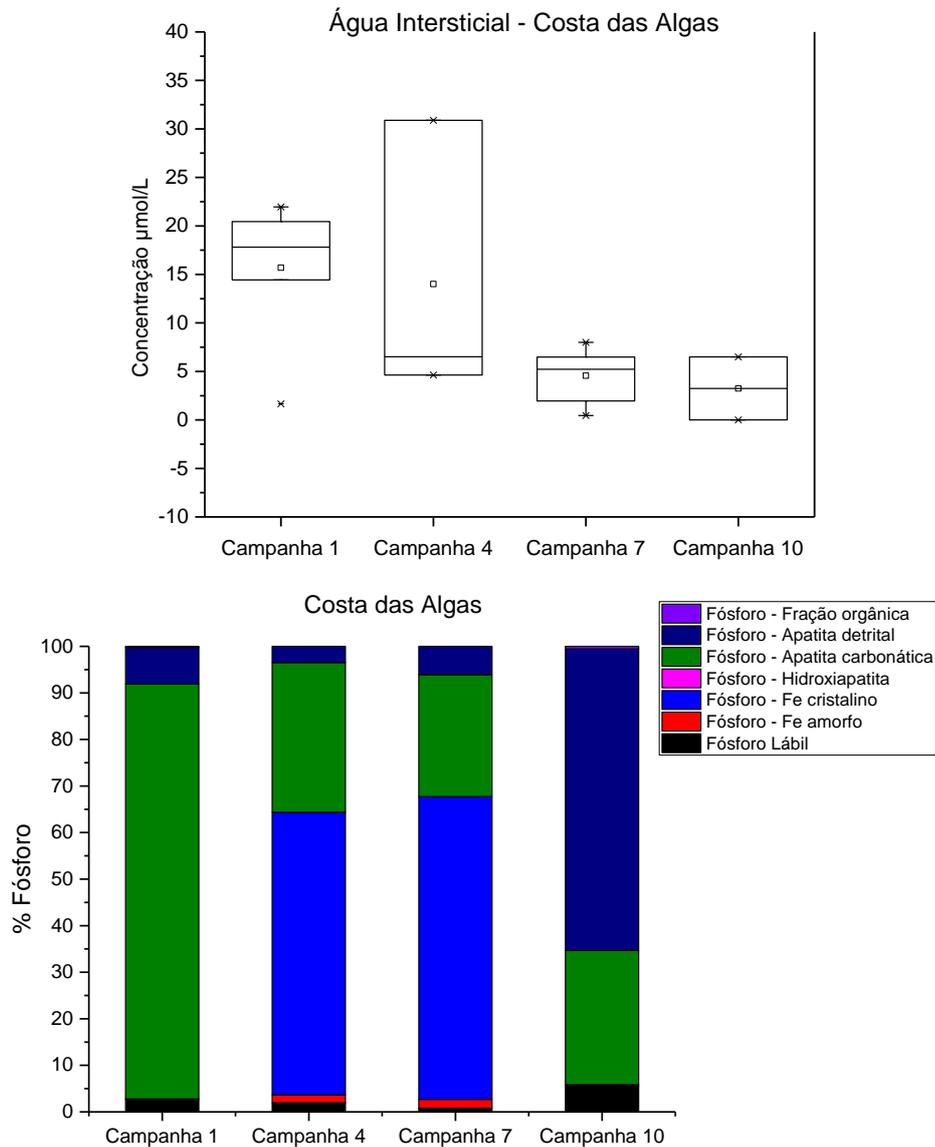
2.2.4.1 Nutrientes

- **Especiação do fósforo no sedimento**

A especiação do fósforo no sedimento da Costa das Algas apresenta concentrações de fósforo na água intersticial mais elevadas na campanha 4, assim como ocorreu para os demais setores (Figura 171). Ressalta-se, mais uma vez, a maior vazão ocorrida nesta campanha, que pode ter levado ao aumento do aporte de fósforo na plataforma.

Em relação ao sedimento, nota-se uma importante contribuição de ferro cristalino nas campanhas 4 e 7. As demais frações são dominadas por fosfatos na forma de apatita. Um estudo proposto por Andrieux-Loyer e Aminot (2001) sugere que o fósforo ligado a apatita possui correlação com a fração fina do sedimento quando é de origem continental (fósforo ligado a apatita detrital), já quando é de origem marinha (apatita carbonática autigênica) essa pode estar associada ao aumento da granulometria pela ocorrência de bioclastos. O mesmo é sugerido neste estudo, onde são observadas maiores concentrações de fósforo ligado a apatita autigênica quando há maior presença de bioclastos ou maior ocorrência de componentes carbonáticos.

Figura 171: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=18) expressa em porcentagem por fração para a APA Costa das Algas nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.

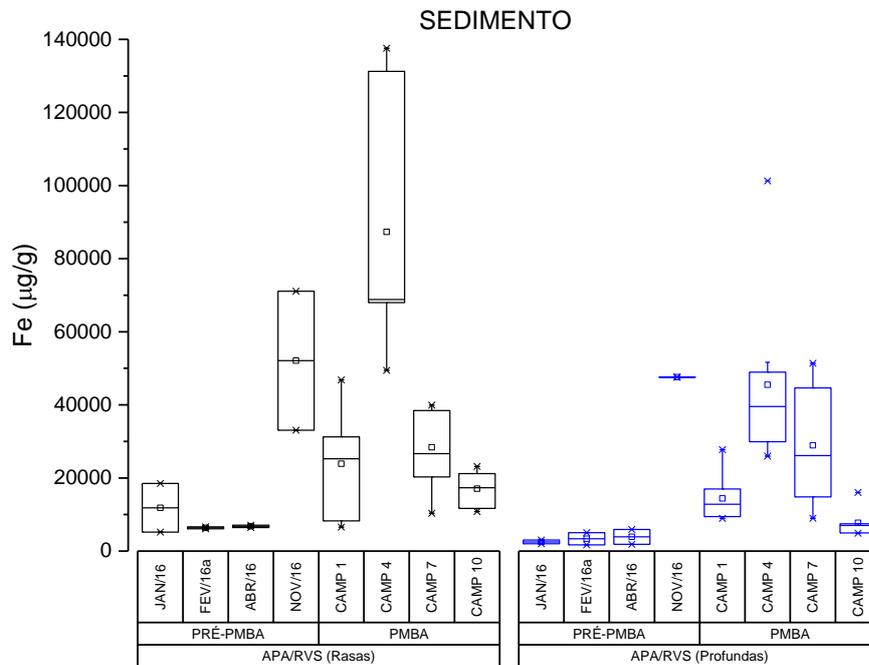


2.2.4.2 Metais

- Metais Parciais**

Para a distribuição das concentrações sedimentares dos elementos no setor da APA Costa das Algas, nota-se um agrupamento de metais, dos quais Cd, Cu e V apresentaram concentrações mais elevadas na campanha 1, se estabilizando em níveis mais baixos nas demais campanhas (Apêndice B). Fe, Al, Mn, Co e Hg apresentaram concentrações mais elevadas nas campanhas 4 e 7 (). Já para os elementos As, Pb Ni e Zn, houve um decréscimo gradual das concentrações da campanha 1 a 10 (Apêndice B).

Figura 172: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de ferro em sedimentos do setor APA Costa das Algas.



Em consideração aos níveis de metais e As encontrados nas campanhas Pré-PMBA, Fe, Ag, Co, Cu, Ni, Pb, V e Zn apresentaram concentrações mais elevadas durante o PMBA distribuídos nas campanhas 1 e 4. As, Ba, Cd e Cr apresentaram os mesmos níveis de concentração durante o PMBA que os ocorridos nas avaliações anteriores para a região. Já Al e Mn apresentaram níveis de concentrações menores que os encontrados nos estudos Pré-PMBA. Já em comparação com os valores estabelecidos pela legislação brasileira, ou seja, CONAMA 454/12, apenas Mn, Cu e Ni apresentaram valores acima dos estabelecidos.

A comparação das concentrações encontradas no PMBA com valores utilizados pela NOAA como referência mostra que para Cu, há a ocorrência de valores acima de possíveis efeitos crônicos à biota em 25% do período de monitoramento em todas as estações amostrais, exceto pela CA 09 (Apêndice B). No caso do Ni, esse percentual de frequência de ocorrência varia de 25 a 75% do período. Para os elementos Cr e Zn, a ocorrência foi de 25% do período acima do crônico para os pontos CA 01, CA 05 para Cr e o CA 03 para Zn.

Figura 173: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de alumínio em sedimentos do setor APA Costa das Algas.

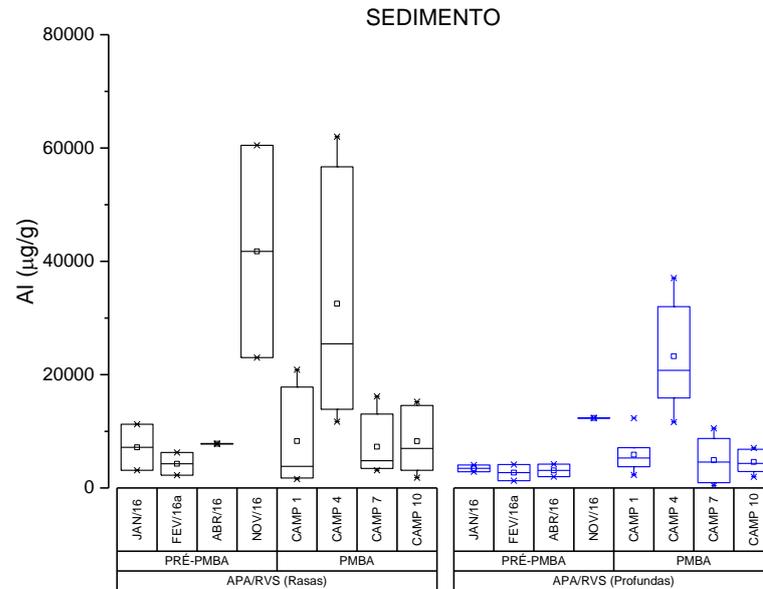


Figura 174: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de manganês em sedimentos do setor APA Costa das Algas.

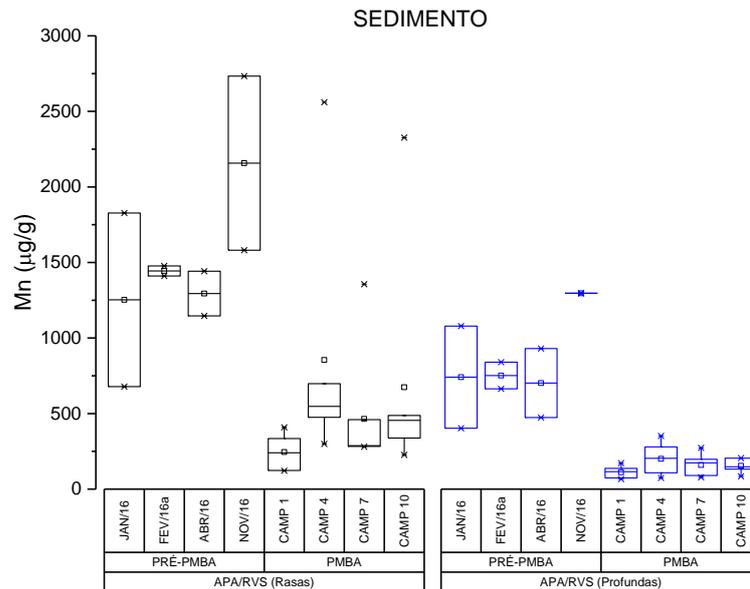


Figura 175: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de cobalto em sedimentos do setor APA Costa das Algas.

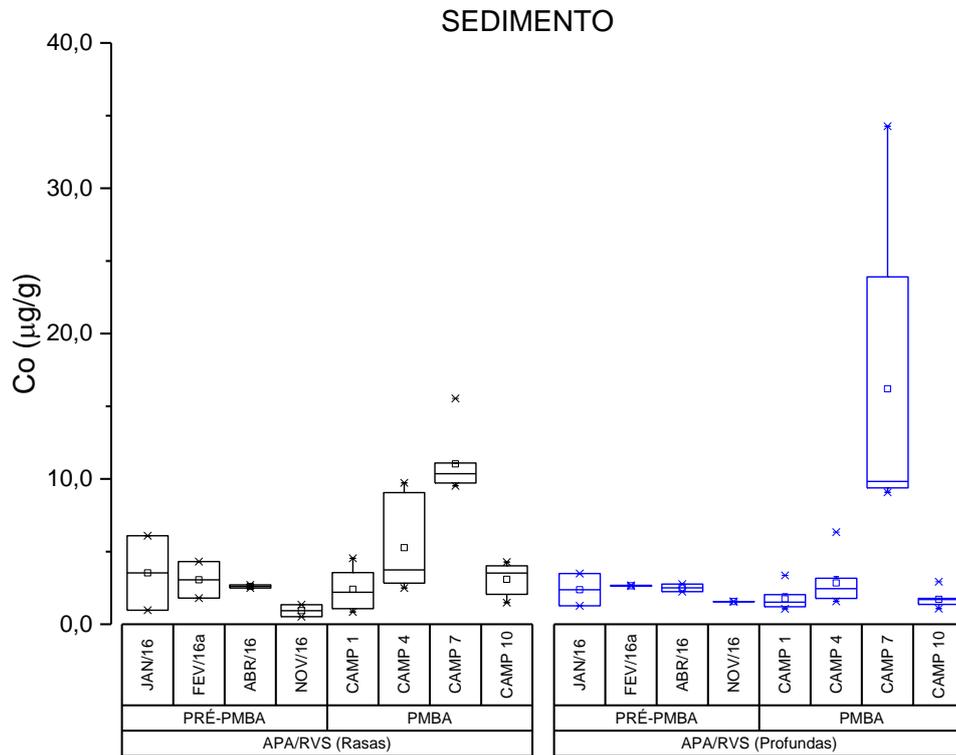
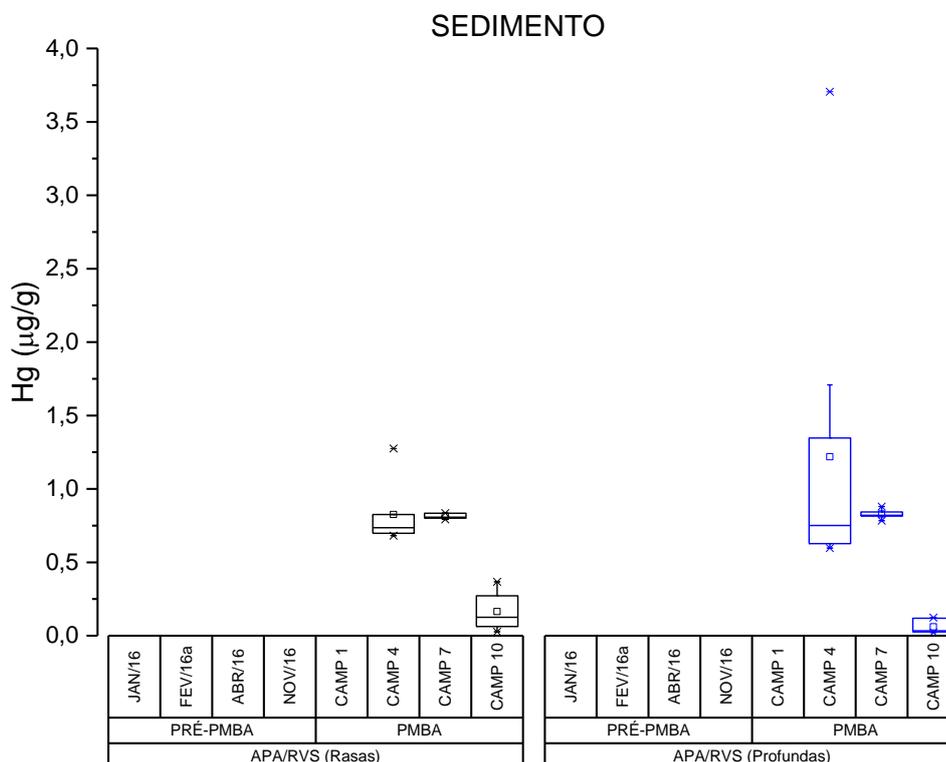


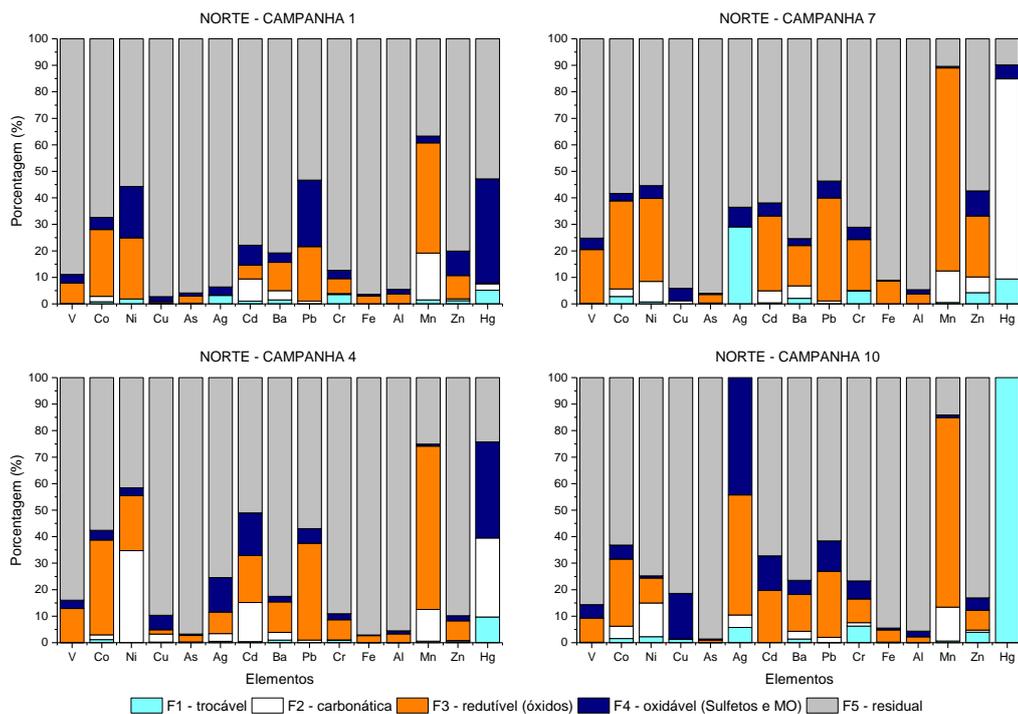
Figura 176: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana das concentrações de mercúrio em sedimentos do setor APA Costa das Algas.



- **Metais – Especificação metais sedimento (Sequencial)**

A especificação dos elementos nos sedimentos do setor da APA Costa das Algas apresenta pouca variação entre as campanhas, sendo destacado um aumento da proporção da fração carbonática (F2) e diminuição da oxidável (F4) de Ni na campanha 4. Ag e Hg foram os que apresentaram maior variação de suas proporções, destacando o aumento da fração redutível (F3) e oxidável (F4) para a Ag na campanha 10, bem como a predominância da fração carbonática (F2) para Hg na campanha 7 e na fração trocável (F1) na campanha 10.

