



UNIVERSIDADE FEDERAL  
DO ESPÍRITO SANTO

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS HUMANAS E NATURAIS  
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA**

**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**

**VITÓRIA  
2017**

## **EQUIPE**

**Coordenador: Dr. Alex Cardoso Bastos - UFES**  
**Msc. Kyssyanne Samihra Santos Oliveira - UFES**  
**Dr. Luiz Fernando Loureiro Fernandes - Zooplâncton- UFES**  
**Dr. Juliano Bicalho Pereira- Zooplâncton- UFES**  
**Bióloga Lilian Elisa Demoner- Zooplâncton- UFES**  
**Dr. Renato R. Neto - Hidrogeoquímica- UFES**  
**Dr. Eduardo S. Costa- Hidrogeoquímica- UFES**  
**Dr. Fabian Sá- Hidrogeoquímica- UFES**  
**Dr. César A. Silva- Hidrogeoquímica- UFES**  
**Msc. Bethânia D. Lerhback- Hidrogeoquímica- UFES**  
**Dr. Camilo Dias Junior - Fitoplâncton- UFES**  
**Dra. Valéria da Silva Quaresma - Sedimentologia- UFES**  
**DR. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando - Mineralogia- UFES**  
**DR. Caio Vinícius Gabrig Turbay - Mineralogia- UFES**  
**MsC. Bianca Azevedo Lopes - Sedimentologia- UFES**  
**MsC Marcos Daniel Leite - Sedimentologia- UFES**  
**Dr. Renato David Ghisolfi – Oceanografia Física- UFES**  
**Dr. Angelo Teixeira Lemos– Oceanografia Física- UFES**  
**Msc. Tainá Rosa Martins Piva– Oceanografia Física- UFES**  
**Msc. Georgette Cristina Salvador Lázaro- Fitoplâncton- UFES**  
**Bióloga Juline Rodrigues da Conceição - Fitoplâncton- UFES**  
**Bióloga Kássia do Nascimento Lemos - Fitoplâncton- UFES**  
**Carolyne Mees Zen - Fitoplâncton- UFES**  
**Dra. Ana Cristina Teixeira Bonecker - Coordenadora - UFRJ**  
**Dra. Márcia Salustiano de Castro - Ictioplâncton - UFRJ**  
**Técnica Marta Cristiane Quintas - Ictioplâncton - UFRJ**  
**Técnica Luciana Cavaggioni - Ictioplâncton - UFRJ**  
**Oceanógrafa Elisa Milan Chaves de Oliveira - UFES**

## Sumário

1. Apresentação .....	5
2. O Desastre .....	6
3. Síntese dos Resultados apresentados em cada Relatório Temático... 7	
<b>CONDIÇÕES HIDROMETEOROLÓGICAS E OCEANOGRÁFICAS .....</b>	<b>14</b>
1. Apresentação .....	15
2. Metodologia.....	16
2.1 Dados <i>in situ</i> .....	16
2.2 Imagens de satélite .....	16
2.3 Modelagem numérica.....	17
3. Resultados .....	19
4. Discussão.....	43
4. Conclusão .....	50
5. REFERÊNCIAS .....	51
<b>VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DE MPS E SEDIMENTO DE FUNDO NA PLATAFORMA ADJACENTE À FOZ DO RIO DOCE, APÓS O APORTE DE MATERIAL DE REJEITO DE MINÉRIO: 1 ANO DE COLETAS.</b>	
.....	53
1. Apresentação .....	53
2. Expedições realizadas.....	55
3. Metodologia.....	56
4. Resultados .....	58
5. Discussão e Conclusões.....	77
6. Referências .....	84
<b>MONITORAMENTO HIDROGEOQUÍMICO DA FOZ DO RIO DOCE .....</b>	<b>86</b>
<b>MONITORAMENTO HIDROGEOQUÍMICO DA FOZ DO RIO DOCE .....</b>	<b>87</b>
<b>CAPÍTULO 1: NUTRIENTES .....</b>	<b>87</b>
1.1 Apresentação .....	87
1.2 Metodologia.....	87
1.3 Resultados e Discussão.....	91
1.4 Conclusões .....	119

<b>CAPÍTULO 2 - METAIS: TOTAL, DISSOLVIDO, MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E SEDIMENTOS SUPERFICIAIS .....</b>	<b>121</b>
2.1 Apresentação .....	121
2.2. Materiais e métodos .....	121
2.3 Resultados .....	126
2.3 Considerações finais.....	163
<b>CAPÍTULO HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E HIDROCARBONETOS POLÍCLICOS AROMÁTICOS .....</b>	<b>164</b>
3.1 Apresentação .....	164
3.2 Metodologia.....	164
3.3 Resultados e Discussão.....	168
3.4 Considerações Finais.....	201
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>203</b>
<b><i>MONITORAMENTO DO FITOPLÂNCTON.....</i></b>	<b>209</b>
1. Introdução .....	210
2. Metodologia.....	210
3. Resultados e Discussão.....	212
4. Conclusões .....	219
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	224
<b>APÊNDICE A - FIGURAS .....</b>	<b>225</b>
<b>APÊNDICE B: ESTATÍSTICA DESCRITIVA .....</b>	<b>239</b>
<b>MONITORAMENTO DO ZOOPLÂNCTON .....</b>	<b>240</b>
1. Introdução .....	241
2. Materiais e Métodos.....	242
3. Resultados .....	244
4. Discussão.....	249
5. Conclusões .....	251
Referências .....	252

## **1. Apresentação**

Esse relatório apresenta e discute os resultados referentes aos levantamentos e estudos hidro-meteoceanográficos realizados na Plataforma Continental Norte do Estado do Espírito Santo, visando avaliar a influência da pluma do Rio Doce após o aporte da lama de rejeito originada com o desastre de rompimento da barragem de Fundão (SAMARCO mineradora), Mariana-MG. O capítulo de apresentação, bem como os Relatórios Temáticos que se seguem, apresenta a variabilidade espaço-temporal dos dados levantados ao longo do período de monitoramento, identificando, quando possível, os impactos causados pela chegada da lama de rejeitos ao ambiente marinho.

O desastre ocorreu no dia 05 de novembro de 2015 e a lama de rejeito percorreu mais de 600 km ao longo do Rio Doce chegando à foz e aportando no ambiente marinho em 22 de novembro. A Tabela 1 apresenta o período e número de estações de cada um dos levantamentos realizados durante o monitoramento

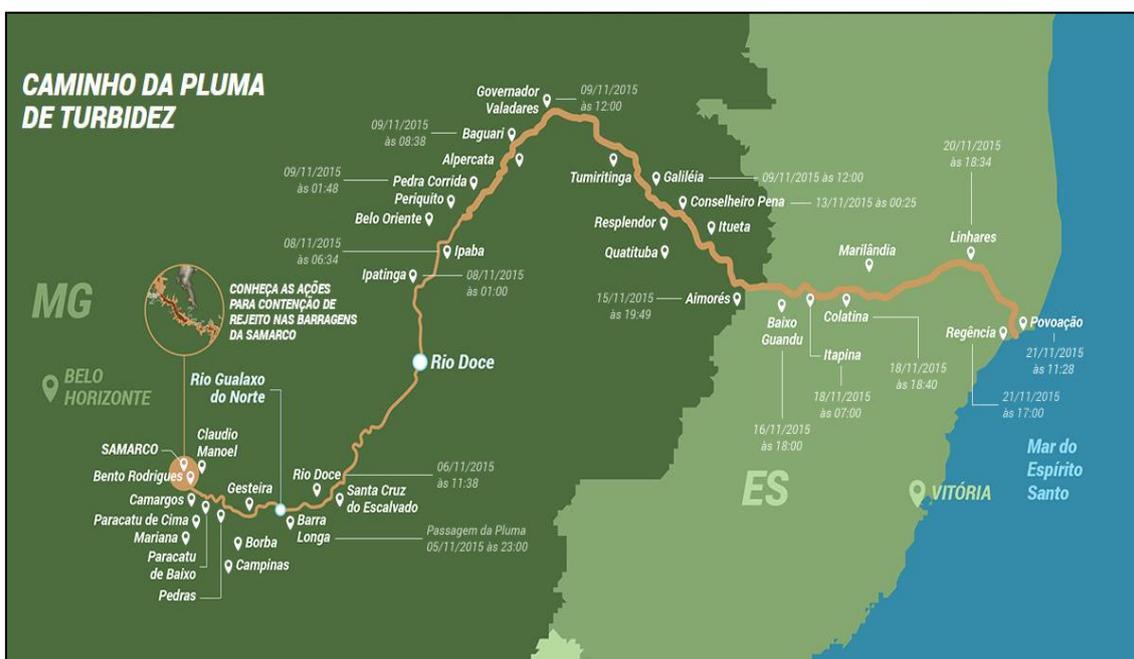
Tabela 1: Período e número de estações de cada um dos levantamentos realizados durante o monitoramento.

EXPEDIÇÃO	DATA	PERÍODO	Nº DE ESTAÇÕES
LABOGEO	22/11/2015	22 DE NOVEMBRO 2015	10
LABOGEO	24/11/2015	24 DE NOVEMBRO 2015	15
NOC VITAL DE OLIVEIRA- NOC-VO	27/11/2015 à 02/12/2015	NOCVO- NOVEMBRO 2015 e NOCVO DEZEMBRO DE 2015	23
SOLONCY 1	28/01/2016 à 02/02/2016	JANEIRO 2016	21
NOTIFICAÇÃO - SAMARCO – RD	03/02/2016 à 05/02/2016	FEVEREIRO 2016	29
SOLONCY 2	19/04/2016 à 27/04/2016	ABRIL 2016	27
LABOGEO - NOVEMBRO 2016	23/11/2016 à 26/11/2016	NOVEMBRO 2016	17
ICMBio - DEZEMBRO 2016	05/12/2016 à 10/12/2016	DEZEMBRO 2016	16

## 2. O Desastre

Em 5 de novembro de 2015, ocorreu o rompimento da barragem de rejeitos de Fundão, localizada em Mariana (MG), da Empresa SAMARCO MINERAÇÃO S/A, que pertence à Vale e à empresa anglo-australiana BHP Billiton. Após o rompimento, uma onda atingiu a barragem de Santarém, situada à jusante e galgou-a, alcançando as povoações de Bento Rodrigues e Barra Longa nas margens no rio Gualaxo do Norte. Adiante, passou pelo rio do Carmo, atingiu o rio Doce e, após 16 dias percorrendo aproximadamente 660 km, alcançou o mar em 21 de novembro de 2016, em Regência, Município de Linhares (ES). Na figura 2 é apresentada a trajetória da pluma de rejeitos de mineração, desde à Barragem de Fundão até a foz do Rio Doce. O rejeito que atingiu os cursos d' água é proveniente do processo de beneficiamento do minério de ferro da Samarco, sendo composto basicamente por óxidos e hidróxidos de ferro e quartzo (sílica). Segundo Laudo técnico preliminar elaborado pelo IBAMA, ainda em novembro de 2015, o rompimento da barragem de Fundão provocou alteração na qualidade da água dos rios e a mortandade de organismos

aquáticos (em particular peixes e invertebrados), principalmente pela quantidade de sedimentos que ficaram disponíveis na coluna d'água.



**Figura 2:** Trajetória da pluma de rejeitos de mineração, desde à Barragem de Fundão (05 de novembro de 2015) até a foz do Rio Doce (16 de novembro de 2015). Fonte: Sítio do Governança pelo Rio Doce.

### 3. Síntese dos resultados apresentados em cada Relatório Temático

#### CONDIÇÕES HIDROMETEOCEANOGRÁFICAS

- Durante o período entre Novembro de 2015 e Dezembro de 2016, a vazão do Rio Doce ficou baixa (abaixo de 500 m<sup>3</sup>/s) a maior parte do tempo, apresentando somente dois momentos de altos fluxos: Janeiro e Dezembro de 2016.
- Os resultados obtidos nas diversas campanhas realizadas *in situ* evidenciaram o processo de ressurgência costeira que se desenvolve na região.
- Um gradiente térmico entre as águas quentes ao norte e frias ao sul da foz do Rio Doce foi observado.
- Águas mais frias foram observadas, predominantemente, até a isóbata de 20 m ou 30 m de profundidade, dependendo da localização e da dinâmica atuante na área. Enquanto que a água fria chega à superfície ao sul da foz do Rio Doce, principalmente na área da APA Costa das Algas, na direção norte a presença da água fria ficou restrita à subsuperfície e se estende até,

aproximadamente Barra Nova. Ao Norte dessa localidade a coluna de água apresentou homogeneidade tanto térmica quanto halina.

- Maiores níveis de turbidez foram encontrados próximo ao fundo, principalmente em frente à desembocadura do rio, e nas estações localizadas ao longo da plataforma média ao sul e diagonalmente a saída do rio para o Banco dos Abrolhos.

### **MPS E SEDIMENTO DE FUNDO**

- Os maiores valores de concentração de MPS predominam nas estações mais rasas e junto ao fundo. Além disso, as maiores concentrações de MPS foram documentadas na primeira semana da chegada da lama de rejeito no mar (Novembro de 2015). Estes valores chegaram a 9000 mg/L.
- A análise de MPS por profundidade mostrou que a partir de Janeiro de 2016, os maiores valores foram observados ao norte da Foz do Rio Doce.
- Na região da APA Costa das Águas, durante a expedição Janeiro 2016 (SOLONCY 1), as estações mais profundas apresentaram valores mais elevados de concentração de MPS (próximo dos 40 mg/L).
- Na região de Degredo, os maiores valores de MPS também ficaram restritos a estação mais rasa, e próximo ao fundo. Cabe ressaltar que essas estações só foram amostradas em duas expedições Abril 2016 (SOLONCY 2) e Dezembro 2016.
- Para a região de Abrolhos, os valores de MPS foram bem inferiores aos encontrados na plataforma continental adjacente a foz do Rio Doce.
- Quanto ao sedimento superficial de fundo, ao longo do monitoramento, foi observado um “afinamento” da granulometria em direção às estações localizadas ao norte da desembocadura do Rio Doce. O setor Sul se apresenta mais arenoso com tendência a “estável”.
- Além disso, foi observado que os teores de areia e lama sofreram maiores variações ao sul da desembocadura, próximo aos 10m de profundidade (os teores de areia aumentaram em cerca de 70%), e ao Norte nos 30m (variação dos teores de lama de 30 a 80%).
- Nas estações de Degredo foram coletadas amostras em abril de 2016 e em dezembro de 2016. Os teores de areia e lama não variaram muito durante as

coletas e se manteve o domínio lamoso nas duas estações. A plataforma de Abrolhos também se manteve com predomínio na fração cascalho e areia não apresentando diferenças entre as expedições.

- Na plataforma da APA Costa das Algas, foi observado um aumento no aporte de lama na expedição Abril 2016. Após esse período, as estações voltaram a apresentar-se mais arenosas.

## **HIDROGEOQUÍMICA - NUTRIENTES**

- Juntamente com a chegada dos rejeitos de minério provenientes do desastre ocorrido em Mariana-MG, elevadas concentrações de nutrientes dissolvidos (nitrato e DSi) foram documentadas nas estações estuarinas e marinhas.
- Na região estuarina: Elevados teores de nitrito e nitrato: uma comparação com estudos anteriores realizados no Rio Doce permitiu apontar que a principal fonte destes compostos nitrogenados são os rejeitos de minério. Já o nitrogênio amoniacal, apresentou concentrações em níveis similares a outros estudos realizados no rio Doce ou mesmo menores.
- Região marinha: Somente os nutrientes ortofosfato e nitrito apresentaram um significativo e progressivo aumento nas campanhas Soloncy II e Soloncy III – Abaeté. Nitrogênio amoniacal, nitrato e silício não apresentaram um padrão de comportamento ao longo das campanhas.
- Em termos de concentração, os níveis dos nutrientes ortofosfato, nitrito, n-amoniacal e silício (DSi) estão próximos aos encontrados em diversos estudos prévios realizados na Plataforma Continental Leste Brasileira. Contudo, os níveis de concentração do nitrato nas campanhas realizadas para caracterizar os impactos dos rejeitos de minério na região costeira do Espírito Santo encontram-se superiores aos previamente encontrados.
- Na região marinha, nitrato e nitrogênio amoniacal apresentaram a distribuição da concentração de forma de decrescente nos compartimentos central, norte e sul. Por outro lado, ortofosfato, nitrito e silício reativo dissolvido pouco ou não variaram em relação aos compartimentos nas campanhas.
- Os resultados apontam que os rejeitos de minério podem ter afetado as regiões de Barra Nova e Costa das Algas, não apresentando qualquer

indicação de contaminação à região de Abrolhos, em termos de nutrientes dissolvidos.

## **HIDROGEOQUÍMICA – METAIS**

- Com a chegada da lama de rejeitos na foz do Rio Doce é notório o aumento das concentrações dos elementos Al, Fe, Mn, Ba, Cu, Ni, Zn, Pb, Cr e V, seja diretamente relacionado com a barragem de rejeitos da mineração de ferro, ou por processos secundários erosivos dos solos ou abertura de comportas das hidrelétricas ao longo do percurso percorrido. Outros elementos, como Níquel e Arsênio apresentam variação na concentração, mas sem uma possível relação direta com a lama de rejeitos.
- Na região fluvio-estuarina, alguns elementos como Al, Fe, Ni, Zn e Pb apresentaram concentrações similares ou até superiores nas amostras coletadas 1 ano após (novembro/2016) a chegada dos rejeitos na fração total.
- Na região marinha, nos sedimentos superficiais, observa-se uma tendência de acréscimo ao longo do monitoramento com valores mais elevados na campanha amostral realizada 1 ano após o aporte do material proveniente da barragem de rejeitos. Para MPS, os valores foram maiores nas amostras de fundo durante as campanhas de novembro e dezembro de 2015.
- A análise das fases particulada e dissolvida dos metais e metalóides investigados ao longo do monitoramento permitiu inferir que o rejeito de mineração alterou os processos de adsorção/dessorção de metais e metalóide na região costeira adjacente, seja pela presença de aluminossilicatos, óxidos e hidróxidos de Fe ou pela influência da atividade biológica favorecida por este aporte.
- Uma análise entre os setores ao sul e ao norte da desembocadura do Rio Doce mostra que nas primeiras campanhas, há uma tendência de valores mais elevados, tanto nas águas superficiais quanto na de fundo, em direção ao setor Sul. Mas nas águas de fundo, a fase particulada tende a aumentar no setor Norte, indicando um transporte posterior nesta direção. Além disso, verificando as concentrações por estação amostral podemos inferir que além do transporte nesta direção há também uma tendência de transporte para profundidades maiores, em torno de 30 metros.

## **HIDROGEOQUÍMICA: HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICO (HPA)**

- Região fluvio – estuarina: As concentrações de alcanos totais e HPA's, após 01 ano de acidente, apresentaram valores acima daqueles reportados logo após a chegada da lama. O aumento das concentrações após um ano do acidente se deve principalmente a um período de intensas chuvas que aumentaram a vazão do Rio Doce.
- Região Marinha: As concentrações variaram significativamente com a chegada da lama quando comparado com os valores pretéritos da Foz do Rio Doce. Ao longo do monitoramento, de forma geral, foi observado um aumento nas concentrações de n-alcanos totais da Foz do Rio Doce. Além disso, foi identificada a influência da Pluma do Rio Doce na região da APA Costa das Águas.
- Região marinha: Ao longo do monitoramento, as concentrações de HPA também variaram significativamente com a chegada da lama à Foz do Rio Doce.
- Região Marinha: Em relação aos níveis de HPA, mais de 57% das amostras descritas neste relatório apresentam 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 apresentaram valores de concentração como referentes à baixa contaminação.
- Ao compararmos os resultados dentro dos setores (ao sul da desembocadura, ao norte da desembocadura e em frente à desembocadura - central), não foi verificada nenhuma diferença significativa entre os setores Central x Norte x Sul em nenhuma das campanhas.

## **MONITORAMENTO DO FITOPLÂNCTON**

- Logo após a chegada da lama de rejeitos foi observado um aumento, da densidade numérica do fitoplâncton e da biomassa em termos de clorofila-a. Contudo, a riqueza de espécies mostrou-se muito baixa, já que muitos espécimes marinhos desapareceram. Além disso, espécimes dulcícolas

foram carregados para as áreas mais costeiras, provocando mudança na estrutura da comunidade.

- Ao longo do monitoramento, a densidade numérica do fitoplâncton se manteve elevada nos meses de janeiro e fevereiro. A partir de abril, a densidade numérica da comunidade fitoplanctônica passou a apresentar uma tendência de redução em seus valores.
- A fração nanofitoplanctônica representada pelas clorófitas e cianobactérias foi predominante em todo monitoramento. Além disso, o índice de diversidade declinou na foz e nas áreas marinhas adjacentes (regiões norte e sul) ao rio Doce a partir de janeiro até dezembro de 2016.
- Ao longo de todo monitoramento foi observado que o sistema ecológico sofreu um impacto abrupto, onde habitat, nicho, estrutura e dinâmica de uma comunidade foi alterada e comprometida com o aporte de rejeito de minério. Entretanto, na medida em que o ambiente foi se regenerando e diluindo a rejeito com o passar do tempo, o fitoplâncton depois de um ano foi se adaptando a novas condições e se recuperando do ponto de vista fisiológico.

### **MONITORAMENTO DO ZOOPLÂNCTON**

- A maior abundância zooplanctônica foi registrada logo após a chegada da lama de rejeito na foz do Rio Doce. Destaca-se que os valores encontrados nunca antes foram encontrados para a região costeira do Espírito Santo. Além disso, após a chegada da lama na foz do rio Doce, foi observado um decréscimo no número de táxons ao longo do ano, o que pode estar associado a uma possível perda de diversidade biológica na região.
- A abundância excessiva de um único ou dois táxons como ocorreu nas campanhas do Abaeté e do Vital de Oliveira, respectivamente, demonstram um desequilíbrio muito grande na comunidade zooplanctônica. Ademais, foi documentado que uma alteração na estrutura da comunidade zooplanctônica, com perda imediata de diversidade e aumento na abundância de algumas espécies.
- Os resultados encontrados sugeriram que a mudança na composição de espécies observada neste estudo com uma diminuição na população, pode ser o resultado da ingestão de grãos finos de rejeitos de uma indústria de

mineração, os quais causam impacto letal com o entupimento do aparato alimentar.

- Quando comparadas as regiões ao sul e ao norte do transecto principal saindo do Rio Doce, onde os valores ao norte foram mais expressivos que ao sul na campanha do Soloncy Moura II.

**Laboratório de Pesquisa e Simulação sobre a Dinâmica do Oceano  
(LabPosseidon)**

**EQUIPE:**

**Dr. RENATO DAVID GHISOLFI**

**Dr. Angelo Teixeira Lemos**

**Msc. Tainá Rosa Martins Piva**

**VITÓRIA**

**2016**

**CONDIÇÕES HIDROMETEOROLÓGICAS E OCEANOGRÁFICAS**

## 1. Apresentação

Neste relatório é feita uma análise dos principais resultados obtidos a partir dos dados físicos coletados desde a chegada da lama de rejeitos à porção marinha adjacente à foz do Rio Doce em novembro de 2015 até as coletas realizadas em dezembro de 2016 utilizando-se o barco Abaeté. Durante este intervalo foram realizadas 170 coletas de dados *in situ* com diferentes barcos, equipamentos (marcas, resoluções etc.) e, muitas vezes com alteração dos pontos de amostragem. A **Tabela 1** resume estas informações.

Tabela 1. Informações sobre as coletas realizadas na região marinha da foz do Rio Doce e adjacências.

<b>Campo</b>	<b>Barco</b>	<b>Data</b>	<b>N amostral</b>	<b>Observações</b>
<b>Vital de Oliveira I</b>	NOc. Vital de Oliveira Marinha do Brasil	26 a 29 Nov 2015	13	CTD 11 <i>plus</i> da Sea-Bird Electronics associado à <i>rosette</i> , medidas de clorofila-a e sensor de turbidez até 25 NTU
<b>Vital de Oliveira II</b>	NOc. Vital de Oliveira Marinha do Brasil	2 Dez 2015	8	CTD 11 <i>plus</i> da Sea-Bird Electronics associado à <i>rosette</i> , medidas de clorofila-a e sensor de turbidez até 25 NTU
<b>Soloncy Moura I</b>	NOc. Soloncy Moura CEPSUL	28 Jan a 02 Fev 2016	21	3" Micro CTD <i>Falmouth Scientific, INC.</i> Sensor de fluorescência (RFU) e turbidez até 100 NTU.
<b>CP+</b>	Embarcações contratadas pela empresa responsável	03 a 05 Fev 2016	26	CTD 19 <i>plus</i> da Sea-Bird Electronics e da JFE-Advantech (modelo não informado). Medidas de clorofila-a ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) e turbidez em NTU
<b>Antares</b>	NOc. Antares Marinha do Brasil	16 a 18 Fev 2016	14	CTD 9 <i>plus</i> da Sea-Bird Electronics associado à <i>rosette</i> , medidas de clorofila-a e sensor de turbidez até 25 NTU
<b>CTA</b>	Embarcações contratadas pela empresa responsável	01 a 05 Abr 2016	27	CTD 19 <i>plus</i> da Sea-Bird Electronics, medidas de Clorofila-a ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) e turbidez em FTU
<b>Soloncy Moura II</b>	NOc. Soloncy Moura CEPSUL	19 a 27 Abr 2016	27	3" Micro CTD <i>Falmouth Scientific, INC.</i> Sensor de fluorescência (RFU) e turbidez até 100 NTU.
<b>Abaeté I</b>	Abaeté	23 a 26 Nov 2016	18	3" Micro CTD <i>Falmouth Scientific, INC.</i> Sensor de fluorescência (RFU) e turbidez até 100 NTU.
<b>Abaeté II</b>	Abaeté	06 a 10 Dez 2016	16	3" Micro CTD <i>Falmouth Scientific, INC.</i> Sensor de fluorescência (RFU) e turbidez até 100 NTU.

Observa-se que as coletas estão centradas basicamente no intervalo de final de primavera (novembro-dezembro) até o início do outono (coletas realizadas no mês de abril). Não há, dessa forma, informações sobre a dinâmica marinha correspondente à estação seca, isto é, centrada no inverno.

## 2. Metodologia

### 2.1 Dados *in situ*

Independentemente do campo realizado, os dados coletados foram submetidos ao mesmo procedimento em laboratório. Um pré-processamento foi realizado para remover os valores discrepantes e as descontinuidades que compreendeu:

- **Filtragem:** Detecção e retirada dos valores discrepantes (*spikes*) utilizando o critério de separar verticalmente os perfis em 5 m e, em cada bloco, eliminar os valores que foram superiores (inferiores) a ele mesmo somado (subtraído) de três vezes o desvio padrão do bloco.
- **Binagem:** Médias verticais dos dados a cada 1 dbar da coluna d'água de forma que os perfis hidrográficos fiquem equi-espaçados verticalmente.
- **Alisamento por Janela Móvel:** Substituição dos valores por uma média ponderada entre eles mesmos e os valores adjacentes. O tamanho da janela utilizado foi 5 devido às baixas profundidades da área de estudo. A janela aplicada foi do tipo *hanning* cuja distribuição de peso é de caráter gaussiano, ou seja, o maior peso é atribuído ao valor central.

Por fim, a temperatura *in situ* foi convertida em Temperatura Conservativa com o auxílio do pacote de rotinas *GSW Oceanographic Toolbox* desenvolvido por McDougall e Barker (2011).

### 2.2 Imagens de satélite

Na avaliação dos resultados *in situ* foram analisadas imagens da concentração de clorofila-*a* [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ], temperatura da superfície do mar [ $^{\circ}\text{C}$ ], de Refletância Corrigida (*True Color*) e de bandas selecionadas do espectro visível da radiação dos sensores VIIRS/Suomi NPP, MODIS/Aqua e MODIS/Terra disponíveis no sítio da NASA (*National Aeronautics and Space Administration* - <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>). Quando necessário, as imagens foram ortoretificadas dentro do *software* SEADAS™ e imagens com alta cobertura de nuvens foram descartadas.

## 2.3 Modelagem numérica

### Modelo hidrodinâmico

Os experimentos numéricos foram realizados com a implementação do *Regional Ocean Modeling System* (ROMS) (Shchepetkin e McWilliams, 2005), um modelo de superfície livre, com coordenadas que seguem o fundo e que resolve as equações primitivas do movimento considerando as aproximações de campo hidrostático e de Boussinesq.

O modelo foi implementado para os anos de 2015 e 2016 utilizando-se duas grades regulares (Grid1 e Grid2) (**Figura 1**), as quais se relacionam entre si através da técnica de aninhamento de grade online two-way, quando a simulação ocorre simultaneamente entre as duas grades. A Grid1 foi delimitada entre 33° e 44°W de longitude, e 15° e 24°S de latitude, com resolução de  $\approx 4.355$  m, já a Grid2 está entre 38.4° e 41°W de longitude, e 18.1°S e 21.1°S de latitude, com resolução de  $\approx 872$  m, e em ambas as grades foram impostas 40 camadas sigma na coordenada vertical. A borda oeste foi fechada, e as bordas norte, leste e sul abertas. As condições de contorno Radiation/Nudging foram impostas para os traçadores (temperatura/salinidade), bem como para as componentes baroclínicas, e as condições de Flather para as condições barotrópicas, com o modo explícito de Chapman para a superfície livre. O Nudging foi aplicado em 30 pontos de contorno de cada grade, durante 5 dias nos contornos. Uma camada de esponja de 25 pontos de grade foi implementada nos contornos abertos, onde o coeficiente de viscosidade horizontal foi variado linearmente de 0 a 50 m<sup>2</sup>/s. O modelo de fechamento turbulento utilizado foi o *Generic Length Scale* (GLS vertical mixing) (Umlauf e Burchard, 2003), o qual foi introduzido ao ROMS em Warner *et al.*, 2005. O cisalhamento de fundo foi parametrizado usando-se a lei de arrasto de fundo quadrático, com um valor de  $C_D = 3 \times 10^{-3}$ .

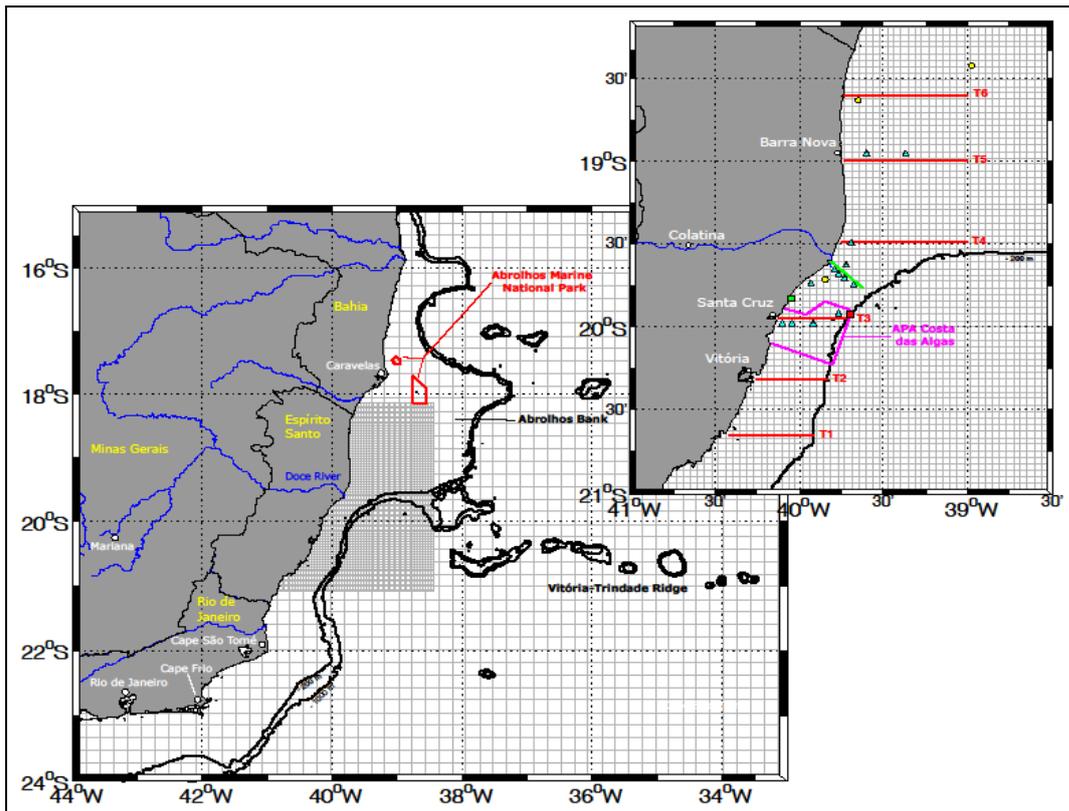


Figura 1: Delimitação da área de estudo mostrando as duas grades (Grid1 e Grid2). Em destaque na Grid2 a metodologia que está sendo implementada no estudo da dispersão da pluma de água doce do Rio Doce (pontos de estações virtuais - círculos amarelos e triângulos azuis), transectos verticais vermelhos (T1 a T6) e verde (frente da foz), análise de maré em Barra do Riacho-Aracruz (quadrado verde) e Boia Vitória (quadrado vermelho).

Os dados batimétricos utilizados no modelo computacional foram obtidos do GEBCO (*General Bathymetric Chart of the Oceans*), com resolução espacial 30 segundos ( $\approx 0,89$  km), os quais foram corrigidos pontualmente por medições *in situ* realizadas na região costeira do Espírito Santo.

A forçante atmosférica foi implementada a partir das informações oriundas do modelo CFSR (*Climate Forecast System Reanalysis*), consistindo de previsões atmosféricas horárias geradas pelo NCEP (*National Centers for Environmental Prediction*). O modelo gera resultados em intervalos de 6h usando uma rede de informações de estações meteorológicas globais e produtos derivados de satélites, em uma resolução horizontal de 38 km. Os parâmetros utilizados do modelo foram: Temperatura Acima da Superfície, Fluxo de Radiação de Onda Longa (Downward e Upward), Fluxo de Radiação de Onda Curta (Downward e Upward), Temperatura a 10 m, Taxa de Precipitação, Componentes zonal e meridional da velocidade do Vento e Umidade Específica.

A forçante hidrodinâmica aplicada às condições de contorno abertas da Grid2 foram obtidos do modelo HYCOM + NCODA Global 1/12<sup>o</sup> *Reanalysis*, tendo uma resolução espacial de ≈9,25 km na região costeira do Espírito Santo. As condições impostas foram de SSH (*Sea surface height*), temperatura potencial, salinidade prática e as componentes zonal e meridional da velocidade de corrente. No modelo hidrodinâmico foram inseridas as 10 principais componentes de maré (M<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>1</sub>, O<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>, Q<sub>1</sub>, Mf e Mm) oriundas do modelo global TPXO de ¼ de grau de resolução espacial.

A descarga continental foi incluída como forçante na Grid2 através de um canal similar ao traçado natural do Rio Doce, com a largura de uma célula de grade (≈872 m) e a profundidade constante de 5 m. Médias diárias de vazão medidos na estação de Colatina-ES para o período de interesse foram obtidos da Agência Nacional de Águas (ANA). Essa forçante foi imposta nesse ponto de grade com as características de zero de salinidade e temperatura constante de 25°C. O fluxo foi imposto como sendo verticalmente homogêneo ao longo da coluna d'água.

Devido ao foco desta análise ser a dispersão da pluma de água doce na área marinha, os resultados apresentados da modelagem são apenas da Grid2. Assim, estabeleceu-se que a isohalina de 35 representaria o limite de salinidade da Água Costeira (AC) de origem continental. Entre 35 e 36 de salinidade ocorre a diluição dessa água costeira, e valores de salinidade acima de 36 representariam a Água Tropical (AT). Do mesmo modo, a isoterma de 22°C foi demarcada nos resultados para evidenciar a presença de água fria sobre a plataforma (sob possível influência da Água Central do Atlântico Sul - ACAS, no período de verão).

### 3. Resultados

As condições hidrometeorológicas durante as campanhas oceanográficas devem ser primeiramente apresentadas a fim de proporcionar o melhor entendimento do comportamento da pluma do Rio Doce. Na **Figura 2** são identificadas as vazões médias mensais desde novembro de 2015 até dezembro de 2016, comparativamente à média climatológica (2008 - 2016) e a variabilidade ao longo do tempo.

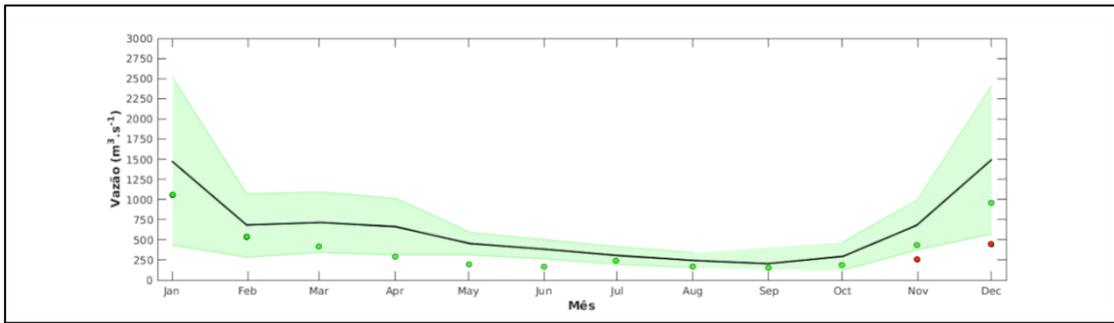


Figura 2: Médias mensais de vazão medidas na Estação de Colatina/ES. A faixa verde identifica a variabilidade de valores associada a media climatológica (linha contínua). Os círculos vermelhos identificam as médias mensais para os meses de 2015 e os verdes para os meses do ano de 2016.

Como pode ser observado as vazões ao longo desses 14 meses estiveram sempre abaixo da média climatológica. De fato, nos meses de novembro e dezembro de 2015 e de abril a junho de 2016 a vazão média mensal foi abaixo do intervalo de variabilidade evidenciando o período de seca que prevaleceu na região neste período.

A variabilidade da vazão desde novembro de 2015 até dezembro de 2016 é mostrada na **Figura 3**.

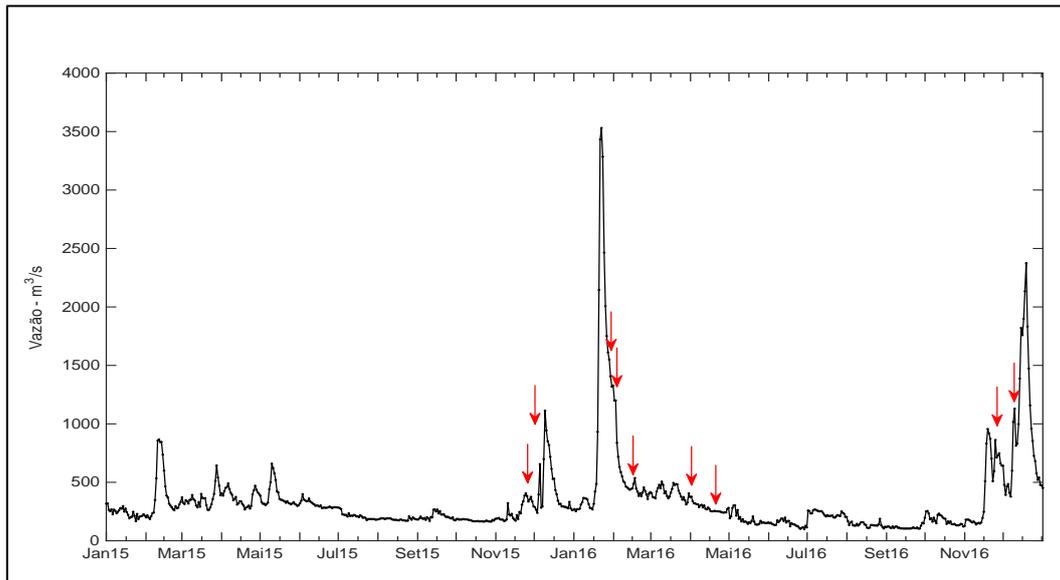


Figura 3: Vazão diária do Rio Doce ao longo dos anos de 2015 e 2016 medidos na estação de Colatina/ES. A ausência de medidas no período de 03 de outubro a 07 de dezembro de 2016 foi preenchida com uma média climatológica entre os anos de 2009 a 2016. As setas indicam as datas de realização dos campos *in situ* de acordo com a Tabela 1

Em relação ao vento, as informações de tensão de cisalhamento paralela e perpendicular à costa são mostradas na **Figura 4**. Essa série temporal foi construída a partir dos resultados válidos para o ponto localizado na posição -39,65 e -19,66 na porção média da plataforma em frente a desembocadura do Rio Doce. Para viabilizar a apresentação gráfica, os valores representam médias de 5 dias.

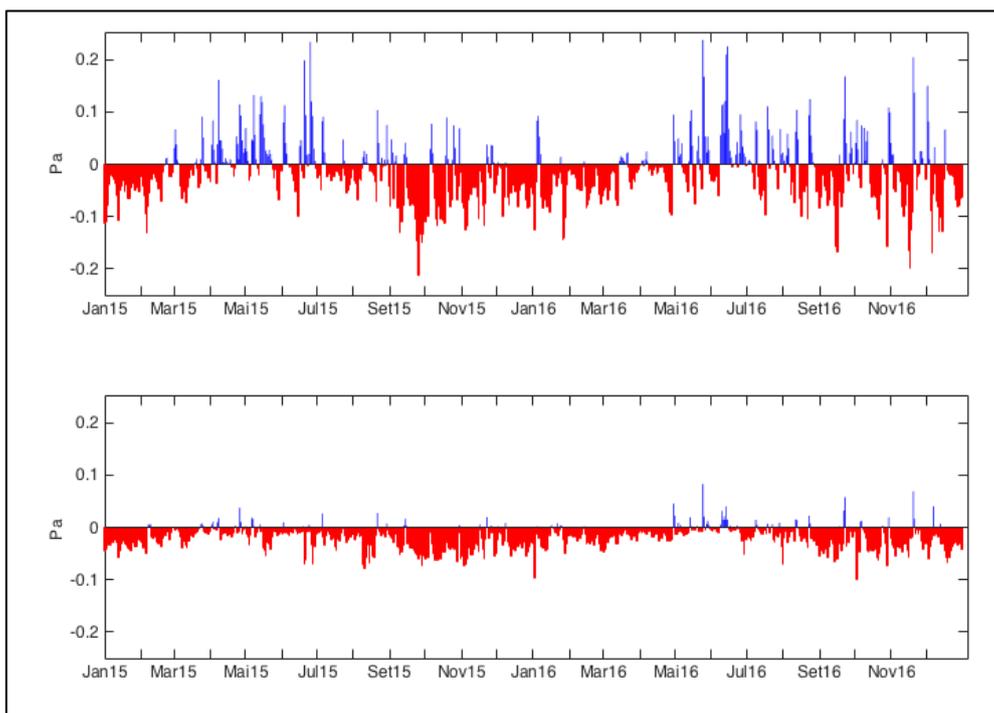


Figura 4: Série temporal da componente paralela (superior) e perpendicular (inferior) da tensão de cisalhamento do vento estimada para o vento modelado na posição -39,65 e -19,66 para os anos de 2015 e 2016. Em vermelho/azul estão mostrados as componentes NE/SE (superior) e SE/NO (inferior) decompostas em referência ao ângulo de 42° com o N geográfico. A componente NE do vento paralelo à costa tem em média 7,0 m/s, enquanto que a componente SE do vento perpendicular à costa tem média em torno de 4,5 m/s.

Como é fácil de visualizar, na componente paralela à costa a maior incidência foi de ventos do quadrante NE (valores negativos na **Figura 4a**), enquanto que os ventos mais fracos de sudeste predominaram na componente perpendicular à costa (valores negativos na **Figura 4b**). Adicionalmente, ventos paralelos à costa do quadrante sudoeste (azul – **Figura 4**: superior) foram mais comuns desde o outono até o início da primavera.

Desde o final de novembro de 2015, quando houve a chegada da lama de rejeitos à região marinha da costa do ES até a metade de abril de 2016 quando foram realizadas a maior parte das observações *in situ* os ventos paralelos à

costa foram predominantemente do quadrante NE. Apesar de isolados e em pequeno número, eventos do quadrante SW identificados neste período foram identificados nos dados observados *in situ* e provocaram modificações no padrão de dispersão da pluma oriunda da descarga do Rio Doce.

#### Campo Vital de Oliveira

Na **Figura 5** são mostrados dois momentos da condição oceânica durante as coletas realizadas pelo NOc. Vital de Oliveira na região marinha próxima à foz do Rio Doce.

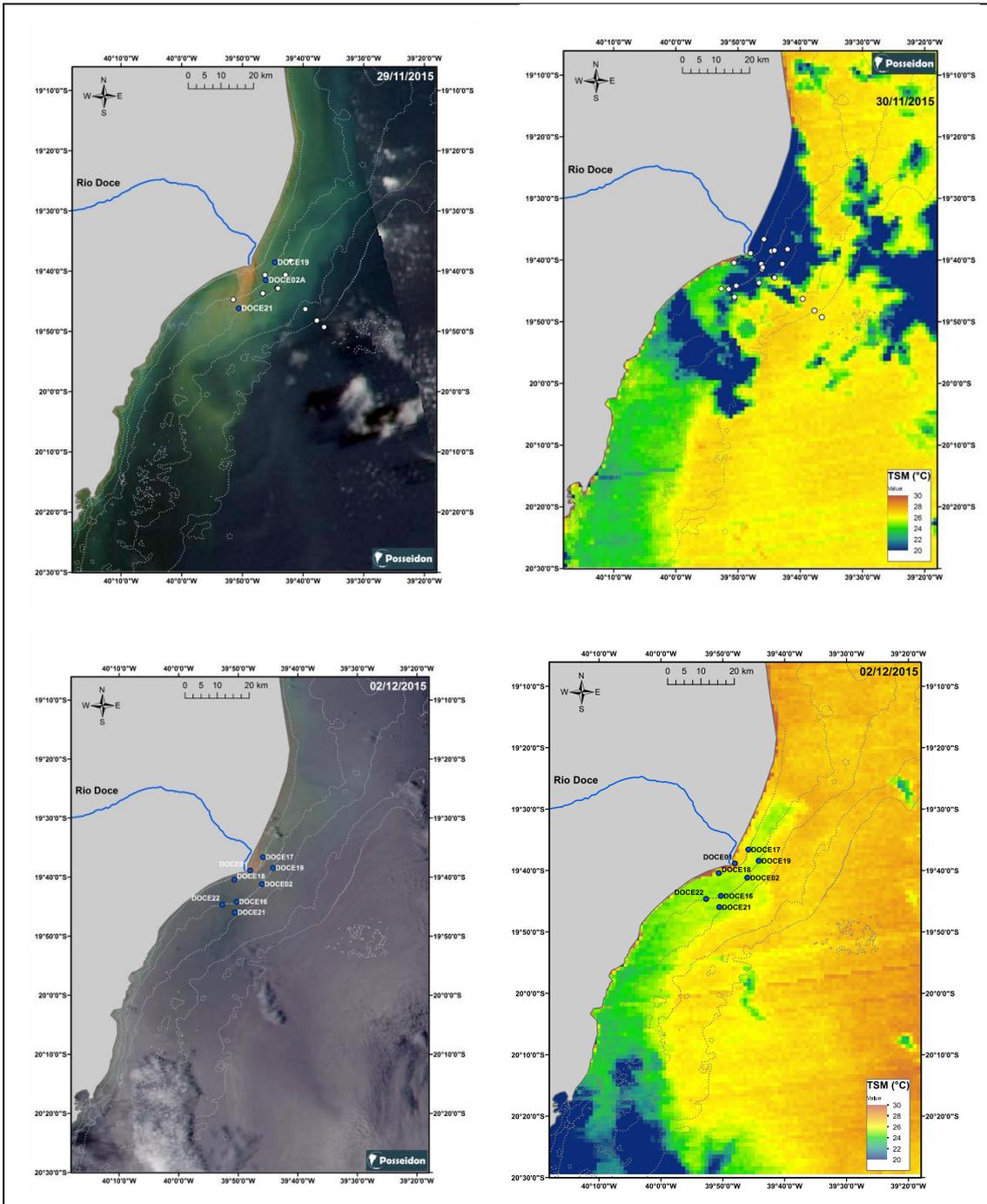


Figura 5: Imagens de cor verdadeira (esquerda superior e inferior: VIIRS/Suomi NPP) e temperatura da superfície do mar (direita superior e inferior: MODIS/Aqua). Os pontos brancos identificam as coletas realizadas durante as campanhas a bordo do Noc. Vital de Oliveira e os pontos em azul marcam as coletas realizadas no mesmo dia em que a imagem foi obtida.

É fácil identificar que houve uma inversão no deslocamento da pluma entre a primeira e a segunda pernada de coleta, isto é, na primeira pernada a pluma estava direcionada para S-SW enquanto na segunda a sua direção foi NE. Essa inversão na direção pode ser visualizada nos transectos que marcam as coletas realizadas ao longo do arco de 20 m de profundidade (**Figura 6**).

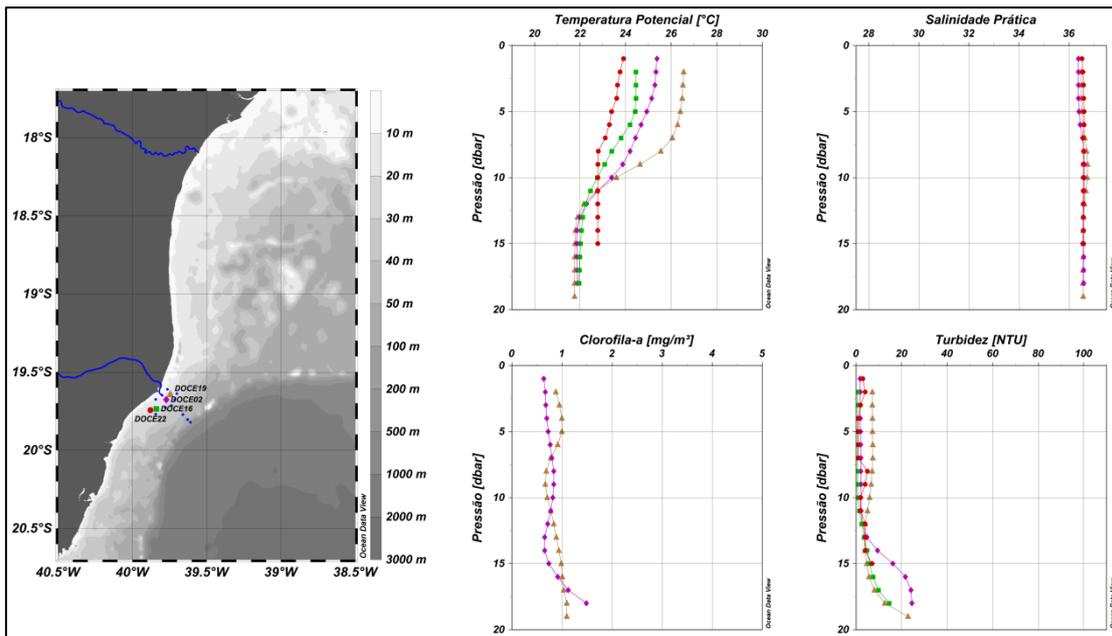


Figura 6: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Clorofila-a ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas localizadas ao longo da isóbata de 20 m na primeira pernada a bordo do Noc. Vital de Oliveira.

Ao longo da isóbata de 20 m, o gradiente térmico foi no sentido sudoeste, no mesmo padrão do gradiente de turbidez. Embora o padrão tenha sido igual, é interessante notar que o nível de turbidez se igualou nos três pontos ao final da termoclina. Enquanto na estação mais ao sul, a turbidez se manteve praticamente constante, nos outros dois pontos, ela aumentou significativamente abaixo da termoclina.

O padrão de salinidade foi constante ao longo da coluna de água, enquanto que as maiores concentrações de clorofila-a junto ao fundo foram semelhantes ao padrão identificado para a turbidez.

Na segunda pernada, o padrão ao longo do arco de 20m se inverteu (**Figura 7**). As águas mais frias ficaram ao norte e as mais quentes ao sul, enquanto que a salinidade foi homogênea (36,5) ao longo de toda a coluna. Em termos de turbidez, havia muito pouco em superfície, mas a sua concentração aumentou significativamente e este aumento foi diretamente proporcionalmente ao aumento da profundidade. As maiores concentrações de turbidez foram observadas junto ao fundo ao norte da foz do rio.

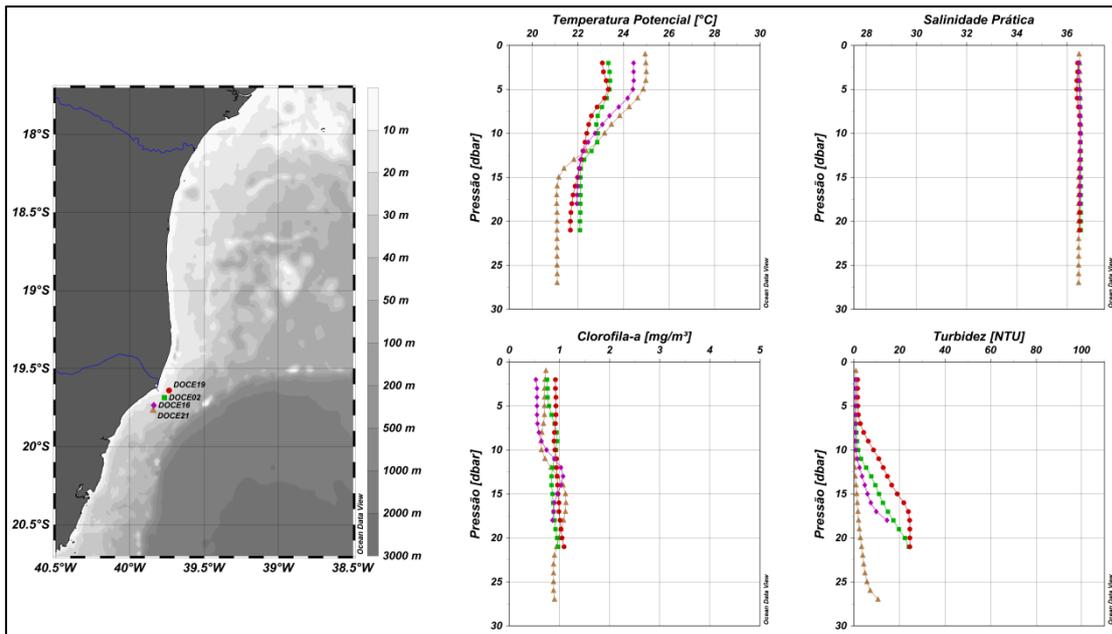


Figura 7: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Clorofila-a ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas localizadas ao longo da isóbata de 20 m na segunda pernada a bordo do Noc. Vital de Oliveira.

O transecto perpendicular à costa (**Figura 8**) foi amostrado praticamente nos dias 27 e 28 de novembro de 2015. Nele, o padrão térmico mostrou um oceano em duas camadas, superficialmente com temperaturas em torno de  $26^{\circ}\text{C}$ , enquanto que abaixo dos 18 m a temperatura era inferior a  $22^{\circ}\text{C}$ . Abaixo dos 40 m de profundidade, a temperatura era inferior a  $20^{\circ}\text{C}$ , caracterizando a presença de 100% de Água Central do Atlântico Sul. A salinidade estava alta em todo o transecto, muito embora na estação mais costeira tenha sido identificada a influência da descarga continental. Ela, no entanto, não foi suficientemente alta para reduzir a salinidade a valores menores que 36. A concentração de clorofila-a apresentou um padrão inverso ao da temperatura, enquanto que os maiores teores de turbidez foram observados somente nas duas estações mais costeiras e sempre próximo ao fundo. Deve salientar que a faixa de medida do sensor de turbidez utilizado nestas medições era de 0 a 25 NTU, isto é, para águas caracteristicamente oceânicas.

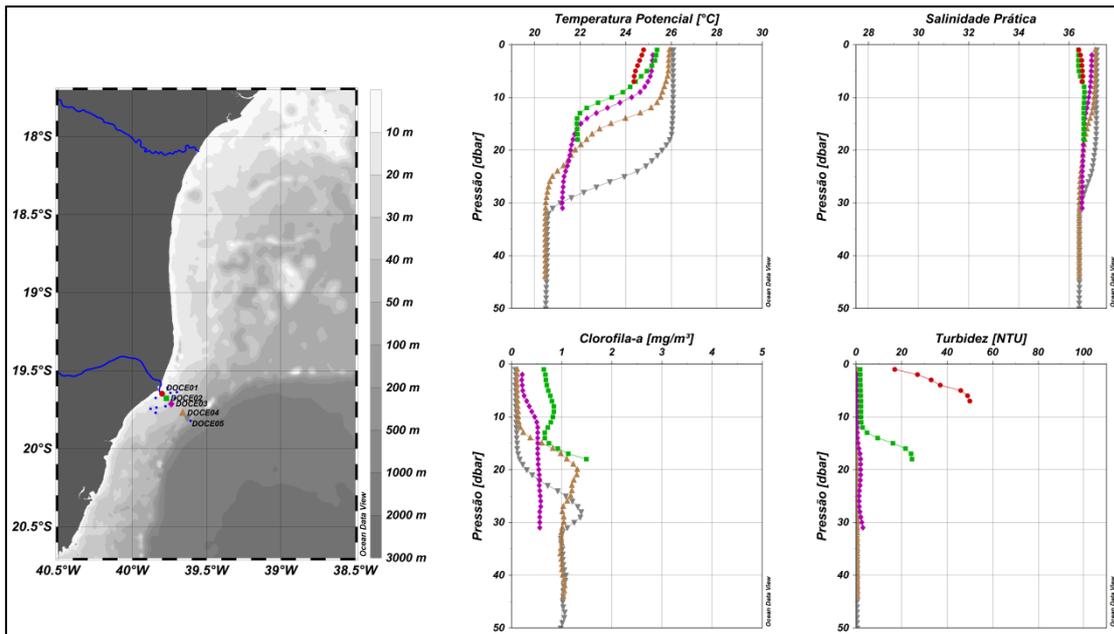


Figura 8: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Clorofila-a ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas perpendicularmente à foz do Rio Doce durante a primeira pernada a bordo do Noc. Vital de Oliveira.

### Campo Soloncy Moura I

Neste período de coleta, a área correspondente ao fluxo de sedimentos associados à lama de rejeitos (**Figura 9** – esquerda) ficou bem nítida devido à sua alta temperatura (aproximadamente  $28^{\circ}\text{C}$  representada pela cor laranja escuro) e interrompeu uma porção costeira mais fria (temperaturas entre  $22^{\circ}\text{C}$  e  $25^{\circ}\text{C}$ ) que se estendeu um pouco mais ao norte da foz do rio. Perpendicularmente à costa a sua abrangência foi irregular, ao norte da desembocadura do rio não passou da isóbata de 10 m e ao sul da foz do rio chegou até a isóbata de 30 m em alguns pontos.

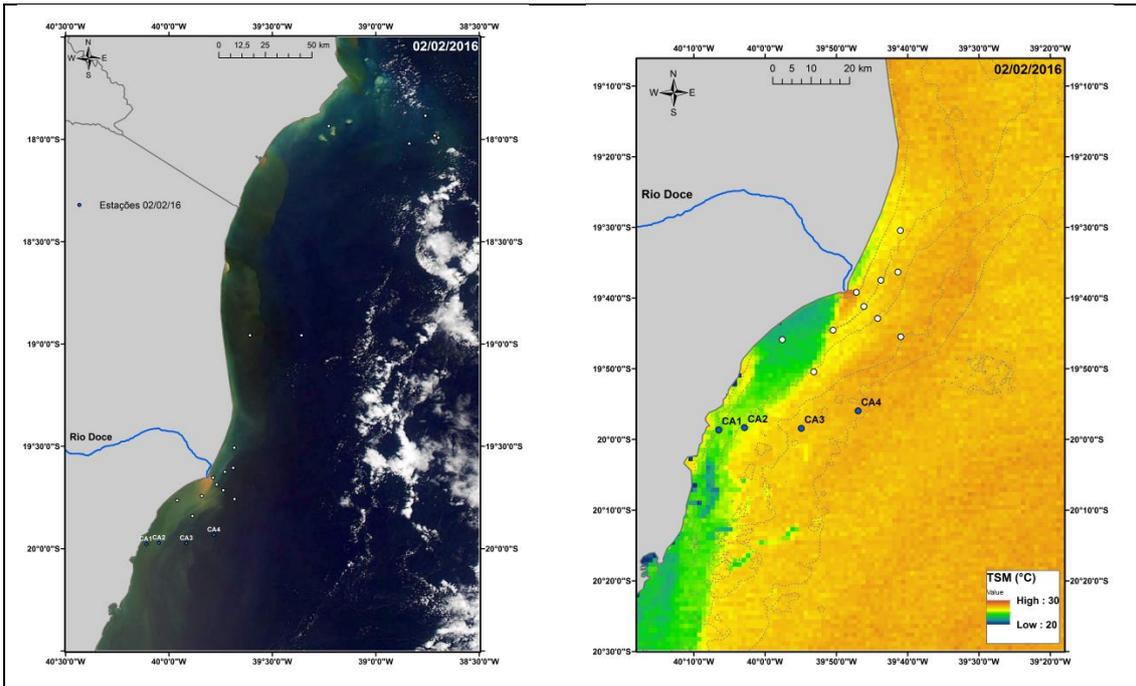


Figura 9: Imagens de cor verdadeira (esquerda: MODIS/Aqua) e temperatura da superfície do mar (direita: MODIS/Aqua). Os pontos brancos identificam as coletas que foram realizadas durante a campanha a bordo do Noc. Soloncy Moura I e os pontos em azul marcam as coletas realizadas no mesmo dia em que a imagem foi obtida.

O gradiente verificado na imagem de TSM também apareceu nos perfis verticais de temperatura potencial em dois transectos perpendiculares à costa (**Figura 10** – foz do Rio Doce e **Figura 11** – APA Costa das Algas).

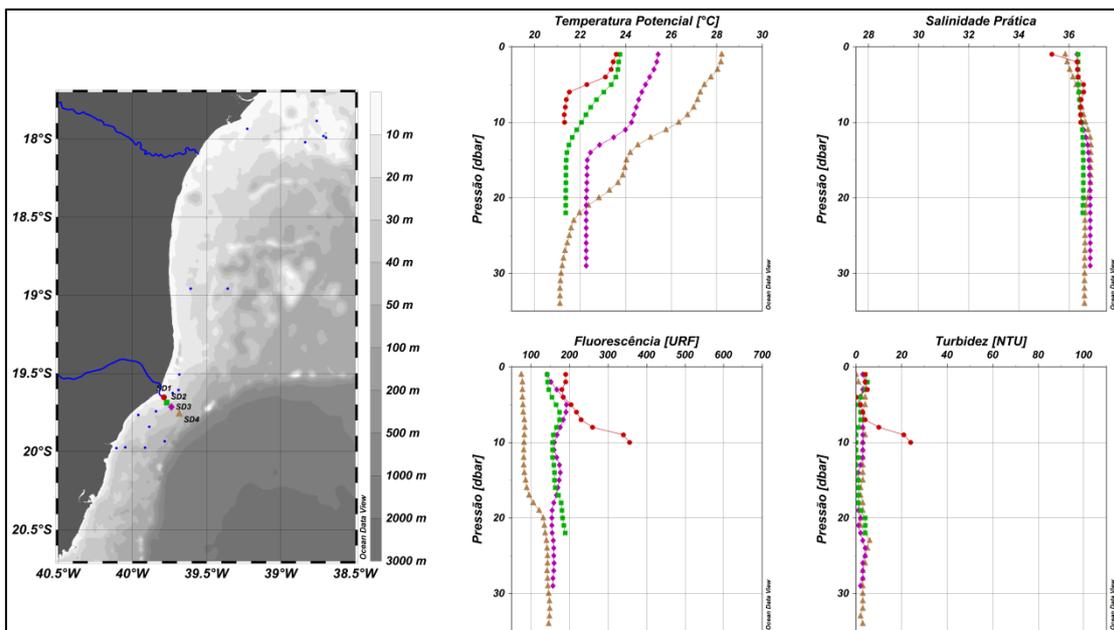


Figura 10: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas em um transecto perpendicular à foz do Rio Doce a bordo do Noc. Soloncy Moura.

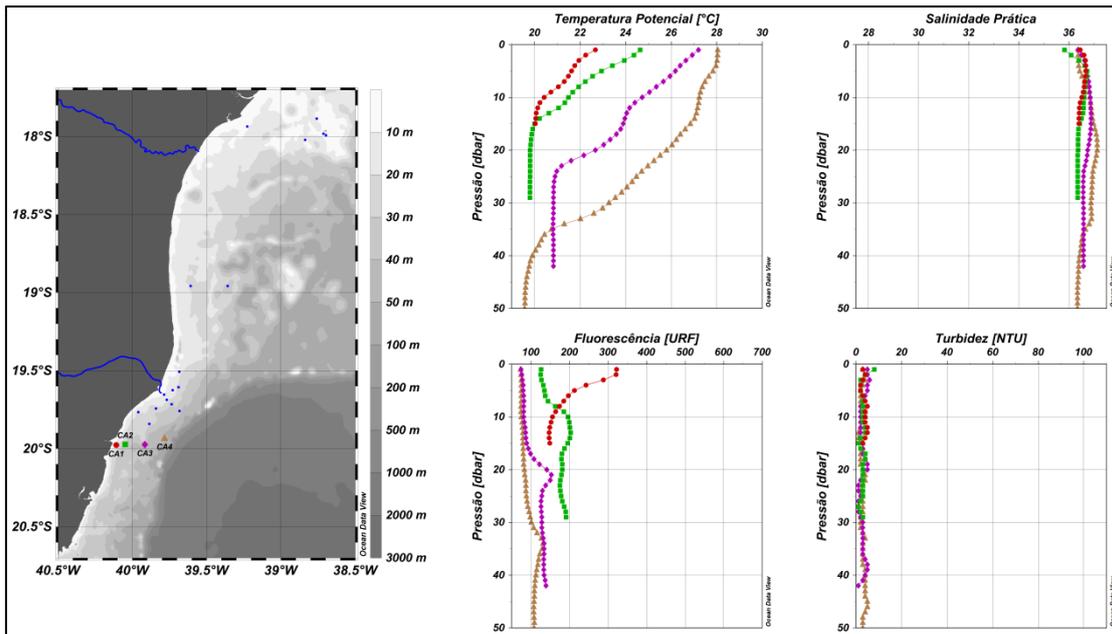


Figura 11: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas em um transecto perpendicular à costa na APA Costa das Algas a bordo do Noc. Soloncy Moura.

Perpendicularmente à foz do Rio Doce foi visível uma forte variação horizontal de temperatura. As duas estações mais próximas à desembocadura apresentaram as menores temperaturas em superfície, enquanto que na estação mais distante da desembocadura a temperatura foi superior a  $28^{\circ}\text{C}$ . O padrão visualizado é típico de um processo de ascensão de água fria ( $T < 22^{\circ}\text{C}$ ) presente em profundidades cada vez menores de acordo com a diminuição da profundidade total da estação. Coerentemente, a estação mais próxima da costa apresentou a menor salinidade superficial e o maior nível de turbidez próximo ao fundo. Embora nas demais estações o nível de turbidez esteve em torno de 5 NTU, o mesmo não ocorreu com a fluorescência. Na estação mais distante da costa a fluorescência foi a menor, aumentando abaixo dos 20 m de profundidade quando a temperatura era a menor.

Na região da APA Costa das Algas ficou mais evidente a presença de água fria junto à costa (#CA1) associada ao maior valor de fluorescência. Nas demais estações localizadas na plataforma média e externa a temperatura superficial aumentou gradativamente enquanto que a fluorescência diminua, embora não na mesma proporção. Observou-se que abaixo da termoclina a temperatura se manteve praticamente homogênea e menor que  $21^{\circ}\text{C}$ . Nesta região a fluorescência localmente aumentou e a salinidade voltou a decrescer depois de

um incremento subsuperficial típico. Novamente não se distinguiram feições típicas de menção na distribuição vertical de turbidez.

No arco ao longo da isóbata de 20 m (**Figura 12**) se identificou claramente um gradiente térmico superficial (nos primeiros 10 m de profundidade). Abaixo desta profundidade a temperatura foi menor e se estendeu, homoganeamente, ao longo da toda a região. Em termos de salinidade se identificou, em superfície, a presença de água menos salina associada à descarga do rio, enquanto que máximos de turbidez, junto ao fundo, foram observados tanto ao norte (#SDN13) quanto ao sul da saída de água do rio (#SDS20).

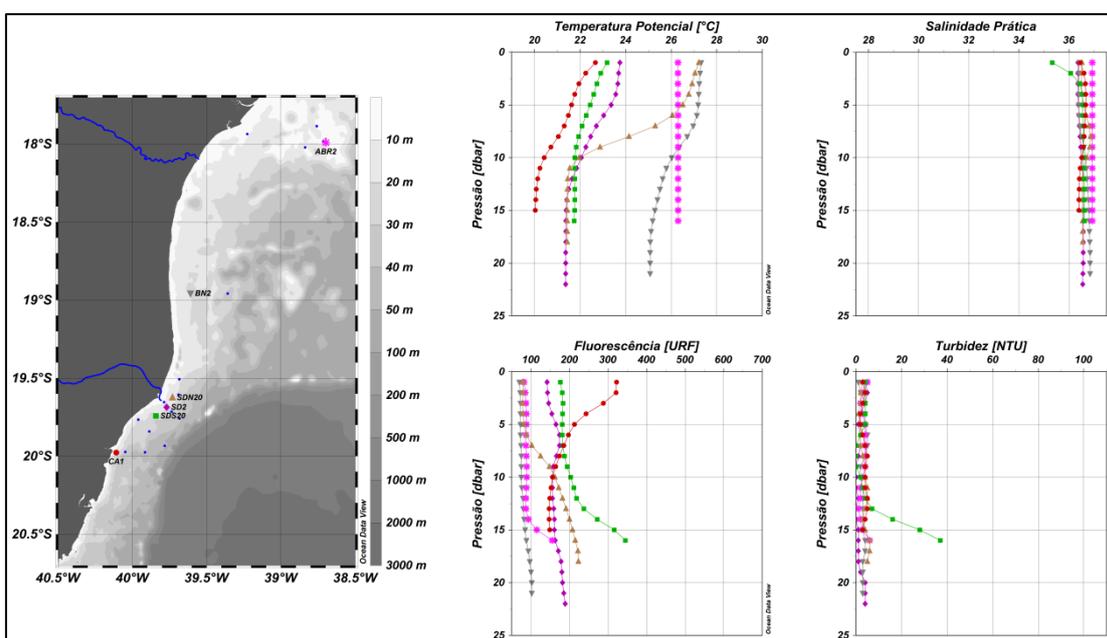


Figura 12: Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações localizadas ao longo da isóbata de 20 m durante da campanha a bordo do Noc. Soloncy Moura.

### Campo CP+

As coletas realizadas durante o campo CP+ foram quase que concomitantes com o campo Soloncy Moura I. Assim, as observações feitas no transecto perpendicular à foz do Rio Doce (**Figura 13**) e no arco de 20 m de profundidade (**Figura 14**) são semelhantes as das **Figuras 10 e 12**.

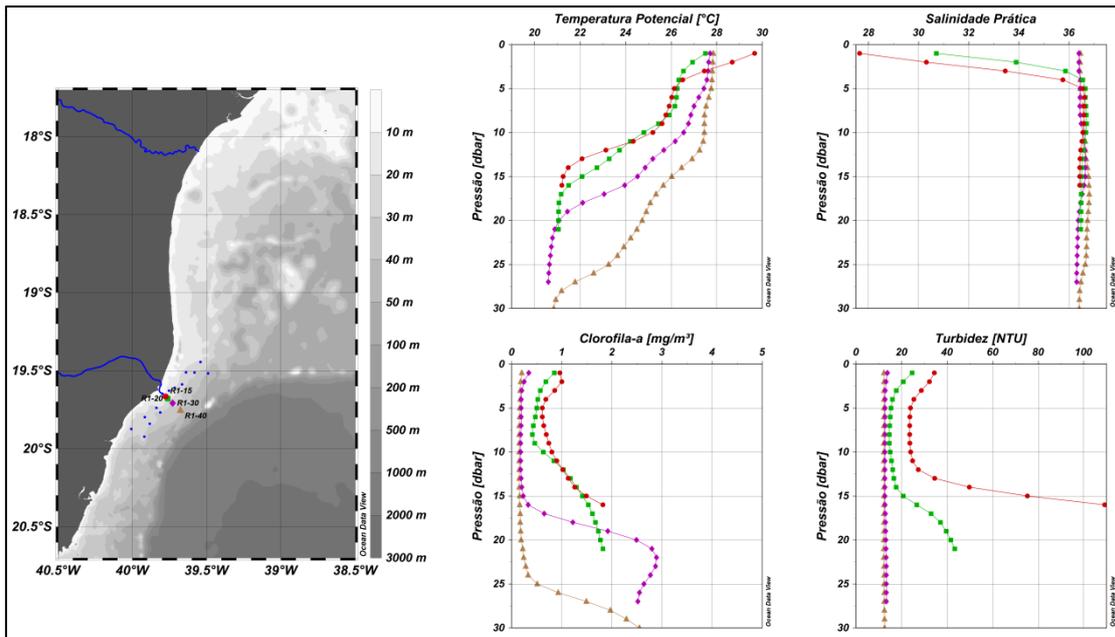


Figura 13 - Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Clorofila-a ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas perpendicularmente à foz do Rio Doce durante a campanha realizada pela empresa privada CP+.

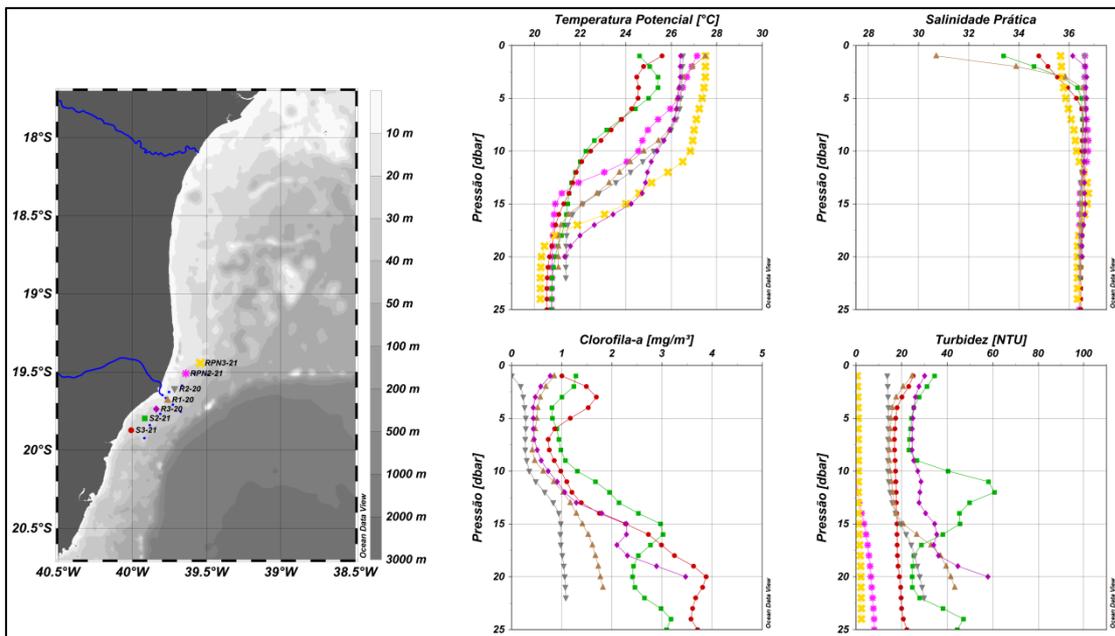


Figura 14 - Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Clorofila-a ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas sobre a isóbata de 20 m durante a campanha realizada pela empresa privada CP+.

Apesar das coletas no perfil perpendicular à desembocadura do Rio Doce terem sido realizadas em dias distintos, o padrão mostrado na **Figura 13** evidenciou que a água superficial foi mais fria conforme mais próxima à desembocadura,

deixando claro a presença de um gradiente térmico horizontal. Isso só não ocorreu na estação #R1-15.

Igualmente se observa que a camada superficial menos salina também foi a mais quente (#R1-15). Uma diminuição em torno de 2 na Salinidade Prática se refletiu em um aumento de mais de 2 °C na temperatura, mostrando a influência do aporte continental. O padrão de aumento na turbidez em superfície e próximo ao fundo se verificou até a isóbata de 20 m (#RF, #R1-15 e #R1-20) quando ficou constante ao longo de toda coluna d'água (#R1-30 e #R1-40).

O padrão de clorofila-a foi semelhante ao da turbidez nas duas estações mais próximas à costa, mas houve um aumento junto ao fundo nas estações mais profundas (#R1-30 e #R1-40) associado à entrada de água fria (**Figura 13**).

As observações ao longo do arco de 20 m de profundidade mostraram um gradiente térmico entre a área ao norte e ao sul da foz do Rio Doce que desapareceu abaixo de, em torno, 15 dbar ficando menor que 22 °C. Da mesma forma, as estações ao sul da foz tiveram maior nível de turbidez.

Próximo a APA Costa das Algas (**Figura 15**) o gradiente térmico nos primeiros 10 m superficiais entre a estação mais costeira e a mais afastada da costa foi maior que 4 °C. As águas menos salinas também apresentaram os maiores níveis de turbidez.

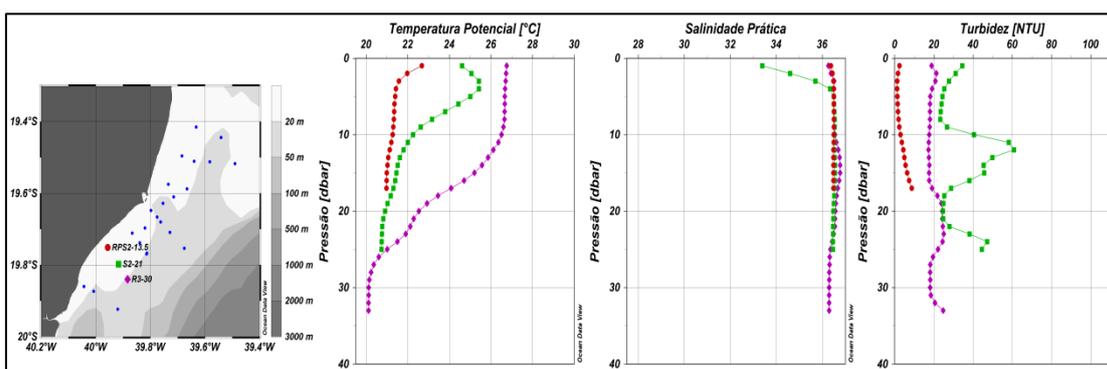


Figura 15 - Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C), Salinidade Prática e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas localizadas próximo à APA Costa das Algas durante a campanha realizada pela empresa privada CP+.

### Campo Antares

A imagem da cor do oceano (**Figura 16** – esquerda) mostrou que a direção preferencial da pluma de sedimentos do Rio Doce foi de S-SW durante a campanha oceanográfica realizada a bordo do Noc. Antares. Além disso, foi possível ver na imagem a ressuspensão de sedimentos próximos à costa devido à forte atuação dos ventos NE. A imagem de temperatura superficial (**Figura 16** – direita) mostrou a água mais fria (entre 22°C e 25°C) ocupando uma área que vai até um pouco ao norte da foz do rio e chega a atingir a isóbata de 50 m.

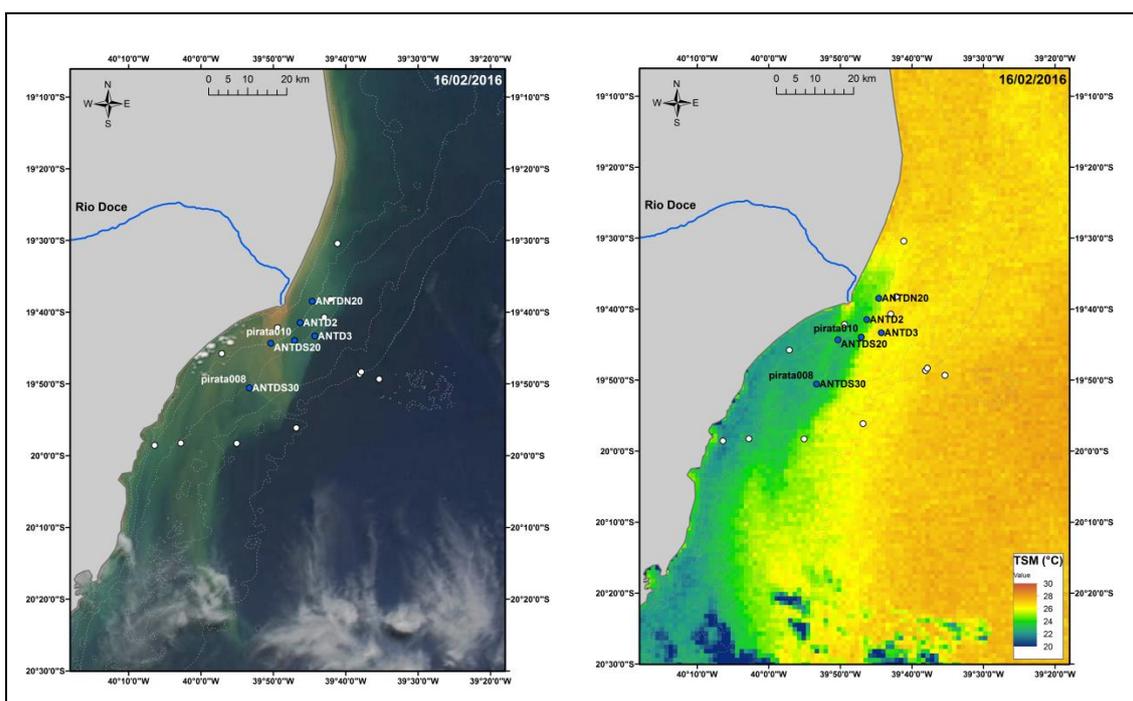


Figura 16: Imagens de cor verdadeira (esquerda – MODIS/Aqua) e temperatura da superfície do mar (direita – MODIS/Aqua). Os pontos brancos identificam as coletas realizadas durante a campanha a bordo do Noc. Antares e os pontos em azul marcam as coletas realizadas no mesmo dia em que a imagem foi obtida.

Os perfis verticais de temperatura potencial nos dois transectos perpendiculares à costa (**Figuras 17 e 18**) mostraram que quanto mais distante da costa mais estratificada a coluna d'água foi se tornando. No transecto perpendicular à foz do rio a estação mais próxima à costa (ANTD2) apresentou 23,5°C na superfície e 21°C no fundo, enquanto que a estação mais distante (pirata014) apresentou 27°C na superfície e 16,5°C no fundo. A estação ANTD2 foi a única que se apresentou mais misturada, ratificando a imagem de TSM que mostrou as demais estações fora da área de abrangência da água mais fria. Já no transecto perpendicular à Área de Proteção Ambiental Costa das Algas, as estações

ANTCA1, ANTCA2 e ANTCA3 mostraram temperaturas superficiais inferiores a 25°C e coluna d'água pouco estratificada, enquanto a estação ANTCA4 apresentou temperatura superficial superior a 27°C com forte estratificação, sendo a única fora do limite sob influência da água mais fria mostrado na imagem de TSM.

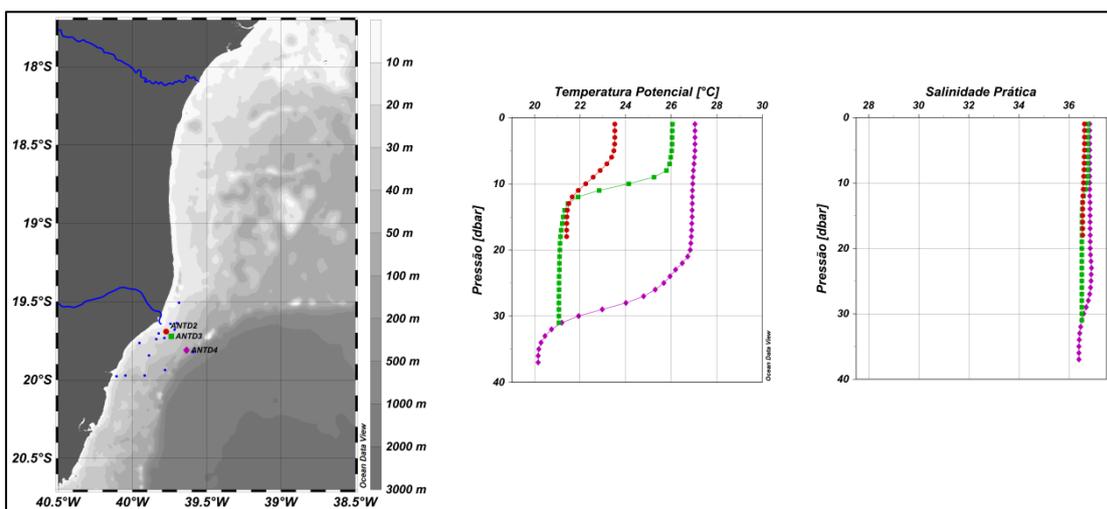


Figura 17: Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C) e Salinidade Prática das estações oceanográficas realizadas perpendicularmente à foz do Rio Doce durante a campanha a bordo do Noc. Antares.

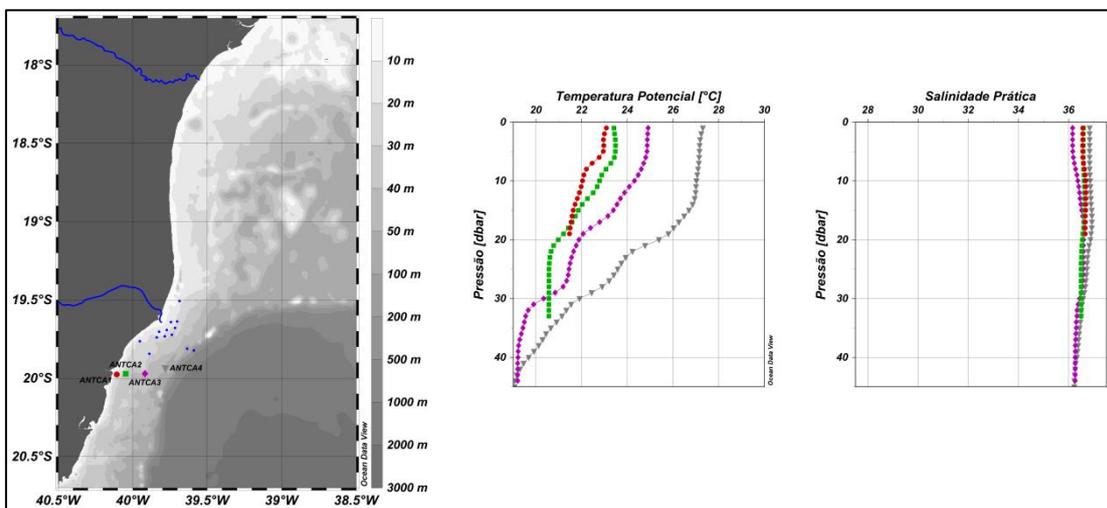


Figura 18: Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C) e Salinidade Prática das estações oceanográficas realizadas perpendicularmente à Área de Proteção Ambiental Costa das Algas durante a campanha a bordo do Noc. Antares.

### Campo CTA

O campo coletado nesta etapa esteve centrado nas fozes dos Rios São Mateus, Mucuri e Caravelas, todos localizados ao norte da foz do Rio Doce. No período de coleta dos dados a área amostrada se apresentou superficialmente quente e

homogênea (**Figura 19** - direita) sem a presença visível de lama de resíduos (**Figura 19** - esquerda).

Em termos de turbidez as estações costeiras são aquelas que estão mais suscetíveis de apresentar as maiores concentrações. Assim, os dados medidos próximo à costa são mostrados na **Figura 20**. A exceção dos perfis verticais de turbidez localizados em frente à foz do Rio São Mateus onde ela aumentou próximo ao fundo, todos os demais perfis se apresentaram verticalmente homogêneos.

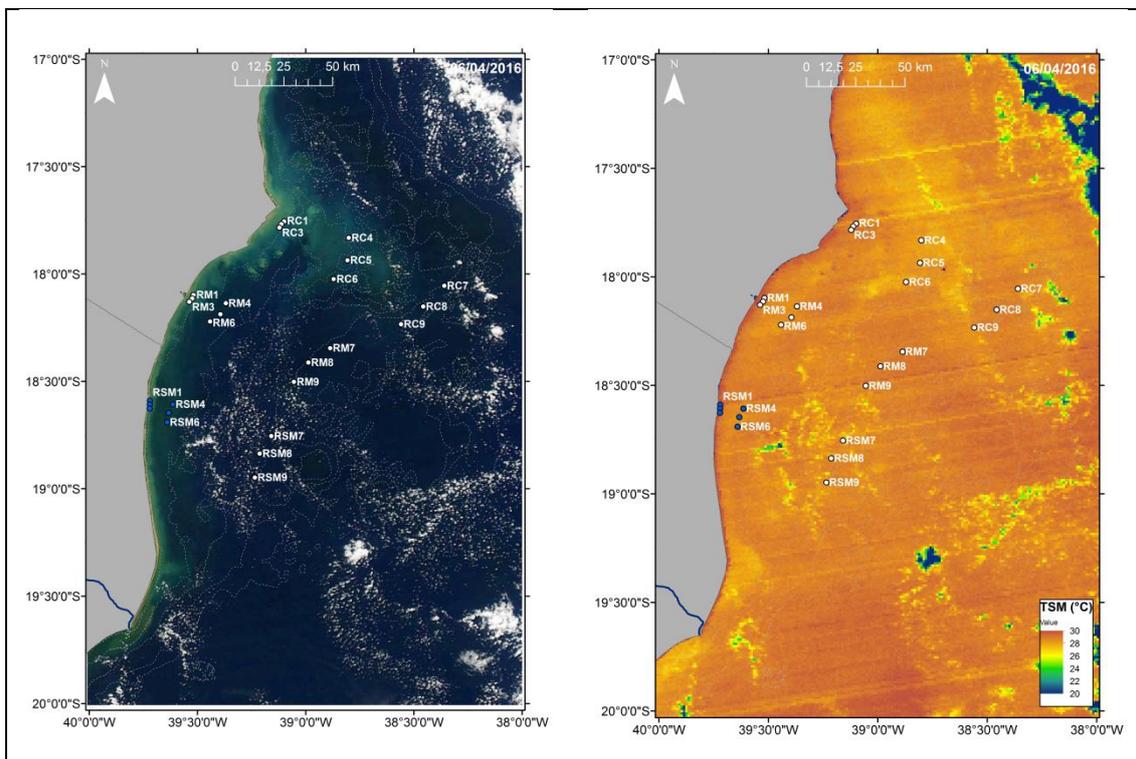


Figura 19: Imagens de cor verdadeira (esquerda: MODIS/Aqua) e temperatura da superfície do mar (direita: MODIS/Aqua). Os pontos brancos identificam as coletas realizadas durante a campanha realizada pela empresa privada CTA e os pontos em azul marcam as coletas realizadas no mesmo dia em que a imagem foi obtida.