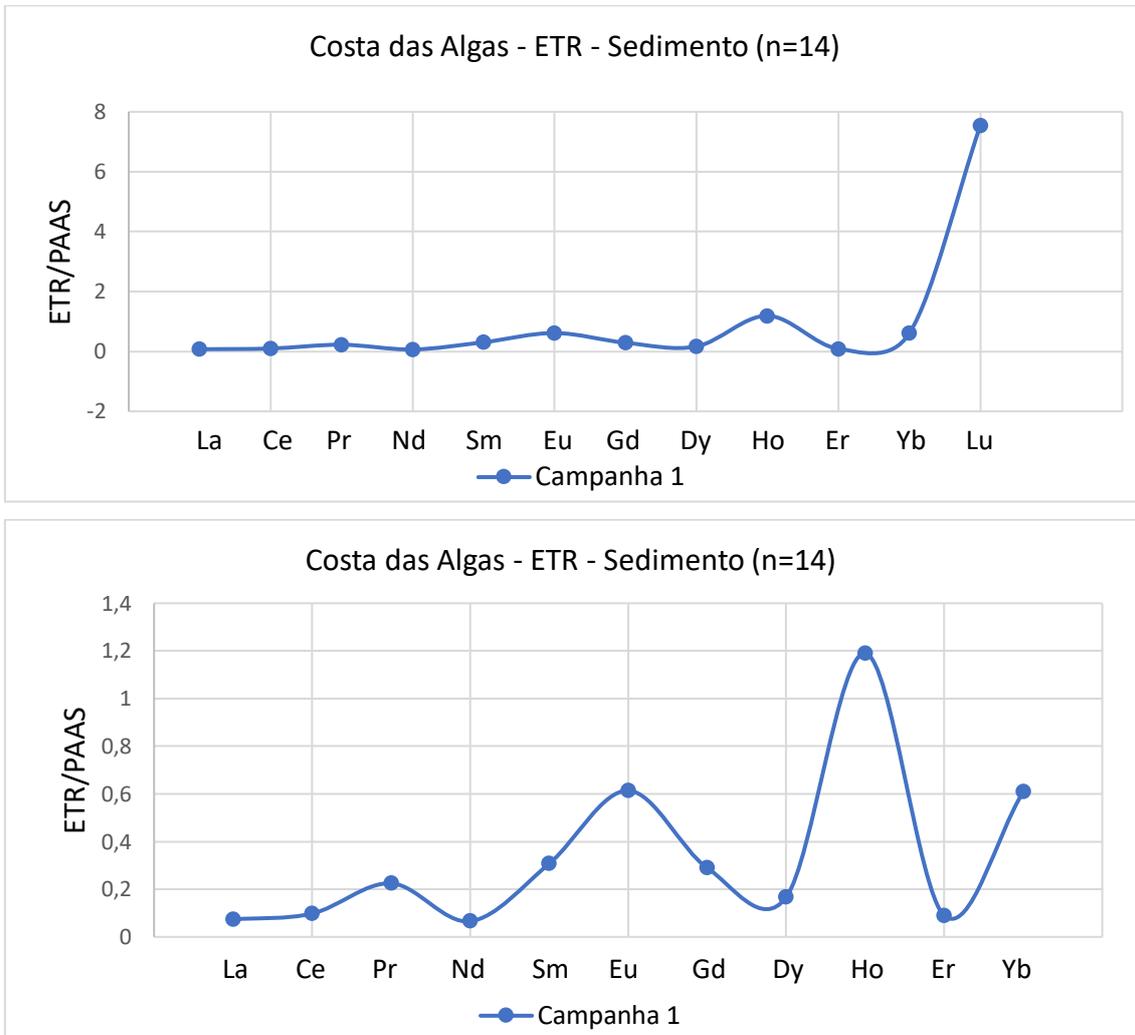
Figura 177: Especificação dos elementos analisados nos sedimentos do setor APA Costa das Algas em suas respectivas frações para as campanhas 1 a 10.



- **Terras Raras**

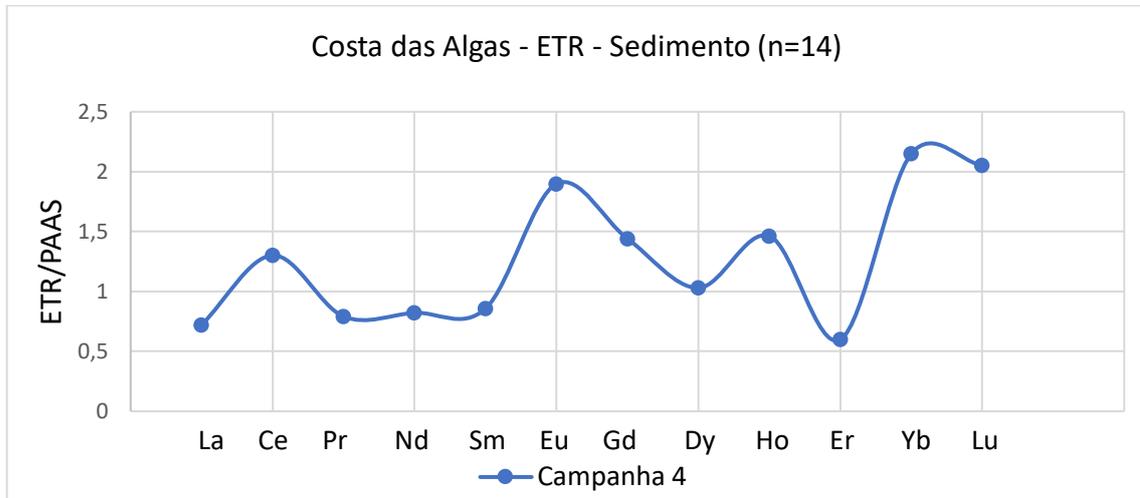
Na campanha 1 da Costa das Algas (Figura 178) nota-se, mais uma vez, a presença do Lu, que confirma que a mesma fonte mineral rica em ETRP atua em toda a plataforma. Mesmo desconsiderando o Lu no perfil, o sedimento não indica a presença do rejeito na APA Costa das Algas nesta campanha.

Figura 178: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (outubro e novembro de 2018) para as amostras do sedimento da APA Costa das Algas.



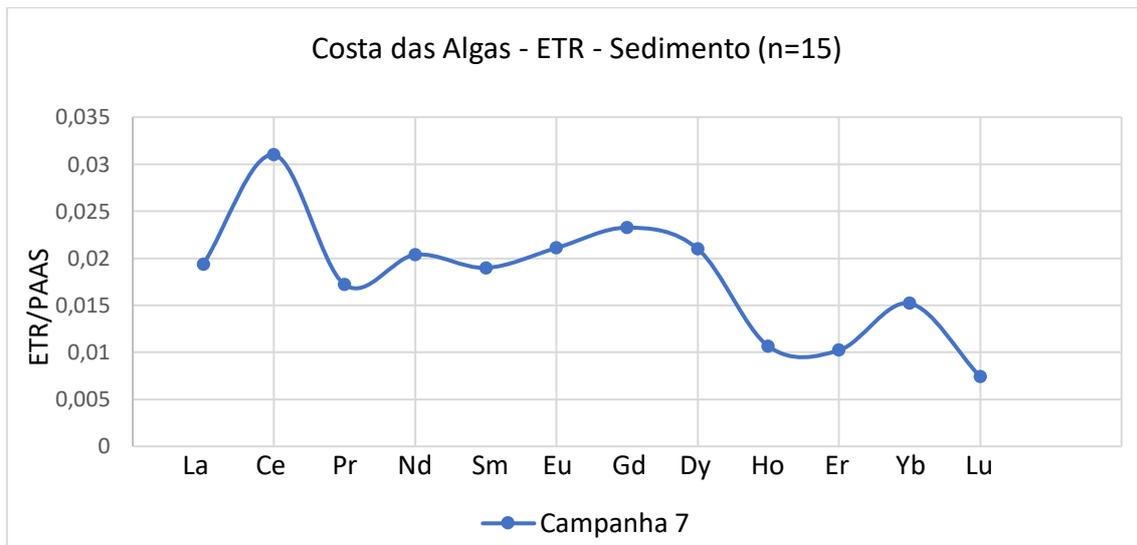
Já a campanha 4 da Costa das Algas (Figura 179) apresenta coerência com a assinatura do rejeito no sedimento, entretanto as concentrações são elevadas e nem sempre equivalentes ao comportamento do rejeito, o que pode indicar uma mistura de fontes e não permite afirmar a presença do material da barragem nessa região neste momento.

Figura 179: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras do sedimento da APA Costa das Algas.



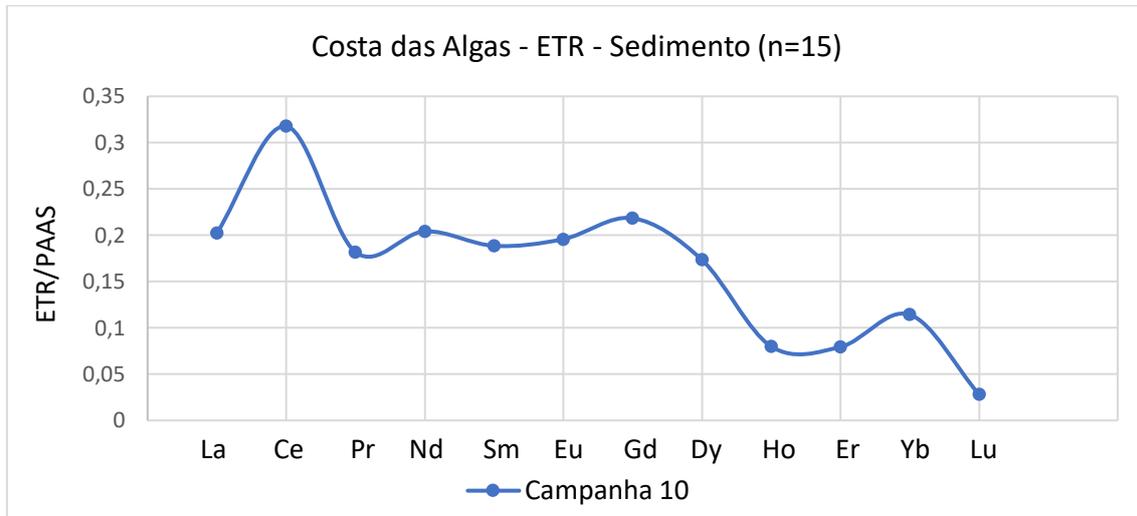
Na campanha 7 da Costa das Algas (Figura 180) é possível notar muita similaridade entre o sedimento e o rejeito em relação aos ETR, indicando a presença de um material menos concentrado na região que pode ter sido transportado pela tempestade tropical Iba no mês anterior e depositado na região da APA Costa das Algas, ou mesmo ser um processo de exposição do sedimento mais concentrado em rejeito depositado na região no momento do rompimento da barragem.

Figura 180: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do sedimento da APA Costa das Algas.



Na campanha 10 da Costa das Algas (Figura 181) nota-se, através dos ETR como marcadores, a presença do rejeito no sedimento de forma mais concentrada do que na campanha 7. Esta condição pode ter ocorrido devido ao material remobilizado por uma condição hidrodinâmica mais energética na plataforma que levou a continuidade da remobilização e ressurgimento de um sedimento mais concentrado em rejeito anteriormente depositado na região.

Figura 181: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras do sedimento da APA Costa das Algas.

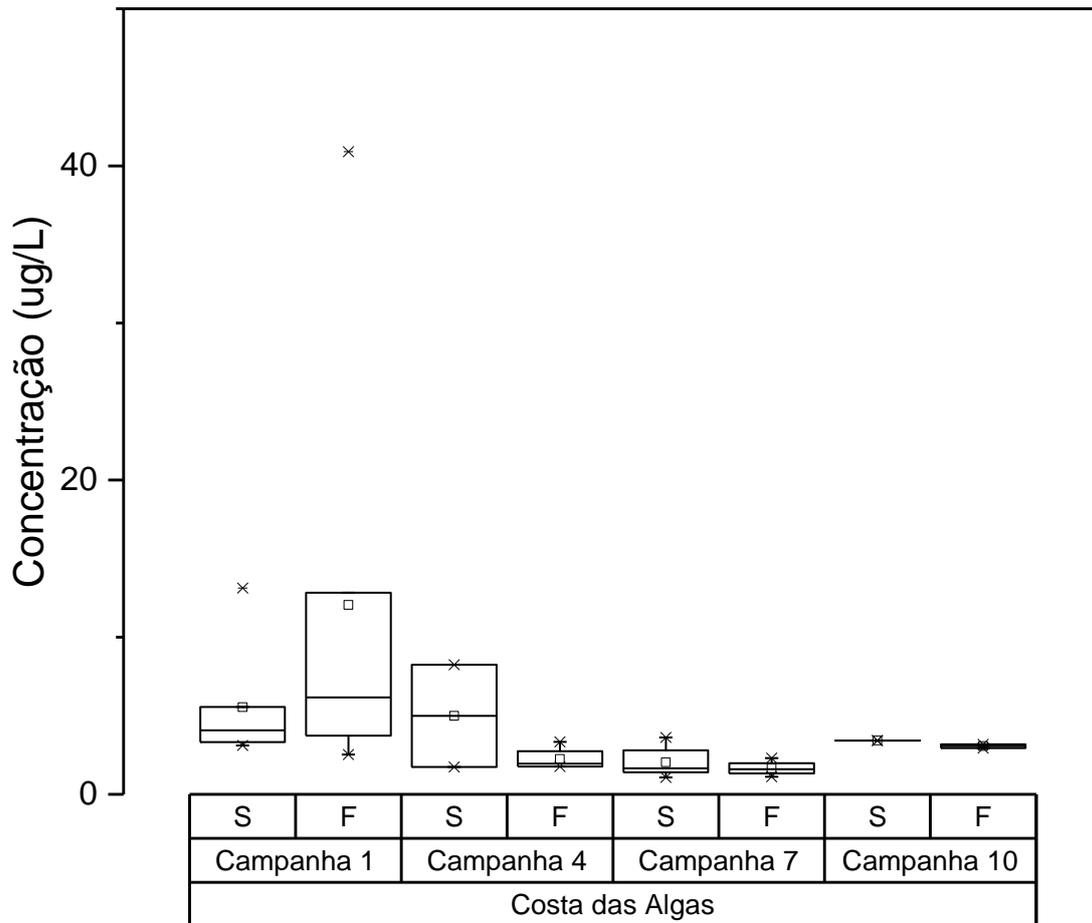


2.2.4.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

No Setor Costa da Algas a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos é mais pronunciada nas campanhas 4 e 7, como pode ser observado pela Figura 182. As concentrações determinadas na campanha 1 variaram entre 0,50 e 1,18 ug/g. já nas campanhas seguintes as concentrações apresentaram níveis 22,47 ug/g em CA 10 (Campanha 4), e 21,23 ug/g para CA 3 (campanha 7). Como também observado em outros parâmetros, os períodos entre as campanhas 7 e 10, foram caracterizados por menor vazão do Rio Doce, levando a esta tendência de diminuição dos níveis de concentração para hidrocarbonetos alifáticos neste setor.

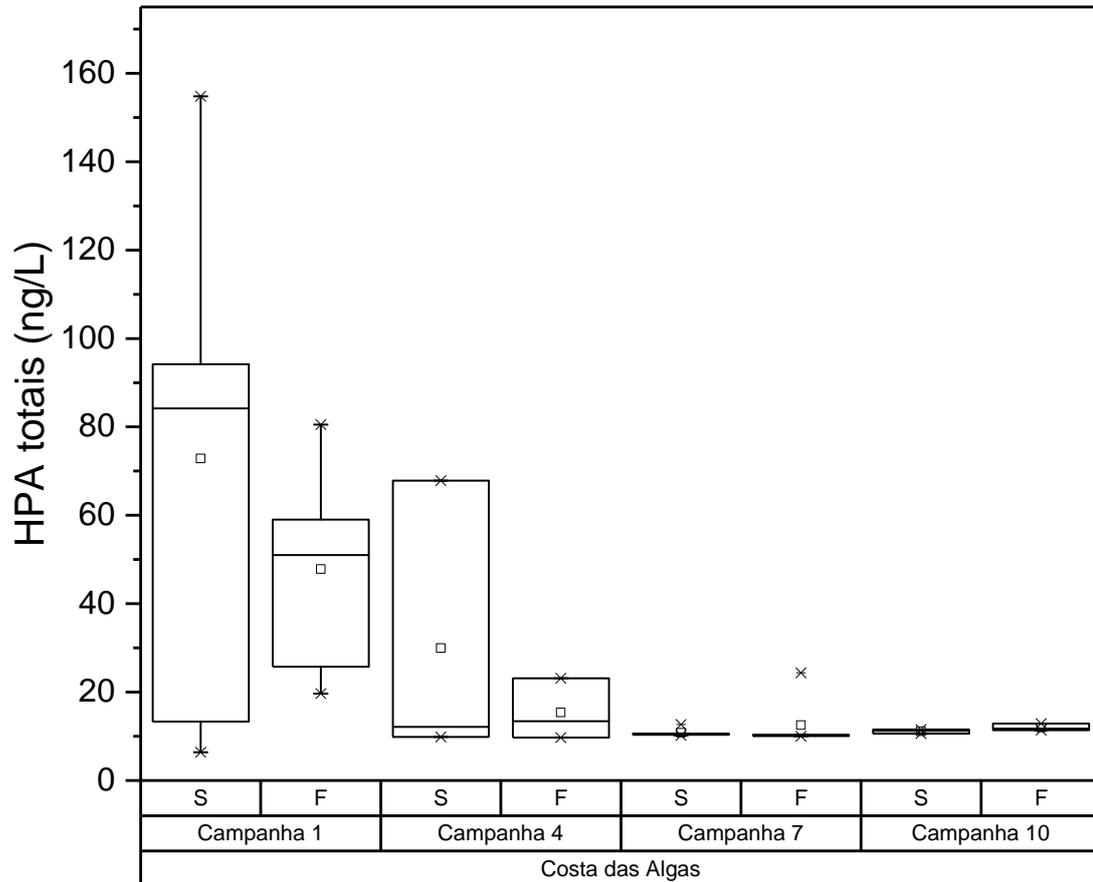
Figura 182. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Torais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Costa das Algas.



- **HPAs**

A pluma de lama chega até a Área de Preservação Costa das Algas, conforme pode ser observado pela Figura 183. A concentração média foi de 16,066 ng/g, porém no ponto amostral CA 1, a concentração atinge o máximo de 106,93 ng/g. Na campanha 4, a média é elevada para 81,65 ng/g com valor máximo de 259,84 ng/g em CA 10. Durante a campanha 7, os níveis de concentração médio se mantem em 81,17 ng/g, com máximo de 143,11 ng/g em CA 04. Na campanha 10, um comportamento anômalo elevou os níveis de concentração para a média de 6704,91 ng/g, valores estes que são concordantes com o aumento de Carbono Orgânico Total. Tal incremento nas concentrações de compostos orgânicos durante este período denota assim o que existe um importante fenômeno de ressuspensão do sedimento de fundo mediado por correntes, eventos climáticos entre outras forçantes que estarão sempre disponibilizando material que foi carregado junto com a lama e que ainda se encontra depositado na calha do Rio Doce e em toda a plataforma desta área de monitoramento.

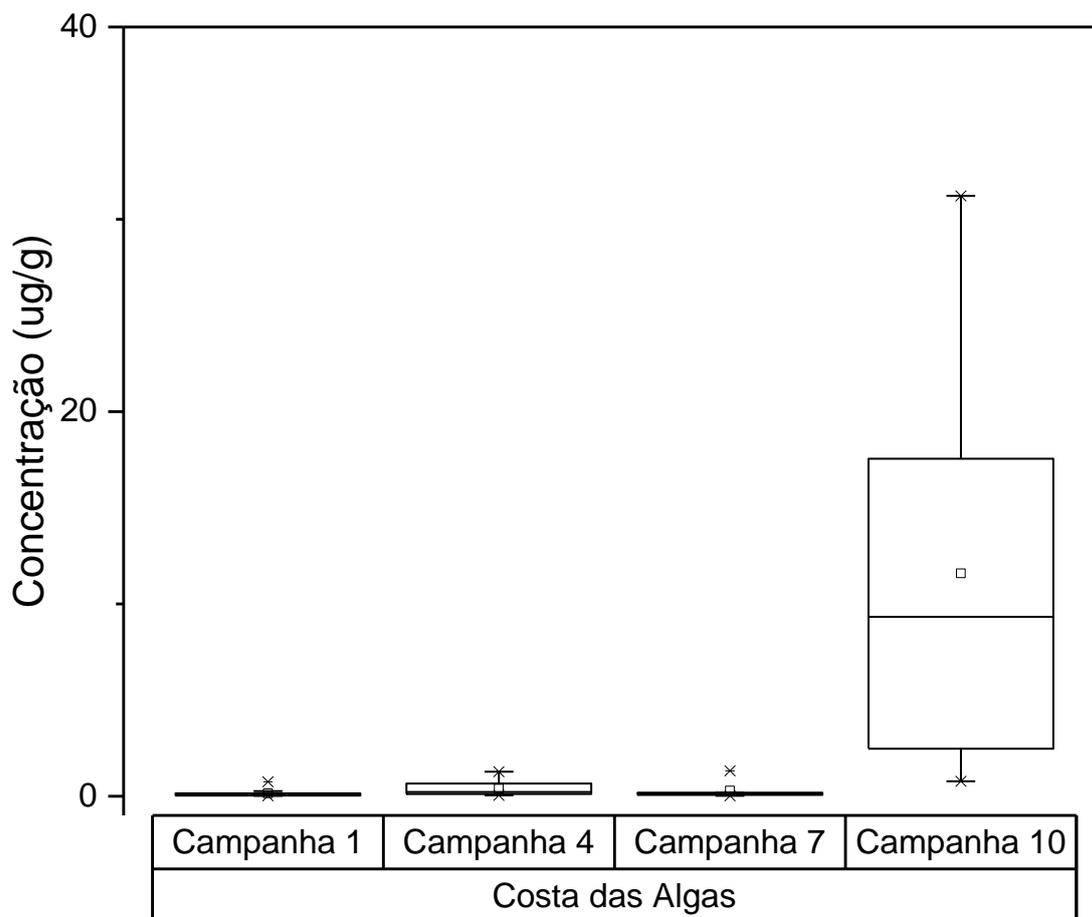
Figura 183. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Costa das Algas.



- **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

A Figura 184 ilustra a distribuição homogênea, níveis baixos de concentração, durante 1, 4 e 7. Neste setor níveis mais consideráveis de concentração de esteróis totais foram registrados apenas na campanha 10. Neste período as concentrações variaram de 0,78 ug/g (CA 10) até 31,22 ug/g (CA 15). Este comportamento pode ser inferido ao aumento de material rico e matéria orgânica e nutrientes que foram ressuspensos após eventos climáticos (observados até a campanha 7) e o subsequente aumento de produção primária, que eleva a produção autóctone de fito e zooplâncton e assim aumentam o teor de colesterol na matéria orgânica sedimentar.

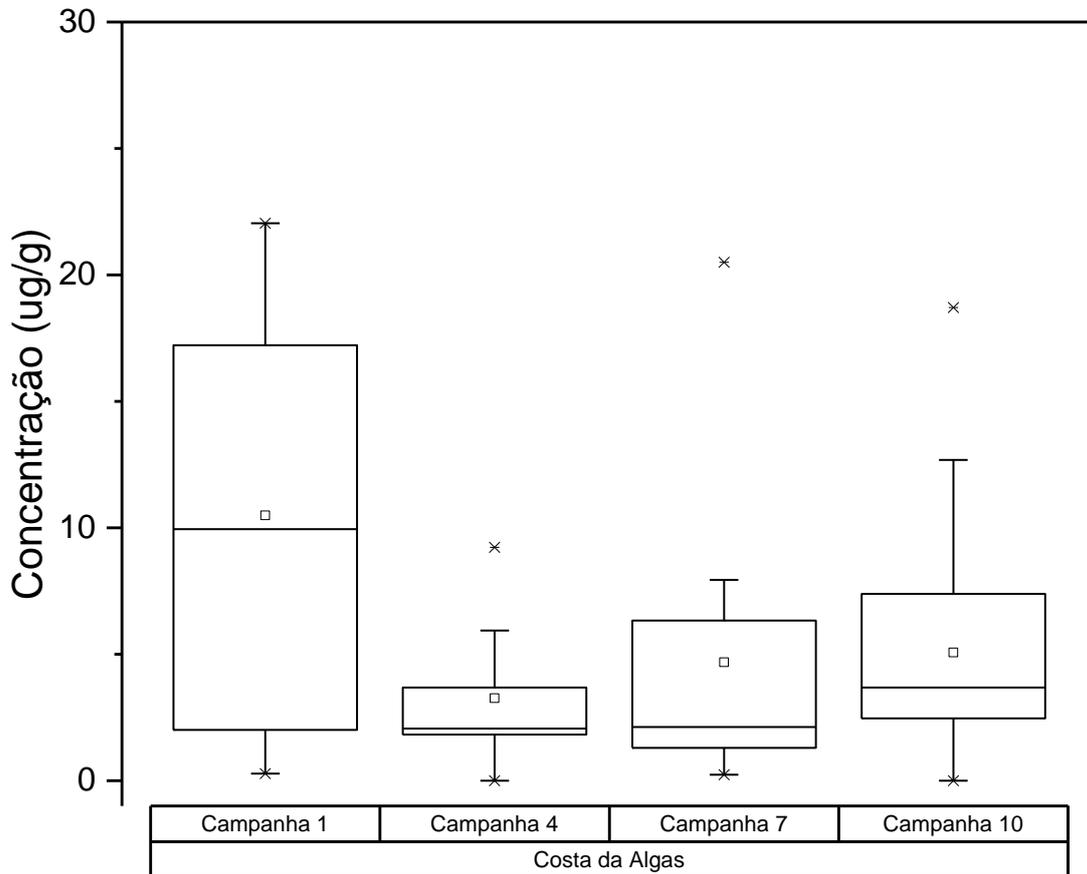
Figura 184. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor Costa das Algas.



- **Ácidos Graxos**

Para o setor Costa das Algas, os máximos de concentração para ácidos graxos foi observado durante a campanha 1, conforme observado na Figura 185. Nesta campanha os valores variaram entre 0,29 (CA 3) e 22,04 (CA 13). Logo após esta campanha mantiveram-se valores médios similares, com alguns outliers de concentração, principalmente nas campanhas 7 e 10. Durante estas duas últimas campanhas, as concentrações máximas foram de 20,50 e 18,72 ug/g, respectivamente. Assim como descrito para o Setor dos Abrolhos, as concentrações de C16:0 e C18:0 foram as abundantes em todos os pontos, denotando assim uma forte contribuição tanto de origem autóctone quanto alóctone para a qualidade da matéria orgânica sedimentar neste ambiente.

Figura 185. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor Costa das Algas.



- **Pesticidas e PCBs**

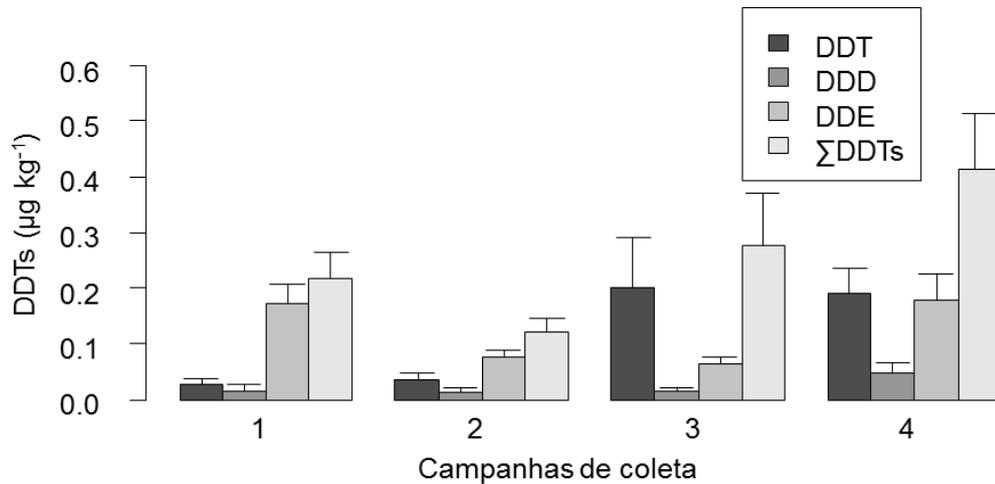
Nas amostras de água, foram registrados valores para Σ drins (aldrin+dieltrin) em uma amostra de água superficial e duas amostras de água de fundo, o que representa 6 e 11% do total de amostras, respectivamente. Ainda assim o valor máximo detectado (0,39 ng L⁻¹) para Σ drins foi abaixo do limite estipulado pelo CONAMA (Tabela 7 eTabela 8). Σ PCBs também foram registrados em amostras de água de fundo, mas em baixas concentrações (máximo de 1,84 ng L⁻¹) e em somente duas amostras (11% do total de amostras) (Tabela 8).

No sedimento, foram registrados os pesticidas organoclorados Alfa-HCH e DDT e seus metabólitos DDD e DDE. Alfa-HCH ocorreu em 21% das amostras, em concentrações 5x inferiores ao nível CONAMA. DDX foram registrados em praticamente todas as campanhas, com valores máximos de 0,87 μ g kg⁻¹ (DDT), 0,16 μ g kg⁻¹ (DDD) e 0,48 μ g kg⁻¹ (DDE), concentrações também abaixo dos limites estipulados em legislação.

Dentre os DDX, neste setor houve predominância de DDE, correspondendo a 42% do Σ DDTs, seguido por DDT (33%) e DDD (7%). Além disso, a média da razão (DDE + DDD)/ Σ DDT, foi 0,69 (\pm 0,28),

sugerindo que os DDX registrados são provenientes de introdução pretérita. No entanto, a partir da terceira campanha (correspondente ao início do segundo semestre de coletas), DDT apresenta predominância sobre seus metabólitos (correspondendo a 71 e 55% do Σ DDT), indicando um período de introdução recente de DDTs no ambiente, o que é reafirmado pelos baixos valores da razão $(DDE + DDD)/\Sigma$ DDT (0,29 a 0,40). Esses resultados são decorrentes do aumento significativo das concentrações de DDT na metade final destes 12 meses de monitoramento (teste Kruskal-Wallis; $p < 0,05$).

Figura 186 Gráfico com as médias e erro padrão das concentrações de DDT e seus metabólitos (DDD e DDE) e do somatório destes (Σ DDTs) por campanhas amostrais (1 – 4) realizadas no setor Costa das Algas.



Considerando os níveis CONAMA, pode-se considerar que o setor Costa das Algas não apresenta impactos em relação aos POPs analisados, visto que os valores encontrados estão abaixo dos limites indicados na legislação. No entanto, devido a indicação de introdução recente de DDTs neste ambiente, bem como o aumento significativo das concentrações deste contaminante em sedimentos nos últimos seis meses de coleta, sugere-se a manutenção do monitoramento da área, visto que os DDX são extremamente nocivos ao ambiente e ao ser humano, sendo proibido o uso na agricultura desde 1985 e a fabricação, importação, exportação e armazenamento desde 2009 (Lei nº LEI Nº 11.936/2009), e a região ser uma área de preservação ambiental.

- **Análise Elementar**

A região da APA Costa das Algas, evidencia um predomínio de sedimento de origem marinha. Os valores variaram entre 1,86 e 148,65. As amostras coletadas nas estações CA05, CA06 e CA11 durante a campanha 4 indicam origem de ambiente transicional; e as coletadas nas estações CA01, CA06, CA10 e CA14 durante a campanha 10, indicam origem terrígena. A região da APA sofre influência deposicional do estuário do Rio Piraquê-Açu. O sedimento pode ter sido transportado e depositado em tempo pretérito, para então ser remobilizado durante algum evento de maior energia, o que fica mais destacado para o caso da campanha 10, cujos valores de razão C:N são ainda mais elevados (Tabela 48).

Tabela 48: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N, no sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 da região da APA Costa das Algas

Campanha 1				Campanha 4				Campanha 7				Campanha 10			
Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N
CA01	0,18	1,24	6,81	CA01	0,18	1,39	7,73	CA01	0,15	0,89	5,89	CA01	0,11	2,76	25,95
CA02	0,05	0,13	2,70	CA02	0,14	0,81	5,77	CA02	0,18	1,01	5,52	CA02	0,24	1,62	6,63
CA03	0,06	0,26	4,05	CA03	0,22	1,32	5,95	CA03	0,14	0,68	4,68	CA03	0,12	1,04	8,47
CA04	0,49	3,09	6,32	CA04	0,31	1,88	6,11	CA04	0,46	2,89	6,23	-	-	-	-
CA05	0,04	0,10	2,46	CA05	0,14	1,62	11,33	CA05	0,08	0,24	2,83	CA05	0,07	0,15	2,31
CA06	0,48	3,07	6,44	CA06	0,48	6,04	12,48	CA06	0,29	1,80	6,21	CA06	0,13	10,84	80,62
CA07	0,65	3,97	6,16	CA07	0,54	3,78	7,06	CA07	0,28	1,76	6,22	CA07	0,62	3,86	6,18
CA08	0,11	0,57	5,21	CA08	0,12	0,62	5,06	CA08	0,05	0,18	3,54	CA08	0,24	1,57	6,48
CA09	-	-	-	-	-	-	-	CA09	0,16	1,05	6,43	CA09	0,23	1,38	6,12
CA10	0,14	0,71	5,22	CA10	0,33	3,20	9,68	CA10	0,21	1,85	8,77	CA10	0,11	5,21	47,81
CA11	0,76	4,67	6,13	CA11	0,10	1,88	18,97	CA11	0,67	4,26	6,33	CA11	0,42	2,72	6,42
CA12	0,58	3,58	6,18	CA12	0,68	4,10	6,03	CA12	0,54	3,47	6,38	CA12	0,65	3,80	5,84
CA13	0,06	0,19	3,33	CA13	0,06	0,11	1,86	CA13	0,05	0,16	3,31	CA13	0,08	0,76	9,59
CA14	0,35	2,22	6,35	CA14	0,47	2,78	5,97	CA14	0,40	2,59	6,55	CA14	0,07	11,00	148,65
CA15	-	-	-	CA15	0,47	2,88	6,16	CA15	0,41	2,59	6,36	CA15	0,07	0,40	5,78

- **Isótopos**

Os valores de isótopos de carbono da região da APA Costa das Algas mostram uma predominância de sedimento de origem marinha, variando entre -23,8 e -20,9. As amostras coletadas na estação CA01 nas campanhas 1 e 4 e na estação CA02 da campanha 10 sugerem um maior grau de regeneração do nitrogênio presente no sedimento, pelos valores mais elevados de $\delta^{15}\text{N}$ (Tabela 49), que variaram entre 6,6 e 11,0.

Tabela 49: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 da região da APA Costa das Algas.

Campanha 1			Campanha 4			Campanha 7			Campanha 10		
Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
CA01	-22,2	11,0	CA01	-22,4	9,4	CA01	-22,6	4,13	CA01	-20,9	<LQ
CA02	-22,4	<LQ	CA02	-22,1	<LQ	CA02	-22,2	<LQ	CA02	-21,9	13,2
CA03	-22,4	<LQ	-	-	-	CA03	-23,8	3,8	-	-	-
CA04	-21,8	<LQ	CA04	-22,6	6,6	CA04	-21,2	9,7	-	-	-
CA05	-22,8	<LQ	-	-	-	CA05	-22,3	<LQ	-	-	-
CA06	-22,3	<LQ	-	-	-	CA06	-21,7	<LQ	-	-	-

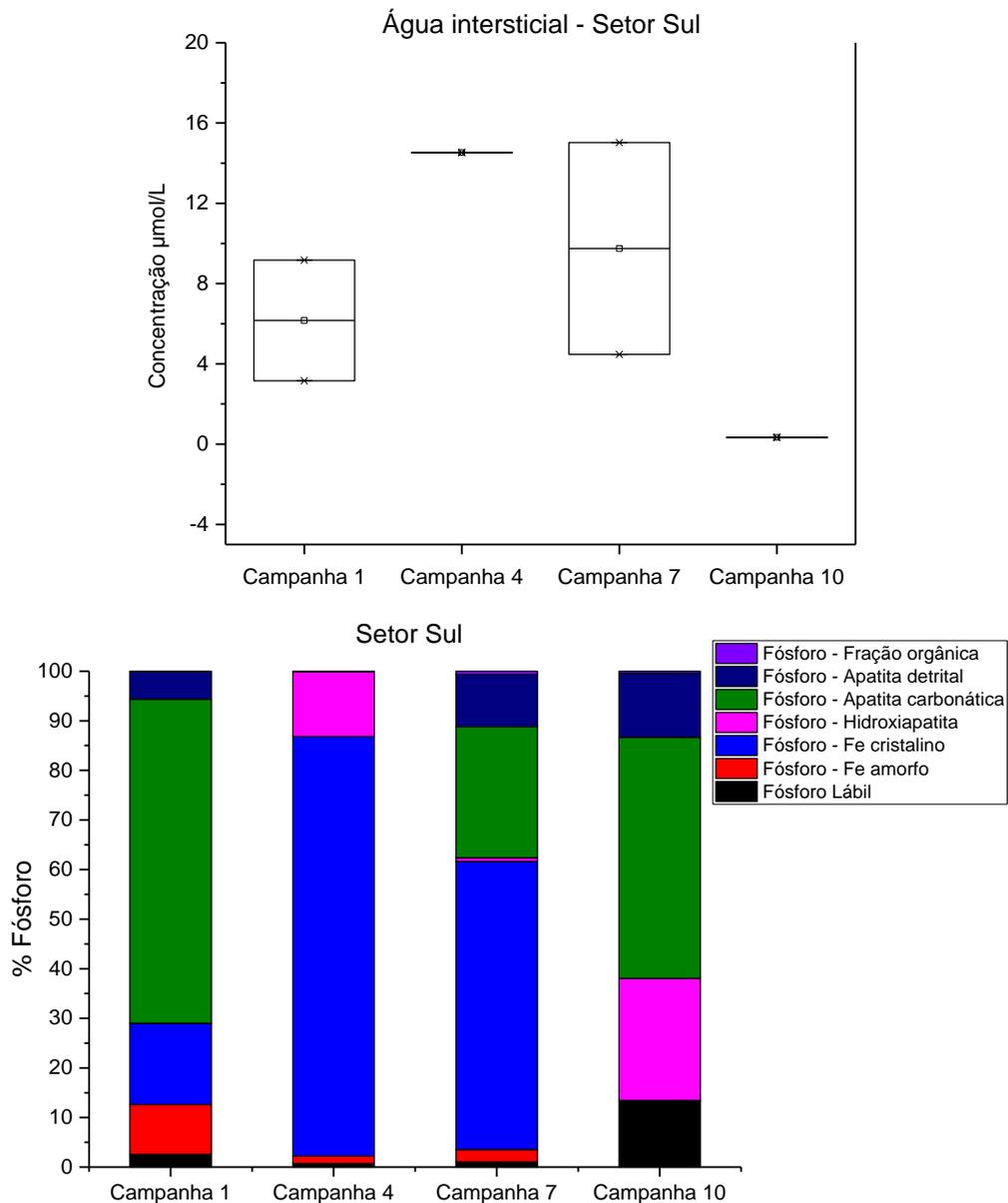
2.2.5 Setor Sul

2.2.5.1 Nutrientes

- **Especiação do fósforo no sedimento**

A especiação do fósforo no setor sul apresenta variações no conteúdo de fósforo na água intersticial para as quatro campanhas, sendo que novamente a mais alta ocorre na campanha 4 (Figura 187). Em relação ao sedimento, neste setor ocorrem aos valores mais significativos de fósforo ligado a hidroxiapatita, especialmente na campanha 4 e 10. A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio pouco solúvel, que pode estar ligada a fontes calcárias continentais. Outro ponto muito relevante neste setor é a predominância de fósforo ligado a ferro cristalino e a ausência de fósforo apatítico, mostrando um importante enriquecimento de ferro nesta campanha. Destaca-se, mais uma vez, que neste setor há influência de minério de ferro, que provavelmente levou a prevalência umas frações de fósforo predominantes, nesta campanha, que contemplou a penas a região de Vitória.