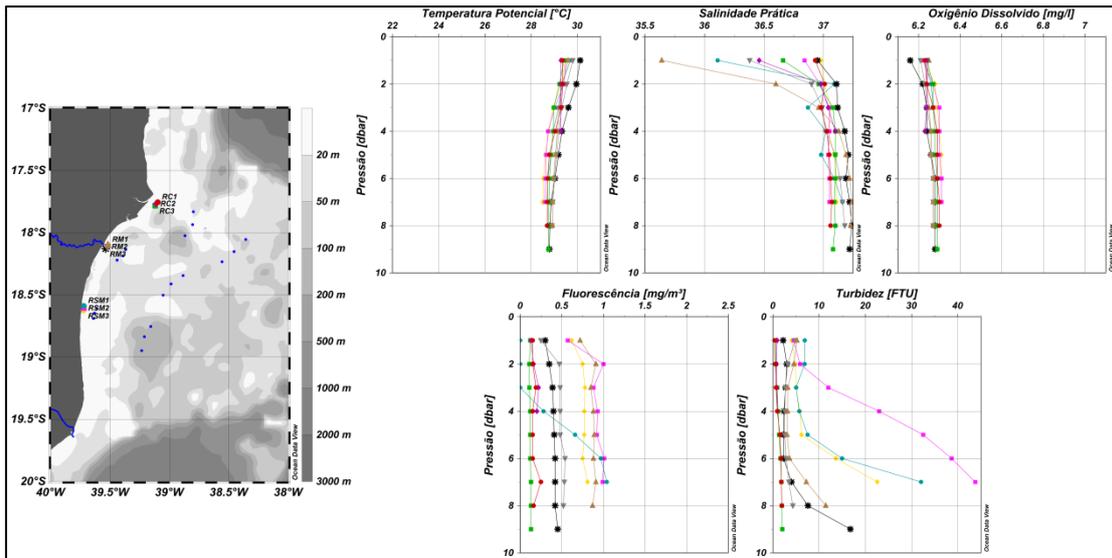


Figura 20 - Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C), Salinidade Prática, Oxigênio Dissolvido (mg/l), Clorofila-a (mg/m<sup>3</sup>) e Turbidez (FTU) das estações oceanográficas localizadas próximas à costa durante a campanha realizada pela empresa privada CTA.

### Campo Soloncy Moura II

As coletas realizadas na operação Soloncy Moura II ocorreram em um período de descarga continental muito baixo (média de 248,48 m<sup>3</sup>/s durante a campanha). A média climatológica prevista para o mês de abril é de 568,57 m<sup>3</sup>/s.. Tal fato pode ser verificado na **Figura 21**, isto é, não se identificou uma pluma característica de lama de rejeitos associada à foz do Rio Doce. Ao mesmo tempo, pode-se observar na **Figura 22** uma homogeneidade termohalina superficial na seção perpendicular à desembocadura com água, pelo menos, 6 °C mais fria a partir dos 15 dbar. Isso indica a presença de uma forte estratificação vertical nesta região.

Embora tenha havido um aumento da fluorescência associada com a presença da água fria, os valores de turbidez na coluna de água estiveram baixos, típicos de água oceânica.

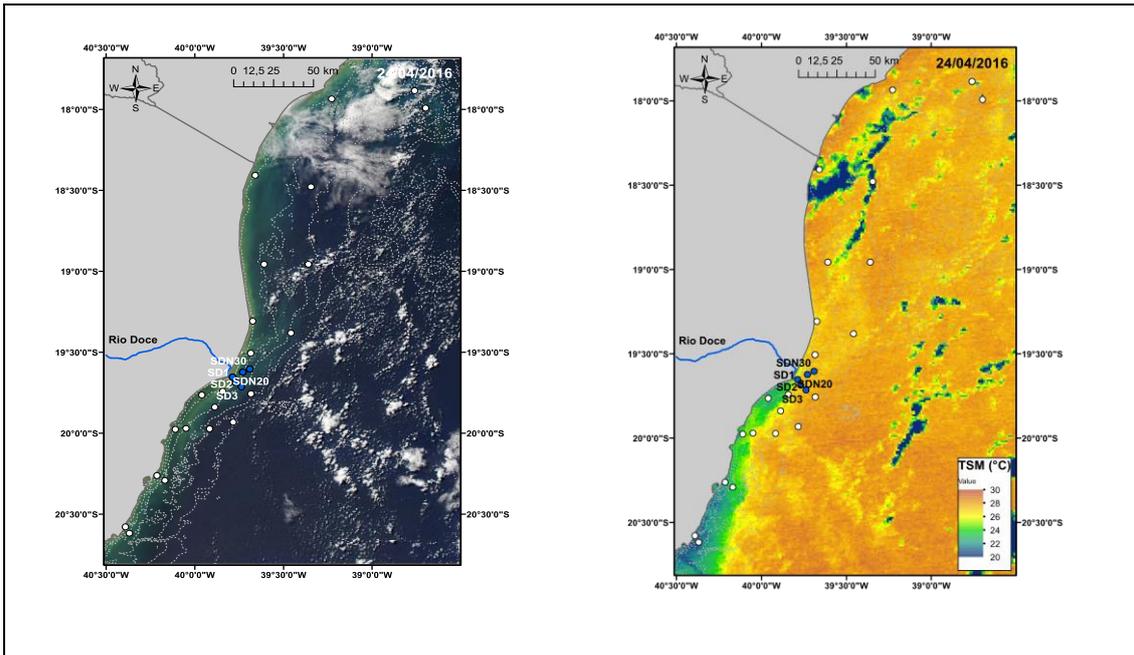


Figura 21: Imagens de cor verdadeira (esquerda – MODIS/Aqua) e temperatura da superfície do mar (direita – MODIS/Aqua). Os pontos brancos identificam as coletas realizadas durante a campanha a bordo do Noc. Soloncy Moura e os pontos em azul marcam as coletas realizadas no mesmo dia quando a imagem foi obtida.

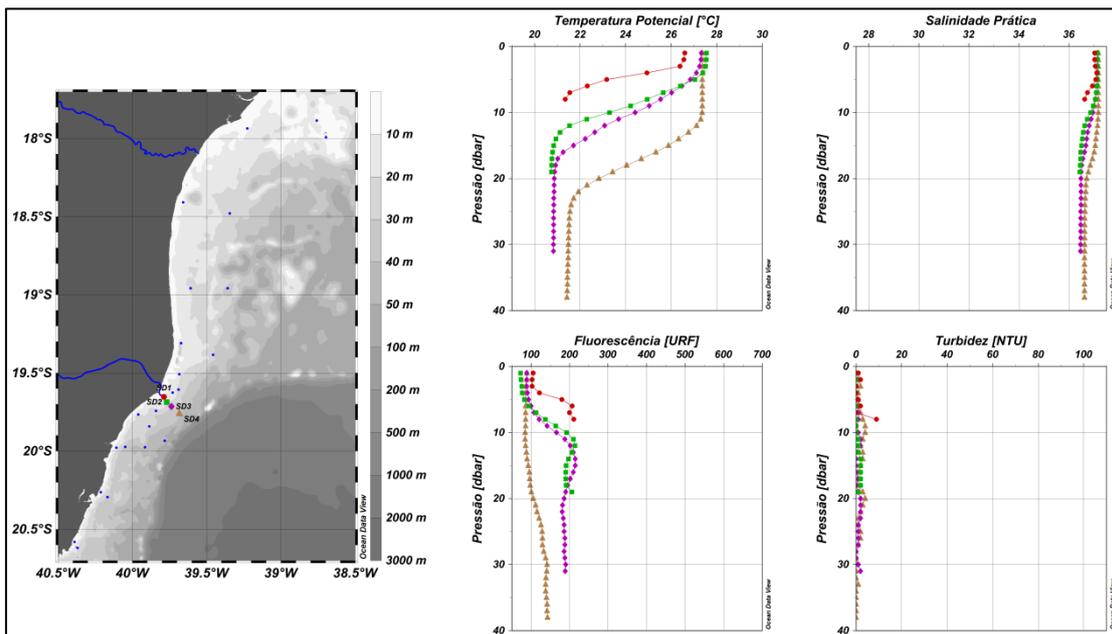


Figura 22: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas perpendicularmente à foz do Rio Doce durante a campanha a bordo do NOC. Soloncy Moura.

O gradiente térmico superficial tanto ao longo da costa como paralelo à costa visível na **Figura 21** foi identificado nos dados coletados *in situ* representados na **Figura 23** (perpendicular) e na **Figura 24** (paralelo) com diferenças em torno de 5 e  $7^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. É interessante notar que nas estações localizadas

próximas à costa (**Figura 23**) a coluna de água apresentou homogeneidade termohalina vertical.

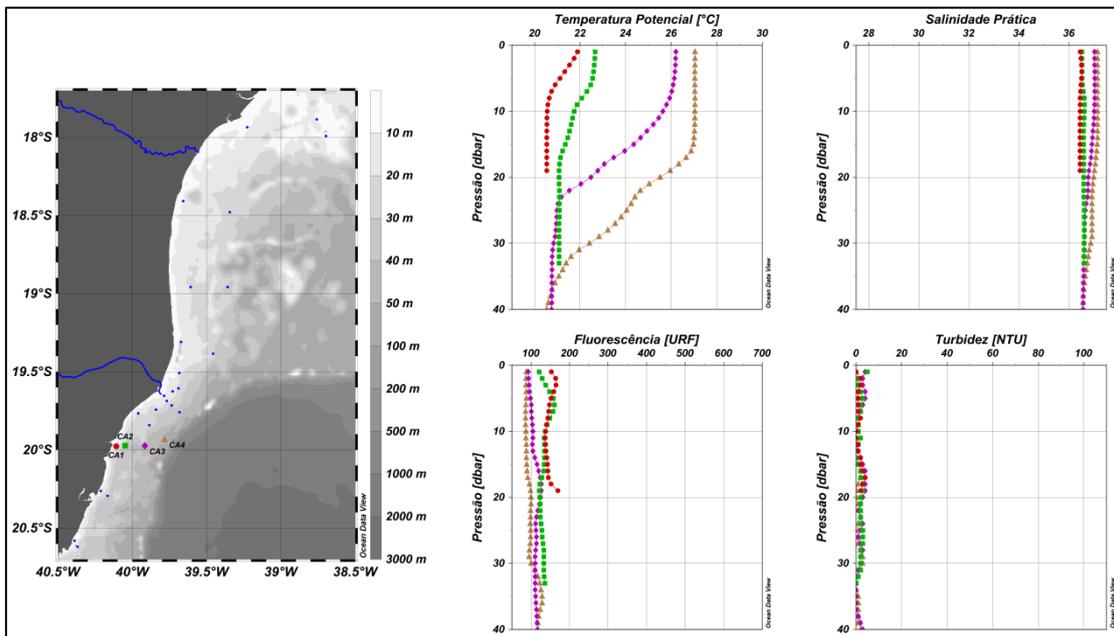


Figura 23: Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas na APA Costa das Alga durante a campanha a bordo do Noc. Solency Moura.

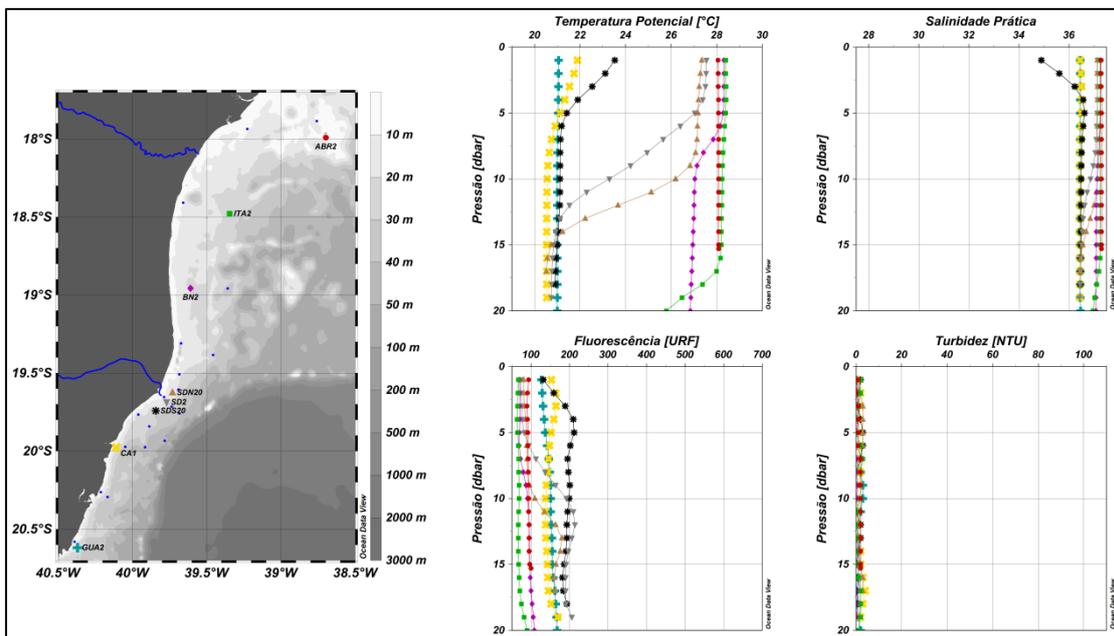


Figura 24: Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas ao longo do arco de 20 m de profundidade durante a campanha a bordo do Noc. Solency Moura.

### Campo Abaeté I e II

A **Figura 25** mostra dois momentos da condição oceânica superficial derivada da cor verdadeira da água durante os campos Abaeté I e Abaeté II.

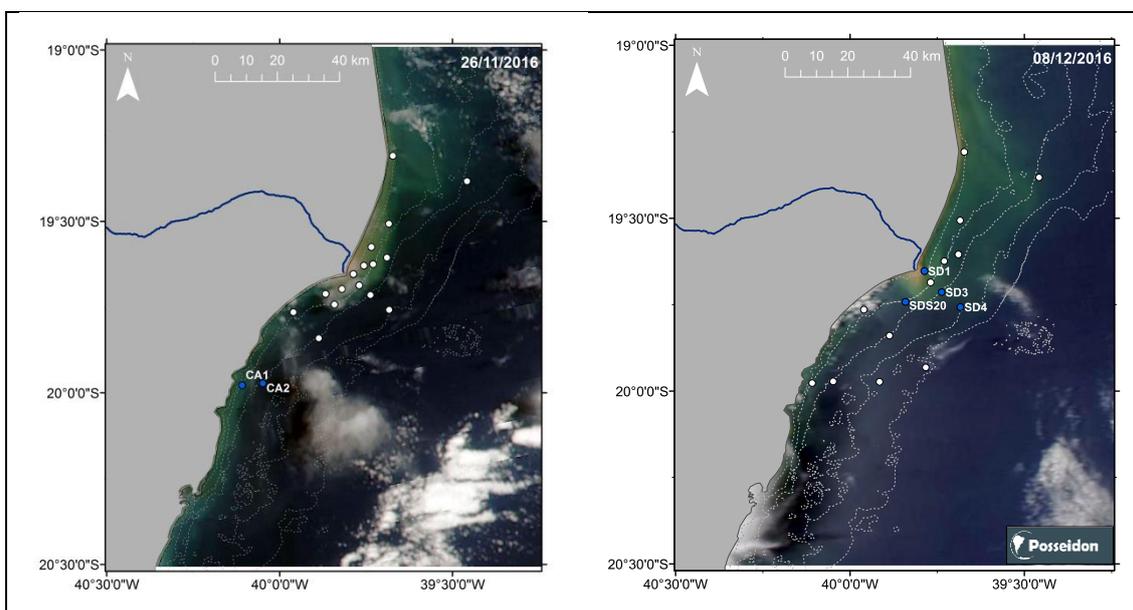


Figura 25: Imagens de cor verdadeira (esquerda – campo Abaeté I e direita – campo Abaeté II, ambas provenientes do sensor MODIS/Aqua). Os pontos brancos identificam as coletas realizadas durante as campanhas a bordo do barco Abaeté e os pontos em azul marcam as coletas realizadas no mesmo dia em que a imagem foi obtida. Claramente houve uma inversão na direção da pluma entre os campos I e II.

A mudança de padrão de deslocamento da pluma de sedimentos ocorreu principalmente próxima à foz do rio, onde se refletiu, mais claramente, no padrão térmico. A inversão para o sul/sudoeste trouxe consigo um aquecimento águas (em torno de 2 °C), a área apresentou um aumento no nível de fluorescência enquanto que a turbidez foi maior próximo do fundo e quando o deslocamento da pluma foi na direção norte (**Figuras 26 e Figura 27**). Esse mesmo padrão foi visível no perfil perpendicular a APA Costa das Algas (**Figuras 28 e Figura 29**). Além disso, como esperado, a mesma estação (#CA1) da **Figura 30 e da Figura 31** apresentou menor turbidez e maior fluorescência quando a água estava mais fria (campo Abaeté I).

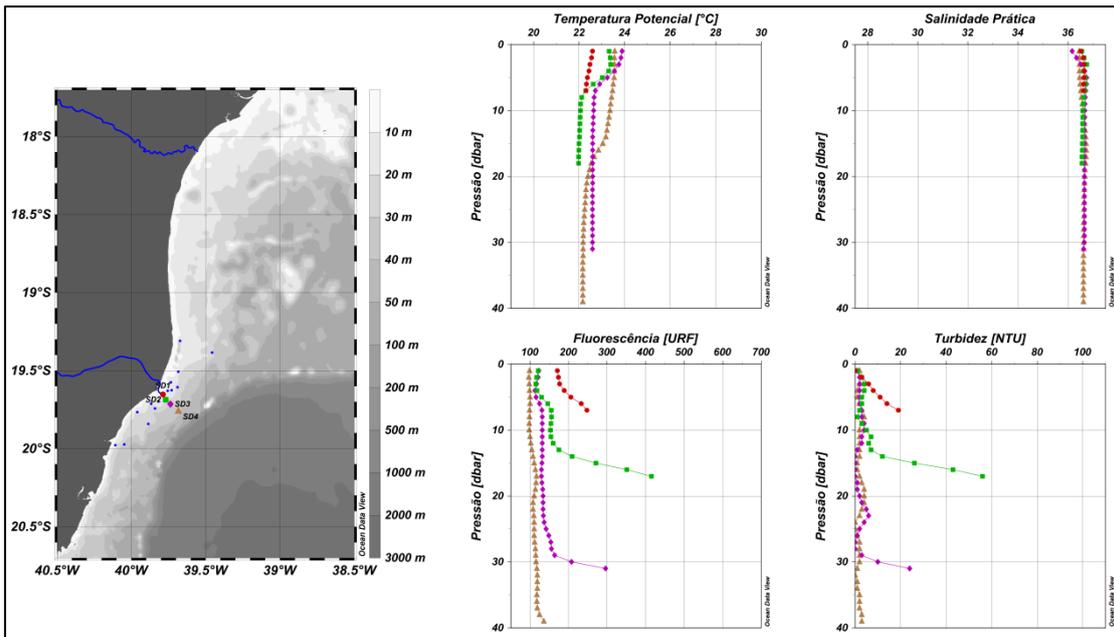


Figura 26: Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas na seção perpendicular à foz do Rio Doce durante o campo Abaeté I.

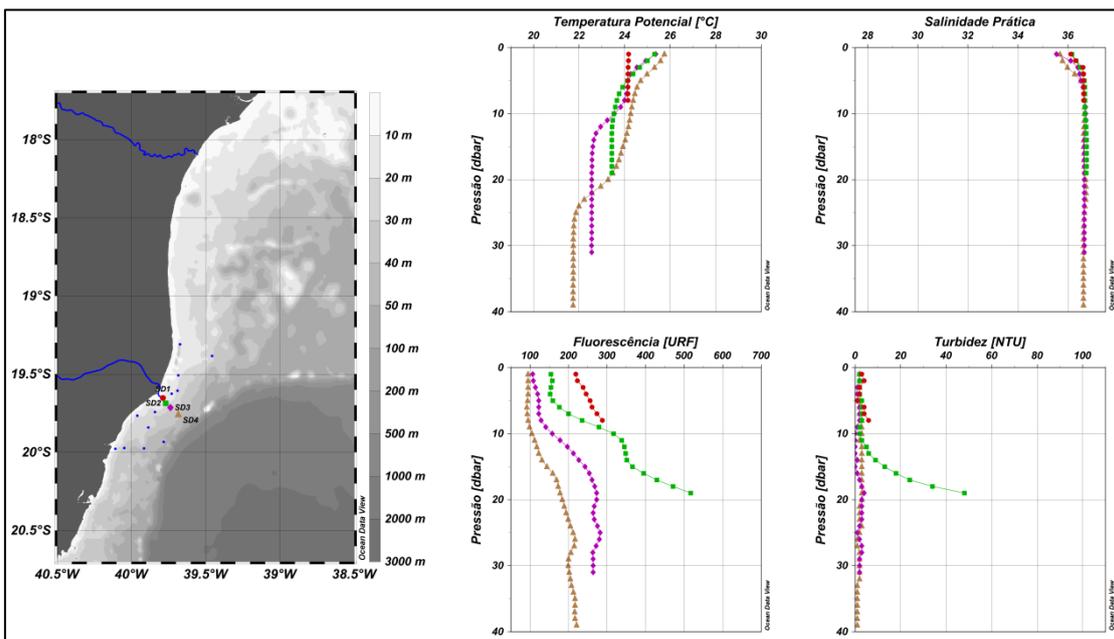


Figura 27: Perfis verticais de Temperatura Potencial (°C), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas na seção perpendicular à foz do Rio Doce durante o campo Abaeté II.

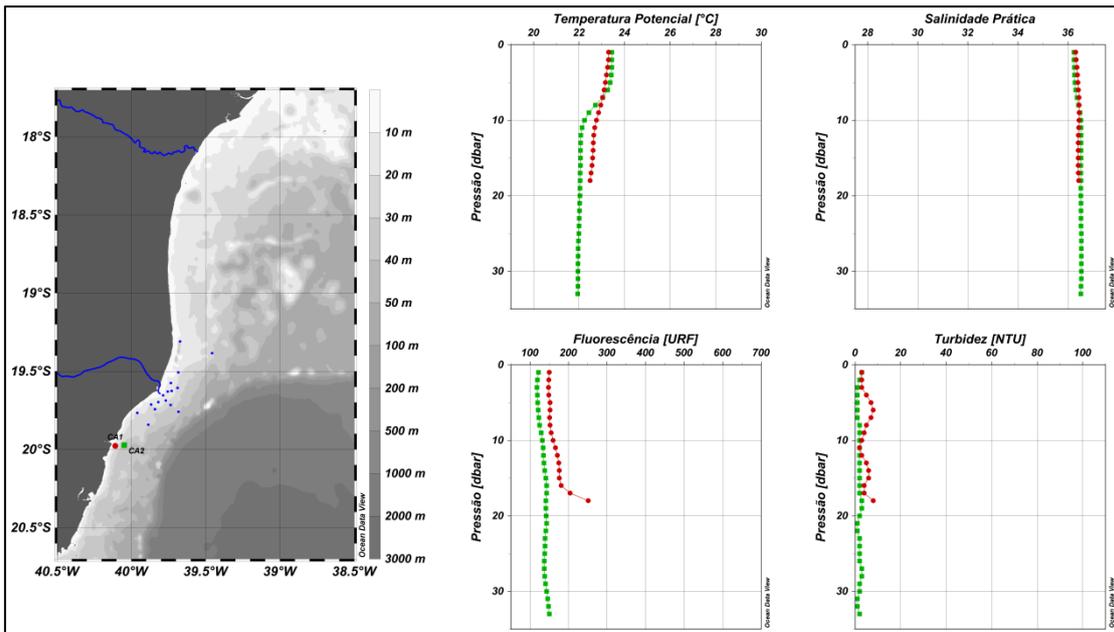


Figura 28: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas na seção ao longo da APA Costa das Algas durante o campo Abaeté I.

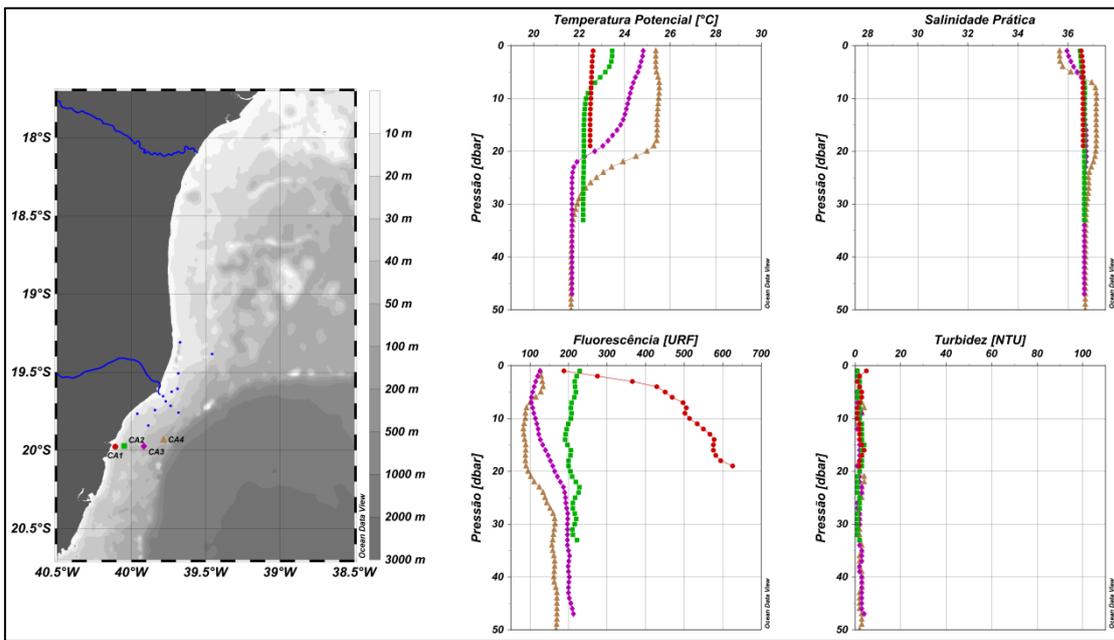


Figura 29: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas realizadas na seção ao longo da APA Costa das Algas durante o campo Abaeté II.

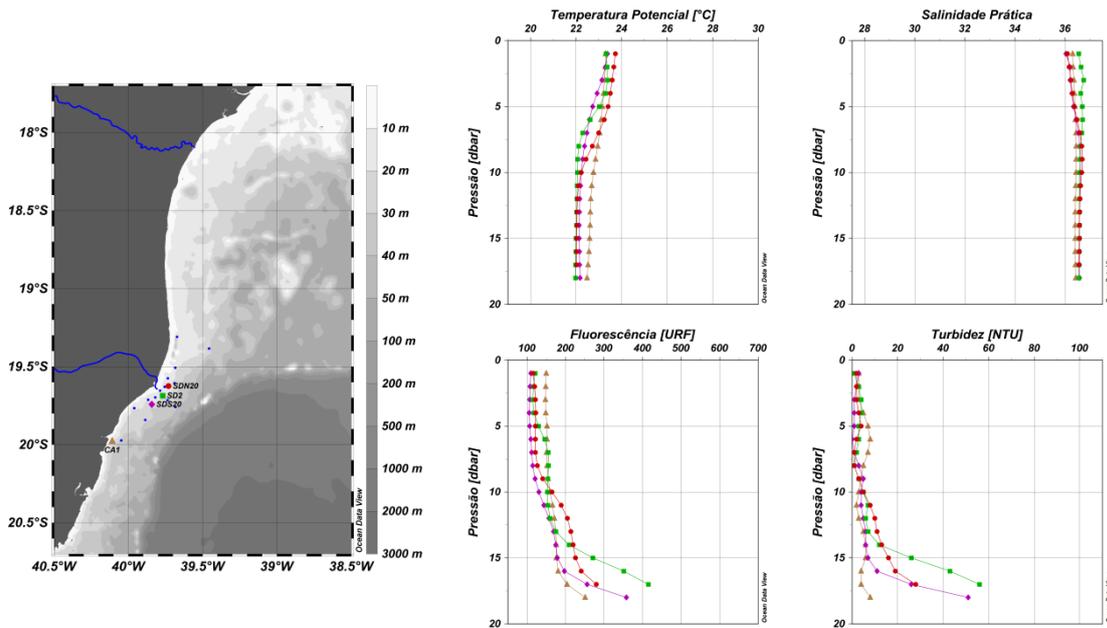


Figura 30: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas ao longo do arco de 20 m de profundidade durante o campo Abaeté I.

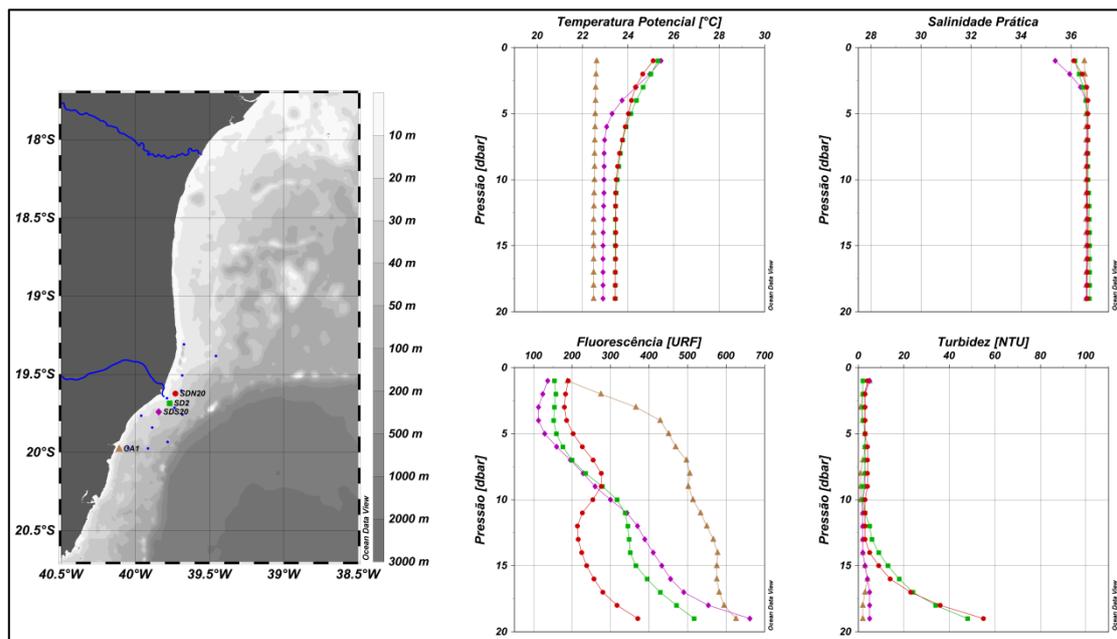


Figura 31: Perfis verticais de Temperatura Potencial ( $^{\circ}\text{C}$ ), Salinidade Prática, Fluorescência (URF) e Turbidez (NTU) das estações oceanográficas ao longo do arco de 20 m de profundidade durante o campo Abaeté II.

Um resumo das principais características observadas e estimadas para os cruzeiros realizados é apresentado na **Tabela 2**.

Tabela 2: Principais características físicas observadas e medidas durante as campanhas oceanográficas realizadas na região de estudo.

Campo	Data	Vazão <sup>1</sup>	$\tau$ <sup>2</sup>	Maré <sup>3</sup>	$\nabla T$ (perpend. à costa) <sup>4</sup>	$\nabla T$ (paralelo à costa) <sup>5</sup>	Ressurgência <sup>6</sup>	Pluma de Sedimento <sup>7</sup> (direção)
Vital de Oliveira I	26 a 29 Nov 2015	350,5 m <sup>3</sup> /s	N, NE, S ( $\approx -0.01$ Pa)	Sizígia 1,5 m	0,06 °C/km	0,12 °C/km	Incompleta	N, SW e S
Vital de Oliveira II	2 Dez 2015	265,38 m <sup>3</sup> /s	N, S ( $\approx -0.01$ Pa)	Sizígia 1,1 m	*	0,09 °C/km	*	N
Soloncy Moura I	28 Jan a 02 Fev 2016	1333,05 m <sup>3</sup> /s	N, NE ( $\approx -0.03$ Pa)	Sizígia e Quadra tura 1,3 m	0,29 °C/km	0,23 °C/km	Completa	S, frente e SW
CP+	03 a 05 Fev 2016	729 m <sup>3</sup> /s	N, NE ( $\approx -0.04$ Pa)	Quadra tura 1,3 m	0,13 °C/km	0,01 °C/km	Incompleta	S e SW
Antares	16 a 18 Fev 2016	490,06 m <sup>3</sup> /s	N, NE ( $\approx -0.07$ Pa)	Quadra tura 1,1 m	0,18 °C/km	0,03 °C/km	Completa	S e SE
Soloncy Moura II	19 a 27 Abr 2016	248,48 m <sup>3</sup> /s	N, NE ( $\approx -0.05$ Pa)	Quadra tura e Sizígia 1,4 m	0,05 °C/km	0,22 °C/km	Incompleta	SW, frente e S
Abaeté I	23 a 26 Nov 2016	275,2 m <sup>3</sup> /s	N, NE, S ( $\approx 0.04$ Pa)	Quadra tura 1,3 m	0,06 °C/km	0,02 °C/km	Completa	N
Abaeté II	06 a 10 Dez 2016	787,21 m <sup>3</sup> /s	Predomí nio, N, NE ( $\approx -0.11$ Pa)	Sizígia e Quadra tura 1,3 m	0,10 °C/km	-0,02 °C/km	Incompleta	N e S

<sup>1</sup> Média da vazão diária durante o período de coleta medida na estação de Colatina – ES. Os dados foram obtidos no sítio da Agência Nacional de Águas.

<sup>2</sup> Intensidade e direção da tensão de cisalhamento do vento (CFSR/NOAA)

<sup>3</sup> Período da maré e a maior amplitude registrada durante os dias de coleta. Os dados são provenientes do sítio da Marinha do Brasil coletados no Terminal da Barra do Riacho (ES).

<sup>4</sup> O Gradiente horizontal de Temperatura foi calculado entre as estações SD1 e SD4 ou correspondentes (perpendicular à foz do Rio Doce).

<sup>5</sup> O Gradiente horizontal de Temperatura foi calculado entre as estações SDN20 e SDS20 ou correspondentes (isóbata de 20 m).

<sup>6</sup> Ressurgência completa significa que houve a afloração da isoterma de 24°C à superfície e na ressurgência incompleta a mesma isoterma ficou sob a plataforma continental. O padrão foi definido pela análise de dados coletadas por CTD ao longo do transecto perpendicular à foz do Rio Doce e o auxílio visual das imagens de TSM.

<sup>7</sup> O padrão foi definido a partir da análise visual das imagens de cor verdadeira.

\* Não foi possível avaliar devido à ausência de coleta de dados em um transecto perpendicular à foz do rio

#### 4. Discussão

Os resultados obtidos nas diversas campanhas realizadas *in situ* evidenciaram o processo de ressurgência costeira que se desenvolve na região. Várias etapas de desenvolvimento da ressurgência foram amostradas desde a presença de água mais fria próxima ao fundo na porção mais externa da plataforma continental, passando por uma ressurgência incompleta (ex., **Figuras 10, 11, 13, 17, 18 e 22**) até a ressurgência plenamente desenvolvida (ex., **Figuras 15, 23 e 25**) com a presença de água mais fria em superfície próxima à costa.

A dinâmica na região marinha de interesse foi simulada numericamente de acordo com o item 3 da Metodologia. Os resultados obtidos para o período 2009 – 2016 são mostrados na distribuição espaço-temporal da temperatura superficial (**Figura 32**). Na plataforma externa verificou-se um ciclo sazonal bem definido ao longo de todo o transecto. Durante os meses de dezembro a maio foi observada água mais quente alternada anualmente com água mais fria nos meses de julho a novembro. Na seção sobre a plataforma média observou-se um comportamento semelhante à da plataforma externa, mas com maior ocorrência de águas com temperaturas menores que 22 °C em superfície.

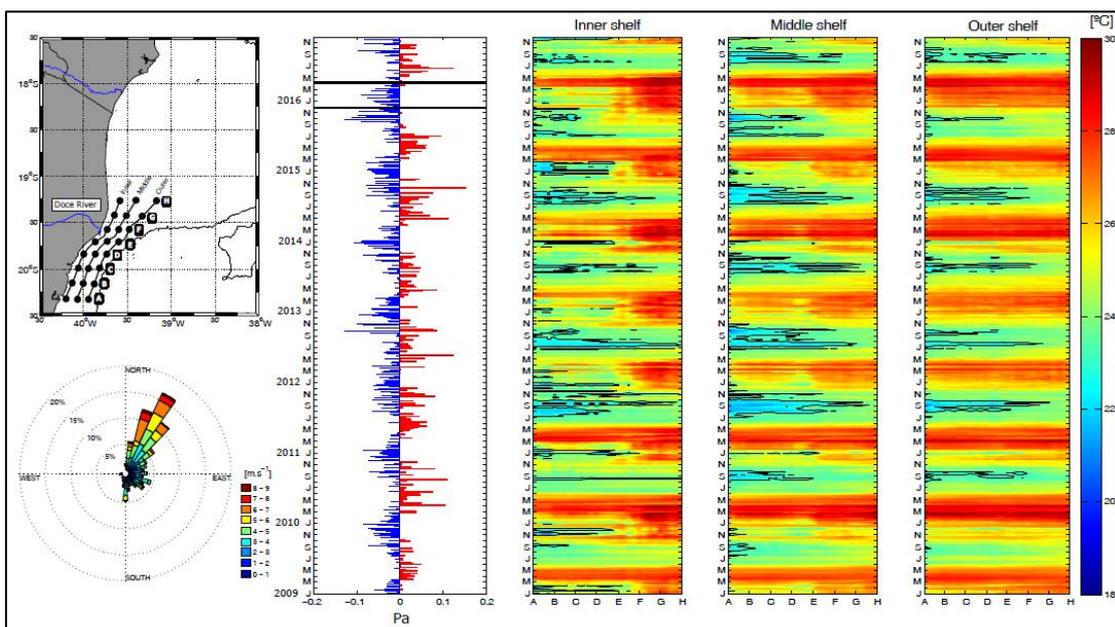


Figura 32: Distribuição espaço-temporal da temperatura na primeira coordenada sigma ao longo dos transectos mostrados no mapa à esquerda (topo). A isoterma preta delimita a temperatura de 22 °C. A rosa dos ventos climatológica (2009 a 2016) é mostrada na porção inferior esquerda. A tensão de cisalhamento da componente meridional da velocidade do vento é mostrada no primeiro painel. As barras em azul indicam vento do quadrante norte e em vermelho do quadrante sul.

Nos meses de primavera e verão houve um comportamento diferenciado na plataforma interna. A água mais fria apareceu até o ponto F. Além desta estação a água permaneceu quente, mostrando que um gradiente térmico se estabeleceu entre as águas quentes ao norte e frias ao sul da foz do Rio Doce. Esse padrão foi amostrado e identificado na **Figura 12** e na **Figura 24**.

A ascensão da água mais fria à superfície (ex., < 22 °C) não se mostrou como um processo contínuo, mas como eventos esporádicos favorecidos, principalmente, quando o impulso da tensão de cisalhamento foi favorável a ressurgência. Além disso, águas mais frias foram observadas, predominantemente, até a isóbata de 20 m ou 30 m de profundidade, dependendo da localização e da dinâmica atuante na área. Em maiores profundidades a presença de águas tropicais quentes ( $\approx 26$  °C) e salinas correspondem ao fluxo para o sul das águas associadas ao ramo interno da Corrente do Brasil ao mesmo tempo que resultam da água superficial advectada *offshore* na dinâmica de Ekman.

Tanto as forçantes quanto a abrangência espacial da ressurgência costeira são objeto de estudos em desenvolvimento. Atualmente, pode-se inferir que a ressurgência na área de interesse é favorecida por gradientes longitudinais da força gradiente de pressão (ex., Paloczky *et al.*, 2016), pela advecção superficial provocada pelo transporte de Ekman em função da ação da tensão de cisalhamento predominante no período de observação (NE) (ex., Aguiar *et al.*, 2014, Paloczky *et al.*, 2016) e pela dinâmica de mesoescala da Corrente do Brasil (ex., Martins, 2014; Martins, 2015; Roughan e Middleton, 2002).

Enquanto que a água fria chega à superfície ao sul da foz do Rio Doce, principalmente na área da APA Costa das Algas, na direção norte a presença da água fria ficou restrita à subsuperfície e se estende até, aproximadamente Barra Nova (**Figura 12** e **Figura 24**). Ao Norte dessa localidade a coluna de água apresentou homogeneidade tanto térmica quanto halina.

O padrão de abrangência espacial da água fria próximo ao fundo (**Figura 33**) foi oposto daquele observado em superfície. A água mais fria esteve presente na seção correspondente à plataforma externa ao longo de todo o período simulado. A sua maior abrangência ocorreu nos meses de primavera e verão quando foi observada até no ponto H, isto é, direcionada diagonalmente para o Banco dos Abrolhos.

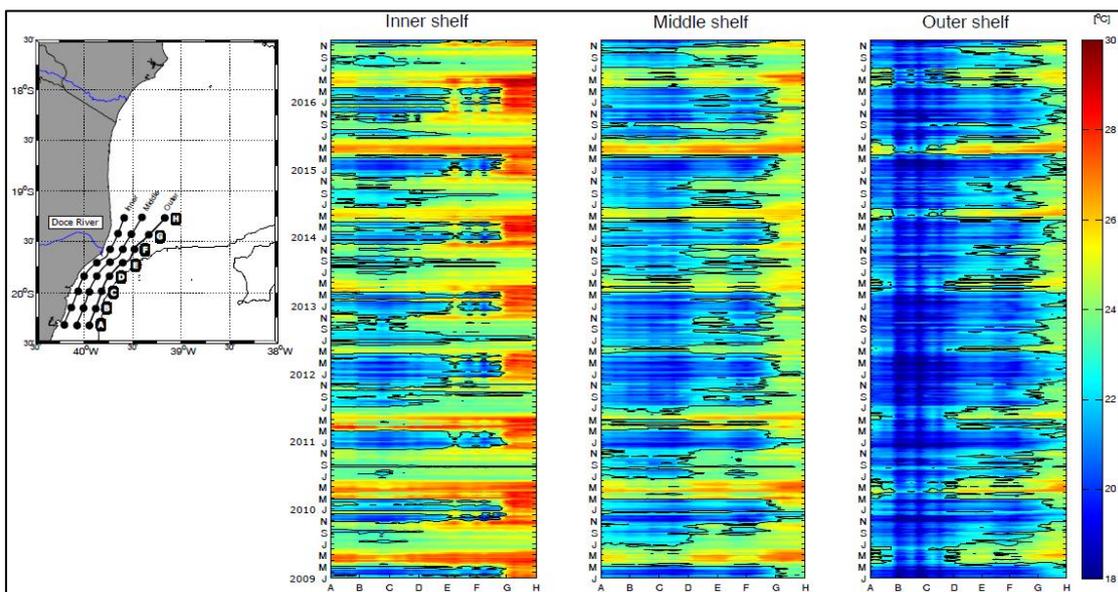


Figura 33: Distribuição espaço-temporal da temperatura na última coordenada sigma (fundo) ao longo dos transectos mostrados no mapa à esquerda. A isoterma preta delimita a temperatura de 22 °C.

Águas com temperatura menor que 22 °C raramente ultrapassaram o ponto G na seção da plataforma média. Padrão semelhante foi observado na seção correspondente à plataforma interna exceto que próximo à costa a água foi mais quente entre os pontos G e H.

Os resultados mostram que enquanto em superfície águas mais quentes foram visíveis na plataforma externa, junto ao fundo elas ocorreram próximo à costa. A sazonalidade típica visível na seção externa da **Figura 32** somente não foi visível na seção costeira da **Figura 33** em função de eventos esporádicos de presença de água fria nesta porção da plataforma continental.

Comparando-se as distribuições mostradas nas **Figuras 32** e **33** verifica-se que eventualmente a água fria presente no fundo foi observada em superfície. Dessa forma, o padrão observado indica que o gradiente térmico vertical aumentou da

costa em direção ao oceano aberto em resposta ao desenvolvimento da circulação associada à dinâmica de Ekman na ressurgência costeira.

Como esperado, as águas mais frias correspondentes à presença da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) ou uma mistura com sua influência (**Figura 34**) apresentaram maiores concentrações de clorofila-a (e maiores valores de fluorescência) comparativamente às águas mais quentes, já que possuem maior concentração de nutrientes. Maiores valores de fluorescência também foram encontrados nas estações e profundidades onde a turbidez foi maior. Embora não se descarte a influência da turbidez nesses resultados, eles também podem decorrer de maiores teores de nutrientes associados com a descarga continental.