Figura 187: Concentração de fósforo na água intersticial ($\mu\text{mol/l}$) e especiação do fósforo no sedimento (n=8) expressa em porcentagem por fração para no setor sul nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.



2.2.5.2 Metais

- **Metais Parciais**

A distribuição das concentrações na região Sul (Guarapari e Vitória) apresentou um padrão similar para todos os elementos, exceto Ag, Cu e Hg (Apêndice B). Dessa forma, as concentrações dos demais elementos apresentam-se mais elevadas na campanha 1, ocorrendo um decréscimo nessas durante a campanha 4 e voltando a aumentar nas campanhas seguintes, 7 e 10. As, Cr, Pb, V e Zn apresentam

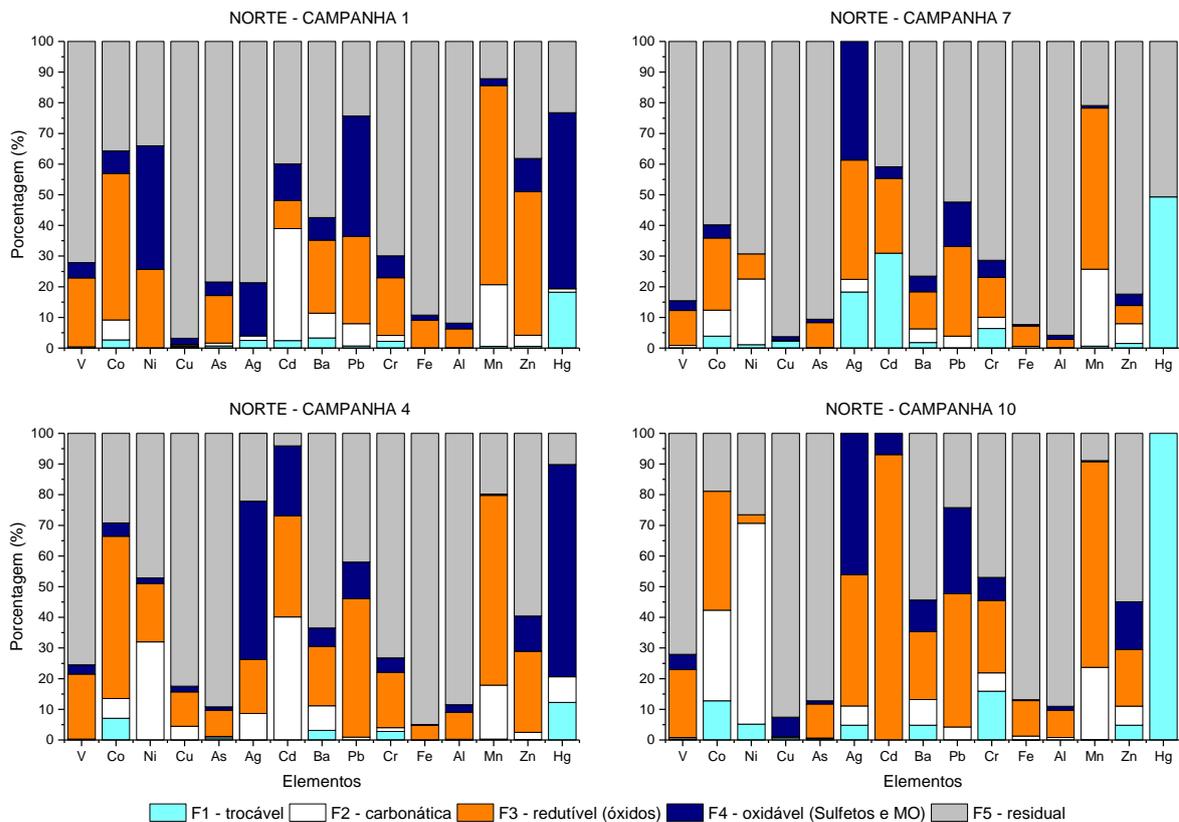
um decréscimo das concentrações na região de Guarapari na campanha 7 em comparação com a campanha 1.

Em comparação das concentrações encontradas no setor Sul com os níveis estabelecidos pela CONAMA 454/12, apenas Mn, As, Cu e Ni apresentaram-se superiores a esses níveis de referência. Já em comparação com os níveis de referência da NOAA, apresentados pelas frequências de ocorrência (Apêndice B), Cu apresenta-se 25% do período acima dos níveis crônicos em Vitória, e 50% do período acima dos níveis em Guarapari.

- **Metais – Especificação metais sedimento (Sequencial)**

Em termos de composição sedimentar, os elementos Ni, Pb e Hg apresentaram elevadas proporções na fração oxidável (F4) na campanha 1, ocorrendo uma diminuição ou completa mudança de fração (Hg) para as demais campanhas. Destaca-se a grande proporção de alguns elementos na fração trocável (Ag, Cd, Co, Cr e Hg) durante a campanha 7, indicando uma disponibilidade grande desses no ambiente.

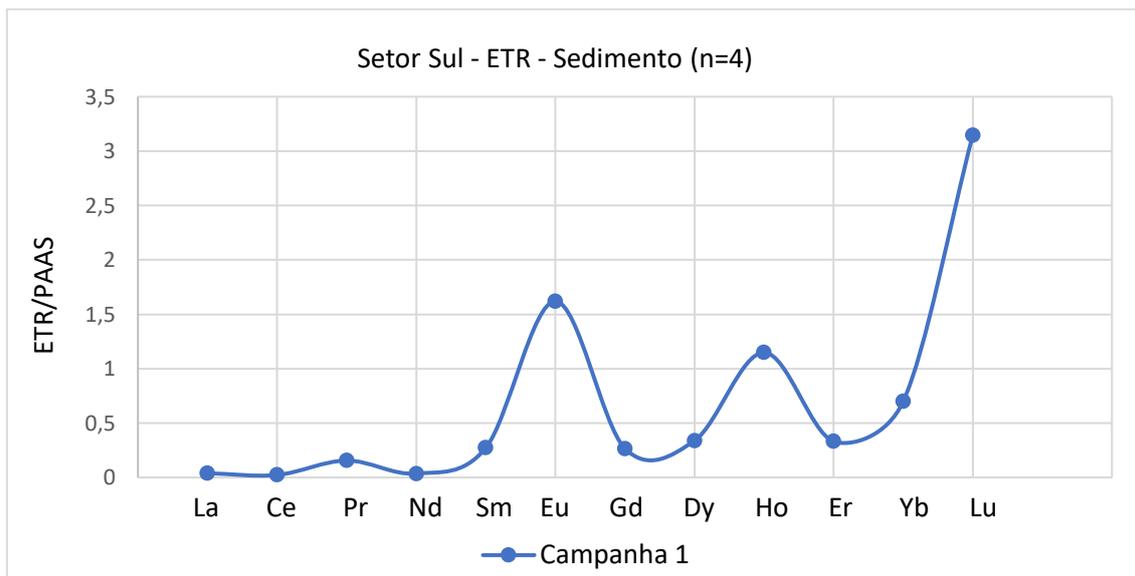
Figura 188: Especificação dos elementos analisados nos sedimentos do setor Sul em suas respectivas frações para as campanhas 1 a 10.



- **Terras Raras**

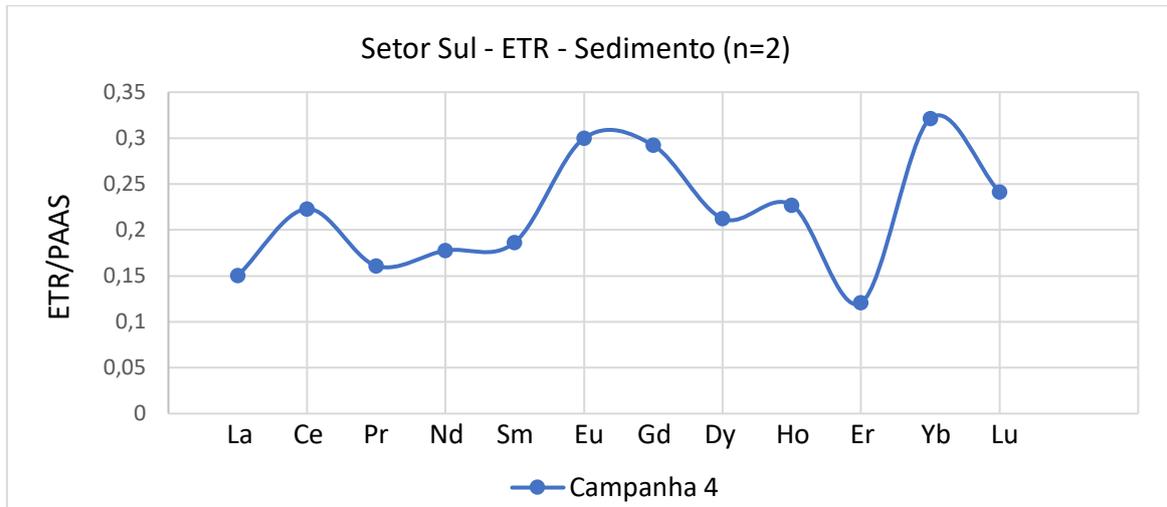
Para o Setor Sul os ETR normalizados pelo PAAS apresentam variações nas quatro campanhas realizadas. Na campanha 1 (dezembro de 2018, Figura 189), a distribuição dos ETR no sedimento indica anomalia positiva de Eu, Ho e, especialmente, de Lu. De uma forma geral, o fracionamento dos ETR não corresponde ao padrão de distribuição encontrado para o rejeito de minério, indicando que não houve a ocorrência do rejeito de minério nesta região durante esta campanha.

Figura 189: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 1 (dezembro de 2018) para as amostras do sedimento do setor sul (Guarapari e Vitória).



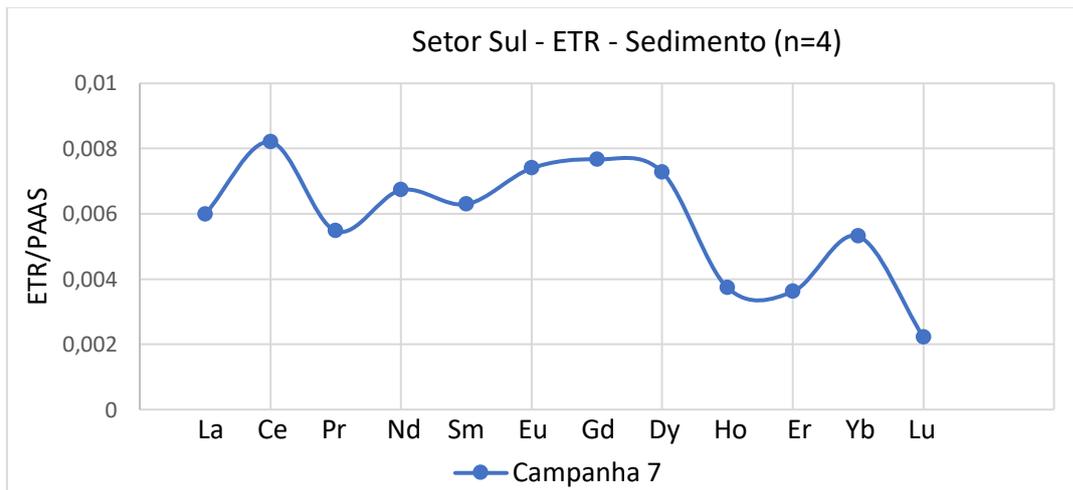
Já em relação ao comportamento dos ETR no setor sul na campanha 4 (janeiro de 2019), observou-se um padrão diferente da campanha 1 (Figura 190), com características similares a assinatura do rejeito, especialmente para o sedimento. Porém, é importante ressaltar que nesta região há histórico de beneficiamento e escoamento de minério de ferro pelo porto de Tubarão que pode conferir uma assinatura similar à do rejeito, mas que não necessariamente seja indicativo do material proveniente na Barragem de Fundão.

Figura 190: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 4 (janeiro de 2019) para as amostras do sedimento do setor sul (Guarapari e Vitória).



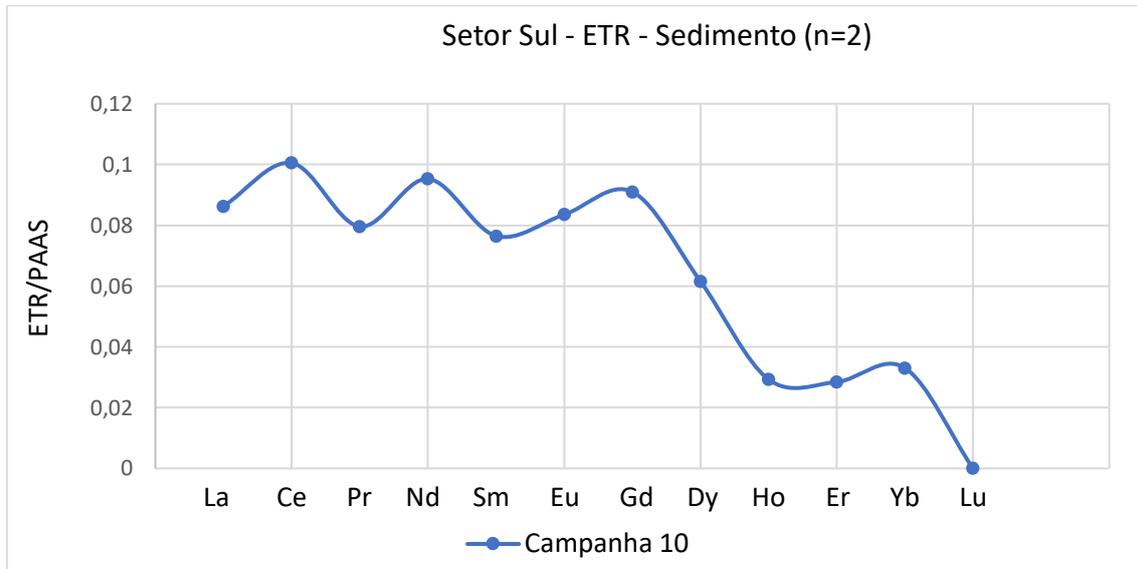
O fracionamento dos ETR no sedimento da campanha 7 (abril de 2019, Figura 191) é muito similar a assinatura do rejeito de minério, mas novamente as concentrações são significativamente inferiores e refletem uma distribuição mais dispersa do material neste setor da plataforma continental, que podem ainda estar ligados as atividades portuárias.

Figura 191: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 7 (abril de 2019) para as amostras do sedimento do setor sul (Guarapari e Vitória).



A campanha realizada em julho de 2019 (Figura 192) assim como as demais para o setor sul, mostram uma tendência de enriquecimento dos terras raras leves (ETRL) em relação aos pesados (ETRP). É importante ressaltar os depósitos de monazita-Ce que ocorrem em forma de pláceres nestas regiões e conferem a tendência de enriquecimento dos ETRL. Não é possível inferir sobre a presença do rejeito com a assinatura dos ETR no sedimento deste setor.

Figura 192: Médias dos Elementos Terras normalizadas pelo folhelho (PAAS) na campanha 10 (julho de 2019) para as amostras do sedimento do setor sul (Guarapari e Vitória).

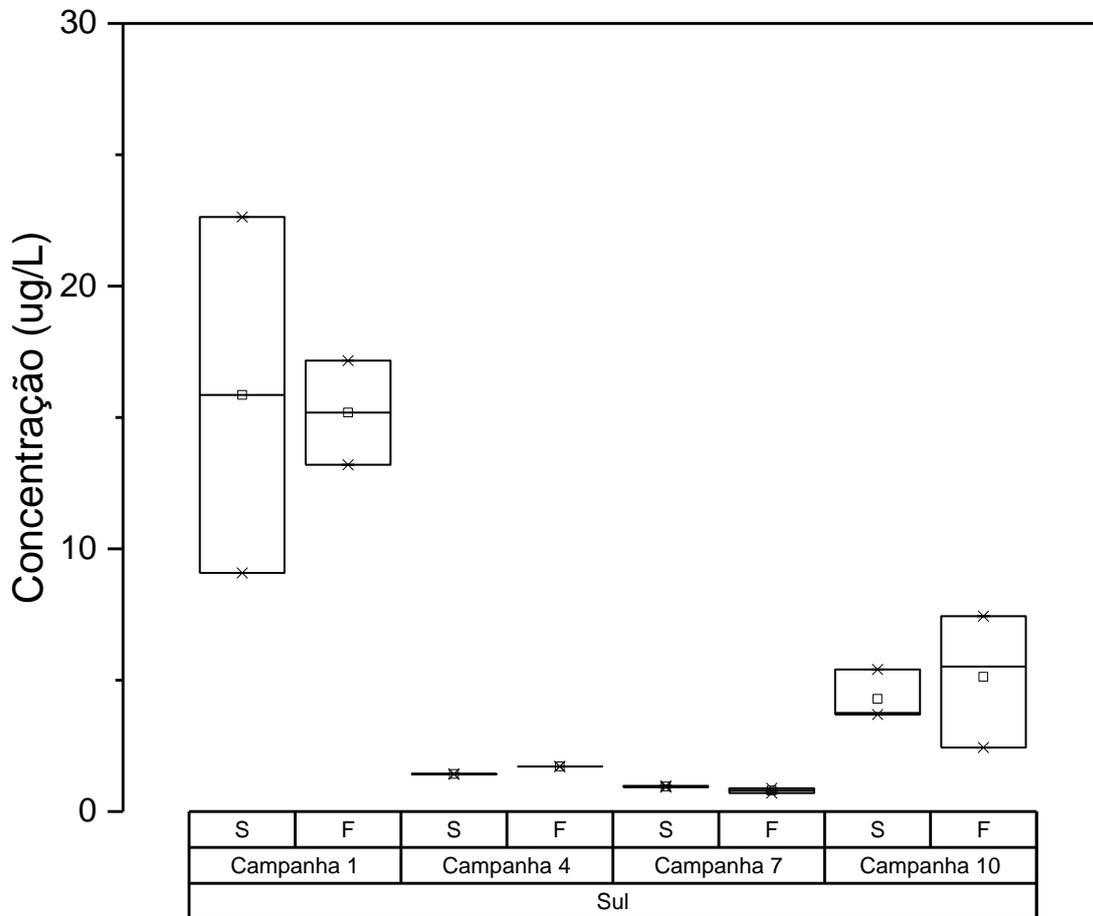


2.2.5.3 Orgânica

- **Hidrocarbonetos**

Ao sul (Figura 193) as concentrações foram inicialmente menores, mostrando que o efeito da descarga do rio Doce não havia chegado naquele período, mantendo as concentrações entre 0,41 e 0,85 ug/g. Já sob condições climáticas favoráveis para a dispersão do material, este chega incrementando os valores, na campanha 4, para 9,54 ug/g (VIX 2). Na campanha 7, a dispersão causada pela tempestade tropical eleva as concentrações para pontos mais distais ao sul, chegando em GUA 1 (4,89 ug/g) e diminuindo na campanha 10 para 3,34 ug/g (VIX 2).

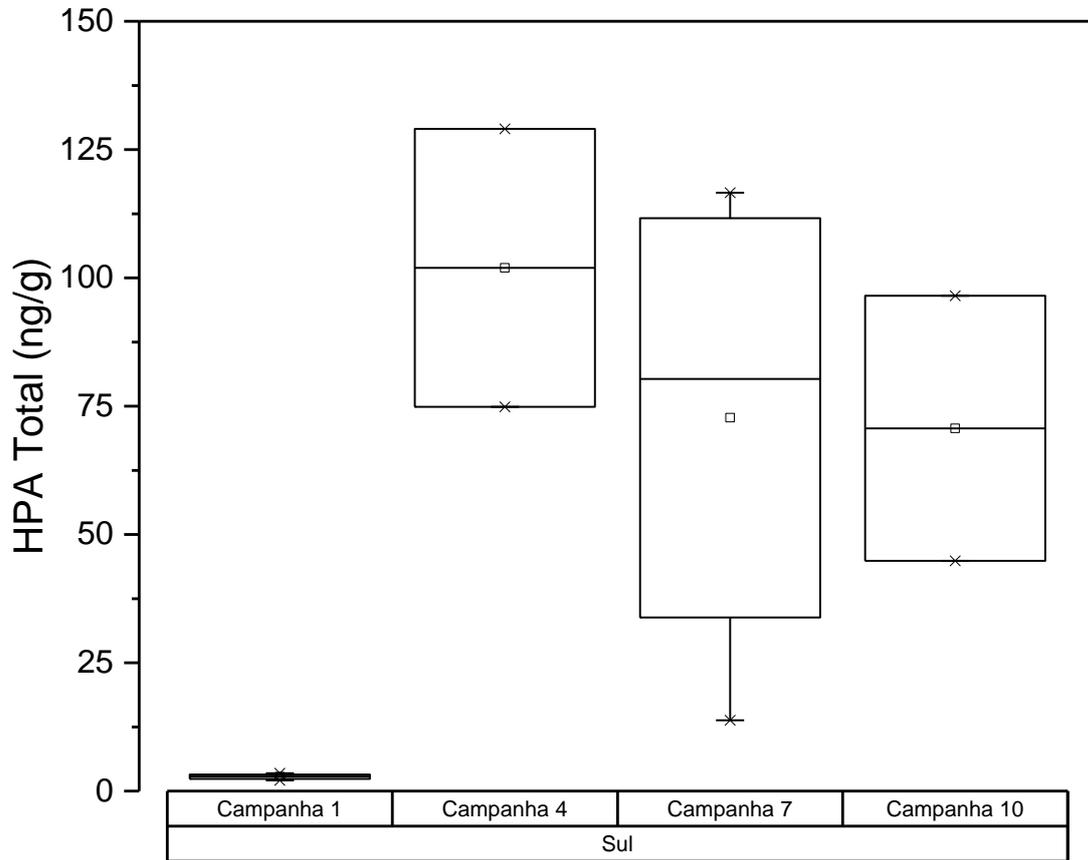
Figura 193. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (ug/g) em amostras de sedimento do setor Sul.



- **HPAs**

O setor Sul foi menos atingido pela dispersão da pluma do rejeito, mantendo níveis de concentração bem inferiores aos demais setores. Na campanha 1, caracterizada pelo aumento de vazão do rio Doce, foram identificados os menores níveis de concentração para este setor (média de 3,49 ng/g), mostrando que até aquele momento não havia chegado o material proveniente da descarga do rio. Na campanha 4 a concentração média se eleva para 101,95 ng/L, seguida de uma redução para as demais campanhas até o valor médio de 70,69 ng/g (campanha 10). Dessa forma verificamos que as forçantes meteoceanográficas são os principais fatores atuantes na dispersão de contaminantes, principalmente em função da ressuspensão de material, deve-se ressaltar que este efeito é menos pronunciado para setores mais distais, tais como setor Norte e Sul, provavelmente devido a barreiras geológicas que diminuem a força e a dinâmica da ressuspensão, ficando assim preferencialmente este material depositado em pontos preferenciais (*hot spots*), como já descritos durante este relatório.

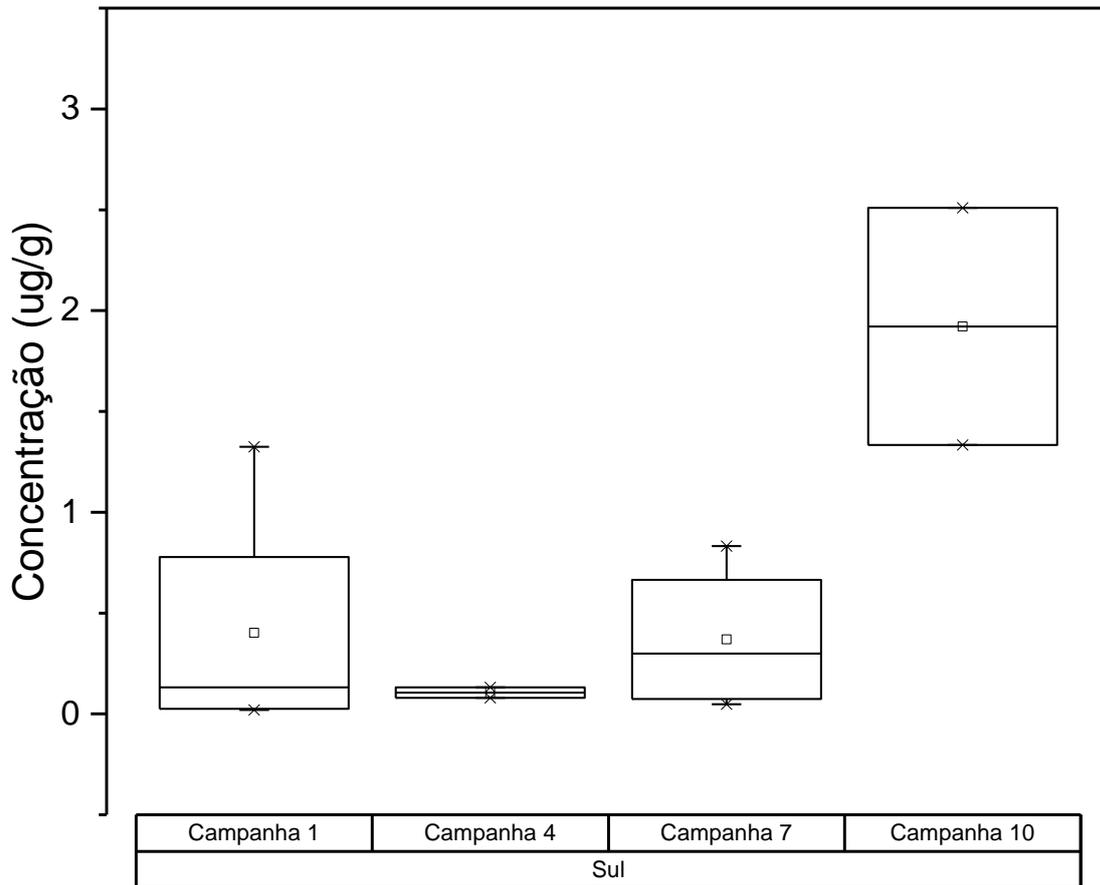
Figura 194. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais (ng/g) em amostras de sedimento do setor Sul.



- **Biomarcadores Lipídicos – Esteróis**

O setor Sul é o compartimento, dentro da área amostral monitorada, que apresenta os menores níveis de concentração de esteróis totais. Os níveis de concentração variaram entre 0,02 – 2,51 ug/g, sendo o máximo registrado durante a campanha 10, conforme pode ser observado pela Figura 195.

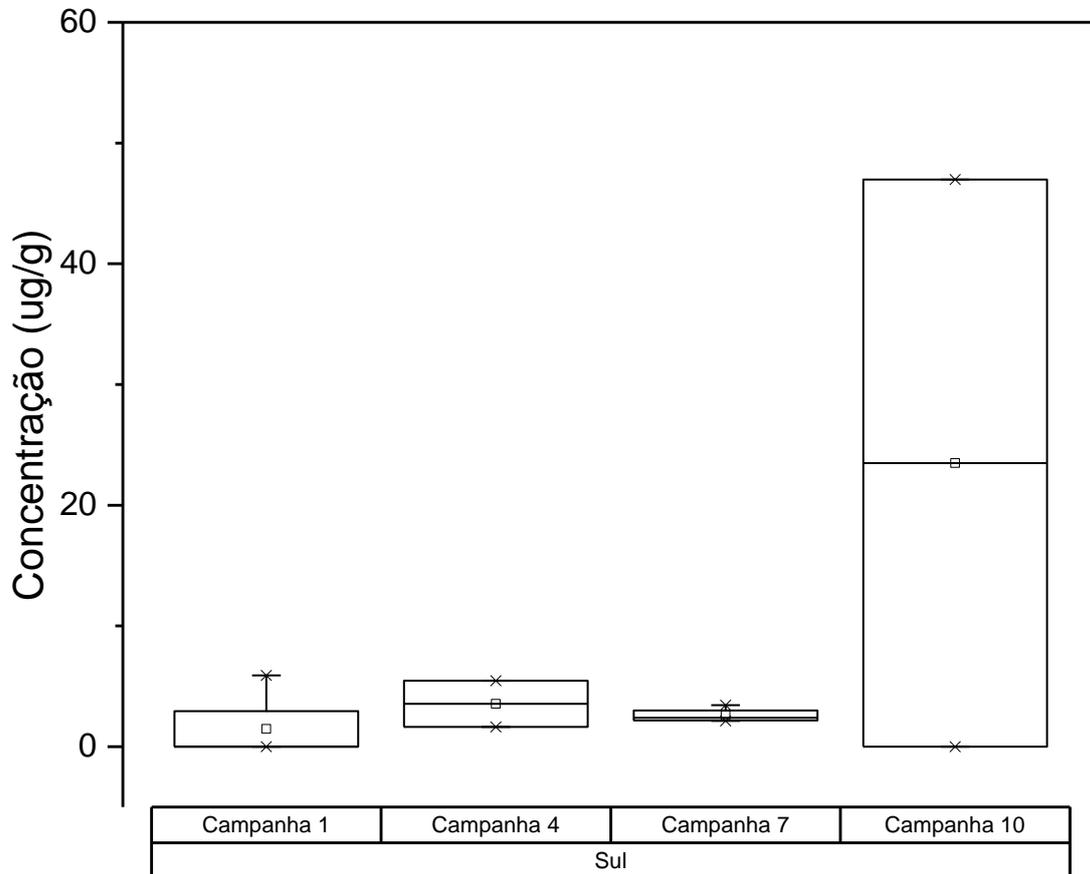
Figura 195. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Esteróis (ug/g) em amostras sedimento do setor Sul.



- **Ácidos Graxos**

Apresentando a mesma característica distribuição de ácidos graxos, como citado até o momento, a figura Figura 196 ilustra os níveis de concentração para amostras de sedimento do Setor Sul. A máxima concentração, também registrada na campanha 10, foi de 46,98 ug/g (VIX 2). Neste ponto, as concentrações de C16:0 e C18:0, também foram as mais abundantes, representando 44% e 26% do total, respectivamente.

Figura 196. Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de Ácidos Graxos Totais (ug/g) em amostras sedimento do setor Sul.



- **Pesticidas e PCBs**

Neste setor, POPs foram registrados somente nas amostras de sedimento, a citar os pesticidas organoclorados Alfa-HCH e DDX. Alfa-HCH ocorreu em somente uma amostra (0,06 $\mu\text{g kg}^{-1}$), com valor 5x inferior ao nível CONAMA. DDX foram registrados em praticamente todas as campanhas, com valores máximos de 0,31 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (DDT), 0,10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (DDD) e 0,36 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (DDE), valores inferiores aos limites estipulados em legislação.

Dentre o ΣDDTs , neste setor houve predominância de DDT, correspondendo a 55% do ΣDDTs , seguido por DDE (34%) e DDD (11%) sugerindo que os DDTs registrados são provenientes de introdução recente. Já a média da razão $(\text{DDE} + \text{DDD})/\Sigma\text{DDT}$ foi 0,53 ($\pm 0,34$), permanecendo no limiar entre introdução recente e pretérita de DDT nesta área. Considerando os níveis CONAMA para os POPs registrados no Setor Sul, pode-se considerar que esse setor não apresenta impactos em relação a estes contaminantes, visto que os valores encontrados estão abaixo dos limites indicados na legislação. No entanto, a indicação de introdução recente de DDTs neste ambiente deve ser monitorada.

- **Análise Elementar**

Os valores de razão C:N no sedimento do setor sul variaram entre 1,01 e 11,37. Os resultados indicam uma predominância de origem marinha, com exceção da amostra da estação VIX02 da campanha 10, que indica origem de um ambiente de transição (manguezais, estuários), podendo sugerir uma remobilização do sedimento por um eventual evento de maior energia no ambiente (Tabela 50).

Tabela 50: Valores de concentração de nitrogênio, carbono e razão C/N no sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 do setor sul.

Campanha 1				Campanha 4				Campanha 7				Campanha 10			
Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N	Amostra	N (%)	C (%)	C/N
GUA01	0,09	0,46	5,02	-	-	-	-	GUA01	0,27	1,77	6,46	-	-	-	-
GUA02	0,04	0,04	1,17	-	-	-	-	GUA02	0,07	0,10	1,48	-	-	-	-
VIX01	0,04	0,11	2,52	VIX01	0,12	0,12	1,01	VIX01	0,08	0,24	2,83	VIX01	0,07	0,20	2,82
VIX02	0,33	2,08	6,27	VIX02	1,68	<LQ	<LQ	VIX02	0,44	2,60	5,87	VIX02	0,38	4,37	11,37

- **Isótopos**

Os resultados da análise de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das amostras do setor sul sugerem origem marinha, uma vez que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ se mantêm acima de -21,5. A amostra da estação GUA01 indica um sedimento mais retrabalhado, através da produção regenerada as outras amostras resultaram em valores abaixo do limite de quantificação. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre -23,4 e -21,5 enquanto que os de $\delta^{15}\text{N}$ entre 1,7 e 7,6 (Tabela 51).

Tabela 51: Valores de isótopos de carbono e nitrogênio do sedimento das campanhas 1, 4, 7 e 10 do setor sul.

Campanha 1			Campanha 4			Campanha 7			Campanha 10		
Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	Amostra	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
GUA01	-23,4	<LQ	-	-	-	GUA01	-23,2	7,6	-	-	-
VIX01	-21,6	<LQ	VIX01	-21,7	<LQ	VIX01	-22,2	1,7	VIX01	-21,5	<LQ

2.3 INTERFACES E EMULSÕES

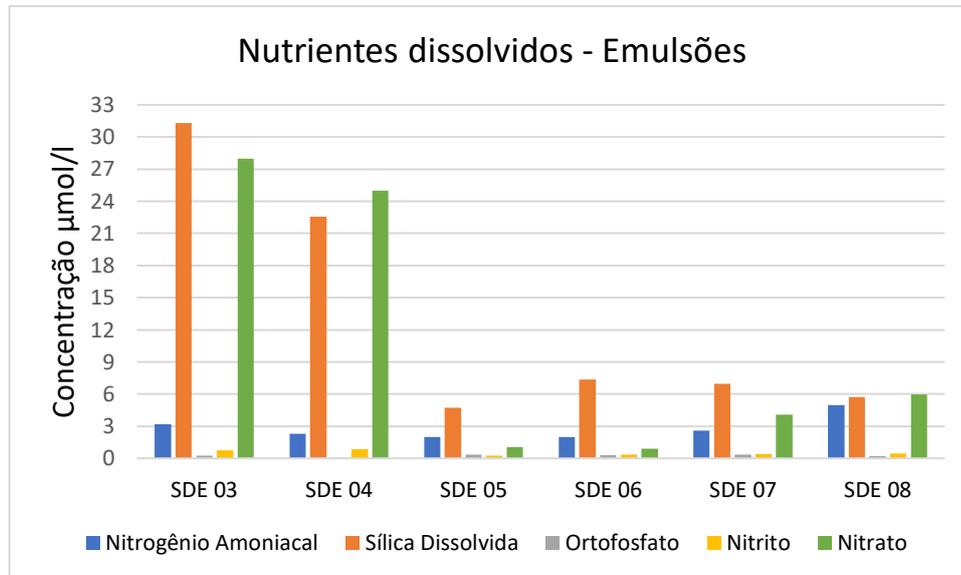
2.3.1 Nutrientes

2.3.1.1 Nutrientes dissolvidos

Ao longo do Programa de Monitoramento da Biodiversidade Aquática, foram coletadas amostras extras de uma “espuma” que é vista na maioria das campanhas amostrais, geralmente próxima a foz, porém em pontos distintos. Inicialmente, este material estava sendo coletado apenas para análise de metais. Porém, para melhor caracterização, passou-se a coletar para os demais parâmetros químicos a partir da campanha 3. Esta amostra foi denominada de SDE, onde será abordada como “Emulsão”, devido as propriedades descritas pela sedimentologia.

Na Figura 197 são apresentados os resultados de nutrientes dissolvidos em 6 amostras de emulsões coletadas em diferentes campanhas. Os íons mais concentrados em todas as amostras foram a sílica dissolvida e o nitrato, sendo que os maiores valores foram nas duas primeiras coletas, na campanha 5 e 6 (SDE 03 e SDE 04). O máximo de DSi foi de 31,31 $\mu\text{mol/l}$ na campanha 5 e de nitrato foi de 28 $\mu\text{mol/l}$ na campanha 6. As concentrações de ambos os nutrientes foram mais baixas nas demais campanhas, sendo que nas campanhas 7 e 8 o nitrato chegou a níveis menores do que foi observado na maioria das amostras de água monitoradas. Uma hipótese é de que a passagem da tempestade Iba tenha tornado esse material mais instável e disperso, fazendo com que os nutrientes se dissociassem e diluíssem na água. Após esse período, houve tendência de aumento no nitrato até a última emulsão monitorada (SDE 08 – Campanha 10).

Figura 197: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (quadrado) e mediana (linha) das concentrações de nitrogênio total em água de superfície (S) e fundo (F) Setor Sul nas campanhas amostrais 1, 4, 7 e 10.



Em geral, o fosfato está pouco concentrado nessas emulsões, com níveis médios de 0,25 $\mu\text{mol/l}$. O nitrito ocorre em níveis médios mais altos do que na coluna d'água (0,47 $\mu\text{mol/l}$), o que não representa um aumento significativo, mas indica que este nutriente está mais concentrado nesta emulsão. Já em relação ao n-amoniacal, notam-se concentrações relativamente constantes próximas a 2,5 $\mu\text{mol/l}$ que, de todo modo, são significativamente altas para águas marinhas e mais altas do que a concentração máxima de íons amônio verificados no monitoramento emergencial após o rompimento da barragem (2,32 $\mu\text{mol/l}$). O n-amoniacal foi mais alto na SDE 08 (4,95 $\mu\text{mol/l}$). Em suma, essa emulsão apresenta-se bastante concentrada em DSi, NO_3^- e n-amoniacal, o que sugere que há o incremento destes nutrientes junto a foz provavelmente pelo aporte do Rio Doce.