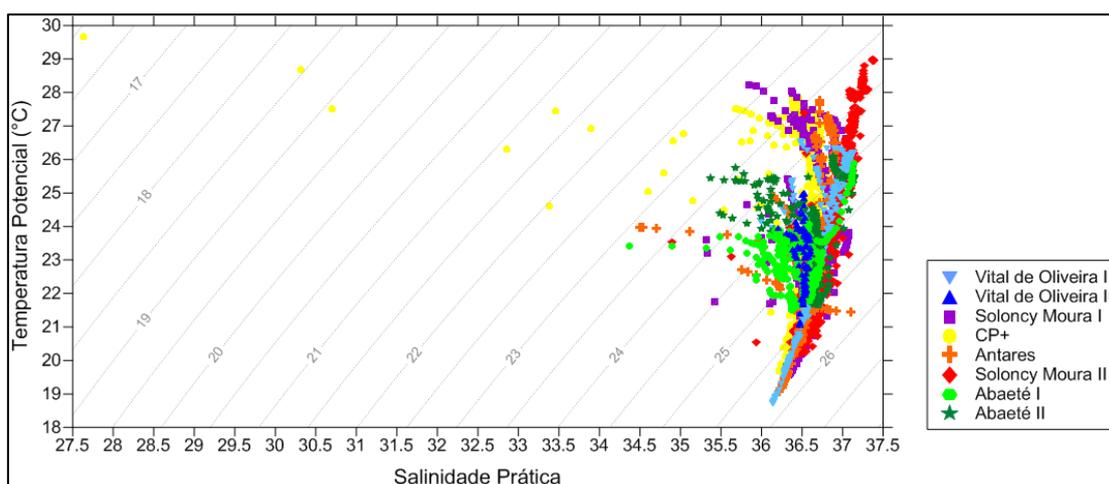


Figura 34: Diagrama TS dos dados termohalinos coletados durante todas as coletas realizadas nas campanhas *in situ*. Neste gráfico são identificadas a Água Costeira (AC) (quentes e salinidade < 35), Água Tropical – AT – ( $T > 20.6$  e  $S > 36.4$ ) e ACAS ( $T < 20.6$  °C e  $S < 36.4$ ) (Thomaz, 2012). Águas menos salinas foram observadas na região durante a campanha CP+ claramente associada a maior vazão do Rio Doce medida previamente na Estação de Colatina (Figura 3 e Tabela 2).

Quando identificados, os maiores níveis de turbidez foram encontrados próximo ao fundo<sup>1</sup>, principalmente em frente à desembocadura do rio, e nas estações localizadas ao longo da plataforma média ao sul e diagonalmente a saída do rio

<sup>1</sup> Em campo observou-se que uma pluma de sedimentos bastante superficial, aproximadamente nos primeiros 50 cm da coluna de água. Nesta situação, o equipamento utilizado para amostrar a água não conseguiu medir essa camada superficial.

para o Banco dos Abrolhos. Essa situação é exemplificada durante o segundo campo realizado com o NOc. Vital de Oliveira (**Figura 7**) em um cenário oposto ao verificado apenas dias antes em observações realizadas pelo mesmo navio (Figura 6). Naquela ocasião foram realizadas também observações dinâmicas utilizando o ADCP de casco do navio (**Figura 35**) quando foram medidas correntes subsuperficiais para NE. Nesta figura também é visível um fluxo perpendicular à costa entre 50 m e 200 m ao sul da área evidenciando a interação entre o oceano profundo e a plataforma continental.

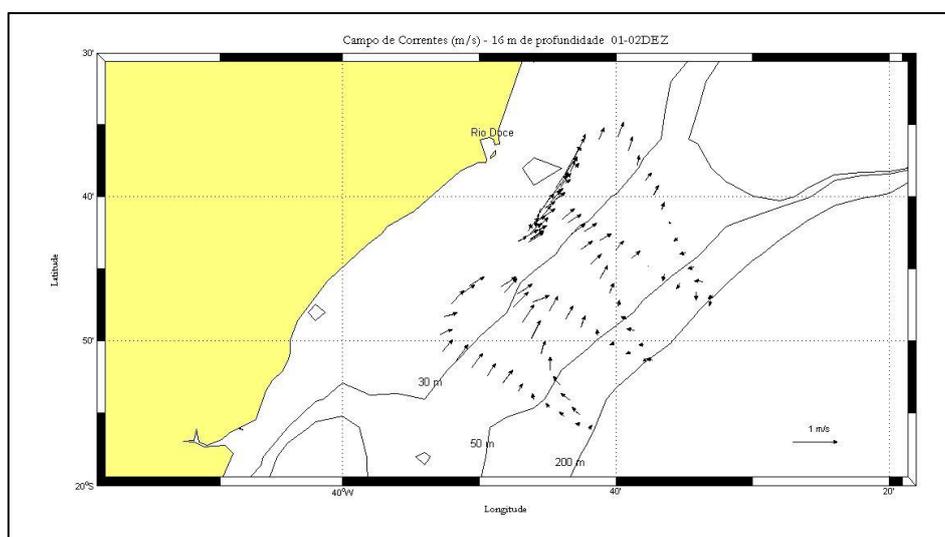


Figura 35: Campo hidrodinâmico a 16 metros de profundidade identificado na segunda pernada do NOc. Vital de Oliveira nos dias 01 e 02 de dezembro de 2015.

A dinâmica da sedimentação e do transporte de sedimento está além do escopo tratado neste relatório, mas é possível que a estratificação termohalina tenha atuado para manter o material abaixo da pycnoclina que se desenvolveu na plataforma média e externa em razão da ressurgência costeira.

Como pôde ser visto na **Figura 4**, alterações na direção da tensão de cisalhamento da componente paralela à costa foram relativamente frequentes no período de novembro de 2015 a dezembro de 2016 fazendo com o que a direção do eixo principal de deslocamento da pluma do rio variasse de norte (ex., **Figura 36**), para perpendicular à costa (ex., **Figura 37**) e para sul (ex., **Figura 38**) de acordo, principalmente, com a tensão de cisalhamento do vento atuante. De fato, com a atuação de tensão de cisalhamento do vento paralela à costa sudoeste águas mais frias avançaram às menores latitudes até, aproximadamente, Barra Nova. Nos dados *in situ* não foi observada na latitude de Barra Nova a presença

de água com salinidade menor que 35 com origem na água de descarga do Rio Doce.

Analisando-se os resultados numéricos foi encontrado que em 54 dos 731 dias (dois anos de simulação numérica - 2015 e 2016) água com salinidade menor que 35 foi identificada no Transecto 4 (**Figura 3**). Em nenhum dia foi identificada a presença desta água costeira no Transecto 5 ou 6, enquanto que em somente uma única ocasião esta água chegou ao Transecto 1 (em frente a Anchieta - ES - **Figura 3**). De fato, a frequência de ocorrência no Transecto 4 foi o dobro daquela no Transecto 3, localizado perpendicularmente a Vitória – ES. É importante ressaltar que os transectos não estão igualmente distanciados da foz do Rio Doce o que influencia diretamente nos valores encontrados.

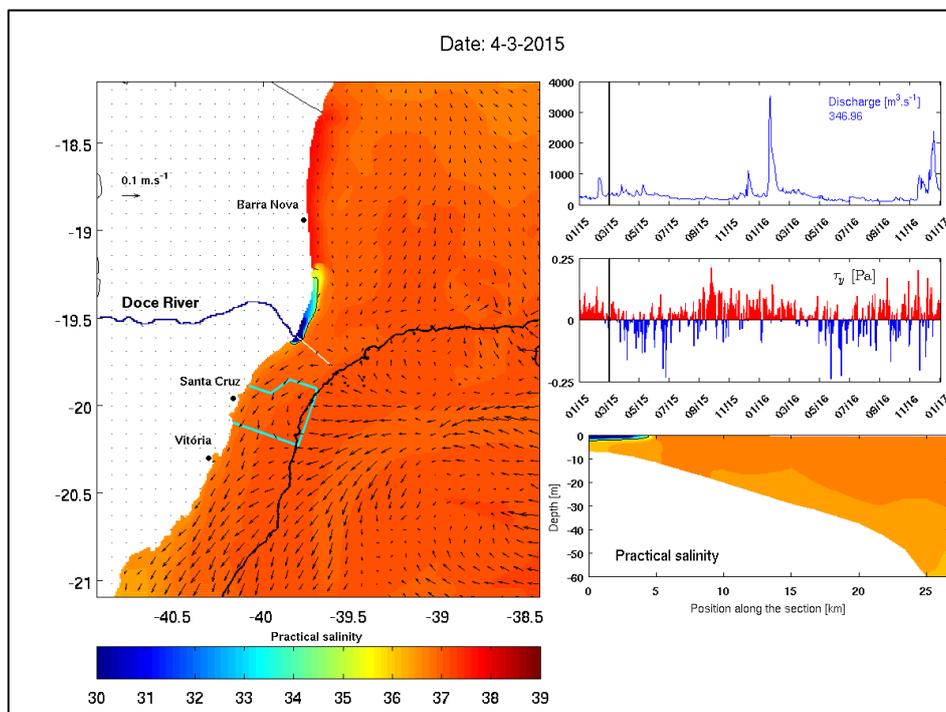


Figura 36: Campo superficial de salinidade prática para o dia 04/03/2015 com a respectiva descarga continental observada na estação de Colatina, tensão de cisalhamento meridional simulada no ponto -39.65 e -19.66 e o transecto de salinidade simulado perpendicularmente à foz do Rio Doce. Valores de tensão vermelhos/azul indicam ventos norte/sul. A linha preta vertical indica os valores válidos para a data simulada. A isohalina delimita a salinidade 35.

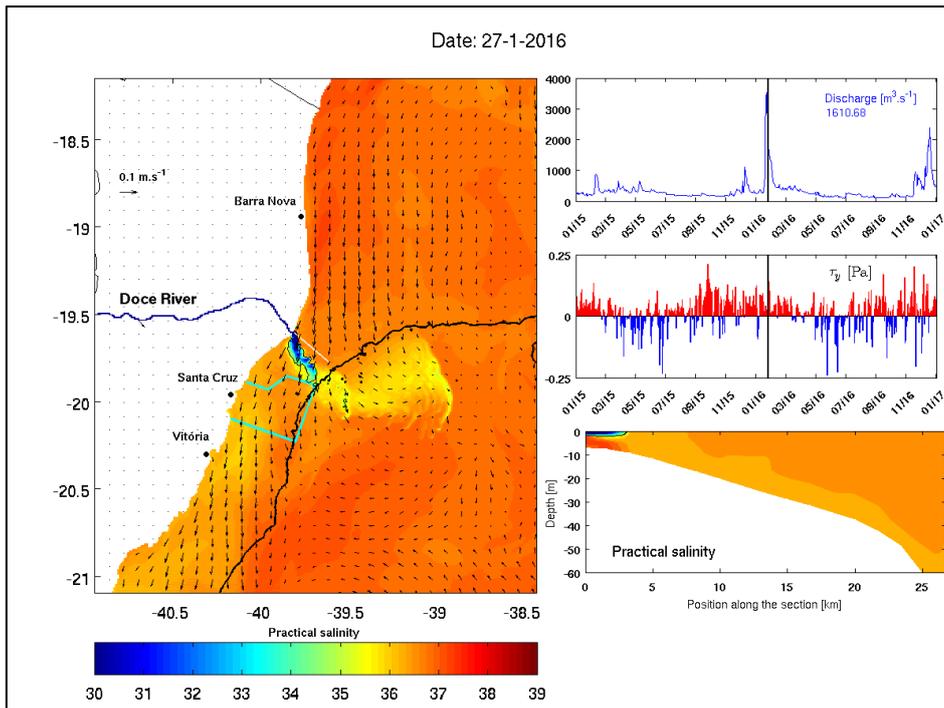


Figura 37: Campo superficial de salinidade prática para o dia 27/01/2016 com a respectiva descarga continental observada na estação de Colatina, tensão de cisalhamento meridional simulada no ponto -39.65 e -19.66 e o transecto de salinidade simulado perpendicularmente à foz do Rio Doce. Valores de tensão vermelhos/azul indicam ventos norte/sul. A linha preta vertical indica os valores válidos para a data simulada. A isohalina delimita a salinidade 35.

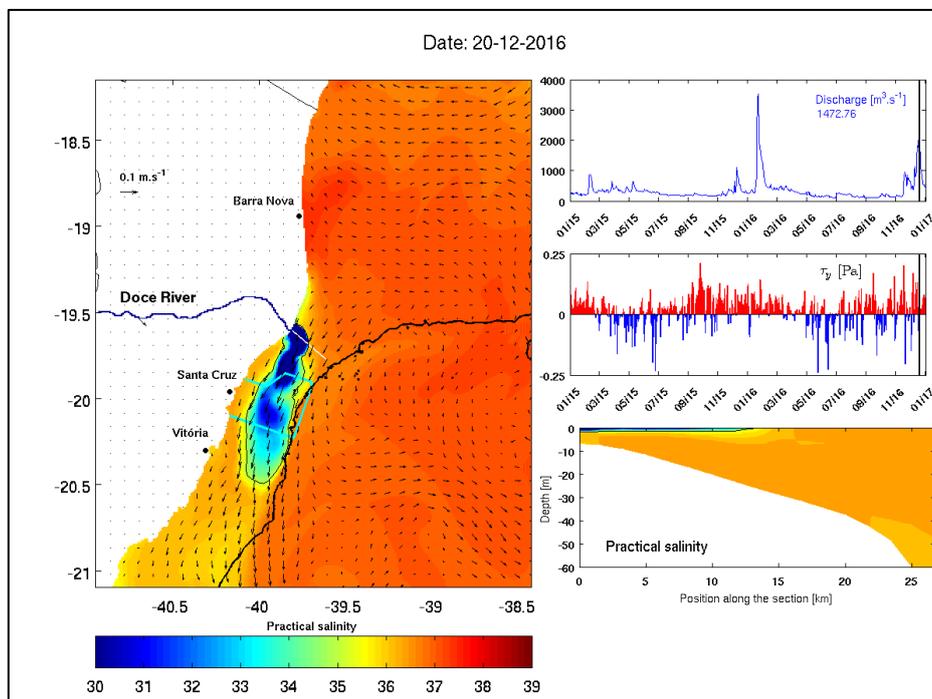


Figura 38: Campo superficial de salinidade prática para o dia 20/12/2016 com a respectiva descarga continental observada na estação de Colatina, tensão de cisalhamento meridional simulada no ponto -39.65 e -19.66 e o transecto de salinidade simulado perpendicularmente à foz do Rio Doce. Valores de tensão vermelhos/azul indicam ventos norte/sul. A linha preta vertical indica os valores válidos para a data simulada. A isohalina delimita a salinidade 35.

Distintamente dos resultados apresentados por Marta-Almeida *et al.*, 2016, a pluma do Rio Doce<sup>2</sup> (simulada aqui como água com salinidade de até 35) simulada com vazão realística não chegou a latitude de 21° S. Por outro lado, os resultados indicam que a dispersão da pluma de água costeira foi diretamente condicionada pela descarga continental, intensidade e direção da tensão de cisalhamento do vento e pelo campo termohalino marinho. Tanto os resultados *in situ* quanto aqueles simulados mostraram que a água oriunda da descarga continental se restringe aos primeiros dois ou três metros superficiais o que a deixou sujeita, principalmente, às variações espaço-temporais da tensão de cisalhamento.

Aos gradientes termohalinos superficiais observados, por exemplo, nas **Figuras 9, 16 e 21** pode ocorrer uma corrente (jato) onde se desenvolve o cisalhamento vertical da velocidade paralela à costa. A ocorrência deste processo adiciona uma complexidade a mais à dinâmica local afetando, por exemplo, a dispersão e o transporte de sedimentos no local.

#### **4. Conclusão**

Os resultados das coletas realizadas durante a primavera e o verão mostram que a ressurgência costeira é um processo permanente na região da foz do Rio Doce. Como resultado deste processo e da descarga continental se produz um padrão tanto horizontal quanto vertical de estratificação termohalina, o qual pode influenciar na dinâmica e padrão de dispersão do material em suspensão.

O padrão e a intensidade do cisalhamento do vento (local ou remoto) é outra forçante importante na região e condiciona o padrão de dispersão da pluma principalmente na região da plataforma interna e média (profundidades menores que 20 m). No entanto, à medida que a área da dispersão da pluma aumenta a dinâmica de mesoescala não pode ser descartada e necessita, obrigatoriamente, ser considerada na simulação numérica da dinâmica oceanográfica e dos aspectos biogeoquímicos na área.

---

<sup>2</sup> Nesta simulação a pluma do rio não considera a presença de material em suspensão.

## 5. REFERÊNCIAS

- Aguiar, A. L.; Cirano, M.; Pereira, J.; Marta-Almeida, M. (2014). **Upwelling processes along a western boundary current in the Abrolhos–Campos region of Brazil**. *Continental Shelf Research*, 34:42–59.
- McDougall, T.J. and P.M. Barker, (2011). **Getting started with TEOS-10 and the Gibbs Seawater (GSW) Oceanographic Toolbox**, 28pp., SCOR/IAPSO WG127, ISBN 978-0-646-55621-5.
- Martins, T R (2014) - **A Corrente do Brasil no Embaiamento de Tubarão – Oceano Atlântico Sudoeste**. Dissertação de mestrado. UFES.
- Martins, B S (2015) – **A ressurgência de Vitória**. Dissertação de mestrado. COPPE-UFRJ
- Marta-Almeida M, R Mendes, F N Amorim, Cirano M, Dias JM. **Fundão Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident**. *Mar Pollut Bull.* 2016 Nov 15;112(1-2):359-364. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.07.039. Epub 2016 Aug 5.
- Palocz, A., K. H. Brink, I. C. A. da Silveira, W. Z. Arruda, and R. P. Martins (2016) - **Pathways and mechanisms of offshore water intrusions on the Espírito Santo Basin shelf (18°S–22°S, Brazil)**. *J. Geophys. Res. Oceans*, 121, doi:10.1002/2015JC011468.
- Roughan, M.; Middleton, J. H. (2002). **A comparison of observed upwelling mechanisms off the east coast of Australia**. *Continental Shelf Research*, 22(17), 2551-2572.
- Shchepetkin, A. F., and J. C. McWilliams (2005). **The Regional Ocean Modeling System: A split-explicit, free-surface, topography following coordinates ocean model**. *Ocean Modelling*, 9, 347-404.
- Thomaz, F. d. S. (2012). **Variação Espaço-Temporal da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) entre os paralelos de 10°S e 25°S**. Monografia, Universidade Federal do Espírito Santo - Curso de Graduação em Oceanografia, Vitória.
- Umlauf, L., H. Burchard, (2003). **A generic length-scale equation for geophysical turbulence models**. *J. Marine Res.*, 61, 235-265.
- Warner, J.C., C.R. Sherwood, H.G. Arango, and R.P. Signell, (2005). **Performance of four Turbulence Closure Methods Implemented using a Generic Length Scale Method**. *Ocean Modelling*, 8, 81-113.

**VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DE MPS E SEDIMENTO DE FUNDO NA PLATAFORMA ADJACENTE À FOZ DO RIO DOCE, APÓS O APORTE DE MATERIAL DE REJEITO DE MINÉRIO: 1 ANO DE COLETAS.**

**Laboratório de Oceanografia Geológica (LaboGeo)  
Departamento de Física  
Centro de Ciências Agrárias - Alegre/UFES**

**EQUIPE**

**Dra. VALÉRIA DA SILVA QUARESMA  
Dr. ALEX CARDOSO BASTOS  
DR. MARCOS TADEU D'AZEREDO ORLANDO  
DR. CAIO VINÍCIUS GABRIG TURBAY  
MsC. BIANCA AZEVEDO LOPES  
MsC MARCOS DANIEL LEITE**

**VITÓRIA  
2016**

# VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DE MPS E SEDIMENTO DE FUNDO NA PLATAFORMA ADJACENTE À FOZ DO RIO DOCE, APÓS O APORTE DE MATERIAL DE REJEITO DE MINÉRIO: 1 ANO DE COLETAS.

## 1. Apresentação

Esse relatório apresenta e discute os resultados referentes aos levantamentos e estudos sedimentológicos realizados na Plataforma Continental Norte do Estado do Espírito Santo, visando entender a distribuição e potencial mobilidade do sedimento de fundo após o aporte da lama de rejeito originada com o desastre de rompimento da barragem de Fundão (SAMARCO mineradora), Mariana-MG. O desastre ocorreu no dia 05 de novembro de 2015 e a lama de rejeito percorreu mais de 600 km ao longo do Rio Doce chegando à foz e aportando no ambiente marinho em 22 de novembro.

O Rio Doce é um dos principais pontos de aporte de sedimento terrígeno para a plataforma continental leste brasileira. Sua descarga líquida e sólida influenciam diretamente a dinâmica sedimentar da plataforma adjacente e ao longo da linha de costa (Albino and Suguio, 2010; Bastos et al., 2015; Quaresma et al., 2015a). Alguns autores discutem a dinâmica local através de modelagem ou de interpretação dos registros geológicos, mas apesar do conhecimento já desenvolvido, ainda há muitas perguntas sem respostas. A importância no conhecimento da dinâmica sedimentar em um ambiente está diretamente ligada a processos de erosão e acumulação de sedimento, dispersão de poluente, saúde e manutenção de habitats, além de prevenir e controlar impactos por interferência humana. Entre 2012 e 2014 a equipe do LABOGEO-DOC-UFES, estabeleceu uma malha amostral onde foi realizado um monitoramento de MPS e sedimento de fundo, na plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce, até 40m de profundidade. Esses estudos surgiram justamente da necessidade de conhecimento da dinâmica sedimentar local devido a sua importância ambiental e econômica para o Estado do Espírito Santo. Esse estudo vem estabelecendo o caráter dinâmico da região em função da variabilidade das principais forçantes: aporte/descarga fluvial, ventos e ondas. Devido justamente a essa complexidade, os resultados ainda estão sendo avaliados, e infelizmente nem todos estão disponíveis. Todavia, já temos uma ideia que a sazonalidade é um fator de grande importância quando se pretende discutir a região em questão,

seja em função de períodos de maior ou menor aporte fluvial, seja pelas alternâncias das forçantes meteoceanográficas. O rompimento da barragem de rejeito de minério e o aporte deste material pelo Rio Doce no mar trouxe uma nova dimensão de estudo para a dinâmica sedimentar da região.

Em 22 de novembro de 2015, quando o rejeito oriundo do rompimento da barragem de Fundão aportou à região costeira, várias outras questões surgiram, além das questões científicas já existentes. Como a alta turbidez na coluna d'água influenciaria o sistema marinho? O sedimento superficial de fundo seria alterado? Como seria essa alteração? O aporte "anormal" do rio causaria que tipo de impacto sobre essa dinâmica? Conseqüentemente, que impacto ambiental poderia resultar deste evento? Dessa forma, as estações amostrais foram desenhadas de forma que pudéssemos verificar essa dinâmica através de um monitoramento com diversas áreas do conhecimento envolvidas. Infelizmente esse monitoramento não foi realizado de forma temporal contínua, e nem mesmo nos mesmos pontos, por uma série de questões, desde, financeiras, como de logística, atendimento a ordens judiciais, entre outras.

Em um primeiro momento, mas especificamente no dia de chegada do rejeito no oceano, uma equipe do LABOGEO-DOC-UFES coletou amostras de água para determinação da concentração de material particulado em suspensão (MPS), em uma malha espacial que englobava a área de concentração da pluma sedimentar na foz. Esta pluma tinha uma coloração alaranjada típica da lama de rejeito. No dia 27 de novembro de 2015, a equipe do LABOGEO também embarcou no NOc Vital de Oliveira da Marinha Brasileira, fazendo um levantamento mais completo e integrado com equipes da área de Oceanografia Química, Biológica e Física, tanto da UFES quanto da Marinha. A partir desse momento, o LABOGEO passou a apoiar os órgãos ambientais na investigação dos impactos, e vários campos foram realizados além de análises de dados coletados pela SAMARCO. Esses últimos foram analisados a pedido do ICMBio, IBAMA e IEMA.

Dessa forma, esse relatório consolida os dados coletados durante esse ano, e faz uma análise do que aconteceu, e de como a plataforma continental adjacente a desembocadura do rio Doce se comportou.

## 2. Expedições realizadas

Foram realizadas 8 expedições que englobaram cerca de 185 pontos amostrados (Figura 1) e diversas análises do ponto de vista sedimentar, tais como: concentração de material particulado em suspensão, granulometria do sedimento superficial, densidade do sedimento superficial e mineralogia. Nem todas as expedições tiveram análises mineralógicas ou de densidade. No total, foram cerca de 600 amostras analisadas para os vários parâmetros.

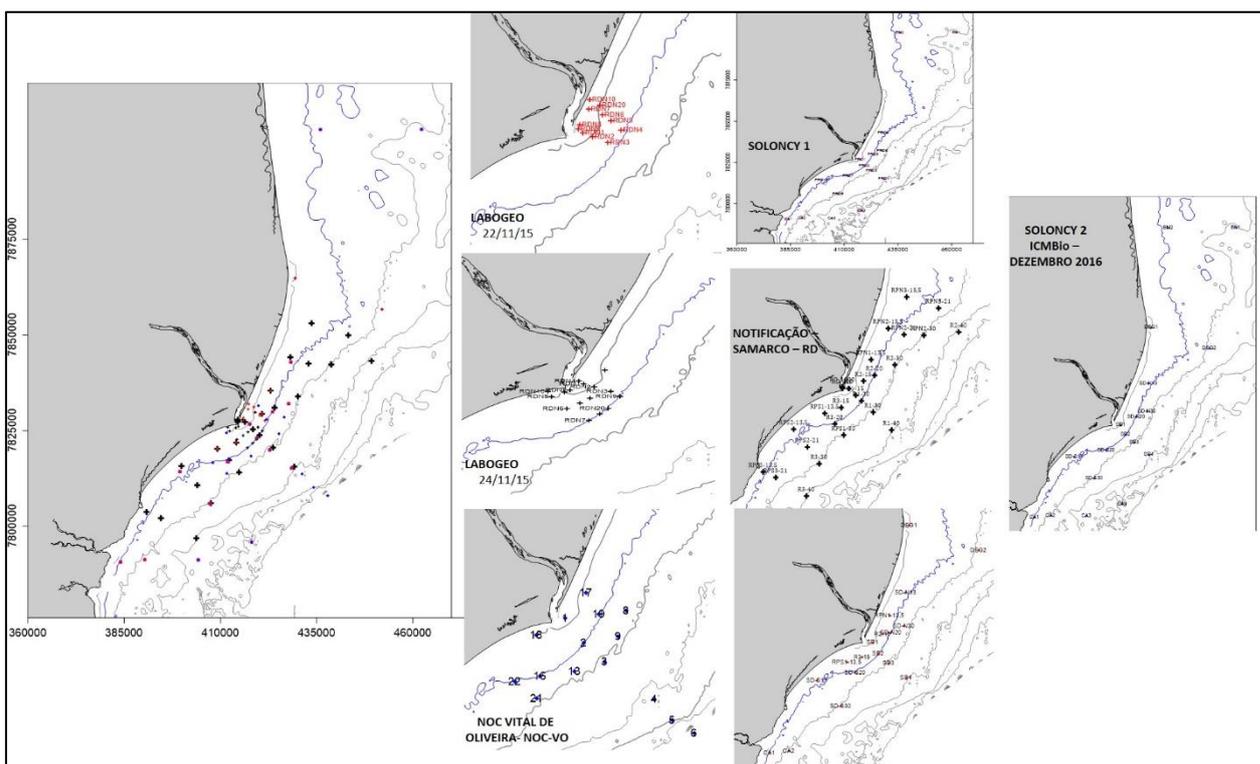


Figura 1: Localização dos pontos amostrais das diferentes expedições. a) Localização de todas as estações amostrais em todas as expedições. Os outros mapas são referentes a expedições individualizadas com a indicação de cada estação.

Abaixo segue uma tabela onde são apresentados os levantamentos realizados.

EXPEDIÇÃO	DATA	PERÍODO	ANÁLISES	Nº DE ESTAÇÕES
LABOGEO	22/11/2015	22 DE NOVEMBRO 2015	MPS	10
LABOGEO	24/11/2015	24 DE NOVEMBRO 2015	MPS	15
NOC VITAL DE OLIVEIRA- NOC-VO	27/11/2015 à 02/12/2015	NOCVO- NOVEMBRO 2015 e NOCVO DEZEMBRO DE 2015	MPS, SEDIMENTO	23
SOLONCY 1	28/01/2016 à 02/02/2016	JANEIRO 2016	MPS, SEDIMENTO	21
NOTIFICAÇÃO - SAMARCO – RD	03/02/2016 à 05/02/2016	FEVEREIRO 2016	MPS, SEDIMENTO	29
SOLONCY 2	19/04/2016 à 27/04/2016	ABRIL 2016	MPS, SEDIMENTO	27
LABOGEO - NOVEMBRO 2016	23/11/2016 à 26/11/2016	NOVEMBRO 2016	MPS, SEDIMENTO	17
ICMBio - DEZEMBRO 2016	05/12/2016 à 10/12/2016	DEZEMBRO 2016	MPS, SEDIMENTO	16

### 3. Metodologia

#### ***Material Particulado em Suspensão***

Cerca de 1L de amostra de água foram coletadas em 3 profundidades : superfície (aproximadamente a 0,5m da superfície), meio da coluna d'água e próximo ao fundo (cerca de 0,5 acima do fundo marinho ou fluvial). As amostras foram armazenadas em garrafas de 1 L e mantidas sob refrigeração após chegarem ao laboratório. Esse procedimento é necessário para se evitar proliferação de organismos animais ou vegetais que possam interferir nas medidas de concentração.

Para determinação do material particulado em suspensão (MPS) as amostras foram filtradas, com auxílio de uma bomba a vácuo, em filtros GF/F com poros de 0,7 µm previamente pesados. Posteriormente, estes filtros contendo o material em suspensão foram secos em estufa por 24 horas a temperatura de 40°C, e novamente pesados. Pela diferença do peso antes e depois da filtragem, foi obtida a concentração do MPS.

#### ***Granulometria***

O sedimento foi coletado com um busca fundo do tipo Van Veen e foram separadas três alíquotas. Duas alíquotas destinadas à análise granulométrica e uma para a análise de densidade superficial do sedimento de fundo.

Em laboratório as alíquotas para a análise granulométrica foram lavadas para retirada de sal e secas em estufa a 40°C. Após estarem secas as amostras foram quarteadas para atingir peso ideal para a análise (cerca de 50g). Cada alíquota foi então submetida à lavagem em peneira de 63 µm para separação da fração cascalho/arenosa da lama. A parte cascalho/arenosa foi submetida a peneiramento a seco de 0,5 em 0,5 Fi e a parte lamosa foi submetida a queima da matéria orgânica (MO) por adição de peróxido de hidrogênio. A queima da MO se faz necessária para não provocar erros nas medidas granulométricas. Assim o que está sendo analisado são apenas as partículas minerais. Após esta etapa a amostra foi submetida ao granulômetro a laser modelo Malvern Mastersize 2000 que também efetuou as medidas de 0,5 em 0,5 Fi da parte lamosa. Cabe ressaltar que o equipamento tem capacidade para medir partículas de até 0,24 µm em tamanho.

### ***Densidade superficial do fundo***

Para determinação da densidade do fundo foi utilizado o método descrito por Amos & Sutherland (1994) onde a densidade é igual a massa úmida pelo volume da mesma. Para tal foi utilizado um ependorf de 20ml que armazenava as amostras superficiais, sendo mantido sob refrigeração até o momento da análise.

### ***Mineralogia de Argila***

As frações lamosas tiveram a sua mineralogia determinada pelo método da difratometria de raios-x.

O resultado das análises do equipamento de raios-x é transmitido através de valores angulares ( $2\theta$ ) e intensidade de sinal. Com base nestes valores, gráficos que representam os difratogramas são montados em planilhas eletrônicas.

Os difratogramas registram nos eixos das abscissas o ângulo  $2\theta$ . O ângulo entre um feixe de raios-x que difratam na superfície de um plano cristalino e a normal ao plano é  $\theta$ . Com base na geometria e conhecendo-se a equação de Bragg, é possível medir as distâncias (d) entre planos dentro de um cristal e com isso,

determinar a possível espécie mineral cristalina. No eixo das ordenadas são dispostos os valores relativos à intensidade do sinal analítico (energia absorvida por um determinado plano cristalino). Com base nesse parâmetro, é possível medir indiretamente os tamanhos dos cristais e seus graus de perfeição cristalina (cristalinidade).

O procedimento analítico interpretativo teve como base principalmente fichas e bases minerais existentes na literatura e WEB, onde são listados parâmetros relativos aos distanciamentos dentro dos retículos cristalinos (d), além das relações angulares e axiais em diferentes espécies minerais.

Outro método utilizado foi a fluorescência de raios-x, capaz de informar os principais constituintes químicos presentes em porcentagem em peso e partes por milhão (ppm), nas substâncias analisadas (tabelas no Anexo 1).

Assim, procedeu-se a comparação da interpretação mineral dos difratogramas, com a química presente, como forma de validar os dados.

#### **4. Resultados**

Os resultados serão apresentados de forma comparativa considerando somente as estações coincidentes amostradas nas diferentes estações. A análise é feita com base em um perfil de coleta transversal à costa e amostras distribuídas ao norte e ao sul da foz do Rio Doce. Para facilitar o entendimento, as amostras serão definidas pelo mês e ano de coleta.

#### ***CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO (MPS)***

As estações ao longo do perfil transversal à costa e em frente a desembocadura do Rio Doce evidenciam os momentos de maior aporte de material em suspensão, durante esse período de monitoramento. As maiores concentrações de MPS (entre 60 e 600 mg/L) foram observadas nas expedições LABOGEO Novembro-2015 e NOC-VO Novembro-15, ambas coletadas na primeira semana da chegada da lama de rejeito no mar (Figura 2). Os maiores valores de concentração de MPS predominam nas amostras junto ao fundo. Temporalmente, os valores de MPS caem drasticamente nas mesmas estações, voltando a se elevarem em Novembro/Dezembro de 2016. Os maiores valores de MPS ao longo do perfil transversal à costa são encontrados principalmente na estação SD 02 (20m de profundidade, cerca de 600mg/L). Vale destacar que

o maior valor de concentração de MPS medido na foz do Rio Doce corresponde a estações coletadas em 22 e 24 Novembro-15 e que não foram amostradas nas expedições seguintes (Quaresma et al., submetido). Estes valores chegaram a 9000 mg/L.

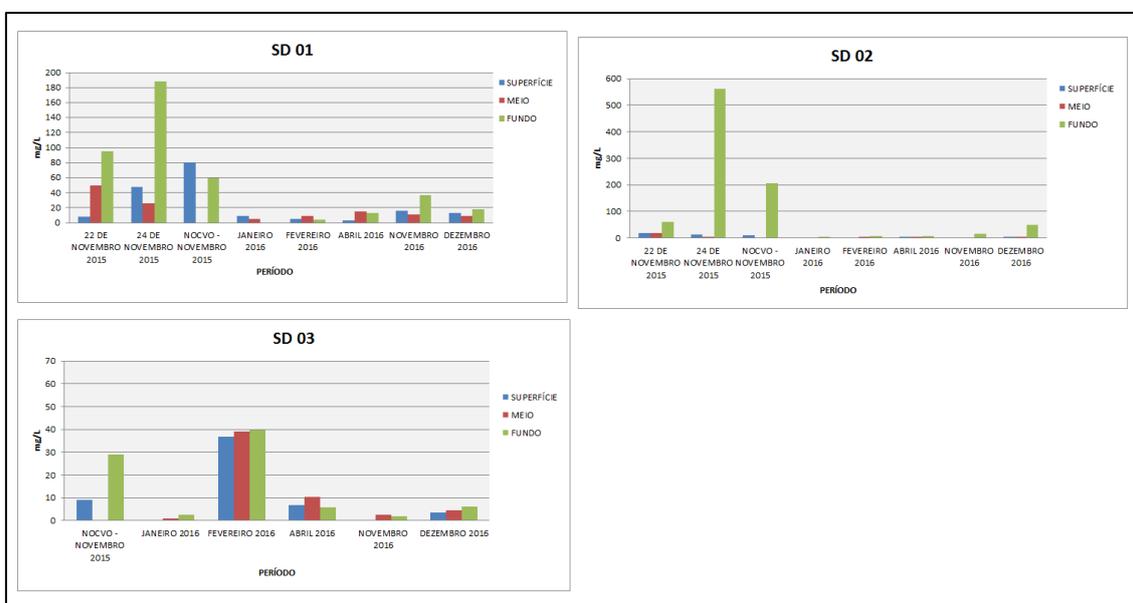


Figura 2: Concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS) em um perfil em frente à desembocadura do Rio Doce. Para localização das estações, ver Figura 1.

Analisando os resultados por distribuição de profundidade das estações, apenas para as expedições a partir de janeiro de 2016 (expedição SOLONCY 1), observa-se que na profundidade de 15m (estação SD-N13, Figura 3a) os maiores valores de MPS estão ao norte da foz e junto ao fundo (por volta do 50Mg/L). Observa-se ainda que nesta mesma estação ao norte, as maiores concentrações de MPS foram medidas na expedição de Janeiro de 2016 (SOLONCY1), sendo que após este período ocorre uma queda nos valores medidos e um aumento da concentração só é observado nas coletas de Novembro e Dezembro de 2016 (em torno de 20mg/L). Quando a análise se dá para os 20m de profundidade (SD N20), observa-se ainda que os maiores valores de MPS estão em direção ao norte. Entretanto, a maior concentração de MPS medida (140mg/L) se dá em Dezembro de 2016 (também junto ao fundo), e não em Novembro de 2015 (Figura 3b).

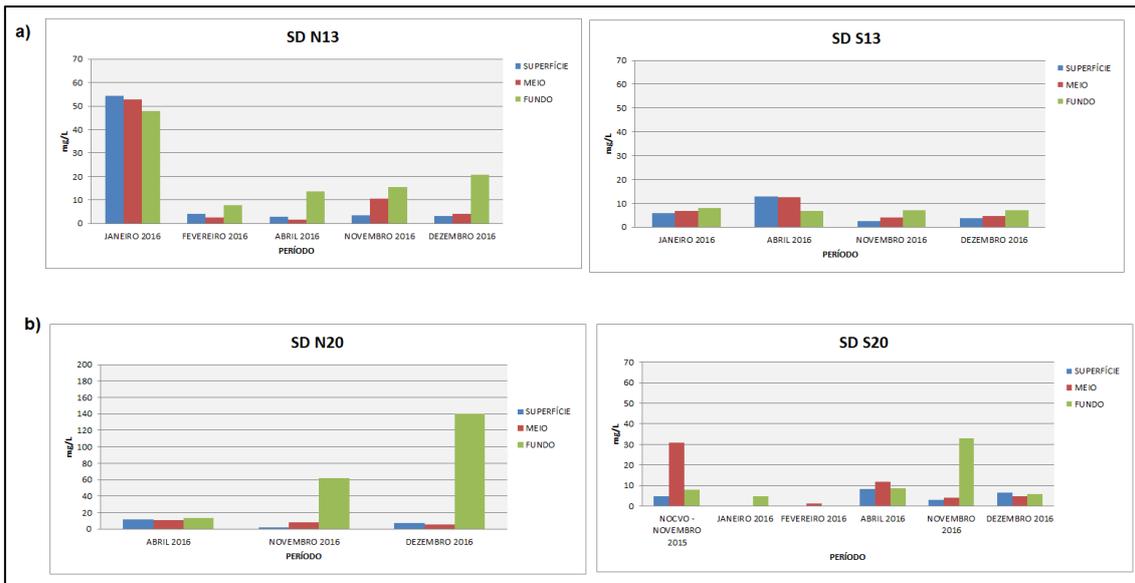


Figura 3: Concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS) próximo aos 10m de profundidade (a) e próximo aos 20m de profundidade (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

A análise nas estações com 30m de profundidade novamente indica que os valores de concentração de MPS foram maiores ao norte da foz e observados na expedição de Janeiro de 2016 (SOLONCY 1), não ficando estabelecido um aumento nas coletas de Novembro/Dezembro 2016 (Figura 4).

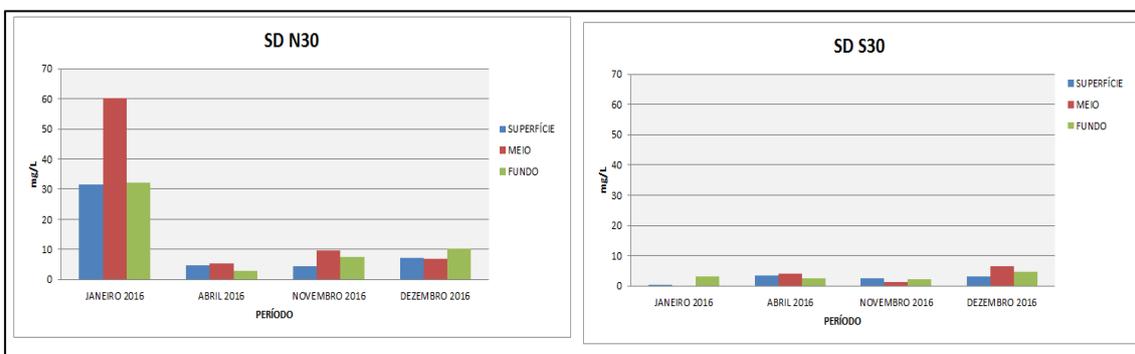


Figura 4: Concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS) próximo aos 30m de profundidade. Para localização das estações ver Figura 1.

A área que abrange a APA Costa das Algas, cerca de 35km ao sul da foz, também foi analisada. Nesse caso os resultados mostram (Figura 5) que durante a expedição Janeiro 2016 (SOLONCY 1), as estações mais profundas (CA 03 e CA04) apresentaram valores mais elevados de concentração de MPS (próximo dos 40 mg/L). A variação de concentração de MPS entre superfície, meio e fundo é observada em CA 03, mas não em CA 04. As estações mais rasas CA01 e CA02 apresentaram valores de concentração mais baixos, porém a estação mais

próxima a costa, CA 01, apresenta um pico de concentração junto ao fundo (quase 60 mg/L) na expedição de Dezembro-16.

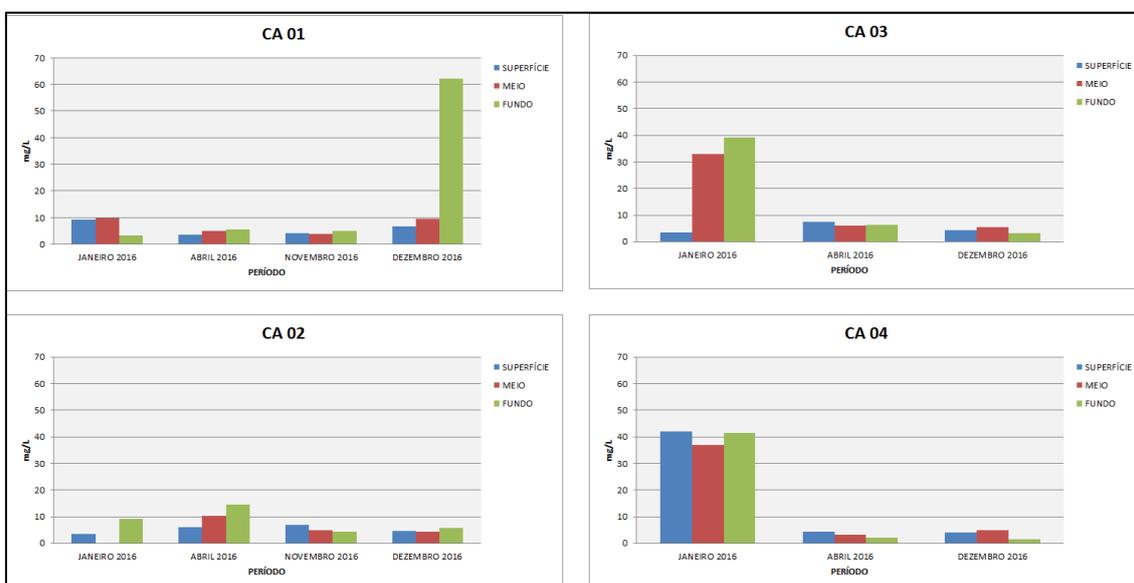


Figura 5: Concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS) na Plataforma Continental da APA Costa das Algas. Para localização das estações, ver Figura 1.

As estações de DEG01 e 02 se localizavam na região conhecida como Degredo que fica cerca de 45 Km ao norte da desembocadura do rio. Nessa área os maiores valores de MPS também ficaram restritos a estação mais rasa (12m) e próximo ao fundo (70 mg/L). Cabe ressaltar que essas estações só foram amostradas em duas expedições Abril 2016 (SOLONCY 2) e Dezembro 2016 (Figura 6).

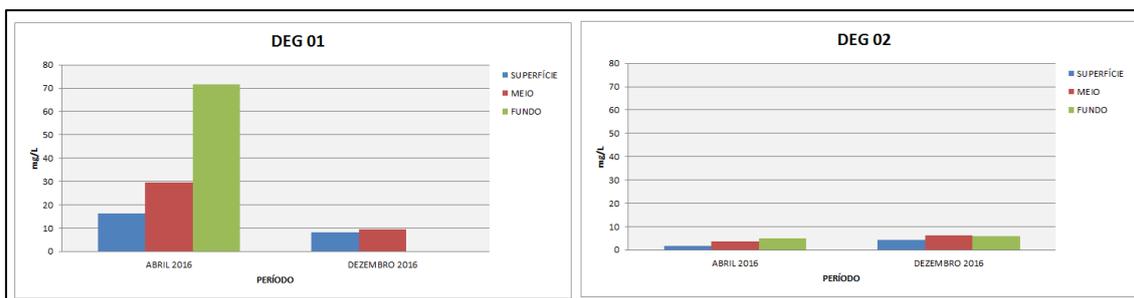


Figura 6: Concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS) em Degredo. Para localização das estações, ver Figura 1.