2.3.2 Metais

2.3.2.1 Metais dissolvidos

A concentração de metais e As nas espumas apresentaram grande variação durante as campanhas amostradas, campanhas 2, 8, 9 e 11. Fe apresentou maiores concentrações durante as campanhas 8 e 9, ao passo que Al e Mn foram observadas nas campanhas 9 e 11 (Figura 198). Para os demais elementos, Ba, Co, Ni e Pb também apresentaram concentrações mais elevadas na campanha 11 (Figura 199). As, V, Cr e Zn tiveram seus máximos de concentração na campanha 8, possivelmente associados ao ferro, que pode estar presente na forma de óxidos, sendo este um grande carreador de metais.

Figura 198: Concentração de Fe, Al e Mn nas espumas coletadas durante o PMBA.

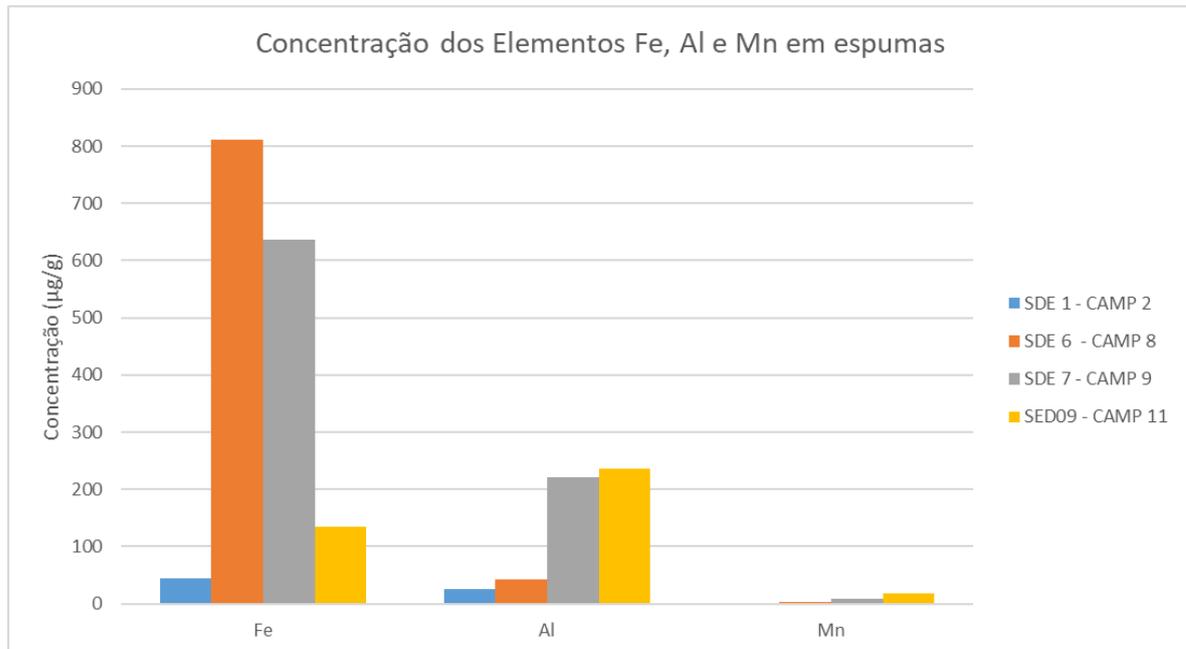
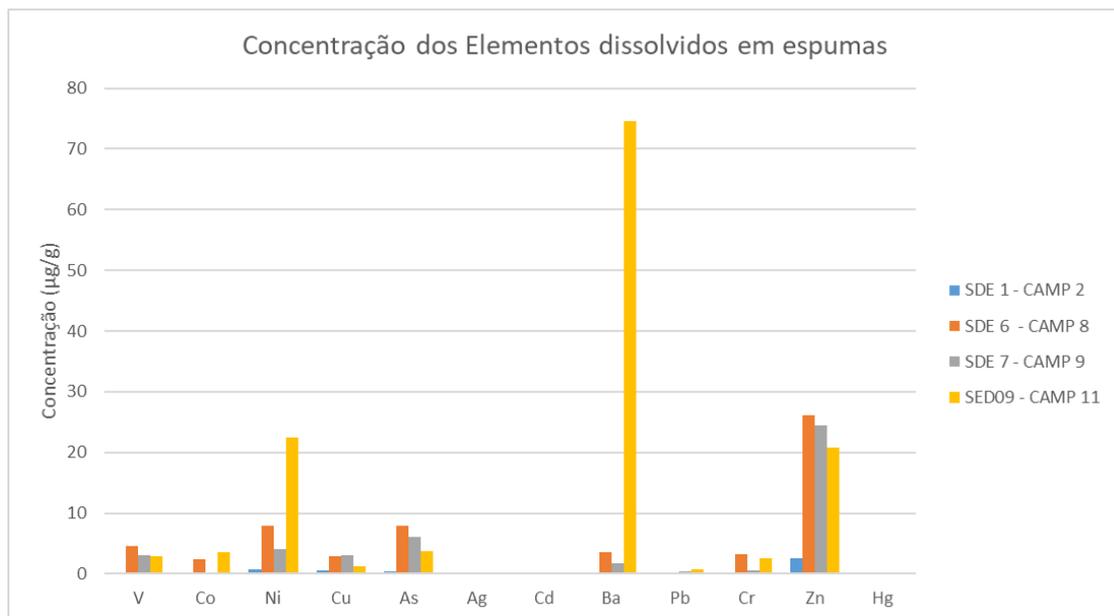


Figura 199: Concentração de V, Co, Ni, Cu, As, Ag, Cd, Ba, Pb, Cr, Zn e Hg dissolvidos nas espumas coletadas durante o PMBA

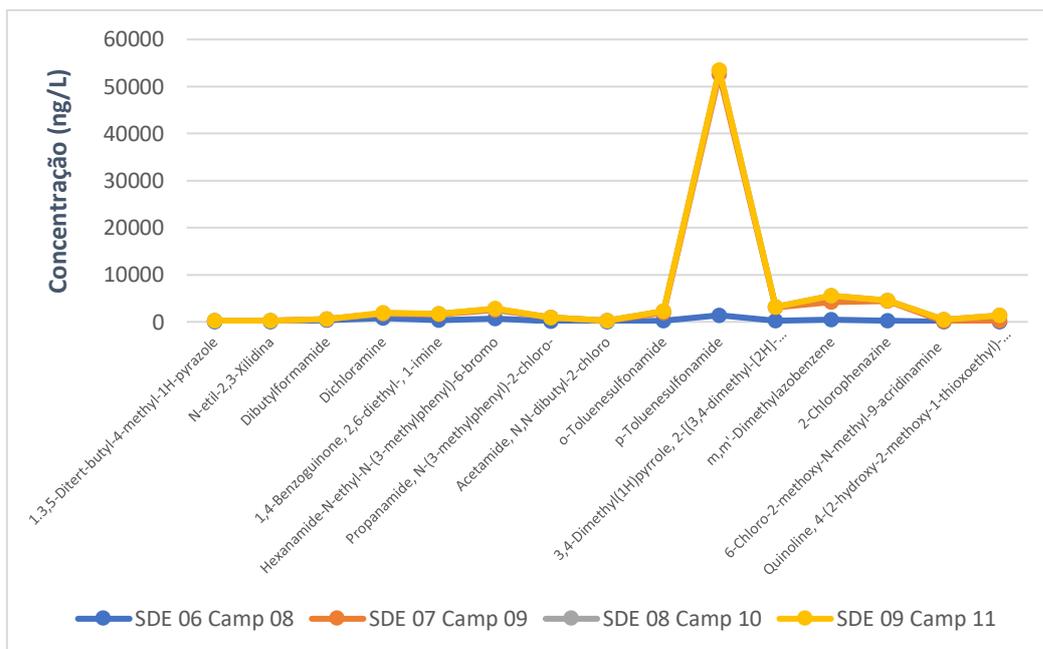


2.3.3 Orgânica

2.3.3.1 Aminas

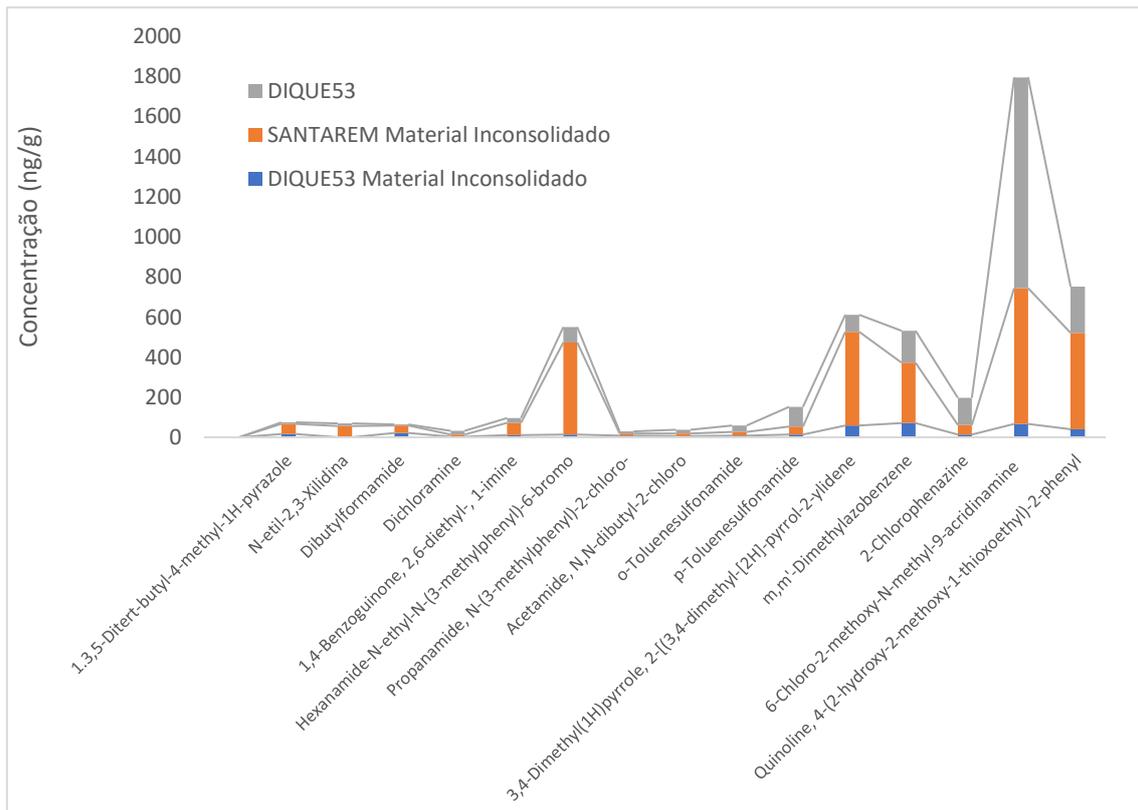
Durante o monitoramento foram coletadas amostras extras toda vez que identificada a presença de emulsão (espuma). A Figura 200 descreve o perfil de distribuição de aminas identificadas nas amostras de emulsão. O perfil é muito similar aos descritos em seção anterior, corroborando com a inferência que as aminas se apresentam na forma de emulsões coloidais, e dessa forma dando subsídio para a correlação dos compostos orgânicos nitrogenados determinados com a pluma de rejeito. As maiores concentrações de aminas são referentes as aminas sulfonadas e cloradas.

Figura 200. Distribuição das concentrações individuais de Aminas (ng/L) em amostras de emulsão



Também foram obtidas amostras de rejeito identificadas como SANTAREM (Material Inconsolidado) e DIQUE53 (Sedimento) e DIQUE53 (Material Inconsolidado). A distribuição das aminas determinadas nestas amostras está apresentada na Figura 201.

Figura 201. Distribuição das concentrações individuais de Aminas (ng/g) em amostras de rejeito.



Os perfis de distribuição são similares aos observados em água, havendo uma grande contribuição na concentração total a abundância de aminas cloradas e bromadas. A Tabela 52 descreve os valores de abundância relativa das aminas detectadas em amostras de rejeito da barragem Santarem e Dique S3, material consolidado e inconsolidado.

Tabela 52. Abundancia Relativa de aminas (%) em amostras de rejeito da barragem Santarem e Dique 53.

Aminas	DIQUE53	SANTAREM	DIQUE53
	Material Inconsolidado	Material Inconsolidado	Sedimento
	(%)	(%)	(%)
1,3,5-Diterc-butil-4-metil-1H-pirazol	4,57	1,87	0,35
N-etil-2,3-Xilidina	0,47	1,96	0,72
Dibutilformamida	6,08	1,39	0,24
Dicloramina	1,02	0,39	0,87
1,4-Benzoguinona, 2,6-dietil-, 1-imina	2,82	2,31	1,21
Hexanamida-N-etil-N-(3-metilfenil)-6-bromo-	3,49	16,88	3,95
Propanamide, N-(3-metilfenil)-2-cloro-	2,35	0,37	0,56
Acetamida, N,N-dibutil-2-cloro	1,96	0,49	0,93
o-Toluenesulfonamida	2,68	0,59	1,63
p-Toluenesulfonamida	4,02	1,39	5,01
3,4-Dimetil(1H)pirro, 2-[(3,4-dimetil-[2H]-pirrol-2-ilideno	16,22	17,15	4,30
m,m'-Dimetilazobenzeno	20,02	11,06	8,12
2-Clorofenazina	3,97	1,74	6,86

Aminas	DIQUE53	SANTAREM	DIQUE53
	Material Inconsolidado (%)	Material Inconsolidado (%)	Sedimento (%)
6-Cloro-2-metoxi-N-metil-9-acridinamina	18,76	24,81	53,51
Quinolina,4-(2-hidroxi-2-metoxi-1-tioxoetil)-2-fenil	11,57	17,61	11,75

As amostras de rejeito da barragem Santarem e Dique S3 apresentam os mesmos compostos monitorados nas amostras de água superficiais e de fundo em toda a área amostral deste projeto, porém como era esperado, as concentrações de aminas encontradas nas amostras da barragem são muito superiores as encontradas nas amostras de água. Os dados aqui obtidos corroboram com os dados de estudos em que utilizaram a identificação e o uso destas aminas como marcadores para rejeito de mineração, conforme Alzaga e colaboradores (1999). Avaliando os níveis de concentração, bem como a composição percentual das aminas nas amostras de rejeito, verificamos a possibilidade de elencar as aminas bromadas e cloradas como possíveis marcadores para o rejeito.

2.4 DISCUSSÃO INTEGRADA

A disponibilidade de nutrientes no ambiente marinho varia de acordo com diversos fatores, sendo os principais ligados ao aporte e reciclagem da matéria orgânica na coluna d'água e a estrutura da comunidade fitoplanctônica (consumidores primários). Sendo assim, serão consideradas para a integração deste subprojeto as observações mais significantes a respeito deste parâmetro, que podem gerar um desequilíbrio na cadeia trófica. Ressalta-se que nenhum nutriente dissolvido apresentou valores maiores do que o permitido pela legislação CONAMA 357/05. O dado mais crítico em relação aos nutrientes é o aumento significativo e progressivo do n-amoniaco em todos os setores, sendo maior do que na época da chegada do rejeito. Os demais nutrientes ocorrem, em geral, em níveis mais baixos de quando o rejeito chegou à costa (pré-PMBA), porém se encontram muitas vezes mais altos do que os níveis de referência pré-desastre (FIGUEIREDO et al., 2016). No âmbito dos metais, as concentrações e disponibilidade podem ser alterados por diversas forças, seja por meios bióticos, como assimilação ou bioacumulação, ou por meios abióticos, como transferência de fases, transportes em diferentes matrizes e deposição/ressuspensão. Em diversas estações dos setores monitorados, os metais e As apresentaram concentrações acima das resoluções CONAMA 357/05 e CONAMA 454/12.

Em Abrolhos, o ortofosfato (HPO_4^{-3}), a sílica reativa dissolvida (DSi) e o nitrato (NO_3^-) predominam na superfície e n-amoniaco no fundo. Há influência da tempestade Iba ocorrida em março de 2019 no aumento dos níveis de nutrientes neste setor, especialmente para o n-amoniaco na estação ABR 04 (6,5 $\mu\text{mol/L}$), local onde são observados aumento também com os compostos orgânicos nitrogenados (i.e. aminas). Não existem dados pretéritos a chegada da lama para este setor. Quanto para os metais e As dissolvidos, diferentemente dos nutrientes, não foi observado predominâncias em relação a profundidade. No entanto, é possível observar que a campanha 7 (durante a tempestade Iba) houve um incremento na concentração de Fe, Mn, As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni e V. Já para a fração total, esse aumento na campanha 7 é observado para Fe, Al, Mn, Ba, Cr, Cu e Ni. No caso dos elementos associados ao MPS, apenas Mn, As e Pb apresentaram essas elevações na campanha 7, indicando que houve uma troca de fases entre as campanhas 1 e 7.

No setor norte, as médias dos nutrientes estão são mais altas nas amostras de superfície, e há o aumento de DSi e HPO_4^{3-} nas campanhas 1 e 10 do PMBA. Novamente, o n-amoniaco é o que ocorre em concentrações mais elevadas, em especial nas campanhas 7 e 10 neste setor, sendo maiores do que no momento da chegada da lama (pré-PMBA).

As regiões de Degredo, Barra Nova e Itaúnas, que compreendem o setor Norte, já apresentam elevadas concentrações de Fe, Al, Mn, Co e Zn dissolvidos, em parte mais elevadas que encontradas no setor da Foz, ou mesmo referentes os níveis anteriores ao PMBA. Essas elevadas concentrações acima dos níveis Pré-PMBA ocorrem principalmente durante as campanhas 4 e 7, e também podem ser observadas nas frações totais e MPS.

No setor da foz do Rio Doce, as águas superficiais em geral estão mais enriquecidas em nutrientes, assim como para o setor norte neste monitoramento. É na foz central em que são registrados os maiores teores de DSi , relativo ao aporte do rio, mas também ocorre um aumento maior da DSi em estações mais offshore do transecto (SD03) nas campanhas 5, 6 e 10, que sugere a remobilização do fundo nesse setor. Há um significativo aumento de nitrato no setor sul da foz na campanha 12. As maiores concentrações de n-amoniaco na foz ocorrem da campanha 8 a campanha 12, em especial nas amostras de fundo na foz norte na campanha 11, que ultrapassam $7 \mu\text{mol/L}$. Há também significativo incremento para superfície e fundo na foz sul na campanha 12.

Similarmente ao observado para o setor Norte, elevadas concentrações de Fe, Al, As, Cd, Cu e Zn foram observados durante as campanhas 4 e 7 para as frações dissolvidas e totais na coluna d'água. As concentrações dos elementos associados ao MPS apresentam uma tendência inversa aos dissolvidos e totais para essas campanhas. Esse padrão é observado para as campanhas subsequentes à 10, havendo um decréscimo nas concentrações de metais na fração dissolvida e totais, e apresentando um acréscimo na fração MPS. A ocorrência de mudanças de fases e a presença desses elementos ligados a diferentes matrizes podem explicar essas alternâncias de concentração entre as frações da coluna d'água.

Na Costa das Algas a principal observação neste monitoramento é o aumento do n-amoniaco, com aumento significativo nas campanhas 7 e 10 em relação ao pré-PMBA, com níveis que chegam próximos a $4 \mu\text{mol/L}$. Não há um padrão definido de distribuição dos nutrientes entre superfície e fundo. Não existem dados pretéritos para este setor. A elevação das concentrações de metais e As nas campanhas 4 e 7 também pode ser observada na região da APA Costa das Algas. Nesse Setor, é observado níveis de Fe e Cu dissolvidos, bem como As, Ni, Pb e Zn acima da CONAMA 357/05. Além do setor Abrolhos, a ocorrência de níveis elevados de As e metais na APA Costa das Algas precisa ser observada e avaliado os possíveis impactos a essa região. Outra preocupação é a ocorrência de concentrações de todos os elementos no MPS, exceto Mn, acima dos encontrados anteriormente ao monitoramento. Fator que pode estar ocorrendo pela ressuspensão de materiais do rejeito depositados nesse setor.