Os resultados da região de Abrolhos abrangem apenas as Expedições Janeiro2016 (SOLONCY1) e Abril 2016 (SOLONCY2). As outras expedições não se estenderam até a região dos parcéis e do arquipélago de Abrolhos. Dessa

forma, temos apenas uma variação de cerca de 3 meses, entre fevereiro e abril de 2016. Como pode ser observado pela Figura 7a os valores de MPS nas estações de Abrolhos foram bem inferior as encontradas na plataforma continental adjacente a foz do Rio Doce. No caso de Abrolhos os maiores valores não ultrapassam 13 mg/L e não apresentam grandes variações entre os períodos amostrais, principalmente na estação ABR 01. Quando se observa a aparência dos filtros da estação ABR 04 (Figura 7b), nota-se que os mesmos ficam bem claros, indicando que os valores de concentração de MPS, encontrados em Abrolhos não necessariamente estão vinculados a presença de sedimento e podem estar muito mais associados a presença de organismos.

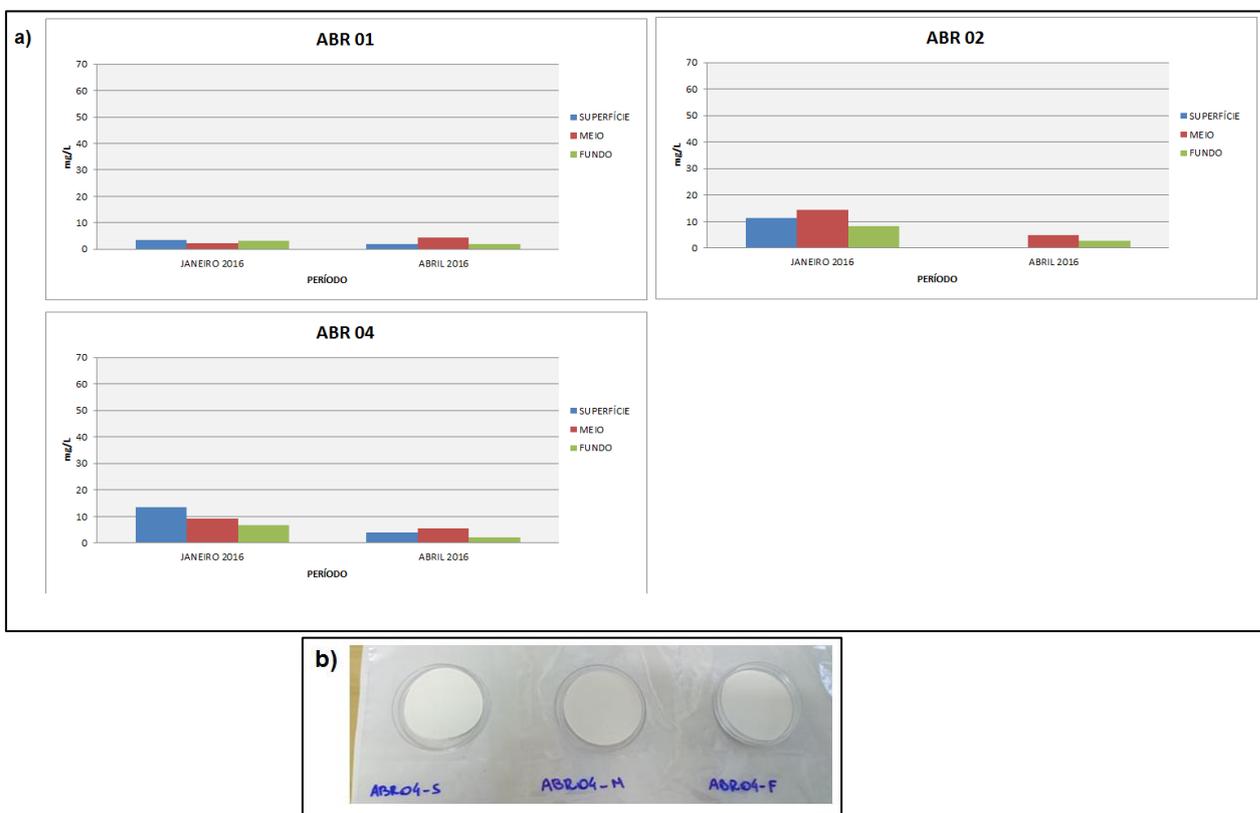


Figura 7: Concentração de Material Particulado em Suspensão (MPS) na Plataforma dos Abrolhos (a) e aparência dos filtros da estação ABR 04 (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

Alguns detalhes desses resultados serão discutidos mais a frente como, por exemplo, o perfil de decantação de partículas e a presença de valores altos no meio da coluna d'água.

### **GRANULOMETRIA DO SEDIMENTO SUPERFICIAL**

As análises granulométricas serão apresentadas da mesma forma como foi apresentado os resultados de MPS, sendo que a expedição do LABOGEO dos dias 22 e 24 de novembro de 2015 não coletou sedimento de fundo.

O perfil transversal à linha de costa e em frente à foz do Rio Doce apresenta uma variação temporal nos teores de areia e lama principalmente na estação SD 01 e SD03 (Figura 8a). Quando observamos como essa distribuição em classes granulométricas (Figura 8b) se encontra, observamos que as estações SD 02 e SD03 sofrem um deslocamento dessa curva para as classes mais finas. O mesmo não acontece na estação SD 01 que apresenta uma variação na distribuição das classes granulométricas mais não necessariamente um afinamento das mesmas. No geral, todas as estações se apresentam como unimodais. Na estação SD 02 a moda se desloca de areia fina/silte grosso para silte fino/muito fino. Na estação SD 03 a moda também sofre um deslocamento de areia grossa para areia média, sendo que o que mais chama a atenção é o achatamento da curva que passa a ser mais bem distribuída em direção aos finos. Claramente ocorreu um aporte de classes siltosas e argilosas que não foram observadas nas expedições Janeiro 2016 (SOLONCY 1) e Fevereiro 2016 (NOTIFICAÇÃO). As fotografias das amostras são apresentadas na Tabela 2.

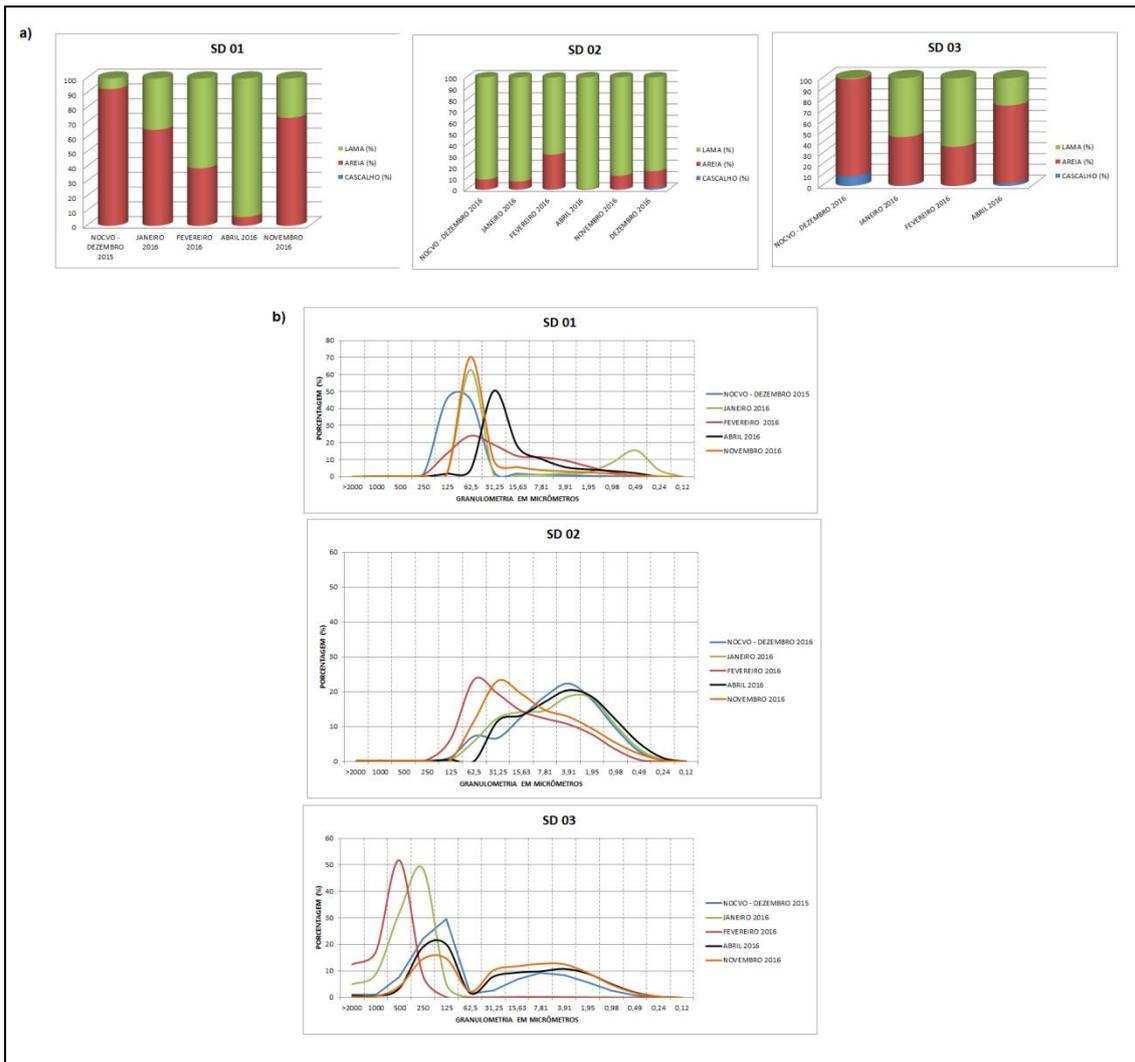


Figura 8: Teores de cascalho, areia e lama (a) e distribuição das curvas granulométricas (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

Tabela 2: Foto de amostras sedimentares das estações SD 02 e 03.

AMOSTRA	EXPEDIÇÃO	
SD 02	ABRIL-16	
	NOVEMBRO 16	
SD 03	ABRIL 16	

	NOVEMBRO 16	
--	-------------	---

Analisando a distribuição por batimetria, observa-se que a estação SD N13 (13m de profundidade, norte da desembocadura) não apresentou grandes variações nos teores de lama e areia (Figura 9a), mas a estação ao sul da desembocadura, SD S13, apresentou um comportamento diferenciado, com diminuição considerável dos teores de lama nas duas últimas expedições. Quando passamos a analisar a distribuição das classes granulométricas (Figura 9b) na estação SD N13, não se observa grande alteração na forma da curva. A mesma se mantém unimodal em silte grosso. A estação SD S13 (sul da desembocadura), apesar de se manter unimodal em areia média, apresenta uma diminuição nos teores de lama. O aspecto visual do sedimento superficial em duas expedições é apresentado na Tabela 3.

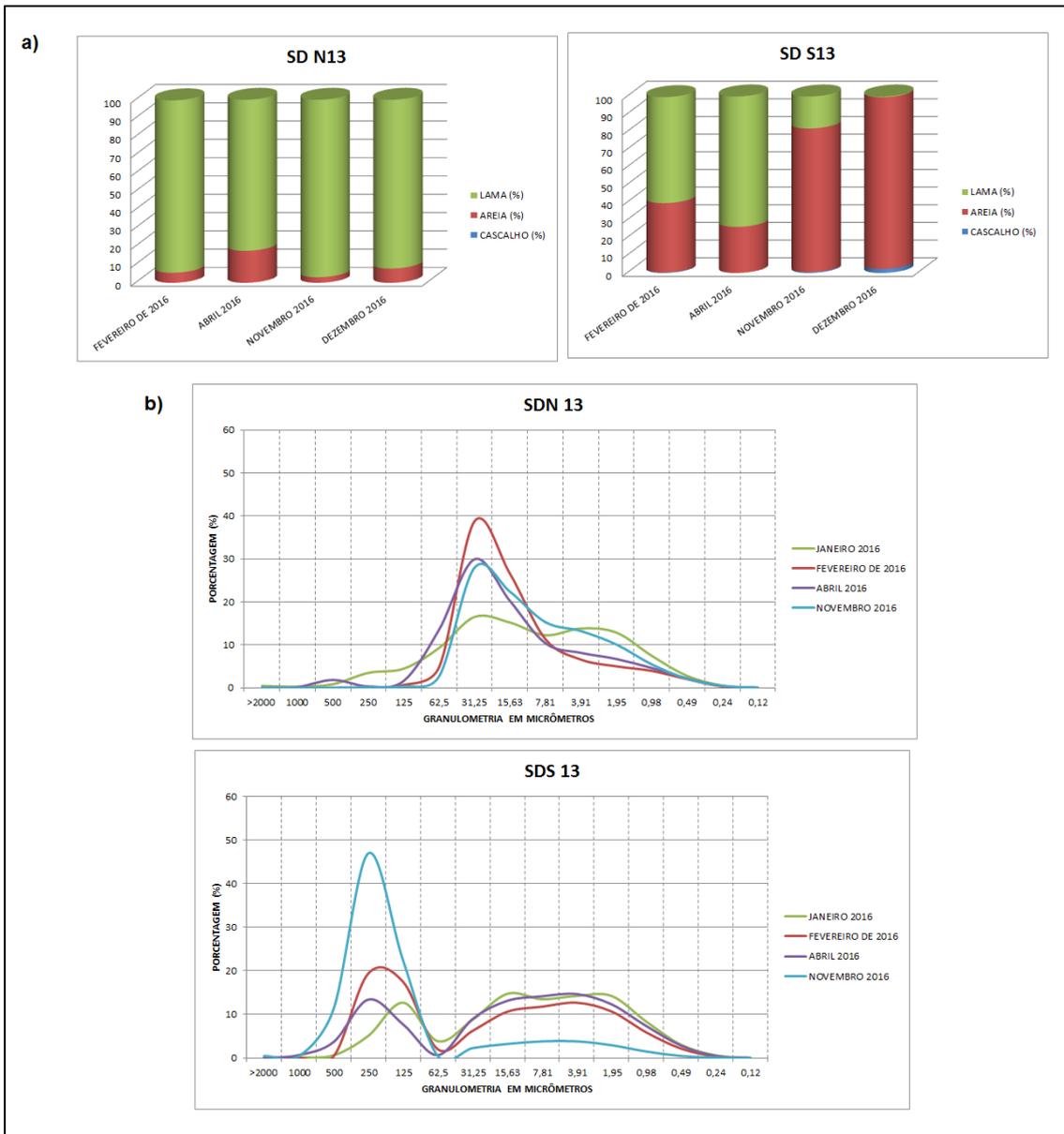


Figura 9: Teores de cascalho, areia e lama (a) e distribuição das curvas granulométricas (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

Tabela 3: Foto de amostras sedimentares das estações SD N13 e SD S 13.

AMOSTRA	EXPEDIÇÃO	
SD N13	ABRIL 16	
	NOVEMBRO 16	

SD S 13	ABRIL 16	
	NOVEMBRO 16	

Quando se analisa as amostras na profundidade de 20m, observa-se que a variação dos teores de areia e lama é muito pequena (Figura 10a). No entanto em Janeiro 2016, na expedição SOLONCY 1, a estação SD N20 se apresentava mais arenosa do que nas outras expedições subsequentes. A análise das classes granulométricas indica um comportamento unimodal das estações. A moda da amostra se concentra em areia muito fina no caso da SD N20 e em silte grosso na SD S20, norte e sul da desembocadura do rio, respectivamente. Para auxiliar a visualização, a Tabela 4 mostra o aspecto do sedimento em duas expedições distintas.

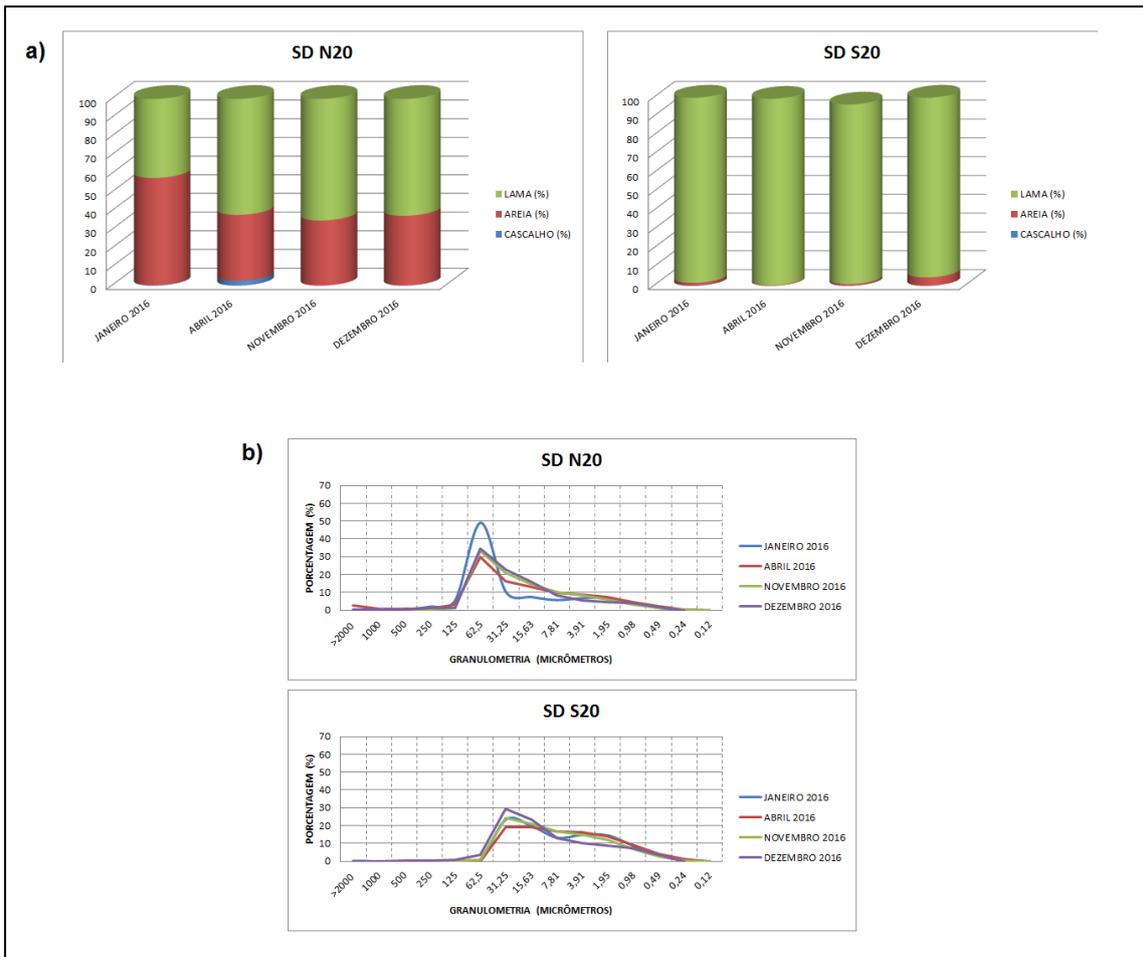


Figura 10: Teores de cascalho, areia e lama (a) e distribuição das curvas granulométricas (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

Tabela 4: Foto de amostras sedimentares das estações SD N20 e SD S20.

AMOSTRA	EXPEDIÇÃO	
SD N20	ABRIL 16	
	NOVEMBRO 16	
SD S20	ABRIL 16	

	NOVEMBRO 16	
--	-------------	---

Na profundidade de 30m, a variação granulométrica nas estações ao sul e ao norte da foz se dá de acordo com a Figura 11a. A SD N30 (norte) apresentou uma maior variação nos teores de areia na expedição de Abril 2016, quando a mesma apresentou teores de areia próximo aos 60%, enquanto nas outras campanhas o teor não ultrapassou 30%. A estação SD S30, ao sul da foz, também não apresentou variações significativas, claramente apresentando domínio arenoso. O interessante é que a única variação de teores notável também se deu na expedição de Abril 2016 (SOLONCY 2), quando houve um aumento do teor de lama na amostra.

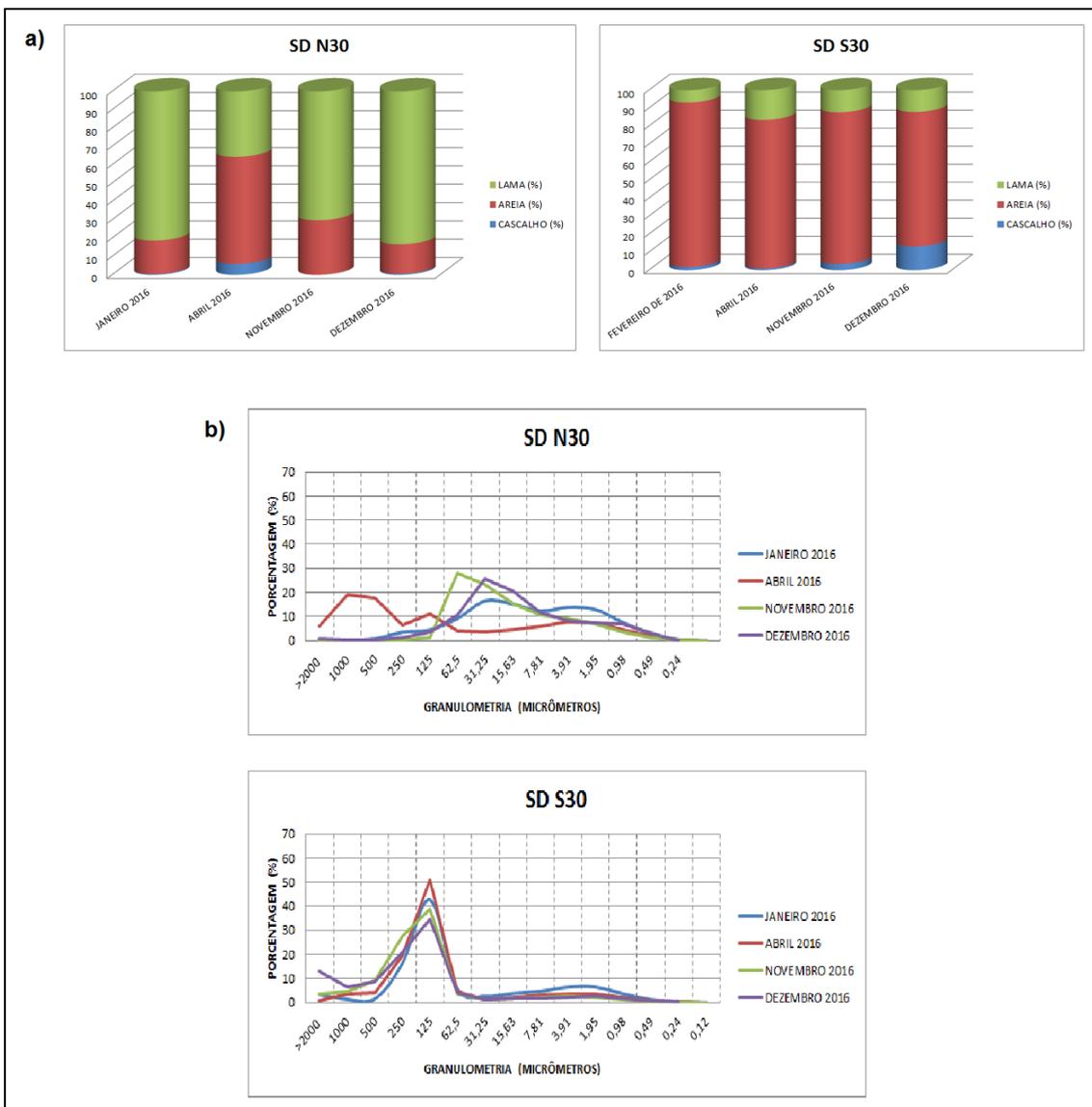


Figura 11: Teores de cascalho, areia e lama (a) e distribuição das curvas granulométricas (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

Do ponto de vista das classes granulométricas, a estação SD N30 apresentou uma mudança de polimodal em Janeiro e Abril 2016 para unimodal em Novembro e Dezembro 2016 (Figura 11b). Na expedição de Abril 2016 (SOLONCY 2), a moda principal se desloca para a classe das areia grossa e nas demais expedições fica nas classes de areia muito fina e silte grosso, ou seja, em abril de 2016 a estação apresentava domínio de sedimento grosso. A estação SD S30 se manteve unimodal em areia fina e não sofreu alteração de uma expedição para outra. A Tabela 5 apresenta o aspecto visual das amostras.

Tabela 5: Foto de amostras sedimentares das estações SD N30 e SD S30.

AMOSTRA	EXPEDIÇÃO	
SD N30	SOLONCY 2	
	NOVEMBRO 206	
SD S30	SOLONCY 2	
	NOVEMBRO 206	

Se deslocando em direção sul, na plataforma continental que engloba a Unidade de Conservação Costa das Algas, em um perfil transversal à linha de costa pode ser observado que nas duas estações mais rasas (CA 01 e CA 02) ocorre uma variação dos teores de areia e lama (Figura 12a). A estação CA 01 apresenta um domínio lamoso em janeiro/fevereiro de 2016 e totalmente arenoso em novembro e dezembro de 2016. A estação CA 02 também apresentou domínio lamoso em abril de 2016 (SOLONCY 2), mas o mesmo resultado não foi observado para as outras expedições. A estação CA 03 mais profunda (40m de profundidade) se manteve constante em termos de teores. Em termos de distribuição das classes granulométricas (Figura 12b), a estação CA 01 teve um domínio unimodal com exceção da expedição Abril 2016 (SOLONCY 2), onde se apresentou bimodal. Observa-se claramente que nas duas últimas expedições houve um deslocamento da moda em direção as classes de areia grossa e média, enquanto nas expedições de Janeiro 2016 (SOLONCY 1) e Abril 2016 (SOLONCY 2), a moda estava em silte muito fino. A estação CA 02 apresentou distribuição unimodal, no entanto essa moda se desloca nas diferentes expedições, indo de silte grosso na expedição de abril de 2016 (SOLONCY 2) para areia grossa em Dezembro de 2016. A estação CA 03 se apresenta também

unimodal com a expedição de dezembro de 2016, se concentrando em areia grossa a média. A Tabela 6 mostra o aspecto visual das amostras em duas expedições.

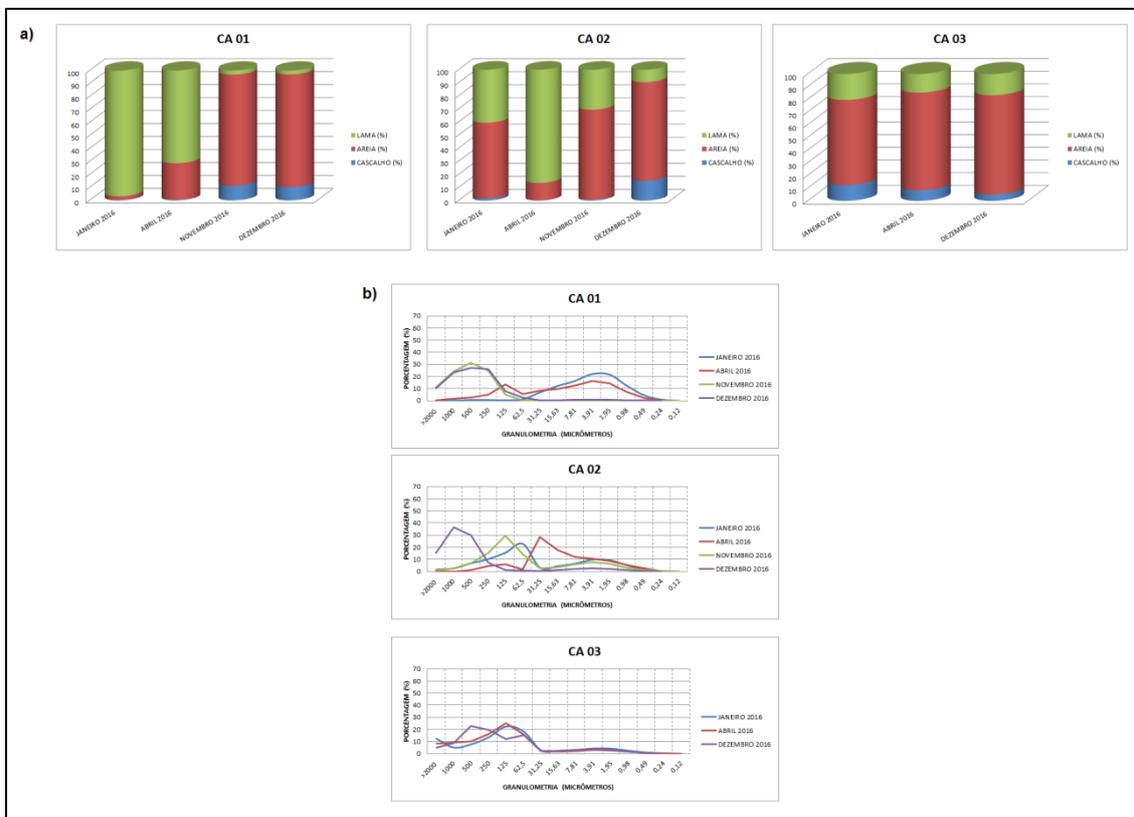


Figura 12: Teores de cascalho, areia e lama (a) e distribuição das curvas granulométricas (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

Tabela 6: Foto de amostras sedimentares das estações CA 01 e CA 02.

AMOSTRA	EXPEDIÇÃO	
CA 01	ABRIL 16	
	NOVEMBRO 16	

CA 02	ABRIL 16	
	NOVEMBRO 16	

Nas estações de Degredo (DEG 01 e 02) foram coletadas amostras em abril de 2016 (SOLONCY 2) e em dezembro de 2016. Os teores de areia e lama não variaram muito durante as coletas e se manteve o domínio lamoso nas duas estações. (Figura 13a) A distribuição nas classes granulométricas (Figura 13b) se mostra unimodal nas duas estações e sem variação na amostra, se mantendo em areia muito fina e silte grosso. A Tabela 7 mostra o aspecto visual da amostra.

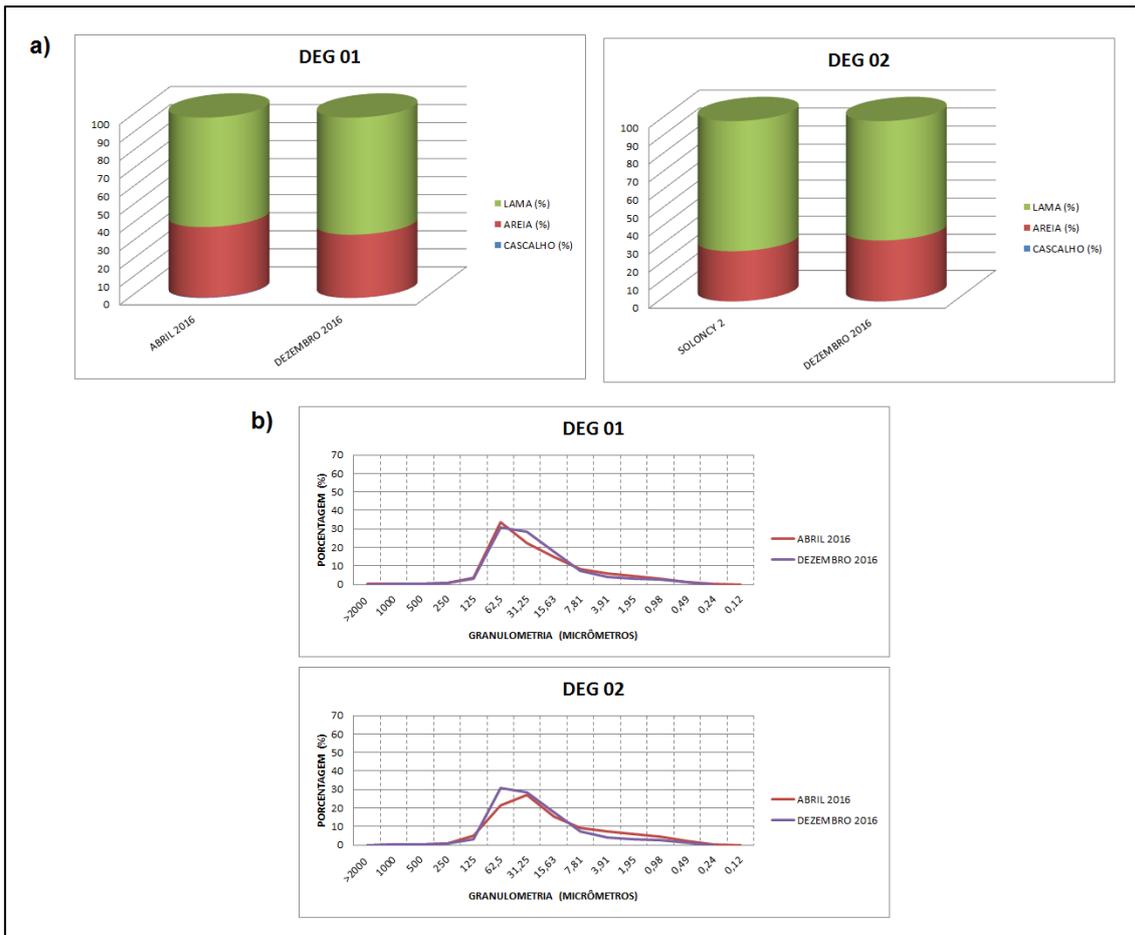


Figura 13: Teores de cascalho, areia e lama (a) e distribuição das curvas granulométricas (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

Tabela 7: Foto de amostras sedimentares das estações DEG 01 e DEG 02.

AMOSTRA	EXPEDIÇÃO	
DEG 01	ABRIL 16	
	NOVEMBRO 16	
DEG 02	ABRIL 16	
	NOVEMBRO 16	

A análise granulométrica na região dos parciais e arquipélago de Abrolhos também se restringe às expedições realizadas em Janeiro 2016 (SOLONCY 1) e Abril 2016 (SOLONCY 2). No caso dessas estações, todas tinham domínio arenoso e nas estações ABR 01 e 02 os teores de cascalho ficaram entre 13 e 50% (Figura 14a). As classes granulométricas se apresentaram de forma unimodal (Figura 14b). As modas se concentraram basicamente em cascalho, areia grossa e média. Apenas na estação ABR 04 durante a expedição Abril 2016 houve um deslocamento dessa moda para areia fina.

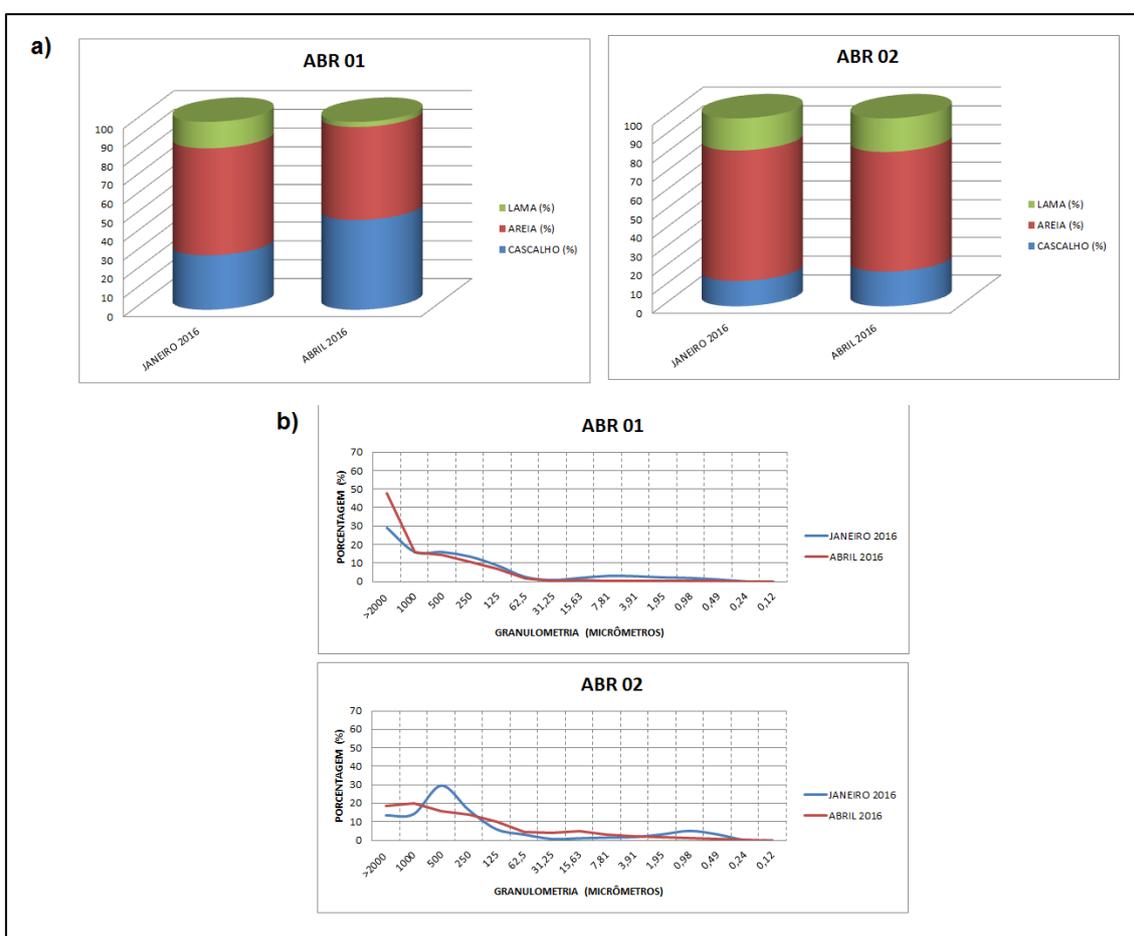


Figura 14: Teores de cascalho, areia e lama (a) e distribuição das curvas granulométricas (b). Para localização das estações, ver Figura 1.

## DENSIDADE DO SEDIMENTO SUPERFICIAL

Os resultados de densidade do sedimento superficial serão apresentados apenas para duas expedições: Abril 2016 (SOLONCY 2) e Novembro 2016.

No perfil transversal à costa em frente à foz do Rio Doce, a densidade do sedimento superficial se apresenta, de forma geral, menor na expedição de

Novembro de 2016 em relação a Abril 2016, principalmente nas estações mais profundas (SD 03 e SD04) (Figura 15).

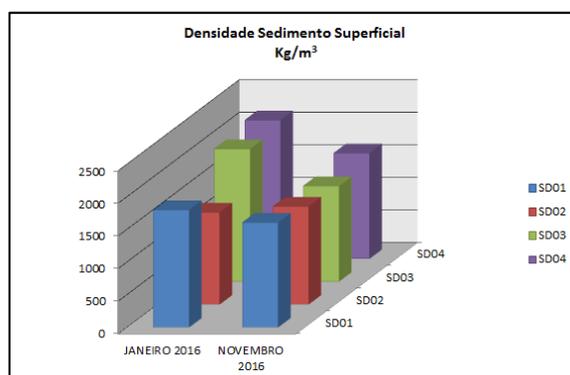


Figura 15: Distribuição da densidade do sedimento superficial. Para localização das estações, ver Figura 1.

Em termos de distribuição por profundidade, essa mesma tendência se confirma apenas nas estações localizadas na profundidade de 20m. Nas demais estações e profundidades existe uma variação. Nas estações ao longo da isóbata de 13 m, tanto para a estação ao norte quanto ao sul do rio (SD N13 e SD S13 respectivamente), ocorre justamente o inverso. Em Novembro-16 foram observados os maiores valores de densidade (Figura 16).

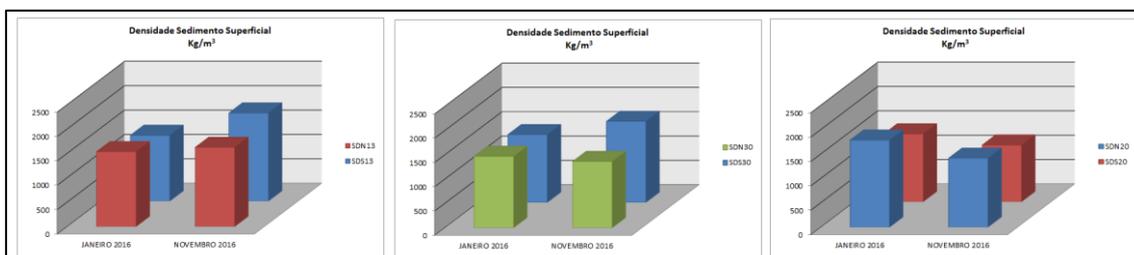


Figura 16: Distribuição da densidade do sedimento superficial. Para localização das estações, ver Figura 1.

No conjunto de todas as amostras coletadas e analisadas para densidade, os menores valores e indicadores de lama fluida presentes foram obtidos nas estações amostradas na expedição NOCVO-NOVEMBRO 2015. A baixa densidade foi observada em estações até 20m de profundidade, principalmente ao sul da foz do rio (Quaresma et al., submetido).

Na plataforma da APA Costa das Algas só foram analisadas para esta característica duas estações, as CA 01 e 02. Isso se deu em função da

característica da amostra. As menores densidades foram observadas na expedição Janeiro-16 e na estação CA 01.

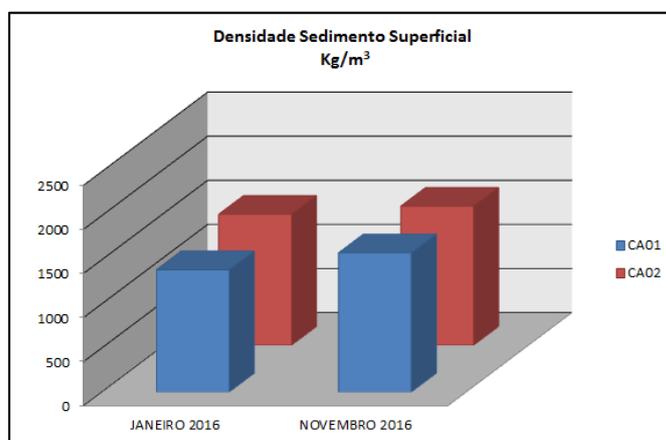


Figura 17: Distribuição da densidade do sedimento superficial. Para localização das estações, ver Figura 1.

## 5. Discussão e Conclusões

Do ponto de vista dinâmico, essa é uma plataforma dominada por ondas e que apresenta um depósito de frente deltaica e pro-delta ligado ao aporte do Rio Doce (Dominguez, 2006; Bastos et al., 2015). De acordo com Oliveira e Quaresma (submetido) existe uma espacialização da influência de determinados sistemas como a da Alta Subtropical do Atlântico Sul - ASAS e os Sistemas Transientes – ST. Segundo essas autoras, a ASAS parece ter uma maior influência nos processos sedimentares ao Sul e os ST ao Norte da plataforma continental em questão. Outro ponto destacado pelos autores é que momentos de elevadas vazões do Rio Doce (durante eventos da Zona de Convergência do Atlântico Sul), e, conseqüentemente, elevado aporte sedimentar, estariam geralmente ligados à atuação de ventos do quadrante sul. Assim sendo, o primeiro desafio é tentar entender como um material tão concentrado aportando na plataforma continental, totalmente fora das condições climáticas e concentrações comuns para a área, passaria a se comportar, e mais, poderia impactar todo esse ambiente.

Assim, foi observado que logo no momento da chegada da lama de rejeito ocorreu um pico máximo na concentração de MPS nas estações SD 01 e SD 02. Os valores observados neste primeiro momento não voltaram a ocorrer nas outras campanhas. Quaresma et al (submetido) descrevem e discutem os processos sedimentares que estariam envolvidos com a chegada desse

material. Estes autores destacam que entre os dias 22 e 24 de novembro de 2015 um fluxo hiperpicnal se formou na desembocadura do rio com valores de MPS chegando a 9.000Mg/L, e que o mesmo levou a formação de fundos com lama fluida. A lama fluida não é considerada um depósito e sim uma suspensão de elevada concentração (até 1.200 Kgm<sup>-3</sup>) que pode ser facilmente remobilizada na plataforma continental interna. Além da formação dessa suspensão, aumentou de forma abrupta a taxa de sedimentação na área. Um dos principais pontos a destacar aqui é que o rio Doce não é caracteristicamente um rio que provoca esse tipo de fluxo. A presença de um fluxo hiperpicnal por si só já apresenta um impacto ambiental físico imediato. Esse fluxo aportou na plataforma continental levando a formação de um depósito de material lamoso distinto do que se esperaria para a área. Quaresma et al. (submetido) também descrevem a granulometria do MPS e mostram que o mesmo apresentava altos teores da fração argila, o que também não se espera para uma região marinha. Os processos sedimentares aqui citados, quando alterados, podem causar um alto impacto na comunidade bentônica, pois levam a alteração das características físicas dos habitats. Nesse caso, esse primeiro momento de chegada do material pode ser considerado altamente impactante.