No Setor Sul a principal observação neste monitoramento é o aumento do n-amoniaco, com aumento significativo nas campanhas 7 e 10, com valores que chegam próximos a 3 $\mu\text{mol/L}$. Não é possível estabelecer um padrão entre superfície e fundo neste monitoramento.

As concentrações de metais e As no setor Sul também apresenta elevações nas campanhas 4 e 7, de forma similar as ocorrências nos demais setores desse monitoramento, mas em menor intensidade que os setores Norte, Foz e APA Costa das Algas. Esse padrão pode estar associado aos efeitos meteorológicos de eventos com maior intensidade. Nesse setor, não pode-se negligenciar atividades portuárias do Porto de Tubarão e Ubu como possíveis influenciadores para a concentração dos elementos monitorados.

Em relação a especiação do fósforo no sedimento, sugere-se que houve uma exposição de um material enriquecido em ferro depositado no momento do rompimento da barragem com o aumento da energia hidrodinâmica na plataforma nas campanhas 5 a 10. A principal limitação é de DSI na maior parte das amostras e para todos os setores monitorados.

Para avaliação direta das concentrações dos elementos estudados no sedimento e sua relação com o impacto causado pelos rejeitos de minérios aportados para a região costeira, foi comparado os valores encontrados durante o monitoramento e os avaliados preteritamente a chegada dos rejeitos. Para tal avaliação, foi analisada a ocorrência da concentração dos elementos Fe, Al, Mn, As, Ba, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn (Apêndice B). Dessa forma, Fe, Mn e Pb apresentam concentrações acima dos níveis pré-desastre 3 a 4 vezes durante o monitoramento, principalmente nas estações da foz central, foz norte e nas estações mais profundas da APA Costa das Algas. Al, Ba, Cu, Ni e Zn ocorreram acima dos valores pré-desastre de 7 a 10 vezes no monitoramento nessas mesmas estações. Cd apresentou-se em níveis chegando a 31 vezes acima dos valores pré-desastre.

A partir da assinatura dos ETR obtidas em amostras do rejeito do Complexo de Germano, foi possível utilizar esses elementos como traçadores na região costeira monitorada pelo PMBA. Para o setor de Abrolhos não existe uma assinatura clara do rejeito, tanto no MPS quanto no sedimento na campanha 1. Já na campanha 7 é possível verificar uma similaridade do sedimento com o rejeito ao se excluir o lutécio da distribuição. É provável que após a passagem da tempestade tropical Iba o fundo tenha sido remobilizado e um material depositado na época do rompimento da barragem tenha sido exposto, ou ainda que a maior energia hidrodinâmica na plataforma tenha carregado o sedimento com propriedades relativas ao rejeito para norte.

Há o indicativo da assinatura do rejeito no MPS do setor norte na campanha 1, porém de forma menos concentrada do que na matriz do rejeito. Nesta campanha, apesar do sedimento possuir variações nos ETR coerentes com o rejeito, é provável que tenha havido uma mistura de fontes minerais nesse momento que promoveu certa distorção no perfil de distribuição dos ETR. Já na campanha 4 no setor norte a assinatura do sedimento é bastante correspondente a do rejeito e ocorre de forma mais concentrada, indicando que houve maior aporte ou remobilização do material enriquecido neste período. O MPS não apresenta assinatura do rejeito de minério nesta região na campanha 4. Na

campanha 7 o padrão de distribuição dos ETR no sedimento do setor norte é muito similar ao encontrado em Abrolhos nesta mesma campanha, ressaltando a hipótese de remobilização do sedimento. Apesar de possuir características similares, não há uma correlação direta entre o MPS e o rejeito na campanha 7. O sedimento da campanha 10 no setor norte é o que possui a distribuição mais semelhante a assinatura do rejeito, de fora mais acumulada que nas campanhas anteriores, sugerindo uma deposição de um material mais enriquecido neste setor. O MPS da campanha 10 no setor sul não possui correlação com o rejeito.

No setor da foz observa-se a presença do rejeito a partir da distribuição os ETR na campanha 1 e 2 tanto para o sedimento, quanto para o MPS, porém de forma menos concentrada na coluna d'água. Na campanha 3 existe coerência entre o sedimento e o rejeito, mas não há correlação entre o MPS e o rejeito, sugerindo uma variação na fonte mineral desta matriz nessa campanha. As campanhas 4 e 5 são muito similares e apresentam a assinatura do rejeito no sedimento, porém menos concentrado e o MPS, apesar de possuir certa correspondência, não é totalmente similar ao rejeito. A campanha 6 apresenta assinatura muito coerente com a do rejeito e tão concentrada quanto a matriz obtida na barragem. Essa condição pode indicar o reaparecimento do rejeito concentrado depositado na época do rompimento da barragem. Não é possível fazer uma comparação direta entre o MPS e o rejeito. Ressalta-se que essas afirmações não excluem a existência do rejeito nesta matriz, pois esta condição pode ser causada por misturas de fontes que levam a uma assinatura mais distinta. Na campanha 7 são observadas características semelhantes dos ETR entre o sedimento e o MPS Porém o MPS está mais concentrado, indicando ressuspensão de material. As campanhas 8 e 9 serão discutidas em conjunto devido a semelhança entre elas. Ambas mostram clara assinatura do rejeito no sedimento com concentrações dos ETR mais altas que na campanha 7, o que sugere a deposição do material que foi ressuspenso anteriormente, restando ainda uma fração residual no material em suspensão devido ao aumento da energia das ondas nos meses de maio e junho de 2019. Já na campanha 10 a assinatura do rejeito é proporcional a observada no MPS das campanhas anteriores, sugerindo a deposição do material que estava em suspensão. Não há correlação ente o MPS e o rejeito nesta campanha. As campanhas 11 e 12 também apresentam indicativo da presença do rejeito pelos ETR tanto no sedimento, quanto no MPS, em concentrações significativas, porém um pouco mais baixas das encontradas na barragem.

No setor da Costa das Algas apenas é possível fazer uma relação mais direta com o rejeito no sedimento da campanha 7 e 10, que pode ser decorrendo de um material antigo remobilizado.

No setor sul há correspondência da assinatura dos ETR do rejeito com o sedimento nas campanhas 4, 7 e 10, e também com o MPS nas campanhas 4 e 10. Porém, não é possível inferir a presença do rejeito neste setor, pois essa característica pode ser oriunda do beneficiamento e escoamento do rejeito de minério no Porto de Tubarão.

Após 4 anos de acidente, observa-se níveis elevados das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e acima dos dados pretéritos da região. Tal elevação nestes níveis considerados como

'background' pré acidente, podem ser então e são dentro de nosso entendimento indicativos de que a constante ressuspensão de material ainda depositado na calha, proveniente do lama de rejeitos do Rio, chega até o oceano sempre durante e após eventos climáticos e devido a ação de outras forças físicas atuantes no ambiente. Os níveis de concentração de HPA determinados na região são merecedores de atenção dos órgãos ambientais, uma vez que sabe do grande potencial carcinogênico e mutagênico destas substâncias, tanto para o ser humano quanto para as espécies presentes neste habitat. A inferência aqui não se faz este momento a uma ligação intrínseca ao material de rejeito, mas estes resultados indicam que a movimentação da massa de lama ainda traz agregado ao rejeito diversos outros materiais que podem ter contribuído para o aporte destes contaminantes no ambiente. Também deve-se avaliar o contínuo monitoramento desta classe de compostos a fim de se ter dados que verifiquem a diminuição deste efeito crônico de dispersão e/ou ainda de identificar possíveis aumentos decorrentes e eventos tais como acidentes envolvendo óleo e derivados.

A pluviosidade e as forçantes marítimas governam todo o processo de dispersão destes contaminantes do Rio Doce para o Oceano. Este estudo evidencia que existe uma grande massa de lama/rejeito ainda mobilizada na calha dos rios e que por muito tempo disponibilizará estes contaminantes para o meio. Tal processo leva a uma a tomada de medidas mitigadoras a fim de tentar controlar esta pontual e ao mesmo tempo difusa, e principalmente crônica contaminação. Os dados de esteróis e ácidos graxos são de extrema importância na compreensão de efeitos de aumento de produção primária e se essa possa estar intrinsicamente ligada ao efeito do aumento de nutrientes e metais decorrentes da lama de rejeito. A determinação de amins traz a tona o conhecido uso destes compostos para a flotação de minérios e a sua persistência no ambiente, contrário ao que alguns estudos descrevem ao relatar que estes compostos não são recalcitrantes e sim facilmente biodegradados. A identificação de amins no ambiente e a caracterização das amostras de rejeito, traz neste momento, condições para a criação de índices e marcadores para o acompanhamento da dispersão deste material. Deve-se ressaltar a inexistência de níveis regulamentadores para esta classe de compostos e ensaios toxicológicos devem ser realizados afim de identificar potenciais riscos a saúde com a elevada concentração destes no ambiente.

A cerca das concentrações de HPA totais em amostras de água, não há nenhum valor de referência segundo os órgãos nacionais de regulamentação ambiental. Os valores de referência norteadores para esse monitoramento foi o CONAMA 357/05, indicando as concentrações limites para 7 dos 16 HPA prioritários detectados.

Não foram observados níveis de concentração acima dos valores de referência, entretanto deve-se fazer um adendo que níveis de concentração em alguns pontos são considerados elevados e a avaliação por meio de ferramentas diagnósticas será realizado durante a continuidade deste monitoramento. Tal avaliação se faz necessário afim de se inferir as devidas fontes destes compostos no ambiente e dessa forma correlacionar a presença destes por ação antrópica, tais como acidentes, derramamento e/ou deposição atmosférica por queima de combustível ou biomassa.

As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em algumas amostras, principalmente frente a foz do Rio Doce apresentam concentrações acima dos dados pretéritos da região. Tal elevação nestes níveis considerados como '*background*' pré acidente, podem ser então e são dentro de nosso entendimento e pelo que indicam estes resultados, provenientes do lama de rejeitos. Os níveis de concentração de HPA determinados na região são merecedores de atenção dos órgãos ambientais, uma vez que sabe do grande potencial carcinogênico e mutagênico destas substâncias, tanto para o ser humano quanto para as espécies presentes neste habitat. A inferência aqui não se faz neste momento a uma ligação intrínseca ao material de rejeito, mas estes resultados indicam que a movimentação da massa de lama trouxe agregado ao rejeito diversos outros materiais que podem ter contribuído para o aporte destes contaminantes no ambiente. Vale ressaltar que pontos de extrema importância de preservação, tais como os referentes a APA Costa das Algas, ainda estão sujeitos a impactos crônicos cíclicos em função das forçantes meteoceanográficas que ressuspende o material tornando-o biodisponível e pondo em risco fauna e seres humanos expostos a estes contaminantes devido ao seu potencial efeito bioacumulativo e tóxico. A pluviosidade e as forçantes marítimas governam todo o processo de dispersão destes contaminantes do Rio Doce para o Oceano. Este estudo evidencia que existe uma grande massa de lama/rejeito ainda mobilizada na calha dos rios e que por muito tempo disponibilizará estes contaminantes para o meio. Tal processo leva a uma a tomada de medidas mitigadoras a fim de tentar controlar esta pontual e ao mesmo tempo difusa e crônica contaminação.

3 REFERÊNCIAS

ALONSO-HERNANDEZ, C.M.; MESA-ALBERNAS, M.; TOLOSA, I. Organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Gulf of Batabanó, Cuba. *Chemosphere*, v. 94, p. 36–41, 2014.

ALZAGA, R. et al. Characterization of organic compounds in soil and water affected by pyrite tailing spillage. *Science of The Total Environment*, [s. l.], v. 242, n. 1–3, p. 167–178, 1999. Disponível em: <internal-pdf:/Aznalcollar pyrite (Alzaga, 1999).pdf%5Cnhttp://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969799003824>

ANDERSON, D. M.; BURKHOLDER, J. M.; COCHLAN, W. P.; GLIBERT, P. M.; GOBLER, C. J.; HEIL, C. A.; KUDELA, R.; PARSONS, M. L.; RENSEL, J. E. J.; TOWNSEND, D. W.; TRAINER, V. L.; VARGO, G. A. Harmful algal blooms and eutrophication: examining linkages from selected coastal regions of the United States. *Harmful Algae*, vol. 8, 39-53, 2008.

ANDRIEUX-LOYER, F.; AMINOT, A. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 52.5: 617-629, 2001

ANDRIEUX-LOYER, F.; AMINOT, A. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 52, 617-629, 2001.

ANSCHUTZ, Pierre; DEBORDE, Jonathan. Spectrophotometric determination of phosphate in matrices from sequential leaching of sediments. *Limnology and Oceanography: Methods*, v. 14.4: 245-256, 2016.

ARAUJO, D. M. et al. Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore. *International Biodeterioration and Biodegradation*, [s. l.], 2010.

ARAUJO, D. M. et al. Estudo de diferentes métodos analíticos para quantificação de aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro. In: XXII ENTMME - ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA/ VII MSHMT - MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY 2007, Ouro Preto - MG. Anais... Ouro Preto - MG Disponível em: <https://www.artigos.entmme.org/download/2007/caracterização_de_minérios_e_rejeitos-ore,_tailings_and_waste_characterization/1693 - D.M.Araujo_M.I.Yoshida_C.F.Carvalho_F.Stapelfeldt - ESTUDO DE DIFERENTES MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS.pdf>

BARAKAT, A.O.; KHAIRY, M.; AUKAILY, I. Chemosphere Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt. *Chemosphere*, v. 90, n. 9, p. 2467–2476, 2012.

BARRAT, Jean-Alix et al. Evidence from Tm anomalies for non-CI refractory lithophile element proportions in terrestrial planets and achondrites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 176, p. 1-17, 2016.

BASTOS, A. C.; DIAS Jr., C.; LOUREIRO, L. F. F.; GHISOLFI, R. D.; NETO, R. R.; QUARESMA, V. S.; GRILO, C. F.; RODRIGUES, D.; COSTA, E. S.; SÁ, F.; PERASSOLI, F.; BONI, G. C.; LÁZARO, G.; LEMOS, K.; LEITE, M. D.; BANDEIRA, M.; CAGNIN, R. C.; BISI Jr., R.; SERVINO, R.; ROSSI, R.; MARTINS, T. Resultados Parciais das Análises Realizadas em Amostras Coletadas na Plataforma Adjacente a Foz do Rio Doce: Embarque NOc. Vital de Oliveira. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2016.

BASTOS, A. T. C. C.; BRAGA, E. S. Different silicon forms sinalize an input of urbanized river and indicate the presence of phytoplankton with silicon structures in the tropical coastal area of Recife (PE-Brazil). **Brazilian Journal Of Oceanography**, vol. 66 (1), pag. 104-114, 2018.

BASTOS, A.C.; OLIVERIA, K.S.S.; FERNANDES, L.F.; PEREIRA, J.B.; DEMONER, L.E.; NETO, R.R.; COSTA, E.S.; SÁ, F.; SILVA, C.A.; LERHBACK, B.D.; DIAS JR., C.; QUARESMA, V.S.; ORLANDO, M.T.D.; TURBAY, C.V.G.; LOPES, B.A.; LEITE, M.D.; GHISOLFI, R.D.; LEMOS, A.T.; PIVA, T.R.M.; LÁZARO, G.C.S.; CONCEIÇÃO, J.R.; LEMOS, K.N.; ZEN, C.M.; BONECKER, A.C.T.; CASTRO, M.S.; QUINTAS, M.C.; CAVAGGIONI, L.; OLIVEIRA., E.M.C. Monitoramento da Influência da Pluma do Rio Doce após o rompimento da Barragem de Rejeitos em Mariana/MG – Novembro de 2015: Processamento, Interpretação e Consolidação de Dados. Universidade Federal do Espírito Santo, 254pp. 2017.

BAUMARD, P., BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 765-776, 1998.

BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G.T.; MONTONE, R.C.; SILVA, D.A.M.D.; LOURENÇO, R.A.; MARTINS, C.C.; SASAKI, S.T.; PELLIZARI, V.H.; WEBER, R.R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, p. 1784–1832, 2006.

BIGUS, P.; TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Marine Pollution Bulletin*, v. 78, p. 26–42, 2014.

BLUM, Kristin M. et al. Persistence, mobility and bioavailability of emerging organic contaminants discharged from sewage treatment plants. *Science of the Total Environment*, v. 612, p. 1532–1542, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.006>>.

BORDOVSKIY, O. K. (1965) Sources of Organic Matter in Marine Basins. Accumulation and Transformation of Organic Substances in Marine sediments 2. *Marine Geology*, 3 , 5-31.

BRAMHA, S.; MOHANTY, A.; PADHI, R.; PANIGRAHI, S.; SATPATHY, K.K. Phosphorus speciation in the marine sediment of Kalpakkam coast, southeast coast of India. **Environmental Monitoring and Assessment**. vol.186, 2014.

BURRITT, Roger L; CHRIST, Katherine L. Water risk in mining: Analysis of the Samarco dam failure. *Journal of Cleaner Production*. [S.l.]: Elsevier Ltd. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.042>>. , 2018

CAGNIN, 2018. **Geoquímica do Arsênio, dos Elementos Terras Raras e dos Metais Pesados Cr, Zn, Ni e Pb nas Plataformas Continentais do Rio Doce (Es) e de Abrolhos (Ba)**. 2018. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo.

CARLUCCI, A. F.; HATWIG E. O.; BOWES, P. M. Biological production of nitrite in seawater. **Marine Biology** vol.7, pag.161---166, 1970.

CARREIRA, R. S.; CORDEIRO, L. G. M. S.; OLIVEIRA, D. R. P; et al. (2015) Source and distribution of organic matter in sediments in the SE Brazilian continental shelf influenced by river discharges: An approach using stable isotopes and molecular markers. *Journal of Marine Systems*, 141: 80-89.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment)., 2008. Canadian Soil Quality Guidelines for Carcinogenic and Other Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Environmental and Human Health Effects), in: Scientific Supporting Document (Ed.), p. 218.

CLARK, M. Sean, et al. Changes in soil chemical properties resulting from organic and low-input farming practices. **Agronomy Journal**, v. 90.5: 662-671, 1998.

COELHO, F. S.; COUCEIRO, P. R. C.; LOPES, A. L.; FABRIS, J. D. Óxidos de ferro e monazita de areias de praias do Espírito Santo. **Quim. Nova**. 28.2: 233-237, 2005

COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R.C.L.; MAHIQUES, M.M. de; MARTINS, C.C. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). *Marine Pollution Bulletin*, v. 70, n. 1-2, p. 247–52, 2013.

Costa, L. D, F.; Casartelli, M. R. de O.; Wallner-Kersanach, M. labile Copper and Zinc fractions under different salinity conditions in a shipyard area in the Patos lagoon estuary, south of Brazil. *Quim. Nova*, 36, 1089-1095, 2013.

D'AMATO, C.; TORRES, J.P.M.; MALM, O. DDT (Dicloro difenil tricloroetano): Toxicidade e contaminação ambiental - Uma revisão. *Química Nova*, v. 25, p. 995–1002, 2002.

DGT Research (2019): Diffusion Coefficients. Disponível em <https://www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients/> acesso em março de 2019.

DING, S. M.; LIANG, T.; ZHANG, C. S.; YAN, J. C.; ZHANG, Z. Accumulation and fractionation of rare earth elements (REEs) in wheat: controlled by phosphate precipitation, cell wall absorption and solution complexation. **Journal of Experimental Botany**, v. 56, n. 420, p. 2765-2775, 2005.

DO CARMO LIMA, Maria et al. Absorção e fracionamento dos elementos terras raras por vegetais: estudo comparativo em plantas ocorrentes em diferentes contextos geológicos. **Geologia USP. Série Científica**, v. 10, n. 1, p. 53-59, 2010.

Dos Anjos, Vanessa E.; Rohwedder, Jarbas R.; Cadore, Solange; Abate, Gilberto ; Grassi, Marco T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. *Applied Clay Science (Print)*, v. 99, p. 289-296, 2014.

EBRAHIMI, P.; BARBIERI, M. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. **Geosciences**, 2019, 9.2: 93.

EÇA, G. F.; LOPES, J. B. B. S.; SOUZA, M. F. L.; BELÉM, A. L. Dissolved inorganic nutrients and chlorophyll on the narrow continental shelf of eastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, vol. 62 (1), pág. 11-21, 2014.

ECOPLAN-LUME. Plano Integrado de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Doce - PIRH Doce, 2010. Relatório Executivo. Disponível em: http://portal1.snirh.gov.br/arquivos/Doce/CBH/relatorios/PIRH_Doce_Volume_I.pdf. Acesso em 16 Ago 2018.

EPA (Environmental Protection Agency). Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, p. 8, 1996.

FIGUEIREDO, J. A.; COSTA, E. S.; MILÁN, E.; BARROSO, G. F.; NETO, R. R. Nutrientes Limitantes e as Relações Orgânicas e Inorgânicas Entre o Fósforo, Nitrogênio e Silício no Sistema Pelágico da Bacia do Espírito Santo e Porção Norte da Bacia de Campos – ES, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, vol. 30 (2), pag. 95 -111, 2016.

FONSECA DA SILVA, F. M. "QUANTIFICAÇÃO DE ÉTER-AMINAS EM REJEITOS DA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA". [s.l: s.n.].

FREDRIKSEN, S. Food web studies in a Norwegian kelp forest based on stable isotope ($d^{13}C$ and $d^{15}N$) analysis. **Marine Ecology Progress Series**. v. 260, p. 71–81, 2003.

FROEHNER, S., MACENO, M., DA LUZ, E., SOUZA, D., MACHADO, K., 2010. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. *Environmental Monitoring and Assessment* 168, 205-213, 2010.

FURTADO, R. M. Estudo Acerca Dos Reagentes Na Flotação Catiônica Reversa De Minério De Ferro : De Minério De Ferro : 2017. CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS UNIDADE ARAXÁ, [s. l.], 2017.

GARRISON, A.W.; CYTERSKI, M.; ROBERTS, K.D.; BURDETTE, D.; WILLIAMSON, J.; AVANTS, J.K. Occurrences and fate of DDT principal isomers/metabolites, DDA, and o,p'-DDD enantiomers in fish, sediment and water at a DDT-impacted superfund site. *Environmental Pollution*, v.194, 224–234, 2014.

GIBB, S. W. et al. Distributions and biogeochemistries of methylamines and ammonium in the Arabian Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, [s. l.], v. 46, n. 3–4, p. 593–615, 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0967064598001192>>. Acesso em: 1 nov. 2019.

GÓMEZ, María José et al. A new method for monitoring oestrogens, N -octylphenol, and bisphenol A in wastewater treatment plants by solid-phase extraction–gas chromatography–tandem mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, v. 86, n. 1–2, p. 3–13, 15 jan. 2006. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33745112552&partnerID=tZOtx3y1>>. Acesso em: 11 jul. 2014.

GRASSHOFF, Klaus; KREMLING, Klaus; EHRHARDT, Manfred (ed.). *Methods of seawater analysis*. John Wiley & Sons, 2009.

GRIMALT, J.O., TORRAS, E., ALBAIGES, J., 1988. Bacterial reworking of sedimentary lipids during sample storage. *Organic Chemistry* 13, 741–746.

HATJE, V.; BRULAND.; W.; FLEGAL, A. Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record. ***Environmental science & technology***, 2016, 50.8: 4159-4168.

HATJE, V.; BRULAND.; W.; FLEGAL, A. Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record. ***Environmental science & technology***, 50.8: 4159-4168, 2016.

HENDERSON, P. A. U. L. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: ***Developments in geochemistry. Elsevier***, 1984. p. 1-32.

INMETRO (2016): Coordenação Geral de Acreditação ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. DOQ-CGCRE-008 Revisão 05 – agosto 2016. Disponível em http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf acesso em março de 2019.

INMETRO (2016): Coordenação Geral de Acreditação ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. DOQ-CGCRE-008 Revisão 05 – Agosto 2016. Disponível em http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf acesso em março de 2019.

JENSEN, H. S.; ANDERSEN, F. Ø. Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes. ***Limnol. Oceanogr.*** 37: 577–589. 1992.

JENSEN, H. S.; MORTENSEN, P. B.; ANDERSEN, F. O.; RASMUSSEN, E.; JENSEN, A. Phosphorus cycling in coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. **Limnol. Oceanogr.** vol.40, pag. 908–917, 1995.

KABIR, E.R.; RAHMAN, M.S.; RAHMAN, I. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 40, p. 241–258, 2015.

KLEIN, C., & LADEIRA, E. A. Geochemistry and petrology of some Proterozoic banded iron-formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **Economic Geology**, 95(2), 405-427, 2000.

KLEIN, C.; LADEIRA, E. A. Geochemistry and petrology of some Proterozoic banded iron-formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. **Economic Geology**, 95(2), 405-427., 2000.

KNAPPE, A; FRITZ, B.; PEKDEGER, A; MOLLER, P.; DULSKI, P.; HUBBERTER, H. W. Using the REE Gadolinium as a New Tracer for Sewage Influence in Aqueous Urban Systems. In: CIDU, R. (Ed). *WaterRock Interaction*. Rotterdam: Balkema. v. 1-2, p. 1111-1114, 2001

KNAPPE, A; FRITZ, B.; PEKDEGER, A; MOLLER, P.; DULSKI, P.; HUBBERTER, H. W. Using the REE Gadolinium as a New Tracer for Sewage Influence in Aqueous Urban Systems. In: CIDU, R. (Ed). *WaterRock Interaction*. Rotterdam: Balkema, v. 1-2, p. 1111-1114, 2001.

KORMANIK G.; CAMERON, J. Ammonia excretion in animals that breathe water: a review. **Marine Biology Letters**. V. 2, pag.11-23, 1981.

KREUS, M.; SCHARTAU, M.; ENGEL, A.; NAUSCH, M.; VOSS, M. Variations in the elemental ratio of organic matter in the central Baltic Sea: Part I—Linking primary production to remineralization. **Continental Shelf Research**, vol. 100, pág. 25-45, 2015.

KRISTENSEN, David Møbjerg et al. Ibuprofen alters human testicular physiology to produce a state of compensated hypogonadism. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 115, n. 4, p. E715–E724, 23 jan. 2018. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29311296>>. Acesso em: 11 set. 2018

LI, Y.F.; MACDONALD, R.W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. *Science of the Total Environment*, v. 342, p. 87–106, 2005.

LIBES, S.M. 1992. **An introduction to marine biogeochemistry**. Wiley and Sons. 734pp

LINNEN, R. L., SAMSON, I. M., WILLIAMS-JONES, A. E., & CHAKHMOURADIAN, A. R. (2014). Geochemistry of the rare-earth element, Nb, Ta, Hf, and Zr deposits. **Treatise on geochemistry**, 13, 543-568.

LIU, Wen-Shen, et al. Controls on rare-earth element transport in a river impacted by ion-adsorption rare-earth mining. **Science of The Total Environment**, 2019, 660: 697-704.

LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, v. 19, p. 81–97, 1995.

LOURENÇO, R. A. et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements as indicators of contamination status near oil and gas platforms in the Sergipe-Alagoas Basin (Southwest Atlantic Ocean). *Continental Shelf Research*, [s. l.], v. 71, p. 37–44, 2013.

MARTINS, C.C.; SILVA, J.; NETO, R.R. Compostos Organoclorados Persistentes em Sedimentos Superficiais da Foz do Rio Doce, ES, Brasil: Variabilidade Espacial e Temporal. In: VII Congresso Brasileiro de Oceanografia, Salvador, BA. Anais do VII Congresso Brasileiro de Oceanografia. Itajai, SC: AOCEANO, 2016. v. único. p. 1-1. 2016.

MENDEZ, A.; NG, C.A.; TORRES, J.P.M.; BASTOS, W.; BOGDAL, C.; REIS, G.A.; HUNGERBUEHLER, K.; Modeling the dynamics of DDT in a remote tropical floodplain: indications of post-ban use? *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 10317–10334, 2016.

MERCADIER, Julien et al. Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. *Terra Nova*, v. 23, n. 4, p. 264-269, 2011.

MERCADIER, Julien et al. Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. *Terra Nova*, v. 23, n. 4, p. 264-269, 2011.

MEYERS, P. A preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*. v. 114, p. 289-302, 1994.

MEZIANE, T.; TSUCHIYA, M. (2000) Fatty acids as tracers of organic matter in the sediment and food web of a mangrove/intertidal flat ecosystem, Okinawa, Japan. *Marine Ecology Progress Series*, 200: 49 – 57.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45:5, 429-471, 2015.

MIYAGAWA, Shinichi; SATO, Tomomi; IGUCHI, Taisen. *Handbook of Hormones*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-801028-0.00240-3>>.

NAKAMURA, Sadao; DAISHIMA, Shigeki. Simultaneous determination of alkylphenols and bisphenol A in river water by stir bar sorptive extraction with in situ acetylation and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1038, n. 1–2, p. 291–294, jun. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967304004911>>. Acesso em: 11 mar. 2015.

NAM, J.J.; GUSTAFSSON, O.; KURT-KARAKUS, P.; BREIVIK, K.; STEINNES, E.; JONES, K.C. Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European

background soils: Implications for sources and environmental fate. *Environmental Pollution*, v. 156, p. 809–817, 2008.

NASCIMENTO JR, D. R., AGUIAR, V. A., GIANNINI, P. C. (2011). **Minerais Pesados das areias praias de Guarapari (ES): distribuição, proveniência e fatores de risco à saúde**. In XIII Congresso da ABEQUA, Búzios (Vol. 1).

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. de S. O Uso De Aminas Graxas E Seus Derivados Na Flotação De Minérios Brasileiros. *Holos*, [s. l.], v. 1, p. 53, 2007.

NERI, M. E. N. V., ROSIÈRE, C. A., & DE CARVALHO LANA, C. Supergrupo Minas na Serra de Bom Sucesso, extremo sudoeste do Quadrilátero Ferrífero-MG: petrografia, geoquímica e isótopos de U-Pb. *Geologia USP. Série Científica*, 13(2), 175-202, 2013.

NOGUERA-OVIEDO, Katia; AGA, Diana S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *Journal of Hazardous Materials*. [S.l: s.n.], 2016

OLIVEIRA, K. S. S., QUARESMA, V. S. Temporal variability in the suspended sediment load and streamflow of the Doce River. *Journal of South American Earth Sciences*, Vol. 78, pag. 101-115, 2017.

OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; CARVALHO, C. E. V.; JENNERJAHN, T. C.; ITTEKKOT, V. Biogeochemical characteristics of coastal waters adjacent to small river-mangrove system, East Brazil. *Geo-Marine Letters*. vol.19, pág. 179-185, 1999.

PAERL, H. W. 2009. Controlling Eutrophication along the Freshwater–Marine Continuum: Dual Nutrient (N and P) Reductions are Essential. *Estuaries and Coasts*, 32:593–601.

PENTEADO, J.C.P.; VAZ, J.M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Química Nova*, v. 24, p. 390–398, 2001.

PETROBRAS, 2015: Relatório Final do Projeto de Caracterização Ambiental Regional da Bacia do Espírito Santo e Parte Norte da Bacia de Campos (PCR-ES/AMBES)

QUEROL, X. et al. Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 242, n. 1–3, p. 89–104, 1999. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969799003770>>

RAMIREZ-CARO, Daniel. **Rare earth elements (REE) as geochemical clues to reconstruct hydrocarbon generation history**. 2013. Tese de Doutorado. Kansas State University.

Resolução CONAMA nº 357/2005. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 30 de outubro de 2019.

Resolução CONAMA nº 454/2012. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso em 30 de outubro de 2019.

REZAE, Kh, et al. Rare earth elements determination and distribution patterns in surface marine sediments of the South China Sea by INAA, Malaysia. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 2009, 283.3: 823-829.

RICHARDSON, S D; TERNES, T A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.*, v. 83, n. 12, p. 4614–4648, 2011.

RISSATO, S.R.; GALHIANE, M.S.; XIMENES, V.F.; ANDRADE, R.M.B.; TALAMONI, J.L.B.; LIBÂNIO, M.; ALMEIDA, M.V.; APON, B.M.; CAVALARI, A.A. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of São Paulo State, Brazil. *Chemosphere*, v. 65, p. 1949–1958, 2006.

RITTER, L.; SOLOMON, K.R.; FORGET, J.; STEMEROFF, M.; O'LEARY, C. A Review of Selected Persistent Organic Pollutants. The International Programme on Chemical Safety (IPCS). Canadá, p. 1–149, 1995.

RIZZI, J.; TANIGUCHI, S.; MARTINS, C.C. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban- and industrial-impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, v. 119, p. 390–395, 2017.

ROSENTAL, S. (2005). Terras raras. CETEM/MCT. Usos e especificações - Parte 2. Rio de Janeiro, p. 817-840, 2008.

RUTTENBERG, K. C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* vol. 37, pag.1460–1482,1992.

SELM, M., LAGOEIRO, L. E., & ENDO, I. Geochemistry of hematite and itabirite, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Revista Escola de Minas*, 62(1), 35-43, 2009.

SILVA, F. M. F. Quantificação de éter-aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro em função da granulometria. 2009. Universidade Federal de Ouro Preto, [s. l.], 2009.

SILVA, M. A. M.; SOUZA, M. F. L.; ABREU, P. C. Spatial and temporal variation of dissolved inorganic nutrients, and chlorophyll-a in a tropical estuary in northeastern Brazil: Dynamics of nutrients removal. *Brazilian Journal of Oceanography*, vol. 63, n. 1, pág. 1-15, 2014.

SOJINU, S. O. et al. Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators. *Science of the Total Environment*, [s. l.], v. 441, p. 89–96, 2012.

SOUSA, T. A. D. **Elementos terras raras como indicadores do aporte e proveniência sedimentar nos últimos 45 mil anos, Bacia de Santos-Brasil.** Dissertação de mestrado, UFF, 2017.

SOUZA, A.C.; COMBI, T.; SILVA, J.; MARTINS, C.C. Occurrence of halogenated organic contaminants in estuarine sediments from a biosphere reserve in Southern Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, v. 133, p. 436–441, 2018.

SOUZA, A.S.; TORRES, J.P.M.; MEIRE, R.O.; NEVES, R.C.; COURI, M.S.; SEREJO, C.S. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*, v. 73, n. 1, p. 186–92, 2008.

STUMM, W.; LECKIE, J. O. Phosphate exchange with sediments; its role in the productivity of surface waters. Proc. 5. 145 International Water Pollution Research Conference, Pergamon Press, London. 1971.

SU, N., YANG, S., GUO, Y., YUE, W., WANG, X., YIN, P., & HUANG, X. (2017). Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river sediment transport. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, 18(3), 935-955.

SUNDBY, B., C. GOBEIL, N. SILVERBERG, AND A. MUCCI. The phosphorus cycle in coastal marine sediments. **Limnol. Oceanogr.** vol.37, pag. 1129–1145, 1992.

TAYLOR, Stuart Ross; MCLENNAN, Scott M. The geochemical evolution of the continental crust. **Reviews of Geophysics**, v. 33, n. 2, p. 241-265, 1995.

TORRES, J.P.M.; PFEIFFER, W.C.; MARKOWITZ, S.; PAUSE, R.; MALM, O.; JAPENGA, J. Dichlorodiphenyltrichloroethane in Soil, River Sediment, and Fish in the Amazon in Brazil. *Environmental Research*, v. 88, p. 134–139, 2002.

TRATABRASIL. <http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/dados-regionais>.

TRÉGUER, P.; NELSON, D. N.; VAN BENNEKOM, A. J.; DEMASTER, D. J.; LEYNAERT, A.; B. QUÉGUINER. The Silica Balance in the World Ocean: **A Reestimate. Science**. vol. 268, pag. 375-379, 1995.

TURRER, H. D. G. Utilização de poliacrilamidas de alto peso molecular na flotação catiônica reversa de minério de ferro. 2004. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS Curso, [s. l.], 2004.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems-A review. **Plant and soil**, v.267(1-2), 191-206. 2004.

UNEP (United Environment Programme). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments, reference methods for marine pollution studies, p. 75, 1992.

VOLKMAN, J. K. et al. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Organic Geochemistry*, [s. l.], v. 20, n. 1, p. 7–15, 1993. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014663809390076N>>. Acesso em: 11 nov. 2019.

VOLKMAN, J. K.. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 9 (2): 83 – 99.

WAGENER, A. D. L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. D. L.; LUZ, L. G.; PIRES, L. C. M. Avaliação das condições físico-químicas do sedimento - hidrocarbonetos. Relatório Integrador do Projeto de Monitoramento da Bacia do Ceará. PETROBRAS, Rio de Janeiro, cap. 4, 64p, 2005a.

WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. L.; KALAS, F. A.; LUZ, L. G.; COSTA, R. L.; CORDEIRO, L. M. S.; PIRES, L. C. M.; SEVERINO, A. Avaliação das condições físico-químicas do sedimento - hidrocarbonetos. Em: Relatório Integrado do Projeto de Caracterização Ambiental das Águas Profundas na Bacia de Campos. PUC-Rio e UERJ, Rio de Janeiro, 62p, 2005b.

WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. L.; KALAS, F. A.; FARIAS, C. O.; PIRES, L. C. M.; LUZ, L. G.; CORDEIRO, L. M. S.; COSTA, R. L.; POLETTI, T. V.; LOPES, T. V.; LOPES, M. B.; BELLIGOTTI, F. M.; JASMIM, L. N. Hidrocarbonetos no sedimento. Em: Relatório Integrado do Programa de Monitoramento Ambiental da Bacia Potiguar. PUC-Rio e UERJ, Rio de Janeiro, 94p, 2006.

WANG, Q.; LI, Y. Phosphorus adsorption and desorption behavior on sediments of different origins. **J Soils Sediments** vol.10, pag.1159–1173, 2010.

XU, X.; ZHU, W.; WANG, Z. Y.; WITKAMP, G. J. Accumulation of rare earth elements in maize plants (*Zea mays* L.) after application of mixtures of rare earth elements and lanthanum. **Plant and Soil**, v. 252, p. 267-277, 2003.

YANG, H.; XUE, B.; YU, P.; ZHOU, S.; LIU, W. Residues and enantiomeric profiling of organochlorine pesticides in sediments from Yueqing Bay and Sanmen Bay, East China Sea. *Chemosphere*, v. 80, p. 652–659, 2010.

ZHANG, H.; DAVISON, W. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, p. 546-548, 1994.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in-situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, p. 3391-3400, 1995.

ZHOU, J.L.; MASKAOUI, K.; QIU, Y.W.; HONG, H.S.; WANG, Z.D. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. *Environmental Pollution*, v. 113, p. 373–384, 2001.