Quando observamos as características do sedimento superficial de fundo, o que vemos de forma geral é um ambiente bem dinâmico. O perfil transversal à costa em frente à desembocadura do rio apresenta as maiores variações na estação mais rasa (SD 01), aos 10m de profundidade, e na estação SD 03 (-30m). A primeira estação estaria na área de ocorrência de bancos arenosos comuns na desembocadura do rio e que fazem parte da morfodinâmica costeira local (Albino and Suguio, 2010). Esses bancos se deslocam sazonalmente, e estão diretamente ligados às condições de descarga do rio, e condições meteoceanográficas da plataforma continental. No entanto, um detalhe que nos chama a atenção é justamente a distribuição da curva granulométrica nesse ponto. Durante a expedição NOCVO – NOVEMBRO 2015 (novembro/dezembro de 2015 Tab. 01), a granulometria local era basicamente areia fina e nas expedições seguintes ocorre um afinamento da granulometria se concentrando entre areia muito fina e silte grosso (Figura 8). A estação SD 02 se mostrou bem estável quando olhamos os teores de areia/lama. Essa profundidade pode ser considerada uma área transicional ou de *by pass* de sedimento para regiões

mais profundas, de acordo com (Quaresma et al., 2015a). A estação mais profunda também mostra uma variação, mas nesse caso o que se destaca é a forma das curvas de distribuição granulométrica (Figura 8b) onde é observado um claro achatamento da curva. Nas expedições de Janeiro e Fevereiro de 2016 (SOLONCY 1 e NOTIFICAÇÃO) a curva era acentuada na fração de areia grossa e média, sendo que nas expedições seguintes, a curva sofre um “achatamento”, mantendo a maior frequência na fração de areia média, porém, com um aumento da frequência nas frações lamosas. O interessante é que na fração lamosa essa frequência se distribui entre fração silte até argila grossa. Isso pode indicar um processo deposicional por decantação de partículas finas nessa estação. Quando um floco é formado ele captura várias partículas de tamanhos variados (Dyer and Manning, 1999; Mehta, 2013; Winterwerp and Kersteren, 2004), e desta forma, o depósito originado não apresenta um selecionamento evidente. Ao passo que quando um sedimento é transportado por correntes ele se tornaria mais bem selecionado (Dias, 2004). Assim, pode-se considerar que em frente a desembocadura do rio, o processo de decantação de partículas floculadas estaria ocorrendo a maiores profundidades, em momentos após o pico de aporte de MPS. Quando se analisa a densidade superficial do depósito ao longo do mesmo perfil perpendicular à costa, o que se observa é, comparativamente, uma menor densidade superficial na expedição de Novembro 2016. Apesar de ainda ser considerada uma densidade alta, ou seja, de um depósito estável, observa-se uma diminuição considerável no valor, o que estaria diretamente ligada a chegada desse material mais fino.

Lembrando-se do que foi destacado acima, essa é uma plataforma continental dominada por ondas e que tem sua dinâmica sedimentar diretamente ligada a essa forçante. O problema do afinamento das partículas sedimentares está justamente na forma como a morfologia de fundo e da linha de costa irão responder a isso. É de conhecimento científico que a presença de depósitos lamosos de baixa densidade pode levar a um processo de atenuação da energia das ondas (Mehta, 1991; Winterwerp et al., 2007; Boer and Winterwerp, 2009). Quando essa atenuação ocorre, a capacidade de ressuspensão do material e, conseqüentemente, a disponibilização de material sedimentar para transporte pelas correntes resultantes diminui. No mês de novembro de 2015, no momento de aporte da lama de rejeito ao oceano, a barra sul do rio estava fechada devido

a baixa descarga fluvial ( $<300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Esse fato é comum em desembocaduras fluviais, pois durante períodos de baixa descarga do rio o cordão arenoso fica mais largo e alto e em alguns momentos esse cordão arenoso migra e cresce lateralmente levando ao fechamento da barra. Esse processo ocorre na ausência do *jet* fluvial. Nessa situação, ondas e correntes litorâneas ficam mais efetivas no transporte sedimentar levando uma maior quantidade de material em direção à costa. Esse material sedimentar é uma mistura de sedimento marinho e fluvial, sendo esse um processo conhecido nesse tipo de costa. No entanto, no mês de novembro de 2016 a barra permanecia aberta apesar do período seco. A pergunta é: será que houve alteração da morfodinâmica costeira em função da presença dessa lama, comprovadamente de menor granulometria do que aporta normalmente à costa?

Comparando os resultados, de forma temporal e espacial, o que se observa é que após esse primeiro período os valores de concentração de MPS só voltaram a subir (relativamente) nas expedições de Novembro e Dezembro de 2016. Esse aumento está diretamente ligado a um período mais chuvoso enfrentado pela bacia, quando foi claro o aumento de turbidez na coluna d'água tanto na calha do rio quanto na plataforma adjacente. De acordo com o CPRM, em alguns pontos da Bacia do Rio Doce, os valores de precipitação acumulada ultrapassaram os 100 mm. Como ainda existem depósitos de rejeito em toda a margem da bacia e na calha do rio, esse material em tempos mais chuvosos continuará sendo disponibilizado para a coluna d'água e conseqüentemente para o ambiente marinho.

Analisando os resultados em termos batimétricos nessa área da plataforma continental, novamente se observa um comportamento variável, e isso se dá principalmente em função das características meteoceanográficas (vento e ondas) nos momentos das coletas. A posição espacial dos maiores valores é determinada pelas condições físicas dominantes na plataforma continental. Independente deste fator, o que se observa no geral é justamente um perfil deposicional das partículas com os maiores valores de concentração junto ao fundo. Nesse caso a posição espacial da estação é um ponto importante para os valores de concentração de MPS, mas o fato das maiores concentrações estarem junto ao fundo nos indica um processo de decantação de partículas. Assim, mesmo com um maior aporte de material sedimentar, boa parte deste

material está sendo retirado da coluna d'água por floculação e decantação. Cabe ressaltar que, dependendo das características desse material, o fato do mesmo ter sofrido um processo deposicional, não significa que ficará “preso” nessa área. Processos de ressuspensão de fundo por ondas, e transporte residual são frequentes em plataformas continentais, principalmente em menores profundidades (entre -5 e -20m). Quaresma et al., (2015b) discutem esses processos exatamente na mesma área investigada aqui.

A dinâmica do aporte de MPS vai influenciar diretamente na distribuição sedimentar de fundo. Analisando os resultados de todos os levantamentos realizados entre novembro de 2015 e dezembro de 2016, se observa que os teores de areia e lama sofreram maiores variações ao sul da desembocadura, próximo aos 10m de profundidade (os teores de areia aumentaram em cerca de 70%), e ao Norte nos 30m (variação dos teores de lama de 30 a 80%). De forma geral observa-se um “afinamento” da granulometria em direção Norte da desembocadura do rio (Figs. 08b, 09, 10b). O setor Sul se apresenta mais arenoso com tendência a “estável”. Isso pode ser explicado em relação ao padrão de dinâmica sedimentar na área de estudo. Segundo Quaresma et al. (em preparação), a área apresenta uma dinâmica sazonal de flutuação da posição dos maiores teores de lama e de areia. Os autores demonstram através de dados de monitoramento da distribuição de sedimento de fundo, em diferentes períodos do ano, que existe uma variação nos teores de lama e de areia, principalmente nas áreas mais rasas. Os autores *op cit* observam que os teores de areia aumentam consideravelmente em momentos de maior energia no sistema em profundidades menores que 15m, e em direção ao sul. Nesse caso, as ondas de Sul e SE, originadas fora da plataforma em questão (Swell) estariam remobilizando o fundo em profundidades menores e colocariam o material mais fino em suspensão transportando-os para Norte. Isso explicaria não só a presença marcante de areia na estação SD S13, como também o afinamento granulométrico em direção ao Norte. Essa observação é corroborada pelos valores de densidade do sedimento superficial de fundo, os quais se apresentam menores na expedição de Novembro de 2016. Menores valores de densidade do sedimento superficial podem indicar um processo de deposição recente ou de remobilização. No entanto, a questão é se esse afinamento seria maior que o normal para a área impactada? É difícil responder a essa questão

mesmo comparando com dados pretéritos. Nesse ponto é que entra a importância de um monitoramento mais eficaz e de longo prazo. Dessa forma, quando observamos algumas estações específicas, coincidentes com levantamentos prévios (anteriores ao desastre), esse “afinamento” se comprova. A Figura 18 mostra um comparativo temporal em 3 estações, duas ao norte da desembocadura e uma ao sul.

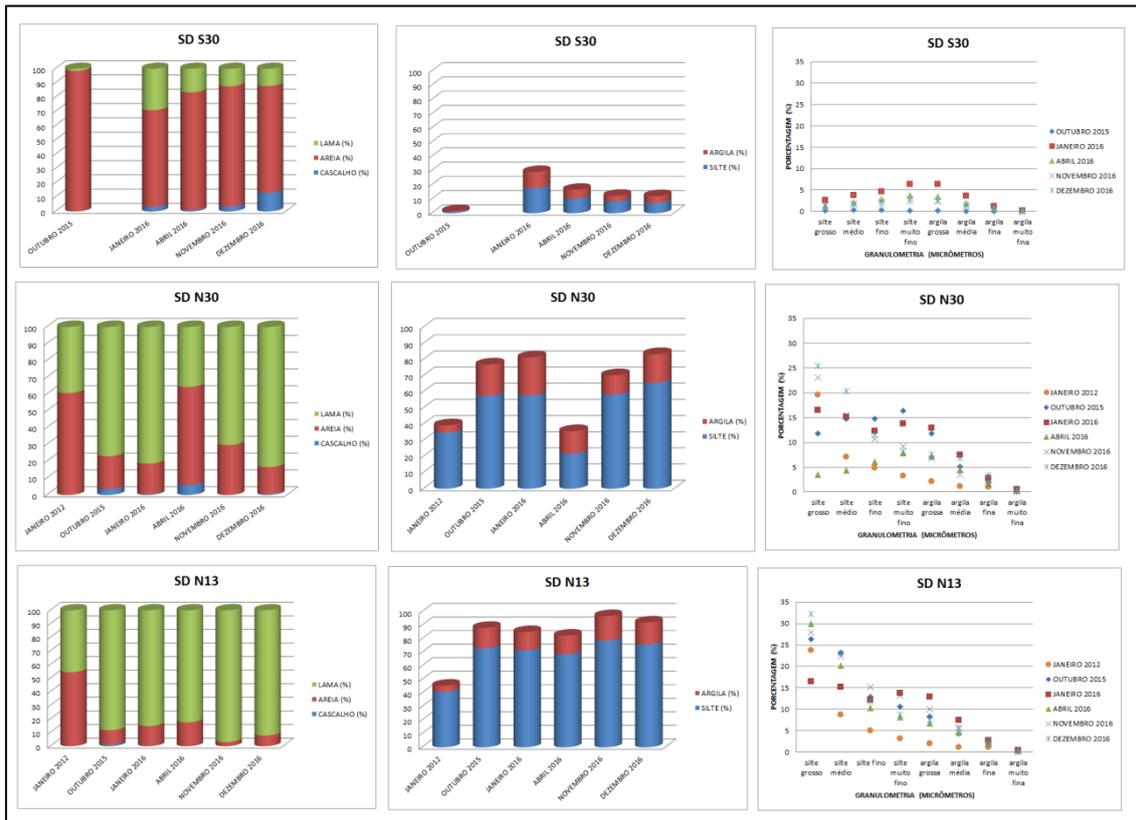


Figura 18: Comparação dos teores de cascalho, areia, lama, argila, silte e distribuição granulométricas entre levantamentos pré e pós desastre. Para localização das estações ver Figura 1.

A dinâmica de transporte de sedimento no local é controlada pelo tipo de aporte e condições meteoceanográficas e observa-se que existe um transporte em direção ao norte condicionado pela chegada de ondas do quadrante sul-sudeste. Quando analisamos a chegada de ondas, observa-se claramente um aumento de teores de lama nessa direção (norte), principalmente nas expedições de novembro e dezembro de 2016. Entre os dias 19 e 22/11/2016 entrou um swell S/SW com alturas de até 3 m e um segundo swell alcançou a região entre os dias 01 e 03/12/2016, com alturas de onda de cerca de 2,5 m (Figura 19). A passagem dessas ondas pode ter ocasionado transporte de sedimento para



Quando nos dirigimos para o sul, na plataforma da APA Costa das Algas, observa-se um aumento no aporte de lama na expedição Abril 2016. Este aumento no teor de lama foi observado principalmente nas estações mais rasas a CA 01 e CA 02. Após esse período, as estações voltam a apresentar-se mais arenosas. Novamente aqui se observa uma alteração inicial no sedimento superficial. Cabe ressaltar que a APA Costa das Algas é um local muito sensível do ponto de vista de equilíbrio ambiental e qualquer interferência nas características físicas do sedimento da área pode levar a problemas de difícil detecção. A área é dominada por fundos bioclásticos e biogênicos, principalmente a partir de 30m de profundidade (Bastos et al., 2015). Fundos de rodolitos dominam o habitat da plataforma externa com a presença da espécie endêmica de macroalga *Laminaria abyssalis*. Fundos recifais formados pela fusão de rodolitos já foram verbalmente descritos e observados. A morfologia irregular da plataforma externa com a presença de paleocanais associados a rodolitos e crostas de algas calcáreas formam um habitat ainda pouco conhecido e potencialmente impactado pelo desastre.

Ao norte da foz, na região de Degredo, não se observa grandes alterações de granulometria. Novamente o fato de não apresentar alteração no padrão granulométrico não significa que o local não foi atingido ou mesmo impactado, uma vez que existe uma carga de poluentes que se desloca dissolvida na água. Além disso, é importante ressaltar que as maiores concentrações de MPS foram observadas nas estações ao norte da foz. Os eventos de maior energia de ondas, ressuspendem e transportam sedimentos junto à costa em direção norte. Logo, esta região pode estar sendo impactada sem que necessariamente esteja havendo uma variação granulométrica.

A plataforma de Abrolhos também se manteve com predomínio na fração cascalho e areia não apresentando diferenças entre as expedições.

## **6. Referências**

Albino, J. and Suguio, K., 2010. Sedimentation processes and beach morphodynamics active at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 82(4): 14.

- Bastos, A.C., Quaresma, V.S., Marangoni, M.B., D'Agostini, D.P., Bourguignon, S.N., Cetto, P.H., Silva, A.E., Filho, G.M.A., Moura, R.L. and Collins, M., 2015. Shelf morphology as an indicator of sedimentary regimes: A synthesis from a mixed siliciclastic-carbonate shelf on the eastern Brazilian margin. *Journal of South American Earth Sciences*(63): 12.
- Boer, G.J.d. and Winterwerp, A.R.v.D.J.C., 2009. Wave damping by fluid mud  
Wave damping by fluid mud.
- Dias, J.A., 2004. A análise Sedimentar e os Conhecimentos dos Sistemas Marinheiros, Lisboa, 96 pp.
- DOMINGUEZ, J.M.L., 2006. The Coastal Zone of Brazil : an Overview. *Journal of Coastal Research*(SI 39): 5.
- Dyer, K.R. and Manning, a.J., 1999. Observation of the size, settling velocity and effective density of flocs, and their fractal dimensions. *Journal of Sea Research*, 41(1-2): 9.
- Mehta, A.J., 1991. Marine Understanding Fluid Mud in a Dynamic Environment. *Geo-Marine Letters*, 11: 6.
- Mehta, A.J., 2013. An Introduction to Hydraulics of Fine Sediment Transport. *Advanced Series on Ocean Engineering*, 38. World Scientific, New Jersey, 1039 pp.
- Quaresma, V.S., Bastos, A.C.,  
Quaresma, V.S., Catabriga, G., Bourguignon, S.N., Godinho, E. and Bastos, A.C., 2015a. Modern sedimentary processes along the Doce river adjacent continental shelf. *Brazilian Journal of Geology*, 45(4): 10.
- Quaresma, V.d.S., Catabriga, G., Godinho, E., Bourguignon, S.N. and Bastos, A.C., 2015b. Modern sedimentary processes along the Doce river adjacent continental shelf. *Brazilian Journal of Geology*, 45 (4): 9.
- Winterwerp, J.C., Graaff, R.F.D., Groeneweg, J. and Luijendijk, a.P., 2007. Modelling of wave damping at Guyana mud coast. *Coastal Engineering*, 54(3): 13.
- Winterwerp, J.C. and Kersteren, W.G.M.v., 2004. Introduction to the Physics of Cohesive Sediment in the Marine Environment. *Developments in Sedimentology*. Elsevier, 466 pp.

***MONITORAMENTO HIDROGEOQUÍMICO DA FOZ DO  
RIO DOCE***

**Laboratório de Geoquímica Ambiental (LabGam)**

***EQUIPE***

**Dr. Eduardo S. Costa**

**Fabian Sá**

**César A. Silva**

**Msc. Bethânia D. Lerhback**

**Dr. Renato R. Neto**

# VITÓRIA

2016

## *MONITORAMENTO HIDROGEOQUÍMICO DA FOZ DO RIO DOCE*

### **CAPÍTULO 1: NUTRIENTES**

#### **1.1 Apresentação**

Neste relatório são apresentadas as atividades desenvolvidas no Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (LabGAm/UFES) referentes às análises de nutrientes durante o monitoramento marinho realizado na Plataforma Continental Norte do Estado do Espírito Santo. As campanhas visaram monitorar a qualidade da água e dos sedimentos da foz do Rio Doce em função do rompimento da barragem de rejeito de mineração do Fundão, no município de Mariana, estado de Minas Gerais.

#### **1.2 Metodologia**

O presente trabalho considera resultados obtidos nas campanhas realizadas pelos Navios Oceanográficos Vital de Oliveira (Marinha do Brasil; em novembro e dezembro de 2015) e Soloncy Moura (ICMBio; em Janeiro e Abril de 2016), campanha realizada pela empresa CP+ Ambiental (supervisionada por pesquisadores da UFES) em cumprimento à notificação do IBAMA/ES e ICMBio/ES e campanha realizada pela embarcação Abaeté (em novembro de 2016).

Além destas campanhas, os resultados obtidos em coletas independentes dentro do rio Doce pela empresa BioEnv (supervisionada por pesquisadores da UFES), antes da chegada da lama à foz, serão considerados para comparações com os resultados dentro do rio adquiridos nas campanhas mencionadas. As amostragens realizadas pela BioEnv foram realizadas em uma sequência

temporal de três dias antes, um dia antes e no dia da chegada da lama à foz do rio Doce.

Com o intuito de avaliar o impacto em relação nível de nutrientes dissolvidos no rio Doce (próximo a desembocadura) e na plataforma continental adjacente, proveniente da continua descarga dos rejeitos de minério de ferro e materiais juntamente carregados, foram realizadas análises de ortofosfato ( $\text{HPO}_4^{3-}$ ), nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), 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.

### **Coleta e processamento das amostras**

As amostras de água coletadas pelo Navio Oceanográfico Vital de Oliveira foram realizadas com o uso de garrafas tipo “go-flow” em uma roseta. Já as demais amostragens foram realizadas de forma padronizada com o uso de garrafas tipo Van Dorn e, posteriormente acondicionadas em garrafas plásticas e mantidas resfriadas até a chegada em laboratório. Em laboratório, alíquotas de 250mL das amostras foram imediatamente filtradas em membrana de acetato de celulose com poro  $0,45\mu\text{m}$  (Millipore<sup>®</sup>) e, posteriormente congeladas a  $-20^\circ\text{C}$  até o momento de análise.

Foram utilizados reagentes de elevado grau de pureza (Merck ou Sigma-Aldrich) para o preparo das soluções de análise, buscando evitar contaminações ou interferências dos mesmos nas análises. Todo o material utilizado nas coletas e processamento das amostras foi previamente limpo com o uso de detergente tipo EXTRAN<sup>®</sup> e água bidestilada.

### **Métodos de análise dos nutrientes dissolvidos.**

As análises foram realizadas por colorimetria, sendo o ortofosfato pelo método fosfomolibídico, 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 silicomolibídico, conformes descritos em Grasshoff *et al.* (1999). As leituras de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro UV/VIS (MICRONAL AJX-6100PC) com os comprimentos de onda 810 nm ( $\text{HPO}_4^{3-}$ ), 543 nm ( $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$ ), 630 nm ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ ) e 885 nm ( $\text{H}_3\text{SiO}_4$ ).

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados através das leituras de absorvância do branco dos reagentes (7 leituras). Sendo LD é igual a média das concentrações obtidas, através da reta padrão, multiplicada pelo desvio-padrão das mesmas ( $LD = M \times DP$ ), e LQ é igual ao LD multiplicado por 3 ( $LQ = LD \times 3$ ).

Tabela 1: Limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) em  $\mu\text{M}$  para análises de nutrientes dissolvidos.

	<b>Ortofosfato</b>	<b>Nitrito</b>	<b>Nitrato</b>	<b>Nitrogênio amoniacal</b>	<b>Silício reativo dissolvido</b>
<b>LQ</b>	0,0018	0,0015	0,006	0,006	0,009
<b>LD</b>	0,0006	0,0005	0,002	0,002	0,003

As concentrações de nutrientes foram determinadas de acordo com a Lei de Lambert – Beer, a qual estabelece que a absorvância 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%.

### **Compartimentação e setorização dos dados**

Com o objetivo de melhor visualização e comparação dos resultados nas diferentes campanhas, foi necessário o agrupamento de pontos e criação de setores conforme descrito na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Agrupamento dos pontos amostrais de cada campanha em compartimentos Norte, Central e Sul.

Campanhas	Compartimentos		
	Norte	Central	Sul

Vital	DOCE 08, DOCE 09, DOCE 17, DOCE 19.	DOCE 01, DOCE 02, DOCE 03, DOCE 04, DOCE 05, DOCE 06.	DOCE 13, DOCE 16, DOCE 18, DOCE 21.
Soloncy I	SDN 13, SDN 20, SDN 30.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDN 20, SDN 30, SDS 13, SDS 20, SDS 30, CA 01, CA 02, CA 03, CA 04.
ICMBio	R2-15, R2-20, R2-30, R2-40, RPN1-13,5, RPN2-13,5, RPN2- 21, RPN2-30, RPN3- 13,5, RPN3-21.	RF, R1-15, R1-20, R1-30, R1-40.	R3-15, R3-20, R3- 30, R3-40, RPS1- 13,5, RPS1-30, RPS2-13,5, RPS2- 21, RPS3-13,5, RPS3-21.
Soloncy II	DEG 01, DEG 02, SDN 13, SDN 20, SDN 30.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDS 13, SDS 20, SDS 30, CA 01, CA 02, CA 03, CA 04.
Soloncy III - Abaeté	DEG 01, DEG 02, SDN 13, RPN1 13,5, SDN 20, SDN 30, R2 15.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDS 13, RPS1 13,5, SDS 20, SDS 30, R3 15, CA 01, CA 02.

Somente foi considerado para a compartimentação os pontos mais próximos à foz do rio Doce com maior probabilidade de refletir uma grande influência dos rejeitos de minério. Os demais locais de coleta de amostras como os pontos dentro do rio, Abrolhos, Itaúnas, Barra Nova, Vitória e Guarapari serão avaliados de forma individuais, por se tratar de regiões mais distantes e, conseqüente menor probabilidade de impactos.

### **Processamento, estatística e análise de dados**

Os dados obtidos foram testados para normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk, sendo padronizados pelo método de escore Z (formula abaixo), quando necessário.

$$Z = (X - M) / S$$

Sendo,

Z = Valor padronizado

X = Valor bruto

M = Média

S = Desvio padrão

Para avaliar a distribuição dos nutrientes em pontos amostras nas campanhas e entre elas, bem como a correlação desses parâmetros, foram utilizados testes estatísticos de Kruskal-Wallis, Steel-Dwass e correlação de Pearson. Para o agrupamento e associação das regiões de Abrolhos, Itaúnas, Barra Nova, Vitória e Guarapari, foi utilizado a análise de agrupamento (cluster) pelo método “*Ward*” e distância euclidiana. Os testes estatísticos e matemáticos foram realizados nos softwares JMP 10.0 (SAS Institute Inc.) e OriginPro 9.3 (OriginLab Corporation).

### **1.3 Resultados e Discussão**

#### **Setor fluvio-estuarino**

##### *Chegada dos rejeitos à costa*

Com a chegada dos rejeitos de minério à costa leste do Brasil, diversos poluentes ligados diretamente e indiretamente aos mesmos chegam ao oceano, dificultando dimensionar a real escala do impacto gerado por esse “evento”. Pois além de toda bacia do rio Doce, desde Mariana a Linhares, regiões distantes e santuários marinhos podem ser afetados, uma vez que esses compostos podem ser carregados por diversos processos físicos e químicos, como correntes, ondas, vento, difusão, etc.

Previamente a chegada dos rejeitos à foz do rio Doce, os resultados de nutrientes dissolvidos obtidos em análises de águas coletadas três dias antes, um dia antes e no dia da chegada da lama já mostram a influência dos rejeitos na distribuição e concentração de alguns nutrientes, como o nitrato e silício reativo dissolvido (DSi) (Figura 1).

Juntamente com os rejeitos, observa-se um aumento na concentração de nitrato e silício relativos a proximidade da chegada da lama nas regiões “jusante 1 e 2”, que estão localizadas mais próximas à desembocadura do rio. Esse padrão pode indicar que juntamente com os rejeitos, elevadas concentrações de nutrientes dissolvidos (nitrato e DSi, no caso) estão sendo carreados ao oceano.

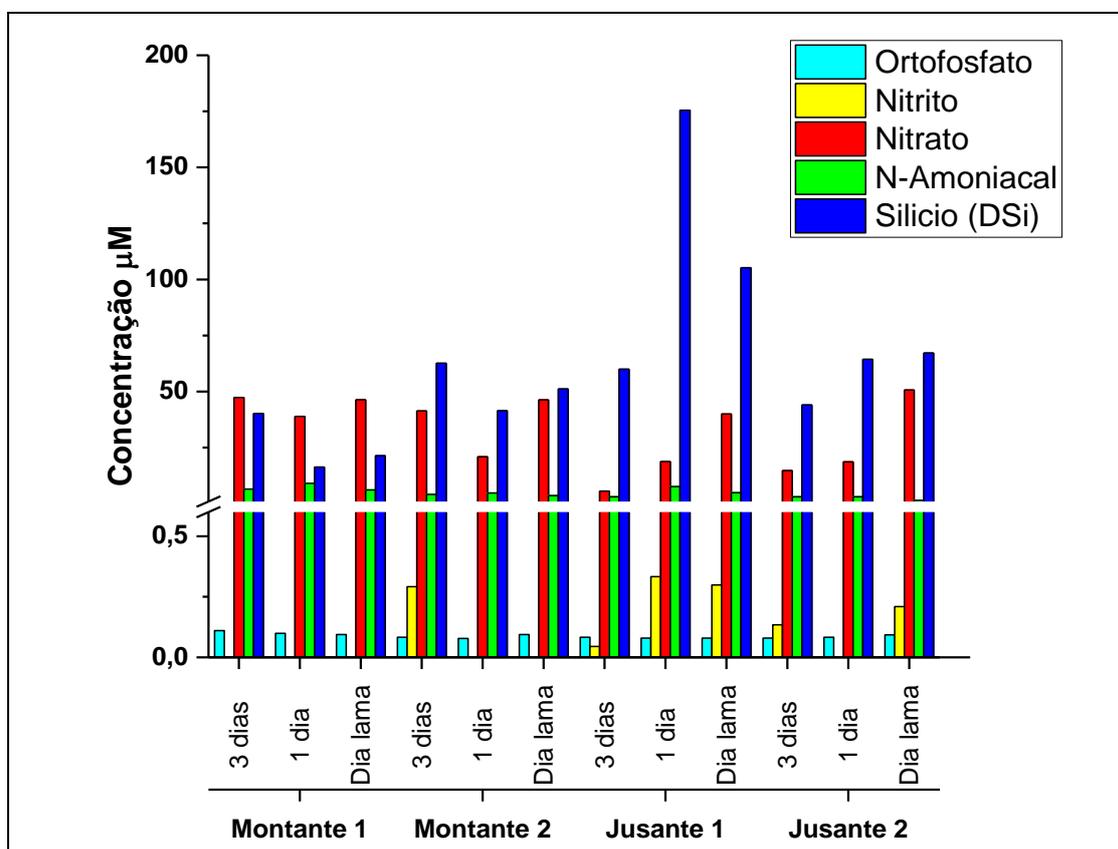


Figura 1: Distribuição das concentrações de nutrientes dissolvidos próximas à foz do rio Doce três dias antes, um dia antes e no dia da chegada dos rejeitos de minério (lama).

Diversos estudos em diferentes regiões da bacia hidrográfica do rio Doce mostram o impacto de atividades como o lançamento de efluentes domésticos e industriais e agricultura na distribuição de nutrientes dissolvidos (MARQUES e BARBOSA 2001; PETRUCIO *et al.*, 2005; FIGUEIREDO *et al.*, 2014; JARDIM *et al.*, 2014). Contudo, os níveis encontrados de nitrato e DSi nas amostras coletadas neste trabalho, encontram-se muito superiores quando comparados a estes estudos (Tabela 2), indicando um incremento destes nutrientes pelo carregamento dos rejeitos de minério.

Tabela 3: Concentrações de nutrientes dissolvidos em diferentes regiões da bacia hidrográfica do rio Doce.

Local		Fosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacal	Silício	
		Concentrações em $\mu\text{M}$					
Médio Rio Doce – MG	Mín. – Máx.	0,1 – 0,5	0,1 – 0,3	0,1 – 34,1	1,0 – 48,4	0,0 – 0,1	MARQUES e BARBOSA (2001).
	Média	0,2	0,2	8,5	14,1	0,0	
	Mediana	0,1	0,1	7,8	2,4	0,1	
	DP	0,2	0,1	9,8	18,3	0,0	
Médio Rio Doce - MG	Mín. – Máx.	0,1 – 0,3	0,1 – 0,6	1,5 – 7,2	1,3 – 13,1	0,1 – 0,5	PETRUCIO <i>et al.</i> , 2005.
	Média	-	-	-	-	-	
	Mediana	-	-	-	-	-	
	DP	-	-	-	-	-	
Baixo Rio Doce – ES	Mín. – Máx.	-	-	0,23 – 36,94	0,22 – 32,22	-	FIGUEIREDO <i>et al.</i> , 2014.
	Média	-	-	8,01	8,33	-	
	Mediana	-	-	-	-	-	
	DP	-	-	3,22	1,96	-	
Médio Rio Doce - MG	Mín. – Máx.	-	-	<LQ – 24,2	~5 – 22,2	-	JARDIM <i>et al.</i> , 2014.
	Média	-	-	-	-	-	
	Mediana	-	-	~6,5	~5,5	-	
	DP	-	-	-	-	-	

Foz do Rio Doce – ES	Mín. – Máx.	0,08 – 0,11	0,05 – 0,33	5,56 – 50,69	1,43 – 9,07	16,28 – 175,47	LabGAm- UFES/BioEnv.
	Média	0,09	0,22	32,46	4,76	62,42	
	Mediana	0,08	0,25	39,43	4,41	55,50	
	DP	0,01	0,11	15,56	2,20	42,49	

### Comparativo campanhas (Meio fluvio-estuarino)

Conforme visto anteriormente, juntamente com a chegada dos rejeitos de minério provenientes do desastre ocorrido em Mariana-MG, elevadas concentrações de nutrientes dissolvidos (nitrato e DSi) foram carregados através do rio Doce e concomitantemente aportados ao oceano. As concentrações dos nutrientes dissolvidos nas campanhas dentro do rio podem ser observadas na Figura 2.

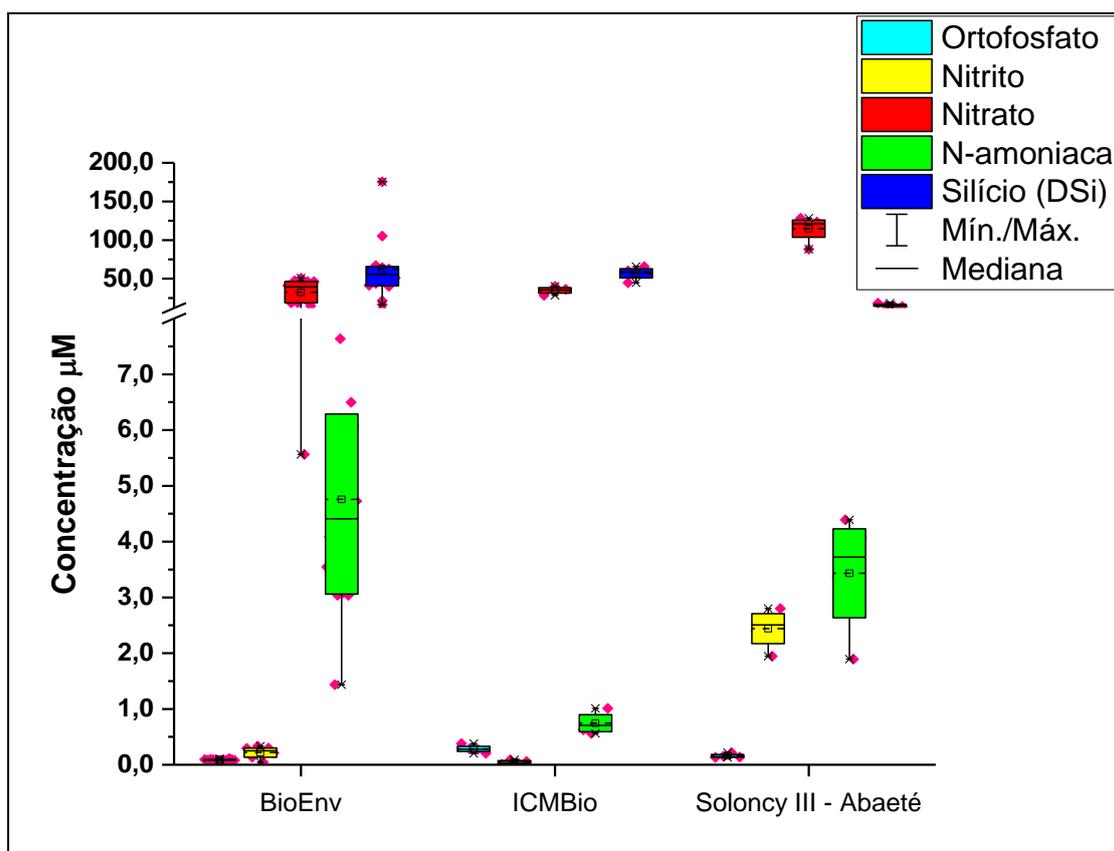


Figura 2: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (pontilhado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos nas campanhas de amostragem dentro do Rio Doce.

Em análise temporal entre as três campanhas realizadas dentro do rio (BioEnv, ICMBio e Soloncy III – Abaeté), os nutrientes apresentaram concentrações significativamente diferentes (teste Kruskal-Wallis;  $p < 0,05$ ). As comparações de cada nutriente entre cada campanha podem ser observadas na Tabela 4, apresentando o ortofosfato com maiores concentrações na campanha ICMBio, seguida pela realizada em novembro (Soloncy III – Abaeté), sendo estas diferentes da campanha BioEnv. Isso indica que houve um aumento significativo nas concentrações de ortofosfato dentro do rio, que pode estar associado a

dessorção desse nutriente de partículas. Fósforo inorgânico apresenta-se adsorvido ao material particulado em suspensão (MPS) (EYRE e TWIGG), o que pode indicar a associação desse composto aos períodos de maior teor de material particulado (BioEnv e Soloncy III – Abaeté), apresentando menores teores na fração dissolvida quando comparado ao período de menos MPS (ICMBio).

Tabela 4: Comparativo de todos os pares entre campanhas e nutrientes dissolvidos com os resultados do teste Steel-Dwass. Significância  $p < 0,05$ .

Campanhas		Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N- amoniaco	Silício (DSi)
ICMBio	BioEnv	0,0115*	0,1061	0,9819	0,0121*	0,9506
Soloncy III - Abaeté	BioEnv	0,0115*	0,0378*	0,0122*	0,6339	0,0175*
Soloncy III - Abaeté	ICMBio	0,1455	0,0773	0,0773	0,0773	0,0773

\*Significativos

Os nutrientes nitrogenados de maior estado oxidativo (nitrito e nitrato) apresentaram comportamentos semelhantes, com concentrações similares entre as campanhas da BioEnv e ICMBio, e um aumento expressivo na campanha Soloncy III – Abaeté. Como essa campanha foi realizada em novembro de 2016, em um período em que intensas chuvas aumentaram a vazão do rio Doce (Figura 3), remobilizando os rejeitos de minérios que estavam depositados na calha do rio, voltando a apresentar a coloração alaranjada característica da chegada da “lama” de rejeitos. Esse aumento na quantidade de nitrogênio inorgânico pode ser um subproduto da oxidação de compostos (i.e. éter mono e diaminas) usados na mineração para flotação de minério de ferro (MA, 2012). Estes compostos podem ter depositados junto ao sedimento, sendo remobilizados com o aumento da vazão pelas chuvas. Elevadas concentrações de nutrientes nitrogenados usualmente podem estar relacionados com o material aportado de fontes antrópicas (i.e., agricultura, esgoto doméstico e industrial) (DEVLIN *et al.*, 2015). Contudo, esses os níveis observados neste estudo em comparação com outros trabalhos no rio Doce (Tabela 3), apontam que a principal fonte destes compostos nitrogenados são os rejeitos de minério.

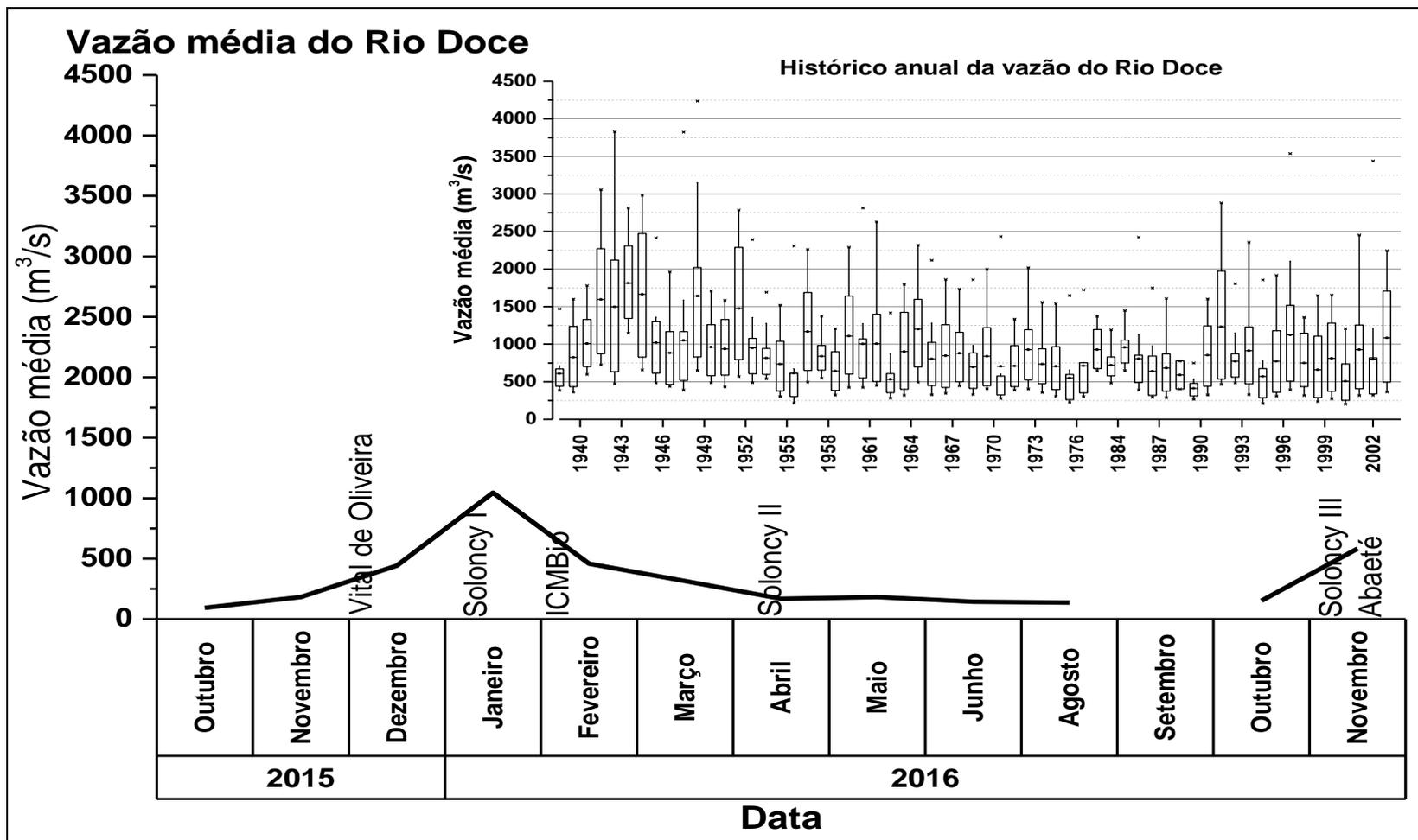


Figura 3: Histórico de vazão do rio Doce e vazão média do rio nos períodos de coletas das campanhas em estação fluviométrica localizada em Linhares-ES.

Já o nitrogênio amoniacal, apresentou concentrações em níveis similares a outros estudos realizados no rio Doce ou mesmo menores (Tabela 3). Contudo, a ocorrência das maiores concentrações desse composto nas campanhas BioEnv e Soloncy III – Abaeté (campanhas com água coloração alaranjada), pode indicar a associação deste com os rejeitos de minério e material associado.

## **Setor Marinho**

### *Comparativo entre campanhas (Meio marinho)*

Os resultados usados para realizar a comparação das campanhas nesta seção são os compilados dos pontos descritos na Tabela 2, sem a compartimentação. As avaliações de cada compartimento e das demais regiões amostrais serão tratadas nas seções subsequentes. As distribuições das concentrações de nutrientes dissolvidos entre as diferentes campanhas na região da foz do rio Doce estão dispostas na Figura 4.

Em comparação entre as campanhas, os nutrientes ortofosfato e nitrito apresentaram semelhantes distribuições nas concentrações, com significativo (Teste Kruskal-Wallis;  $p < 0,05$ ) e progressivo aumento nas campanhas Soloncy II e Soloncy III – Abaeté (Teste Steel-Dwass;  $p < 0,05$ ). Essa diferença na distribuição temporal pode estar associada a processos de oxidação e remineralização da matéria orgânica autóctone, uma vez que a entrada de nutrientes e ferro na região costeira, carregados pelos rejeitos de minério, ocasionou em uma elevada produtividade primária (BASTOS *et al.*, 2016). Com a morte e senescência desses organismos fitoplanctônicos, esse material orgânico dissolvido (DOM – *Dissolved Organic Matter*), constituído por frações orgânicas dissolvidas de carbono (DOC – *Dissolved Organic Carbon*), nitrogênio (DON – *Dissolved Organic Nitrogen*) e fósforo (DOP – *Dissolved Organic Phosphorous*), é rapidamente remineralizado a nutrientes dissolvidos e usados como produção regenerada (KREUS *et al.*, 2015). No caso do ortofosfato, este nutriente está associado em diversas regiões marinhas com a matéria orgânica dissolvida, sendo preferencialmente remineralizado em comparação com outros compostos essenciais (i.e. Carbono e Nitrogênio) (CLARCK *et al.*, 1998).

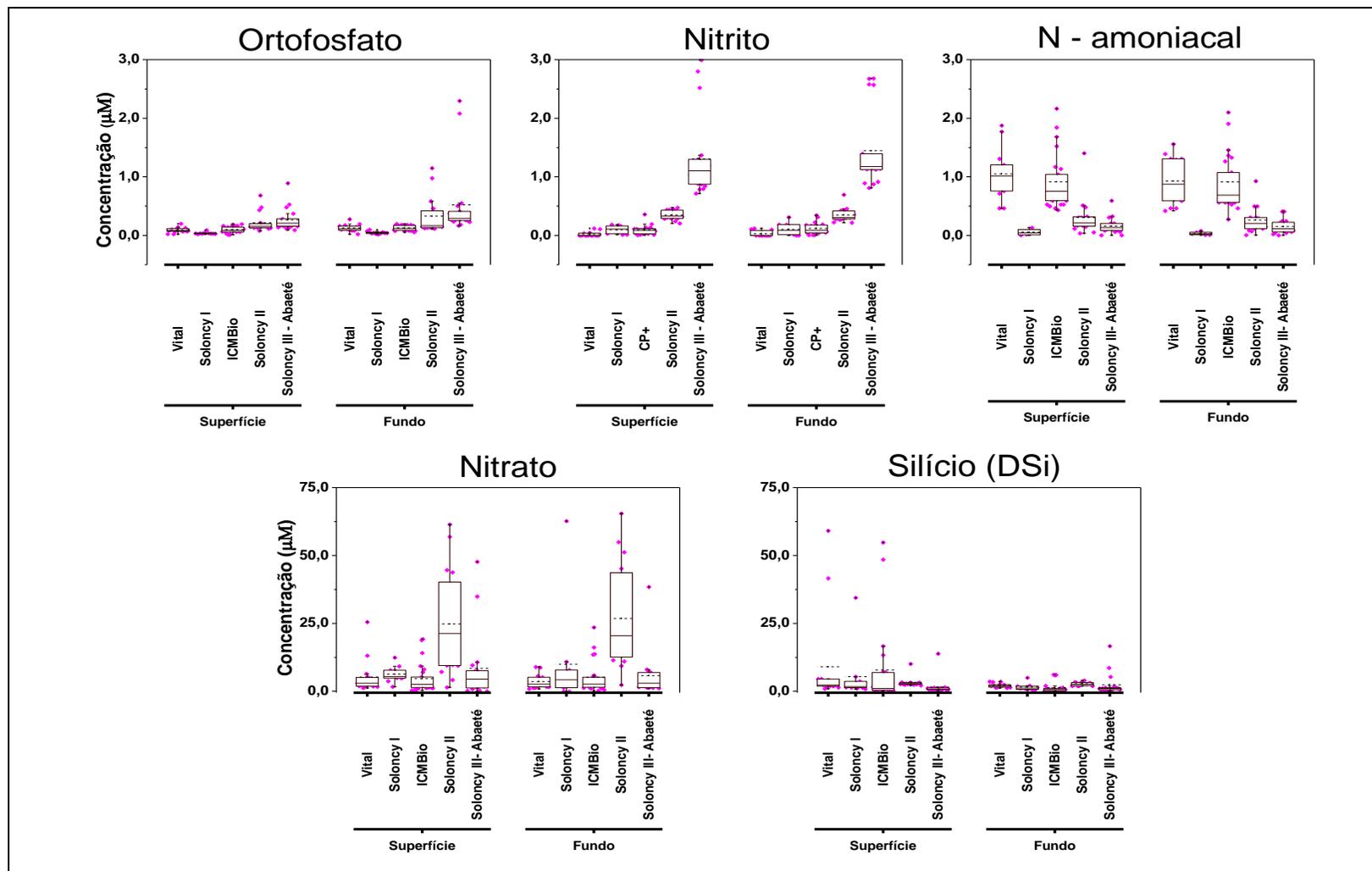


Figura 4: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (pontilhado) e mediana (linha) das concentrações de nutrientes dissolvidos nas campanhas de amostragem na foz do rio Doce e plataforma adjacente.

Particularmente, o aumento das concentrações de nitrito pode também estar associado ao processo de oxidação dos resíduos de compostos utilizados na flotação de rejeitos de mineração de pelotas de ferro, conforme mencionado na seção anterior. Esse aporte e oxidação de compostos nitrogenados (éter aminas, aminas aromáticas, etc.) pode também ser responsável pelo aporte de nitrato e nitrogênio amoniacal para a região costeira, bem como pelo significativo aumento nas concentrações de nitrato na campanha de abril (Soloncy II; Teste kruskal-Wallis;  $p < 0,05$ ) e de n-amoniacal nas campanhas do Vital de Oliveira e ICMBio (Teste kruskal-Wallis;  $p < 0,05$ ).

Ao correlacionarmos os nutrientes de cada campanha (Tabela 6), é possível observar diferentes associações entre os parâmetros em cada campanha, o que pode indicar que diferentes processos controlam a distribuição desses nutrientes entre os períodos estudados. No período de chegada dos rejeitos de minério (campanha Vital), é possível ver uma forte correlação entre nitrato e silício (Correlação de Pearson  $r = 0,87$ ;  $p < 0,05$ ) e uma correlação fraca do n-amoniacal com nitrato e silício (Correlação de Pearson  $r = 0,38$  e  $0,39$ , respectivamente;  $p < 0,05$ ). Essa correlação dos nutrientes nitrogenados com o silício pode indicar que esses compostos possuem a mesma fonte, ou seja, o rio Doce, isso porque o silício é um traçador de aporte terrígeno (SILVA *et al.*, 2015). Padrão similar pode ser observado entre esses nutrientes (nitrato, n-amoniacal e silício) para a campanha ICMBio, sendo também associados ao ortofosfato, tendo o rio Doce e os rejeitos de minério, possivelmente, como os principais contribuintes para a distribuição dos nutrientes na plataforma adjacente à foz do rio no período da campanha (abril).

A associação do nitrito com o ortofosfato nas campanhas do Vital de Oliveira, Soloncy I e Soloncy II (Correlação de Pearson  $r = 0,62$ ,  $0,66$  e  $0,50$ , respectivamente;  $p < 0,05$ ) e a correlação negativa do nitrito com o n-amoniacal (Correlação de Pearson  $r = -0,47$ ;  $p < 0,05$ ) podem também indicar o processo de regeneração de nutrientes com a remineralização da matéria orgânica autóctone.

Tabela 5: Matrix de correlação de Pearson entre os nutrientes dissolvidos em todas as campanhas. Significância  $p < 0,05$ .

<b>Vital de Oliveira</b>					
	Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacal	Silício (DSi)
Ortofosfato	1,00				
Nitrito	0,62	1,00			
Nitrato	-	-	1,00		
N-amoniacal	-	-	0,38	1,00	
Silício (DSi)	-	-	0,87	0,39	1,00

<b>Solncy I</b>					
	Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacal	Silício (DSi)
Ortofosfato	1,00				
Nitrito	0,66	1,00			
Nitrato	-	-	1,00		
N-amoniacal	-	-	-	1,00	
Silício (DSi)	-	-	-	0,77	1,00

<b>ICMBio</b>					
	Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacal	Silício (DSi)
Ortofosfato	1,00				
Nitrito	-	1,00			
Nitrato	0,32	-	1,00		
N-amoniacal	0,29	-	-	1,00	
Silício (DSi)	0,30	-	0,60	0,36	1,00

<b>Solncy II</b>					
	Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacal	Silício (DSi)
Ortofosfato	1,00				
Nitrito	0,50	1,00			
Nitrato	0,57	0,41	1,00		
N-amoniacal	-	-	-	1,00	
Silício (DSi)	-	-	-	-	1,00

<b>Solncy III - Abaeté</b>					
	Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacal	Silício (DSi)
Ortofosfato	1,00				
Nitrito	-	1,00			
Nitrato	-	-	1,00		
N-amoniacal	-	-0,47	-	1,00	
Silício (DSi)	-	-	-	-	1,00

Em termos de concentração na região de plataforma continental leste brasileira, os níveis dos nutrientes ortofosfato, nitrito, n-amoniacal e silício (DSi) estão próximos aos encontrados em diversos estudos prévios realizados nessa região (Tabela 6). Contudo, os níveis de concentração do nitrato nas campanhas realizadas para caracterizar os impactos dos rejeitos de minério na região costeira do Espírito Santo encontram-se superiores aos previamente encontrados (Tabela 6).

Tabela 6: Concentrações dos nutrientes dissolvidos (mínima, máxima, média, mediana e desvio padrão) na plataforma continental leste brasileira. Concentrações expressas em  $\mu\text{M}$ .

Campanha		Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacal	Silício (DSi)	Período coleta (Referência)
Vital de Oliveira	Mín. – Máx.	0,02 – 0,28	<LQ – 0,22	0,74 – 26,48	0,42 – 2,32	0,87 – 65,58	Nov./dez. 2015 (Presente Estudo)
	Média	0,11	0,07	4,73	1,07	5,65	
	Mediana	0,09	0,05	2,82	1,05	2,13	
	DP	0,05	0,06	5,21	0,40	12,63	
Soloncy Moura I	Mín. – Máx.	0,02 – 0,17	<LQ – 0,40	<LQ – 62,67	<LQ – 0,27	0,49 – 34,50	Jan. 2016 (Presente Estudo)
	Média	0,05	0,12	8,52	0,06	2,97	
	Mediana	0,04	0,11	4,90	0,04	1,38	
	DP	0,03	0,09	13,09	0,07	5,94	
ICMBio	Mín. – Máx.	0,01 – 0,20	0,01 – 0,36	0,26 – 23,54	0,27 – 2,16	0,04 – 54,78	Fev. 2016 (Presente Estudo)
	Média	0,11	0,10	4,92	0,91	4,68	
	Mediana	0,11	0,09	2,55	0,74	0,86	
	DP	0,05	0,09	5,66	0,45	11,12	
Soloncy Moura II	Mín. – Máx.	0,11 – 1,15	0,21 – 0,69	6,62 – 65,43	0,01 – 1,40	1,92 – 10,07	Abril 2016 (Presente Estudo)
	Média	0,28	0,36	26,42	0,27	2,91	
	Mediana	0,16	0,31	20,51	0,19	2,65	
	DP	0,25	0,10	17,96	0,28	1,40	

Soloncy Moura III - Abaeté	Mín. – Máx.	0,09 – 2,30	0,72 – 2,99	<LQ – 47,73	<LQ – 0,59	0,13 – 16,68	Nov. 2016 (Presente Estudo)
	Média	0,40	1,38	7,21	0,16	2,01	
	Mediana	0,26	1,14	3,51	0,13	0,94	
	DP	0,47	0,68	11,33	0,13	3,62	
Plataforma interna – ES	Mín. – Máx.	0,14 – 0,54	-	<0,1	<0,5 – 1,8	0,55 – 6,95	Dez. 1994/ jan. 1995 (OVALLE <i>et al.</i> , 1999)
	Média	0,34	-	-	0,9	3,18	
	Mediana	-	-	-	-	-	
	DP	0,12	-	-	0,5	1,99	
Plataforma leste - Ba	Mín. – Máx.	<LQ – 0,60	-	<LQ – 1,83	<LQ – 2,67	<LQ – 20,9	Mar. e ago. 2006/ mar. 2007 (EÇA <i>et al.</i> , 2014)
	Média	0,09	-	0,42	0,39	5,38	
	Mediana	-	-	-	-	-	
	DP	0,10	-	0,48	0,59	3,82	
Plataforma continental - ES	Mín. – Máx.	<LQ – 0,90	<LQ – 0,60	<LQ – 13,67	0,08 – 3,42	0,04 – 4,96	Inverno 2013/ Verão 2014 (HS) (FIGUEIREDO <i>et al.</i> , 2016)

Média	0,16	0,18	3,86	0,47	2,23
Mediana	0,08	0,14	2,99	0,26	1,69
DP	0,21	0,14	3,19	0,54	1,45

Comparativo entre os compartimentos central, norte e sul (Meio marinho).

Mesmo apresentando fortes indícios da influência da “lama” de rejeitos na distribuição dos nutrientes dissolvidos presentes na plataforma adjacente à foz do rio Doce, para melhor observar o comportamento espacial dessa distribuição entre as campanhas, foi realizada a compartimentação da “malha” amostral de cada campanha com agrupamentos de pontos conforme descrito na Tabela 2 (seção metodologia).

Em consideração a diferença das concentrações de nutrientes nas compartimentações (Central, norte e sul) em cada campanha, o nitrato apresentou diferenças significativas entre os compartimentos em quase todas as campanhas, exceto na Soloncy I (Teste Kruskal-Wallis;  $p < 0,05$ ), sendo que em todas as campanhas que apresentaram diferenças, a concentração de nitrato apresentou-se decrescente nos compartimentos central, norte e sul (Teste Steel-Dwass;  $p < 0,05$ ). Esse decréscimo na concentração de nitrato entre os compartimentos é possível de observar na Figura 5 abaixo.

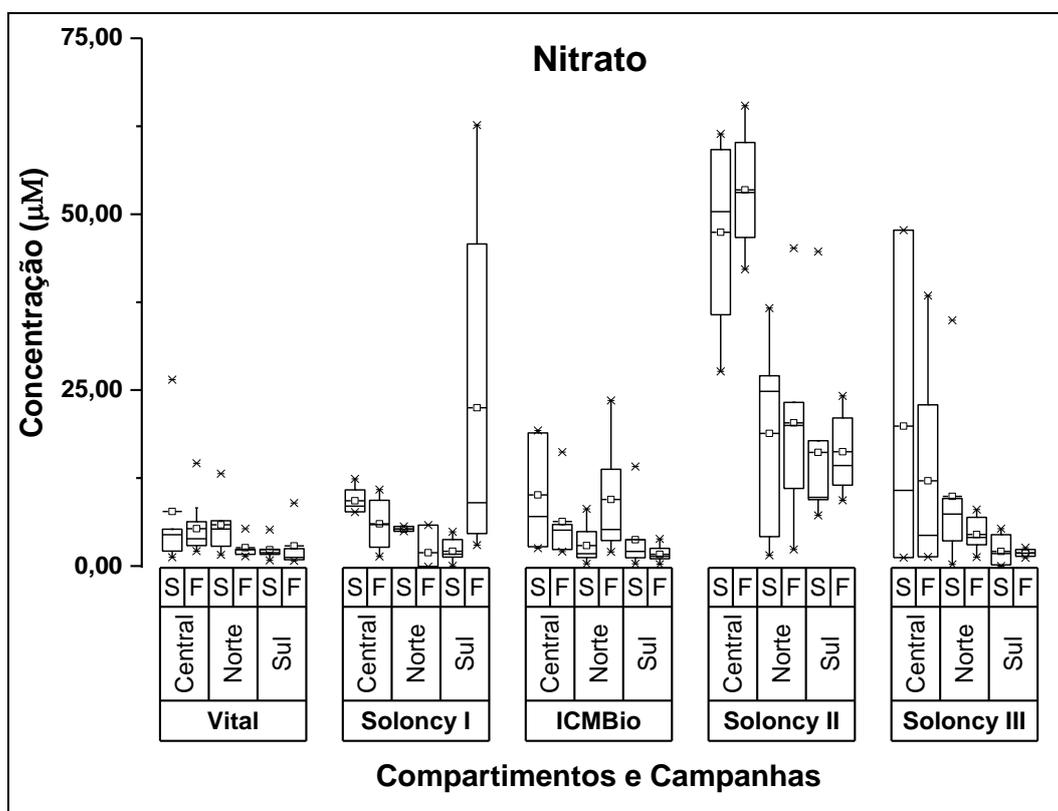


Figura 5: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (pontilhado) e mediana (linha) das concentrações de nitrato em superfície (S) e fundo (F) nas campanhas de amostragem entre as compartimentações central, norte e sul.

Essa distribuição na concentração de nitrato corrobora a hipótese de que o rio Doce é o principal contribuinte desse nutriente para a região costeira, apresentando uma tendência de dispersão para a região ao norte da foz do rio Doce.

Em relação ao n-amoniacoal, este nutriente apresentou diferenças significativas entre os compartimentos nas campanhas Soloncy II e Soloncy III – Abaeté (Teste Kruskal-Wallis;  $p < 0,05$ ) e de forma semelhante ao nitrato, apresentou a distribuição da concentração de forma decrescente nos compartimentos central, norte e sul (Teste Steel-Dwass;  $p < 0,05$ ), podendo ser observada na Figura 6 abaixo. Esse padrão indica, similarmente ao nitrato, que o aporte de nitrogênio amoniacoal nessas campanhas vem, principalmente, do rio Doce, dispersando mais para o norte de sua foz.

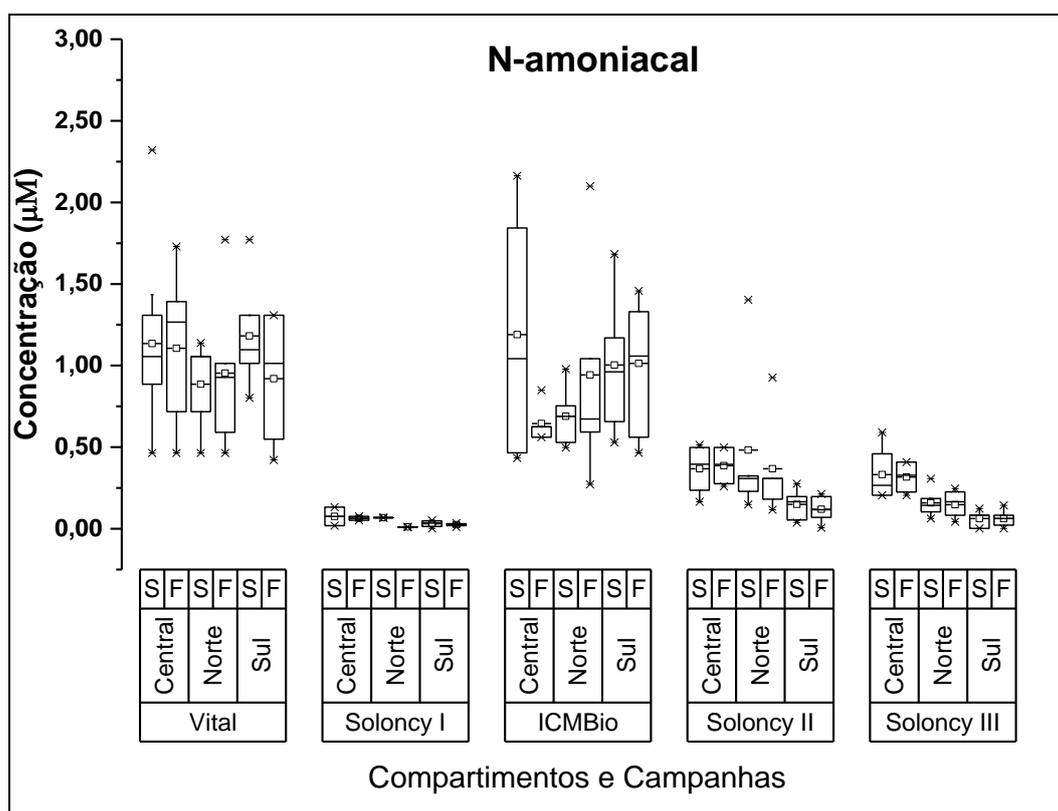


Figura 6: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (pontilhado) e mediana (linha) das concentrações de n-amoniacoal em superfície (S) e fundo (F) nas campanhas de amostragem entre as compartimentações central, norte e sul.

Os demais nutrientes (ortofosfato, nitrito e silício reativo dissolvido) pouco ou não variaram em relação aos compartimentos nas campanhas, sendo o ortofosfato apresentou menores concentrações na porção sul em relação aos demais

compartimentos da campanha Soloncy II (Figura 7), enquanto nitrito apresentou elevadas concentrações neste mesmo compartimento (sul), mas na campanha Soloncy III – Abaeté (Figura 8). A variação desses nutrientes nestas seções entre as campanhas pode estar associada a processos de assimilação por organismos fitoplanctônicos, bem como a processos de remineralização da matéria orgânica. Já o silício (DSi), não apresentou diferenças significativas entre os compartimentos nas campanhas estudadas (Figura 8).

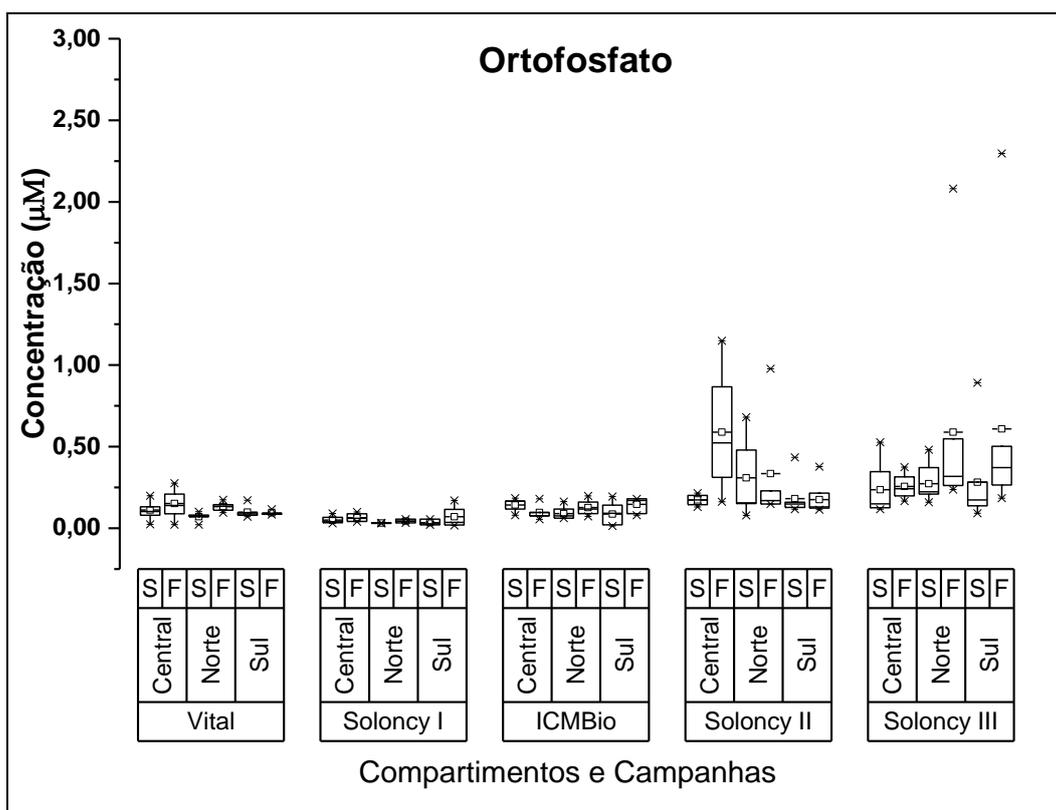


Figura 7: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (pontilhado) e mediana (linha) das concentrações de n-amoniaco em superfície (S) e fundo (F) nas campanhas de amostragem entre as compartimentações central, norte e sul.

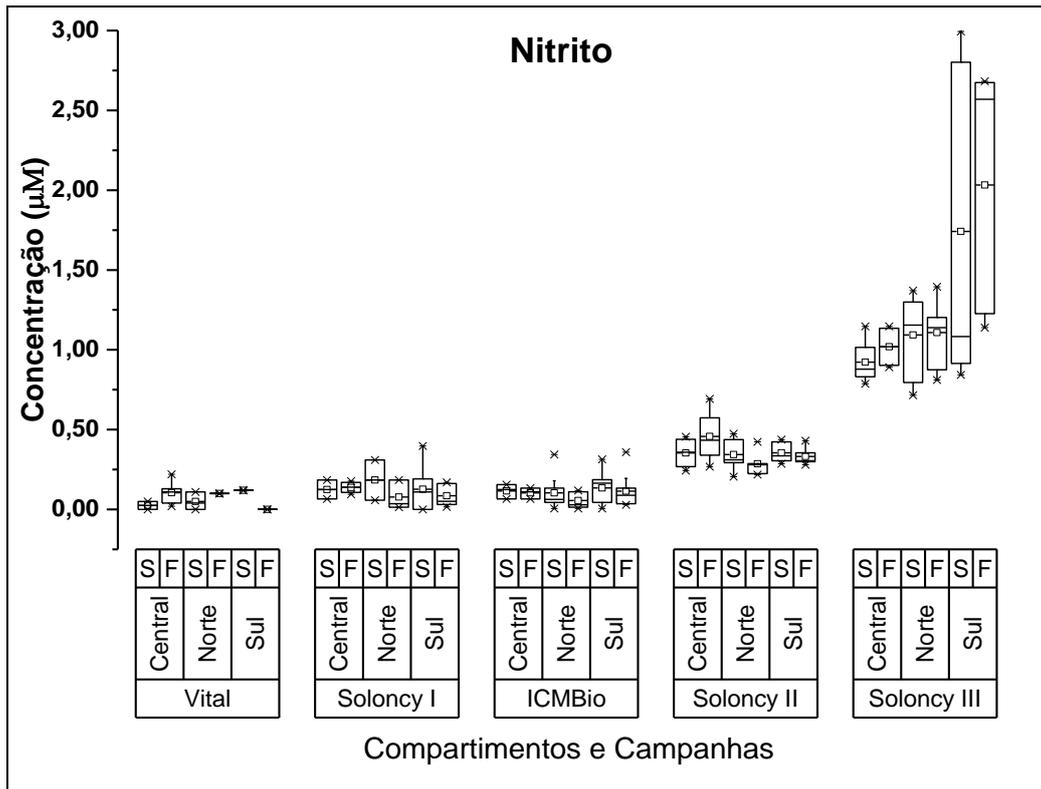


Figura 8: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (pontilhado) e mediana (linha) das concentrações de n-amoniaco em superfície (S) e fundo (F) nas campanhas de amostragem entre as compartimentações central, norte e sul.

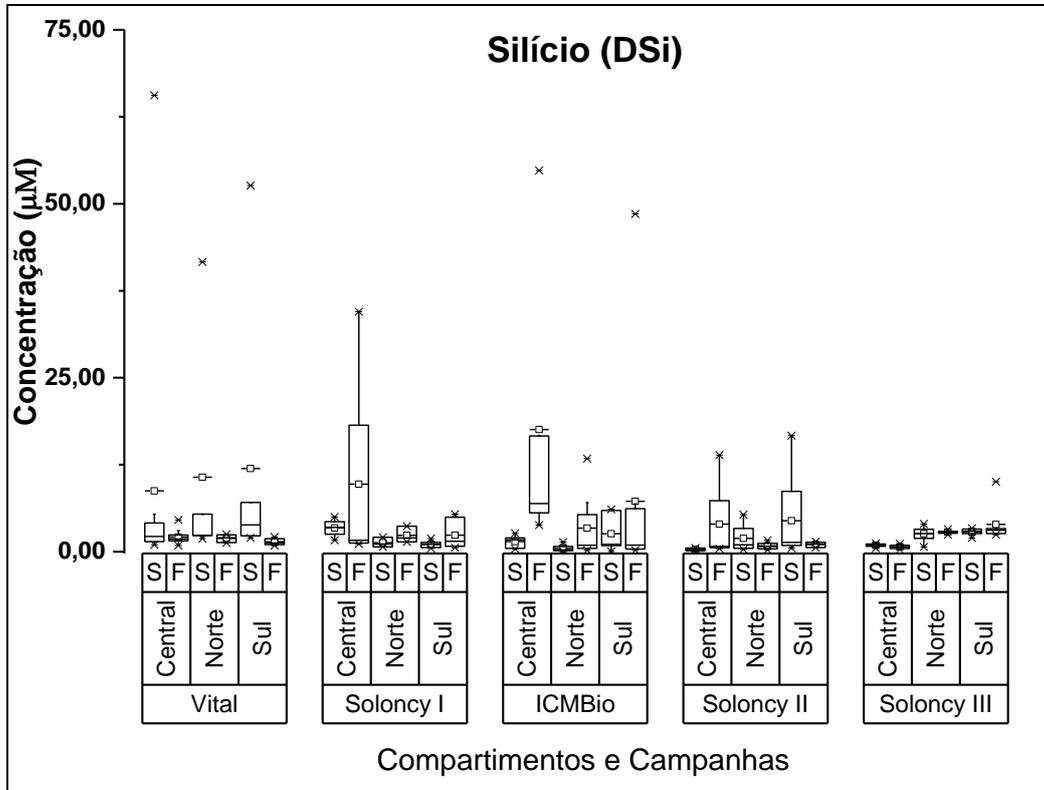


Figura 9: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média (pontilhado) e mediana (linha) das concentrações de n-amoniaco em superfície (S) e fundo (F) nas campanhas de amostragem entre as compartimentações central, norte e sul.

*Comparativo entre demais estações (Abrolhos, Itaúnas, Barra Nova, Vitória e Guarapari).*

Com a chegada dos rejeitos de minério na região costeira e plataforma adjacente, houve a necessidade de avaliar a magnitude e amplitude do impacto causado. Com o intuito de verificar essa influência, foram realizadas amostragens nas regiões de Abrolhos (Soloncy I e Soloncy II), Itaúnas (Soloncy II), Barra Nova (Soloncy I e Soloncy II), Vitória (Soloncy II) e Guarapari (Soloncy II). As concentrações dos nutrientes dissolvidos nos pontos amostrados em cada campanha estão dispostas na Tabela 7.

Em termos de concentrações médias e medianas, as regiões descritas acima apresentam concentrações próximas às descritas para a plataforma adjacente à foz do rio Doce. Contudo, se observarmos as concentrações máximas de nutrientes entre a região próxima a desembocadura do rio Doce com as demais regiões (Abrolhos, Itaúnas, Barra Nova, Vitória e Guarapari), nota-se grandes discrepâncias sobre os valores encontrados, especialmente se consideramos as campanhas de abril e novembro (Soloncy II e Soloncy III – Abaeté). Utilizando-se da análise de agrupamentos entre as estações amostrais das duas campanhas das quais foram coletadas amostras nas regiões de Abrolhos, Itaúnas, Barra Nova, Vitória e Guarapari, é possível observar a formação de dois grandes grupos em cada campanha (Figura 10; Soloncy I e Figura 11; Soloncy II, respectivamente). No grupo destacado em vermelho (grupo 2), agrega-se estações amostrais em que apresentaram esses valores discrepantes de nutrientes dissolvidos, muito provavelmente associados aos rejeitos de minério aportados na região costeira. Enquanto que o grupo destacado em azul (grupo 1), apresenta estações amostrais com concentrações de nutrientes dissolvidos similares entre si, indicando pouca ou nenhuma influência do material de rejeito.

Tabela 7: Concentrações dos nutrientes dissolvidos em diversas regiões costeiras do Espírito Santo das campanhas Soloncy I e II. Concentração em  $\mu\text{M}$ .

Campanhas	Amostragem		Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacal	Silício (Dsi)
Soloncy I	Abrolhos n=10	Mín. – Máx.	0,02 – 0,05	<LQ – 0,18	2,58 – 10,48	0,01 – 0,06	0,43 – 1,53
		Média	0,04	0,09	5,14	0,04	0,82
		Mediana	0,04	0,08	5,03	0,04	0,75
		DP	0,01	0,06	2,24	0,02	0,38
	Barra Nova n=4	Mín. – Máx.	0,03 – 0,08	0,09 – 0,15	2,14 – 7,58	0,02 – 0,27	0,67 – 1,31
		Média	0,05	0,11	4,47	0,16	0,89
		Mediana	0,05	0,10	4,09	0,20	0,80
		DP	0,02	0,03	2,27	0,13	0,29
Soloncy II	Abrolhos n=8	Mín. – Máx.	0,11 – 0,26	0,21 – 0,36	2,61 – 11,34	0,05 – 0,23	1,96 – 3,37
		Média	0,15	0,27	6,87	0,14	2,38
		Mediana	0,14	0,27	7,22	0,14	2,22
		DP	0,06	0,06	3,91	0,06	0,51
	Itaúnas n=4	Mín. – Máx.	0,07 – 0,10	0,26 – 0,34	0,01 – 3,74	0,02 – 0,20	1,68 – 6,22
		Média	0,08	0,30	1,86	0,13	3,70
		Mediana	0,08	0,30	1,84	0,16	3,44
		DP	0,01	0,04	1,53	0,08	2,29
	Barra Nova n=4	Mín. – Máx.	0,12 – 0,34	0,26 – 0,47	6,62 – 12,46	0,02 – 0,15	2,03 – 2,92
		Média	0,21	0,33	9,56	0,11	2,39
		Mediana	0,19	0,29	9,58	0,13	2,30
		DP	0,10	0,10	2,77	0,06	0,43
	Vitória n=4	Mín. – Máx.	0,10 – 0,13	0,34 – 0,46	4,19 – 11,46	0,13 – 0,26	2,58 – 4,12
		Média	0,12	0,41	7,82	0,19	3,07
		Mediana	0,12	0,41	7,81	0,18	2,78
		DP	0,01	0,05	2,99	0,06	0,73
Guarapari n=4	Mín. – Máx.	0,11 – 0,14	0,27 – 0,46	6,22 – 14,82	0,02 – 0,28	2,44 – 3,09	
	Média	0,12	0,38	10,74	0,13	2,85	
	Mediana	0,12	0,39	10,96	0,11	2,94	
	DP	0,02	0,09	4,64	0,11	0,31	

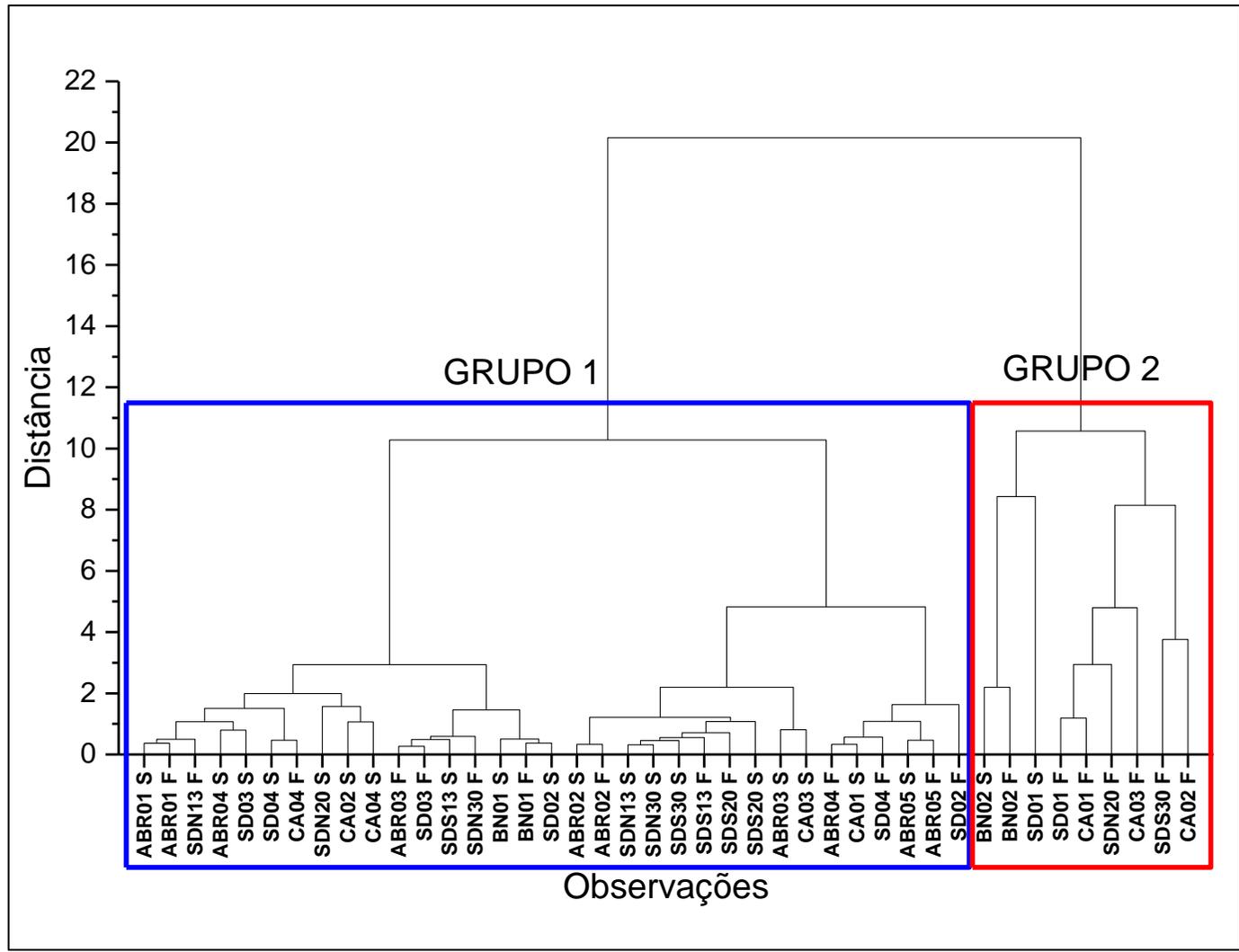


Figura 10: Dendrograma das amostras de nutrientes dissolvidos realizadas na campanha Soloncy I classificadas pela análise de agrupamento (cluster).

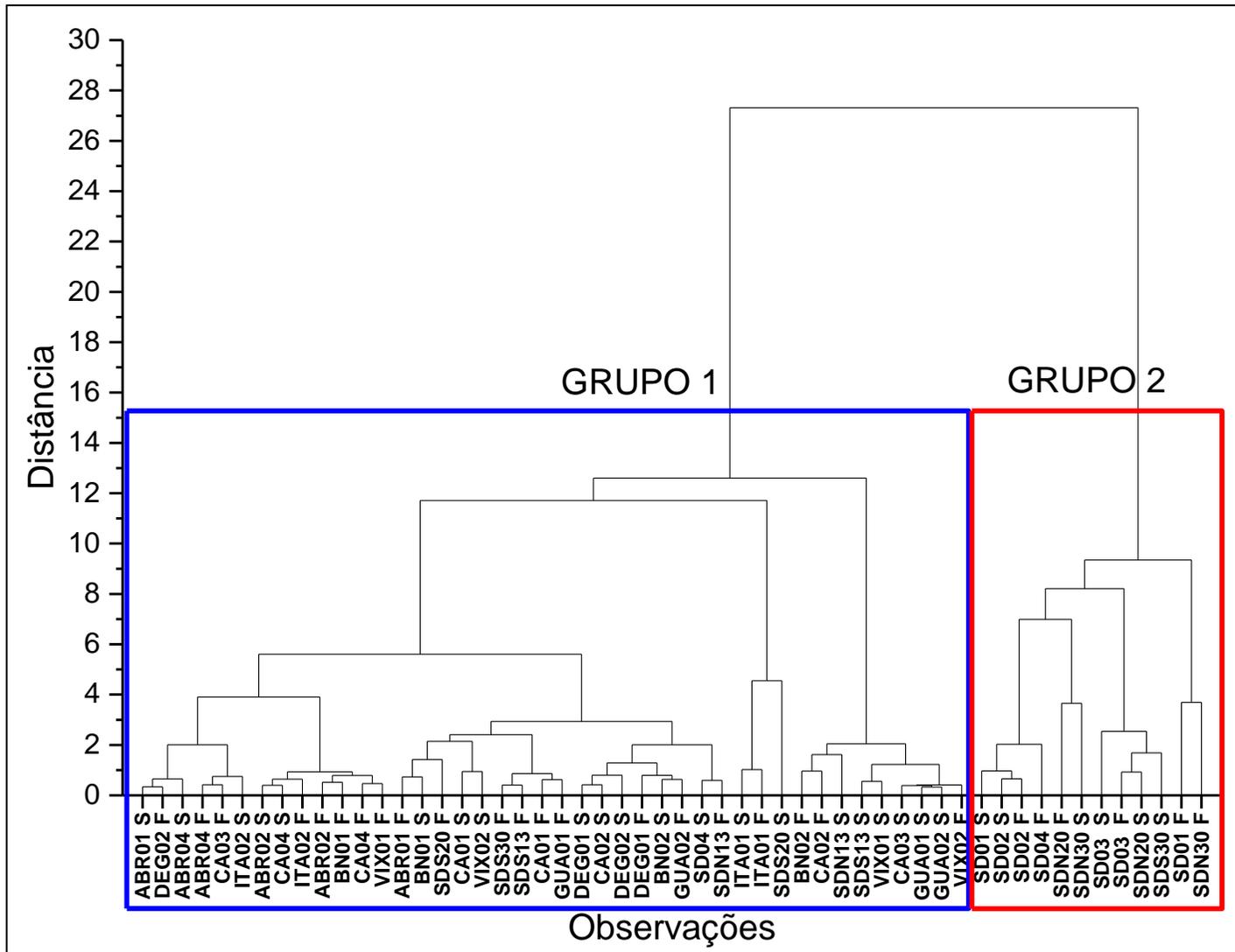


Figura 11: Dendrograma das amostras de nutrientes dissolvidos realizadas na campanha Soloncy II classificadas pela análise de agrupamento (cluster).

O presente resultado indica que os rejeitos de minério e todo o material carreado concomitantemente, em termos de nutrientes dissolvidos, possivelmente chegaram à região de Barra Nova (direção norte) e ficando próximos à região de Costa das Algas (direção sul) no período da campanha Soloncy I. Já na campanha de Soloncy II, esse material aportado fica restrito próximo a desembocadura do rio Doce, essas diferenças na distância de influência do material dos rejeitos podem estar associadas a vazão do rio e sua respectiva capacidade em “projetar” o mesmo em cada campanha (Figura 3).

Ao considerar o impacto às áreas de proteção marinhas na região estudada, ou seja, Abrolhos e Costa das Algas, os resultados apontam que os rejeitos de minério podem ter afetado a região de Costa das Algas, não apresentando qualquer indicação de contaminação à região de Abrolhos, em termos de nutrientes dissolvidos.

#### *Legislação e risco à saúde e ao meio ambiente*

A legislação brasileira estabelece classificações de corpos de água e níveis ambientais de diversos elementos/compostos, incluindo nutrientes. Essas diretrizes, com relação aos íons nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal, bem como fósforo total, são apresentados na Tabela 8 juntamente com as concentrações em mg/L dos nutrientes em todas as campanhas no presente estudo. A legislação brasileira não dispõe de limites para as concentrações de silício reativo dissolvido.

A preocupação com o aumento das concentrações de nutrientes em ambientes aquáticos, sejam dulcícolas ou marinhos, tem ganhado importância no último século, principalmente com o aumento do crescimento populacional humano (SCHMIT *et al.*, 1999). O proporcional crescimento da urbanização e de atividades como a agricultura, têm alterado o ciclo globais de nutrientes como o nitrogênio (VITOUSEK *et al.*, 1997). Em termos de saúde humana, a exposição humana a águas para consumo contaminadas com nitrato e nitrito pode acarretar em diversos efeitos como a redução da oxigenação da hemoglobina, retardo do crescimento intrauterino em casos de exposição fetal e até ao maior risco ou maior incidência de câncer no trato digestivo e bexiga em casos de exposição crônica (JOOSSENS *et al.*, 1996; GREER E SHANON, 2005; TSUGANE E SASAZUKI, 2007; ESPEJO-HERRERA *et al.*, 2015).

Mesmo não apresentando concentrações de nitrato acima dos níveis que a portaria do CONAMA estipula como máximos, amostras coletadas na campanha Soloncy III – Abaeté dentro do rio Doce apresentaram concentrações próximas a estas (Pontos 1, 2 3 e 5; 5,47, 7,64, 7,96 e 7,38 mg/L, respectivamente), o que a longo prazo podem acarretar em possíveis problemas a saúde humana caso haja a exposição crônica por ingestão dessa água.

No meio marinho, em todas as campanhas realizadas durante este período de um ano, foram presentes pontos com níveis de nitrato muito superiores aos permitidos para águas salinas tipo classe 1 a 3 (Tabela 8). Em especial, podemos citar pontos amostrais dentro da região de proteção ambiental (Costa das Algas), como CA02 e CA03 (Campanha Soloncy I), e CA01 e CA02 (Campanha Soloncy II), todos ao fundo. Usualmente, estes níveis de nitrato superiores à legislação estão dispostos próximos à foz do rio Doce, indicando a região como a principal afetada pelo material de rejeitos aportados na costa. Níveis de nitrato pouco acima dos estabelecidos pela CONAMA 257/2005 também foram encontrados na região de Abrolhos (Ponto ABR02; Soloncy I), contudo a distribuição desse nutriente neste setor tem pouca indicação da influência dos rejeitos de minério, sendo possivelmente uma contribuição local para esse nutriente.

Para os demais nutrientes que apresentam diretrizes estabelecidas pela legislação brasileira, apenas o nitrito apresentou níveis acima do CONAMA 357/2005 para águas salinas classe 1, sendo que apenas na campanha de novembro de 2016 (Soloncy III – Abaeté). Apesar de somente uma campanha apresentar esses níveis, a localização dessa distribuição de nitrito pode ser preocupante, pois os pontos estão localizados ao sul da foz do rio Doce (R3-15) e na região da APA (Área de Proteção Ambiental) de Santa Cruz, a Costa das Algas (CA01 e CA02).

Tabela 8: Concentrações dos nutrientes dissolvidos (mínima, máxima, média, mediana e desvio padrão) na plataforma adjacente à foz do rio Doce e níveis de concentração estabelecidos pela portaria CONAMA 357/2005 como padrões de qualidade de água. Concentrações expressas em mg/L.

Campanha		Ortofosfato	Nitrito	Nitrato	N-amoniacoal	Silício	Período coleta (Referência)
<b>Vital de Oliveira</b>	Mín. – Máx.	<LQ – 0,03	<LQ – 0,01	0,05 – 1,64	0,01 – 0,04	0,08 – 6,23	Nov./Dez. 2015 (Presente Estudo)
	Média	0,01	0,00	0,29	0,02	0,54	
	Mediana	0,01	0,00	0,17	0,02	0,20	
	DP	0,01	0,00	0,32	0,01	1,20	
<b>Soloncy Moura I</b>	Mín. – Máx.	<LQ – 0,02	<LQ – 0,02	<LQ – 3,89	0,00	0,05 – 3,28	Jan. 2016 (Presente Estudo)
	Média	0,00	0,01	0,53	0,00	0,28	
	Mediana	0,00	0,01	0,30	0,00	0,13	
	DP	0,00	0,00	0,81	0,00	0,56	
<b>ICMBio</b>	Mín. – Máx.	<LQ – 0,02	<LQ – 0,02	<LQ – 1,46	<LQ – 0,04	<LQ – 5,20	Fev. 2016 (Presente Estudo)
	Média	0,01	0,0	0,29	0,02	0,39	
	Mediana	0,01	0,00	0,15	0,01	0,07	
	DP	0,00	0,00	0,35	0,01	0,99	
<b>Soloncy Moura II</b>	Mín. – Máx.	0,01 – 0,11	0,01 – 0,03	0,41 – 4,06	<LQ – 0,03	0,18 – 0,96	Abril 2016 (Presente Estudo)
	Média	0,03	0,02	1,64	0,00	0,28	
	Mediana	0,02	0,01	1,27	0,00	0,25	
	DP	0,02	0,00	1,11	0,01	0,13	

<b>Soloncy Moura III - Abaeté</b>	Mín. – Máx.	0,01 – 0,22	0,03 – 0,14	<LQ – 2,96	<LQ – 0,01	0,01 – 1,58	Nov. 2016 (Presente Estudo)
	Média	0,04	0,06	0,40	0,00	0,19	
	Mediana	0,02	0,05	0,17	0,00	0,09	
	DP	0,04	0,03	0,68	0,00	0,34	

**CONAMA 357/2005**

Parâmetro	Valor máximo para águas doces			Valor máximo para águas salinas		
	Classe			Classe		
	1	2	3	1	2	3
<b>Fósforo Total (P-fósforo total)<sup>1</sup></b>	0,1	0,1	0,15	0,062	0,093	0,093
<b>Nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)</b>	10,0	10,0	10,0	0,40	0,70	0,70
<b>Nitrito (N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)</b>	1,0	1,0	1,0	0,07	0,20	0,20
<b>Nitrogênio Amoniacal Total (N-NH<sub>x</sub>)<sup>2,3</sup></b>	3,7	3,7	13,3	0,40	0,70	0,70

<LQ: Valores menores que o limite de detecção para concentrações em mg/L.

<sup>1</sup>Valores referentes para ambientes lóticos.

<sup>2</sup>NH<sub>x</sub> = NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

<sup>3</sup>Valores referentes a pH<7,5 para águas doces.

Elevadas concentrações de nutrientes são apontadas por induzir o aumento de biomassa fitoplanctônica e da produtividade primária em diversas regiões (ANDERSON *et al.*, 2008; HEISLER *et al.*, 2008; GOWEN *et al.*, 2012). Juntamente com o aumento de biomassa, o aumento das concentrações de nutrientes pode estar associado ao crescimento seletivo de algas, incluindo algas produtoras de toxinas (DAVIDSON, *et al.*, 2014), sendo assim capaz de alterações no ecossistema costeiro da região afetada.

O crescimento celular do fitoplâncton requer elementos em relativa proporção fixa, razão a qual foi proposta inicialmente por A. C. Redfield em 1934 e estabelece uma proporção molar de 106:16:1 para carbono, nitrogênio e fósforo (C:N:P), respectivamente. Especificamente para algas dependentes do silício, como as diatomáceas, essa razão fica 106:16:1:16; C:N:P:Si (REDFIELD *et al.*, 1963), uma vez que esse grupo é dependente desse nutriente para o desenvolvimento de suas carapaças silicosas. Incrementos de nutrientes, especialmente pela atividade antrópica, podem acarretar em mudanças nessas proporcionalidades molares no ambiente, gerando assim alterações na comunidade fitoplanctônica nesse ambiente (Wu *et al.*, 2017).

Com base nos fatores limitantes para os organismos fitoplanctônicos, em termos de nutrientes dissolvidos, razões de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID; Nitrato + nitrito + n-amoniaco) e silício reativo dissolvido (DSi); e razões de NID e fósforo inorgânico dissolvido (PID; ortofosfato) em todas as campanhas foram avaliadas em relação às razões de Redfield (Figura 12). Assim, é possível observar uma forte influência dos compostos nitrogenados nas regiões e campanhas estudadas. Essa dominância proporcional de NID sobre os outros nutrientes indica que elementos como o fósforo e o silício são os principais fatores limitantes, em termos de nutrientes, para o crescimento fitoplanctônico e da produtividade primária.

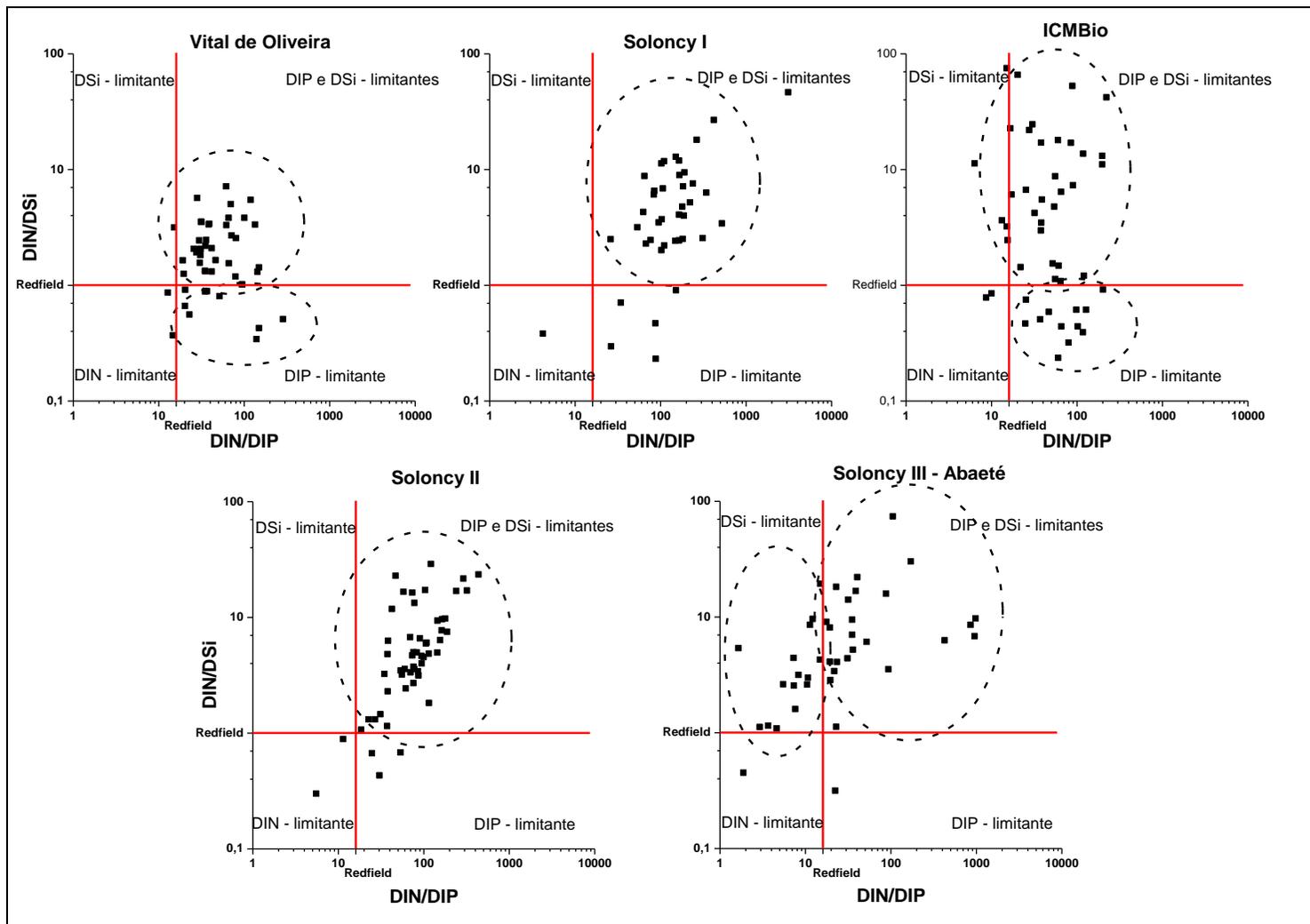


Figura 12: Dispersão das razões de DIN: DSi e DIN: DIP em todas as campanhas, bem como valores de referência de Redfield para essas razões.

Em termos de nutrientes limitantes, usualmente a comunidade fitoplanctônica de regiões costeiras é limitada por nitrogênio (HOWARTH e MARINO, 2006; SMITH, 2006), sendo o fósforo limitante em alguns casos de regiões estuarinas e quando associados a elevadas concentrações de nitrogênio (TURNER e RABALAIS, 2013), como é o caso do presente estudo. Essa limitação por PID induz a mudanças na composição específica do fitoplâncton, alterando de diatomáceas para algas não silicosas (LIN *et al.*, 2005). Esse fenômeno pode ter ocorrido na região afetada pelos rejeitos de minério, uma vez que conforme discutido anteriormente, esse NID na região costeira ao entorno da foz do rio Doce, de Barra Nova (norte) a Costa das Algas (sul), é principalmente aportado pelo rio Doce, enquanto os demais nutrientes, especialmente o silício, não tiveram proporcional incremento, podendo limitar o crescimento de algas silicosas.

Alterações na comunidade fitoplanctônica da região devido a alteração nutricional pode acarretar em mudanças em toda a cadeia alimentar (MATHER, *et al.*, 2008; SOUZA, *et al.*, 2013). Sendo que mesmo apresentando níveis limitantes de PID devido ao incremento do NID, o fósforo é rapidamente remineralizado da matéria orgânica e reciclado pelo constante aporte dos sedimentos por processos de adsorção – dessorção (QUI, 2001), o que pode favorecer o crescimento de algas não silicosas e potencialmente perigosas, como cianobactérias e dinoflagelados, que são capazes de sintetizar toxinas (ANDERSON *et al.*, 2008).

#### **1.4 Conclusões**

A porção fluvio-estuarina apresenta fortes indicações do incremento de nutrientes dissolvidos, especialmente nitrogenados e de silício reativo dissolvido, com a chegada dos rejeitos de minério. Contudo, não é possível distinguir se esse aporte é proveniente apenas dos rejeitos. Ainda assim, é possível afirmar que os níveis desses nutrientes estão elevados por causa desse material (“lama”) carregado. Devido a isso, caso os níveis de nutrientes se mantenham elevados, podem ocorrer possíveis efeitos deletérios ao homem: como a redução da oxigenação da hemoglobina, ou até o aumento do risco e incidência de câncer no trato digestivo e bexiga em casos de exposição crônica; bem como efeitos ao meio ambiente: como alterações na comunidade fitoplanctônica e cadeia trófica.

De forma similar, o meio marinho apresentou indícios da contribuição dos rejeitos de minério para a concentração dos nutrientes, chegando a regiões como Barra Nova e na região da APA de Costa das Algas. A elevada contribuição de nutrientes nitrogenados podem acarretar em mudanças na composição específica do fitoplâncton, favorecendo o crescimento de algas não silicosas e possivelmente produtoras de toxinas, colocando em risco o ecossistema local e a população dependente dos recursos da região afetada.

## **CAPÍTULO 2 - METAIS: TOTAL, DISSOLVIDO, MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO E SEDIMENTOS SUPERFICIAIS**

### **2.1 Apresentação**

Este relatório tem por objetivo apresentar os resultados de metais obtidos pelo Laboratório de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (LabGAm/UFES) em relação ao monitoramento marinho realizado na foz do Rio Doce, visando monitorar a qualidade da água e dos sedimentos em função do rompimento da barragem de rejeito de mineração do Fundão, no município de Mariana, estado de Minas Gerais.

Neste relatório são apresentados os resultados das amostras coletadas na região estuarina do Rio Doce e Plataforma Continental adjacente em 8 campanhas amostrais. As campanhas foram realizadas na seguinte série temporal: novembro e dezembro de 2015, janeiro, fevereiro, março, abril, novembro e dezembro de 2016. Foram coletadas amostras de água para análises de metais nas frações dissolvida, total e particulada e de sedimentos superficiais. Na campanha de novembro de 2015 foram coletadas apenas amostras de água, enquanto em dezembro de 2016 somente amostras de sedimento superficial foram coletadas. Ao total foram coletadas 167 amostras para análises de metais e metalóide, sendo 8 na região estuarina, 159 na região costeira adjacente. Na região estuarina as amostras foram coletadas apenas na superfície da coluna d'água, enquanto na região costeira duas profundidades foram amostradas, águas superficiais e de fundo.

Em todas as amostras foram analisados os seguintes elementos: berílio (Be), alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), chumbo (Pb), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), zinco (Zn), cobalto (Co), selênio (Se), cádmio (Cd), urânio (U), prata (Ag) e vanádio (V).

### **2.2. Materiais e métodos**

#### ***Metais na água e no material particulado em suspensão (MPS)***

Em laboratório as amostras de água foram filtradas em membrana de porosidade 0,45 µm, sendo o material retido e o filtrado separado para análise dos metais,

nas frações particulada e dissolvida, respectivamente. Uma alíquota da amostra sem filtração foi separada para análise de metais totais, a qual foi juntamente com o filtrado, acidificadas (pH<2) e armazenadas. 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.

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, será verificada através da técnica de fortificação das amostras (“Spike”) de todos os elementos analisados (Tabela 9).

Tabela 9: Limites (mg/L) de detecção e quantificação obtidos para as amostras de água referente as técnicas de ICP MS e ICP OES e recuperação (%) spike para os elementos analisados.

Elementos	ICP MS		ICP OES		Spike
	LD	LQ	LD	LQ	Rec. %
Be	0,0002	0,0005	0,05	0,18	65,67
U	0,0002	0,0005	0,01	0,05	81,04
Al	0,0010	0,0029	0,03	0,09	102,22
V	0,0001	0,0002	0,05	0,16	97,10
Cr	0,0011	0,0032	0,03	0,10	106,90
Mn	0,0004	0,0013	0,04	0,12	85,20
Fe	0,0001	0,0004	0,01	0,03	107,20
Co	0,0001	0,0002	0,02	0,06	104,49
Ni	0,0001	0,0002	0,03	0,10	98,75
Cu	0,0001	0,0002	0,03	0,09	100,63
Zn	0,0001	0,0002	0,001	0,003	93,39
As	0,0002	0,0005	0,03	0,08	98,59
Se	0,0003	0,0008	0,03	0,09	117,33
Ag	0,0001	0,0002	0,01	0,04	92,51
Ba	0,0002	0,0006	0,02	0,06	95,32
Cd	0,0001	0,0002	0,002	0,007	98,06
Pb	0,0001	0,0004	0,01	0,03	108,28

### **Metais em sedimento**

As amostras de sedimentos superficiais coletadas foram congeladas e liofilizadas (LIOTOP L101 equipado com bomba de vácuo a seco Agilent SH-112), para posteriormente serem maceradas e homogeneizadas utilizando gral e pistilo de ágata.

Os processos de extração para os metais berílio (Be), alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), chumbo (Pb), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), zinco (Zn), cobalto (Co), selênio (Se), cádmio (Cd), urânio (U), prata (Ag) e vanádio (V) 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.

Para a determinação de metais na fração disponível aproximadamente 0,25 g de sedimento seco foi colocado em tubos de Teflon® fechados e adicionados 10 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) destilado (sub-boiling distill acid marca BERGHOF, modelo BSB-939-IR), os quais foram aquecidos em forno microondas (Mars Xpress CEM) a 185 °C, com tempo de rampa de 5,5 minutos e mantidos nessa temperatura por 15 minutos. Após o resfriamento, os extratos foram filtrados em filtro de acetato de celulose Whatman™, porosidade de 0,45 µm e os elementos quantificados por ICP-MS Agilent modelo 7500 cx.

Cálculos de diluição mássica foram empregados para a quantificação das concentrações finais. Para tal, sub-alíquotas dos extratos das amostras foram preparados diretamente nos “vials” e medições de massa foram efetuadas para o cálculo. A preparação dos vials foi realizada através da diluição de uma alíquota do extrato final da digestão com adição de água ultra pura processada em equipamento PURELAB Ultra (modelo Ultra an MKZ, da marca Elga). Padrão interno multielementar (Internal Standard Mix – Bi, Ge, In, Li, Sc, Tb e Y, Agilent Technologies) foi utilizado para correções de possíveis flutuações nos sinais das medições dos elementos analisados. As curvas de calibração foram construídas na faixa de trabalho entre 0,5 - 300 ng/g, utilizando os seguintes padrões: multielementar (ICP multi-element standard solution XXI for MS, CentiPUR® MERCK, Darmstadt - Germany) e monoelementar (Boron ICP standard, CentiPUR® MERCK, Darmstadt - Germany).

A quantificação dos elementos analisados atendeu as descrições presentes no método EPA 6020A para determinação multi-elementar de analitos utilizando o equipamento ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy). A quantificação analítica dos elementos foi determinada através da curva de calibração por regressão linear ( $y = ax + b$ ), utilizando diferentes modos de leitura (modo no gas, modo H e modo He). A escolha do modo de leitura específico

para cada elemento foi determinada pelos valores de recuperação dos materiais certificados de referência (MCR). Os limites de detecção e quantificação foram calculados através da medição de brancos padrões e seus desvios padrões.

A validação do método EPA 3051A, para as análises de metais e metalóide, foi realizada através de teste de exatidão com material certificado de referência (MCR) SS2 (EnviroMAT Contaminated Soil), o qual apresenta valores para a extração da fração disponível de metais. Na avaliação da exatidão utilizando um material de referência, os valores obtidos pelo laboratório – média e o desvio padrão de uma série de ensaios em replicata – serão comparados com os valores certificados do material de referência (Tabela 10).

Tabela 10: Limites de detecção e quantificação (mg / kg) dos elementos analisados (ICP-MS) para as amostras de sedimento superficial e valores de recuperação (mg / kg) obtidos para o Material Certificado de Referência SS-2 (EnviroMAT Contaminated soil), obtidos através do método EPA 3051A.

Elementos	Limites de detecção e quantificação		Certified Reference Standard – EnviroMAT Contaminated Soil – SS2			
	LD (mg / kg)	LQ (mg / kg)	Valor obtido (mg / kg)	Valor certificado (mg / kg)	Recuperação (%)	RSD (%)
<b>Be</b>	0,060	0,190	0,64	0,70	91,42	0,87
<b>Al</b>	0,207	0,684	11391,34	13265,00	85,87	3,86
<b>V</b>	0,096	0,318	32,96	34,00	96,94	5,30
<b>Cr</b>	0,003	0,009	31,18	34,00	91,71	8,48
<b>Mn</b>	0,044	0,147	441,61	457,00	96,63	5,29
<b>Fe</b>	0,065	0,216	19777,12	21046,00	93,97	4,51
<b>Ni</b>	0,171	0,565	52,25	54,00	96,76	7,17
<b>Cu</b>	0,156	0,514	173,84	191,00	91,02	3,90
<b>Zn</b>	0,020	0,067	456,85	467,00	97,83	3,45
<b>As</b>	0,025	0,083	74,98	75,00	99,97	8,50
<b>Sr</b>	0,006	0,019	193,20	21,00	90,28	6,52
<b>Ag</b>	0,015	0,045	1,22	1,30	93,84	2,33
<b>Cd</b>	0,006	0,019	1,99	2,00	99,50	3,01
<b>Ba</b>	0,097	0,321	200,78	215,00	93,39	3,30
<b>Pb</b>	0,030	0,100	104,68	126,00	83,07	4,25
<b>U</b>	0,045	0,150	1,18	1,30	90,77	1,25
<b>Co</b>	0,075	0,249	12,56	12,00	104,66	0,95

### Compartimentação e setorização dos dados

Com o objetivo de melhor visualização e comparação dos resultados nas diferentes campanhas, foi necessário o agrupamento de pontos e criação de setores conforme descrito na Tabela 11 abaixo.

Tabela 11: Agrupamento dos pontos amostrais de cada campanha em compartimentos Norte, Central e Sul.

Campanhas	Compartimentos		
	Norte	Central	Sul
NOV/15	RDN 4, RDN 5, RDN 6, RDN 7, RDN 10, RDN 20, RD 18	RDN 1, RDN 2, RDN 3, RDN 8, RDN 9, RDN 12, RDN 13	RDN 11, RDN 14, RDN15, RDN 16, RD 11, RD 12, RD13
DEZ/15	DOCE 08, DOCE 09, DOCE 17, DOCE 19.	DOCE 01, DOCE 02, DOCE 03, DOCE 04, DOCE 05, DOCE 06.	DOCE 13, DOCE 16, DOCE 18, DOCE 21.
JAN/16	SDN 13, SDN 20, SDN 30.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDN 20, SDN 30, SDS 13, SDS 20, SDS 30, CA 01, CA 02, CA 03, CA 04.
FEV/16 a	R2-15, R2-20, R2-30, R2-40, RPN1-13,5, RPN2-13,5, RPN2-21, RPN2-30, RPN3-13,5, RPN3-21.	RF, R1-15, R1-20, R1-30, R1-40.	R3-15, R3-20, R3-30, R3- 40, RPS1-13,5, RPS1-30, RPS2-13,5, RPS2-21, RPS3-13,5, RPS3-21.
FEV/16 b	ANTDN 13, ANTDN 20, ANTDN 30	ANTDN 02, ANTDN 03, ANTDN 04	ANTDN 05, ANTDN 13, ANTDN 20, ANTDN 30, ANTCA01, ANTCA 02, ANTCA 03, ANTCA 04
ABR/16	DEG 01, DEG 02, SDN 13, SDN 20, SDN 30.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDS 13, SDS 20, SDS 30, CA 01, CA 02, CA 03, CA 04.
NOV/16	DEG 01, DEG 02, SDN 13, RPN1 13,5, SDN 20, SDN 30, R2 15.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDS 13, RPS1 13,5, SDS 20, SDS 30, R3 15, CA 01, CA 02.

Somente foi considerado para a compartimentação os pontos mais próximos à foz do rio Doce com maior probabilidade de refletir uma grande influência dos rejeitos de minério. Os demais locais de coleta de amostras como os pontos dentro do rio, Abrolhos, Itaúnas, Barra Nova, Vitória e Guarapari serão avaliados

de forma individuais, por se tratar de regiões mais distantes e, conseqüente menor probabilidade de impactos.

O particionamento entre a fase particulada e dissolvida permanece como o parâmetro mais usado para descrever a partição crítica dos elementos traço entre as frações do filtrado e o retido no filtro nos ambientes aquáticos (Jonas & Millward, 2010).

$$K_d = \frac{\text{elementos traço na fração particulada (mg.kg}^{-1}\text{)}}{\text{elementos traço na fração dissolvida (mg.L}^{-1}\text{)}}$$

## 2.3 Resultados

### Setor fluvio-estuarino

#### *Chegada dos rejeitos à região costeira*

Após atingir o Rio Doce e percorrer seu trajeto até sua foz, os rejeitos de mineração oriundos do rompimento da barragem de rejeito de mineração do Fundão, no município de Mariana no estado de Minas Gerais, chegaram ao Oceano Atlântico, especificadamente no dia 21 de novembro de 2015.

Neste tópico são apresentados resultados comparativos obtidos através de análises realizadas em amostras coletadas na região estuarina do Rio Doce 12 dias antes da chegada da lama de rejeitos (21/11/2015) até 1 ano após sua passagem.

As amostras da região estuarina do Rio Doce, por terem sido coletadas com diversos dias de antecedência a presença dos rejeitos da mineração, possuem importante papel na caracterização da variação da concentração de metais na água. Assim alguns elementos apresentam nítida variação na concentração conforme a proximidade e o aumento da presença dos rejeitos da mineração, como é o caso dos elementos Ferro, Alumínio, Manganês, Cromo, Zinco e Chumbo. Por outro lado, outros elementos apresentam variação na concentração, mas sem uma possível relação direta com a lama de rejeitos, como por exemplo, Níquel e Arsênio (Figuras 13 e 14).

Com exceção do Fe dissolvido, todos os metais apresentaram concentrações mais elevadas 1 dia após a data de chegada do material de rejeitos da mineração na foz do Rio Doce (Tabelas 12 e 13, Figuras 13 e 14). O aumento da concentração de Fe dissolvido no dia de chegada do rejeito está associado ao

fato observado da presença do material dissolvido atingir primeiro a região estuarina em relação ao material particulado, sendo caracterizado basicamente pela presença de Fe. Os demais elementos foram quantificados em maiores concentrações na fração particulada durante o segundo dia de presença do material de rejeitos na região estuarina. O aumento da fração dissolvido de Ba no segundo dia é relacionado à troca iônica entre cátions maiores da água salgada, liberando o Ba trazido pelo material particulado em suspensão fluvial, principalmente em baixas e médias salinidades, processo dominante no comportamento de Ba em águas estuarinas (SOUZA, 2008).

Na região estuarina, a concentração de alumínio total aumentou de 593 para 12.198  $\mu\text{g/L}$ , de ferro total alteraram de 161  $\mu\text{g/L}$  a 34.137 $\mu\text{g/L}$ , de manganês total ocorreu entre 77 e 5.076  $\mu\text{g/L}$ , enquanto vanádio total variou de 18,3 a 110,2 $\mu\text{g/L}$ . Outro elemento que apresentou aumento gradual com a proximidade de chegada dos rejeitos de mineração foi o chumbo, variando de 23 a 54,1  $\mu\text{g/L}$  na região estuarina. Comparando estes valores observados com os valores máximos permitidos pela CONAMA 357/05 notamos que as maiores concentrações de manganês foram 500 vezes superiores e de chumbo, por exemplo, 5 vezes superiores. Cromo apresentou um pico de concentração quase 100 vezes superior (4.821  $\mu\text{g/L}$ ) ao valor máximo (50  $\mu\text{g/L}$ ).

Para ferro, alumínio e cobre a legislação brasileira dispõe de valores orientadores para a fração dissolvida. Alumínio dissolvido apresentou aumento nos valores de concentração atingindo seu máximo 1 dia após a chegada da lama de rejeitos de mineração (2.312  $\mu\text{g/L}$ ) superando o valor máximo estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (1.500  $\mu\text{g/L}$ ). Apesar de ferro total ter apresentado concentrações bastante elevadas, sua fração dissolvida também foi superior aos valores da legislação em 3 vezes, com máximo de 904  $\mu\text{g/L}$ , 1 dia após a chegada dos rejeitos. Neste mesmo dia, houve um aumento na concentração de cobre dissolvido (57  $\mu\text{g/L}$ ) superando em 11 vezes o valor estabelecido na legislação brasileira (5  $\mu\text{g/L}$ ), entretanto este aumento foi observado apenas neste dia.

Outros elementos, como níquel e zinco dissolvidos também apresentaram aumento em suas concentrações apenas 1 dia após a chegada da lama de rejeitos, superando os valores orientadores da CONAMA 357/05, mas sem um aumento gradativo de suas concentrações.

Alguns elementos como Al, Fe, Ni, Zn e Pb apresentaram concentrações similares ou até superiores nas amostras coletadas 1 ano após (novembro/2016) a chegada dos rejeitos na fração total. Para Al esta concentração foi 67,86 vezes superior ao observado anteriormente a presença do rejeito, com valor igual a 46.197 µg/L. Fe apresentou uma concentração igual a 69.127 µg/L, sendo 236,03 vezes superior à concentração antes registrada, enquanto Ni foi 3,15 vezes superior, com concentração igual a 24,59 µg/L. Zn e Pb apresentaram concentrações inferiores ao observado durante a chegada dos rejeitos da mineração mas com incremento significativo, 4,74 e 290,00 vezes acima do valor assumido com valor de referência (12 e 10 dias antes da chegada do rejeito).

Tabela 12: Concentração média (mg / kg) e valores orientadores (mg / kg) para a fração dissolvida de Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Vanádio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Bário (Ba), Selênio (Se), Prata (Ag) e Chumbo (Pb) na região estuarina do Rio Doce. Valores em vermelho superiores a algum dos valores orientadores.

Região	Período	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb	
Estuário	Antes	12 Dias	56,67	14,75	15,67	28,67	8,33	5,33	15,33	57,67	8,33	59,00	5,33	8,33	54,00	25,67
		10 Dias	54,00	15,92	14,00	11,33	6,33	6,33	15,67	52,00	9,33	63,67	1,00	4,00	50,00	21,33
		3 Dias	34,50	15,00	15,25	26,00	7,75	3,50	17,50	53,50	14,50	60,00	1,00	7,50	64,00	29,25
	Dia	1 Dia	35,50	15,19	15,00	4,00	11,75	2,50	17,25	53,75	17,00	60,75	1,25	7,00	60,00	27,75
		21/11/2015	1031,00	29,00	16,50	1,00	904,00	7,00	18,00	56,00	18,00	58,00	1,00	5,50	69,00	28,00
	Após	1 Dia	2312,00	74,50	23,50	56,00	211,00	40,50	57,00	115,00	12,00	74,00	<LD	15,00	395,00	37,50
		Fev/2016	67,20	0,10	<LD	0,46	11,29	14,62	10,52	35,69	<LD	<LD	<LD	<LD	42,31	<LD
		1 Ano	86,15	<LD	<LD	<LD	36,92	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
CONAMA 357/05	Classe 1	1500,00				300,00			5,00							
	Classe 2															

Tabela 13: Concentração média (mg / kg) e valores orientadores (mg / kg) para a fração total de Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Vanádio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Bário (Ba), Selênio (Se), Prata (Ag) e Chumbo (Pb) na região estuarina do Rio Doce. Valores em vermelho superiores a algum dos valores orientadores.

Região	Período	Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb		
Estuário	Antes	12 Dias	592,81	18,31	123,93	77,34	161,60	5,21	21,43	23,99	14,76	56,27	<LQ	<LQ	60,94	0,10	
		10 Dias	768,70	26,24	189,75	177,41	424,15	10,41	56,31	19,70	30,48	157,23	<LQ	<LQ	65,81	0,10	
		3 Dias	1441,33	21,77	197,97	202,53	378,22	2,95	19,42	31,89	15,55	22,68	<LQ	<LQ	64,00	1,63	
	Dia	1 Dia	2560,42	20,71	739,93	983,00	2596,97	2,91	<LQ	26,55	10,41	10,55	<LQ	<LQ	60,00	3,55	
		21/11/2015	10496,14	41,58	4821,76	5075,99	21747,42	7,68	25,19	32,32	9,04	32,97	<LQ	<LQ	69,00	4,34	
	Após	1 Dia	12198,04	110,26	58,43	255,70	34137,02	9,45	43,54	134,05	16,61	73,90	<LQ	<LQ	415,06	54,13	
		Fev/2016	241,14	2,61	7,13	23,54	1130,43	3,66	32,40	40,07	0,47	0,41	1,21	0,23	44,46	1,16	
		1 Ano	46197,01	29,07	27,48	503,48	69127,36	24,59	21,43	103,57	10,45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	29,00	
CONAMA 357/05	Classe 1				50,00			25,00			90,00	10,00			5,00	1000,00	10,00
	Classe 2				1100,00			74,00			120,00	69,00			40,00		

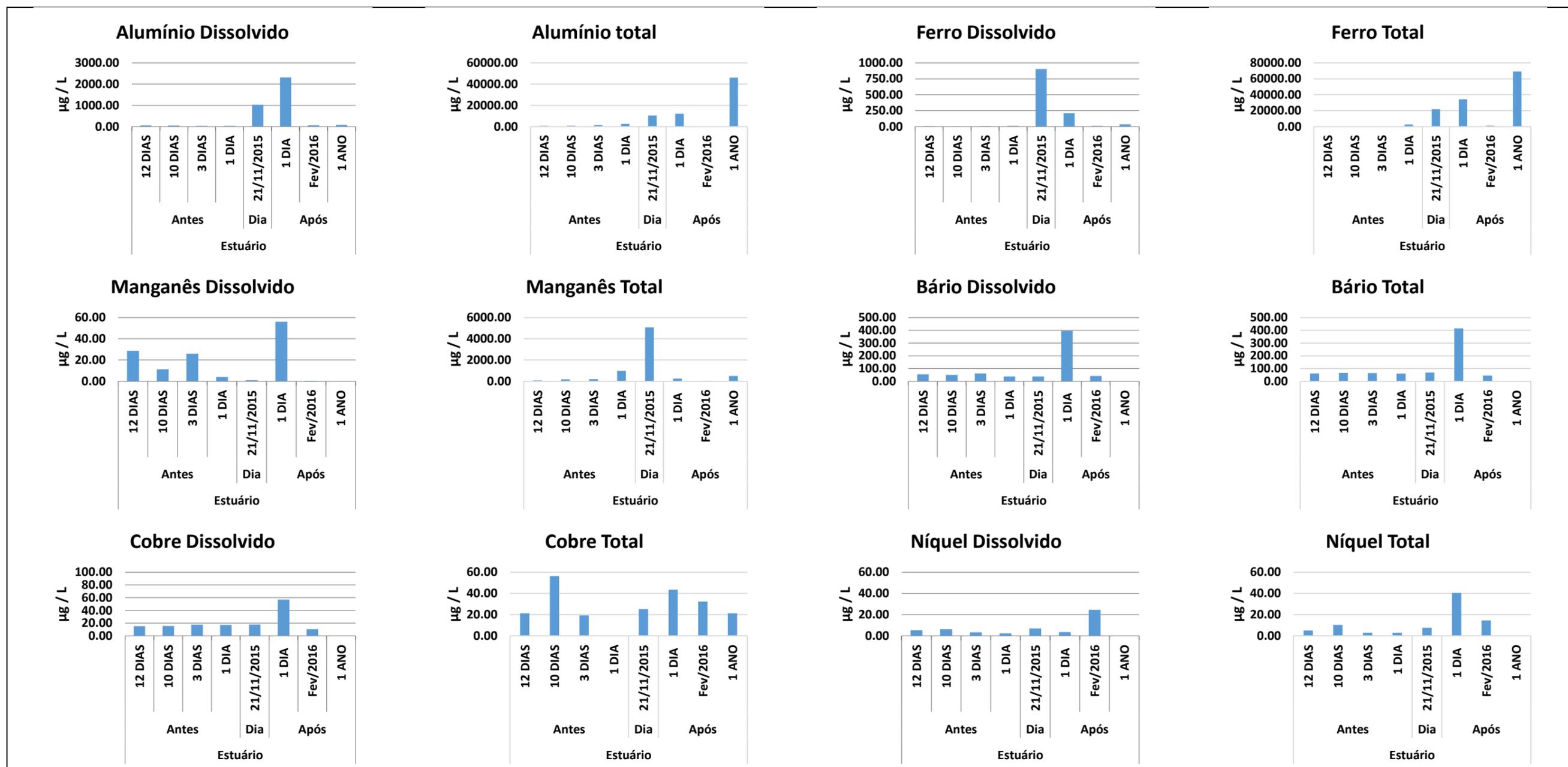


Figura 13: Concentração (mg / kg) para as frações dissolvida e total de Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Bário (Ba), Cobre (Cu) e Níquel (Ni) durante a chegada da lama de rejeitos na região estuarina do Rio Doce.

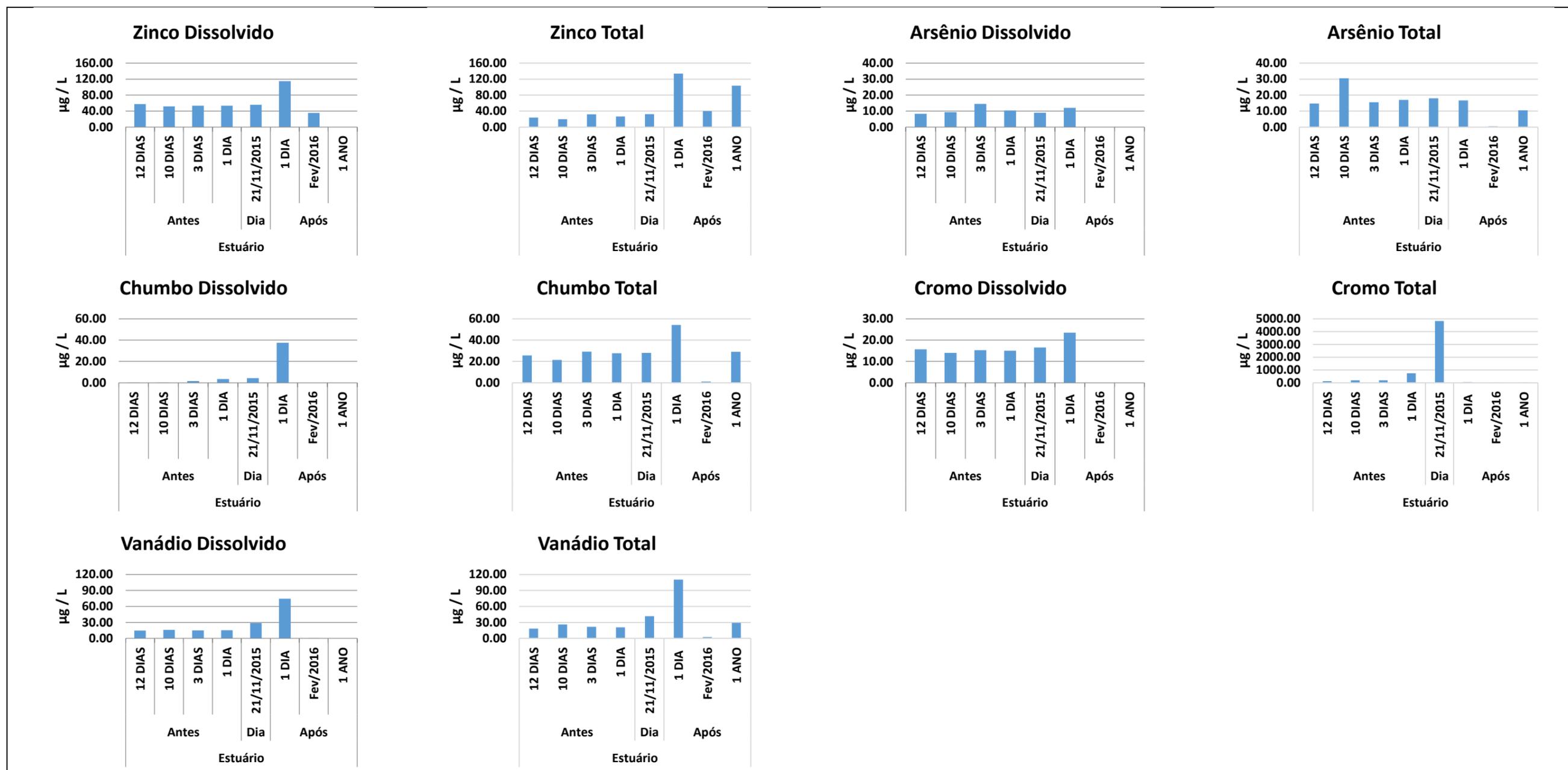


Figura 14: Concentração (mg / kg) para as frações dissolvida e total de Zinco (Zn), Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cromo (Cr) e Vanádio (V) durante a chegada da lama de rejeitos na região estuarina do Rio Doce.

Os valores das concentrações dos metais na fração particulada, ou seja, em relação a massa do material particulado em suspensão (MPS) retido no filtro de porosidade 0,45 µm, demonstram um incremento conforme a chegada do rejeito de mineração à foz do Rio Doce, com exceção dos elementos Se, Pb, Ag e Be, os quais diminuem suas concentrações no MPS (Tabela 14). Observa-se que a maioria dos elementos analisados, tais como Al, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn e Cd, apresentaram os maiores valores de concentrações 1 ano após a chegada do rejeito de mineração, sendo que com exceção do Ni e Cd, todos apresentam um incremento constante ao longo das campanhas realizadas. Para os elementos V, Co, Se, Ag, Ba e U as maiores concentrações foram observadas na campanha de fevereiro de 2016, enquanto para o elemento As o maior valor de concentração associado ao MPS foi registrado no dia da chegada do rejeito (Figuras 15 e 16). Outros elementos, como Be e Pb apresentaram concentrações no MPS maiores antes da passagem do rejeito.

O coeficiente de partição ( $K_d$ ) dos metais entre as fases particulada e dissolvida na região estuarina foi calculado tanto para antes quanto para durante e depois da chegada do material de rejeito da mineração. Anteriormente a chegada da lama de rejeitos a ordem decrescente do  $K_d$  era a seguinte: Fe>Al>Mn>Pb>Ni>Cr>V=Ba>As>Ag>Cu>Zn>Be>Cd>Se, indicando por exemplo, que os primeiros elementos apresentam maior afinidade com a fase particulada, enquanto os últimos pela fase dissolvida. O particionamento entre a fase particulada e dissolvida permanece como o parâmetro mais usado para descrever a partição crítica dos elementos traço entre as frações do filtrado e o retido no filtro nos ambientes aquáticos (JONAS E MILLWARD, 2010).

Durante a chegada da lama de rejeitos a ordem decrescente do  $K_d$  foi: Fe>Mn>Al>Cr>Ni>V>As>Pb>Cu>Ba>Ag>Zn>Be>Cd>Se, apresentando alterações na afinidade entre alguns metais e metalóide e as fases dissolvidas e particuladas. O elemento Pb apresentou maior afinidade pela fase dissolvida em relação ao período anterior a chegada da lama, enquanto Cr apresentou maior afinidade pela fase particulada, assim com As, Cu, Mn e V. Basílio et al (2005) ao estudarem a capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro verificaram este mesmo comportamento, em que o aumento da concentração de equilíbrio aumenta a capacidade de adsorção de Pb diminuindo favorecendo a adsorção dos demais elementos. Entretanto, a associação destes

elementos é diferenciada no MPS, onde Cu e Pb apresentam uma adsorção preferencial na fração trocável, enquanto As e Cr apresentaram maior tendência a se associarem à fração óxido. Tal fato pode explicar, portanto, o aumento na concentração de Pb dissolvido no dia da chegada do material de rejeito, como visto anteriormente.

Nas amostras coletadas na campanha de fevereiro de 2015 a ordem decrescente do  $K_d$  observada foi: Fe>Mn>Al>V>Pb>As>Cr>U>Cu>Ba>Be>Ag>Cd>Zn, similar ao observado antes da chegada da lama, porém com aumento da afinidade de Mn e V pela fase particulada e de Zn pela fase dissolvida.

A associação de metais com MPS e a posterior sedimentação refletem as concentrações observadas nos sedimentos superficiais da região estuarina da foz do Rio Doce (Figuras 15 e 16). Com exceção do Pb e U, que apresentaram concentrações igual ou inferior à valores anteriores a chegada da lama, os demais elementos já apresentaram incremento nos valores 1 dia após. Entretanto, os valores observados 1 ano após são ainda maiores, exceto para Ni, Ba e U. A presença de óxidos de ferro em quantidades maiores no interior do Rio Doce e conseqüentemente, seu aporte contínuo na região estuarina, favorece o incremento de metais e metalóide nos sedimentos superficiais, pois quanto maior a quantidade de óxidos de ferro maior será a afinidade de metais neste compartimento ambiental (BASÍLIO et al, 2005).

Como valores orientadores da qualidade dos sedimentos foram utilizados a Resolução Conama 454/12 e a tabela de referência da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) (Tabela 14 e 15). Ressalta-se que o incremento de As e Cd observados nos sedimentos superficiais da região estuarina amostrados 1 ano após a chegada da lama de rejeitos ultrapassam os valores de TEL (threshold effect level) da NOAA, indicando que possíveis efeitos adversos a biota pode ocorrer.

Tabela 14: Concentração média (mg / kg) de Berílio (Be) Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Vanádio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Bário (Ba), Selênio (Se), Prata (Ag) e Chumbo (Pb) no material particulado em suspensão da região estuarina do Rio Doce.

Região	Período	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb	U	
Estuário	12 Dias	0,75	2358,61	3,67	4,00	178,43	3881,49	0,64	1,89	1,46	2,11	1,23	0,98	0,30	0,14	12,43	10,10	0,09	
	Antes	10 Dias	0,75	2356,75	3,97	3,93	186,60	4023,92	0,58	1,98	1,95	2,41	1,29	0,88	0,26	0,15	13,87	9,88	0,08
		3 Dias	0,79	1998,51	3,96	3,90	204,45	4118,65	0,62	2,05	2,03	2,28	1,31	1,03	0,29	0,15	15,28	9,51	0,09
		1 Dia	0,74	2123,12	4,55	4,11	181,44	5052,74	0,61	2,41	2,27	2,48	1,42	1,00	0,23	0,14	16,84	9,29	0,09
	Dia	21/11/2015	0,56	12026,71	16,92	9,30	204,33	27336,88	1,97	6,45	4,82	3,76	4,05	0,58	0,13	0,10	25,92	8,07	0,44
		1 Dia	0,42	18656,36	18,02	17,10	348,19	48243,29	3,91	8,93	7,75	3,69	6,31	0,59	0,07	0,08	37,08	6,72	0,55
	Após	Fev/2016	0,42	24276,22	26,74	24,21	337,09	61085,57	5,91	2,98	7,10	12,97	5,55	6,24	0,35	0,15	48,05	9,33	0,76
		1 Ano	0,42	36431,99	12,01	83,80	468,65	64631,19	0,21	10,24	23,07	96,19	4,01	6,48	<LQ	1,12	22,15	3,39	<LQ

Tabela 15: Concentração média (mg / kg) e valores orientadores (mg / kg) de Berílio (Be) Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Vanádio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Bário (Ba), Selênio (Se), Prata (Ag) e Chumbo (Pb) no sedimento superficial da região estuarina do Rio Doce. Valores em vermelho superiores a algum dos valores orientadores.

Região	Período	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb	U	
Estuário	12 Dias	0,31	1078,32	0,68	3,90	219,35	8462,44	0,39	2,16	1,54	1,64	3,58	1,07	0,11	0,01	11,65	5,11	0,28	
	Antes	10 Dias	0,25	870,44	0,52	3,81	226,23	8335,46	0,44	2,28	1,41	1,73	3,71	1,09	0,09	0,01	11,85	5,34	0,31
		3 Dias	0,28	627,74	0,48	3,23	243,29	9966,16	0,12	2,00	1,12	1,53	2,70	0,95	0,07	0,01	13,19	3,98	0,28
		1 Dia	0,26	626,82	0,51	3,64	234,45	9473,13	0,00	1,88	1,22	1,47	3,04	0,99	0,08	0,01	13,74	3,78	0,27
	Dia	21/11/2015	0,26	823,20	0,48	4,77	223,34	12512,34	0,00	2,03	1,22	1,74	2,71	0,90	0,08	0,01	17,39	3,86	0,27
		1 Dia	0,28	2579,85	0,97	16,15	395,00	26423,29	0,07	5,98	4,74	3,44	6,34	1,01	0,08	0,01	54,31	4,64	0,31
	Após	Fev/2016	<LQ	1448,85	1,37	9,89	66,60	9824,02	0,14	2,21	1,75	8,30	1,69	1,00	0,25	0,06	10,34	1,29	0,18
		1 Ano	0,32	39320,40	46,5	43,3	1298,40	65568,80	2,08	4,02	10,30	40,80	29,10	<LQ	<LQ	0,76	47,50	9,93	<LQ
CONAMA 454/12	Nível 1	*	*	*	81,00	*	*	*	20,90	34,00	150,00	19,00	*	*	1,20	*	46,70	*	
	Nível 2	*	*	*	370,00	*	*	*	51,60	270,00	410,00	70,00	*	*	7,20	*	218,00	*	
NOAA MARINE SEDIMENT	TEL	*	*	*	52,30	*	*	*	15,90	18,70	124,00	7,24	*	730,00	0,70	130,1	30,24	*	
	PEL	*	*	*	160,00	*	*	*	42,80	108,00	271,00	41,60	*	1770,00	4,21	*	112,00	*	

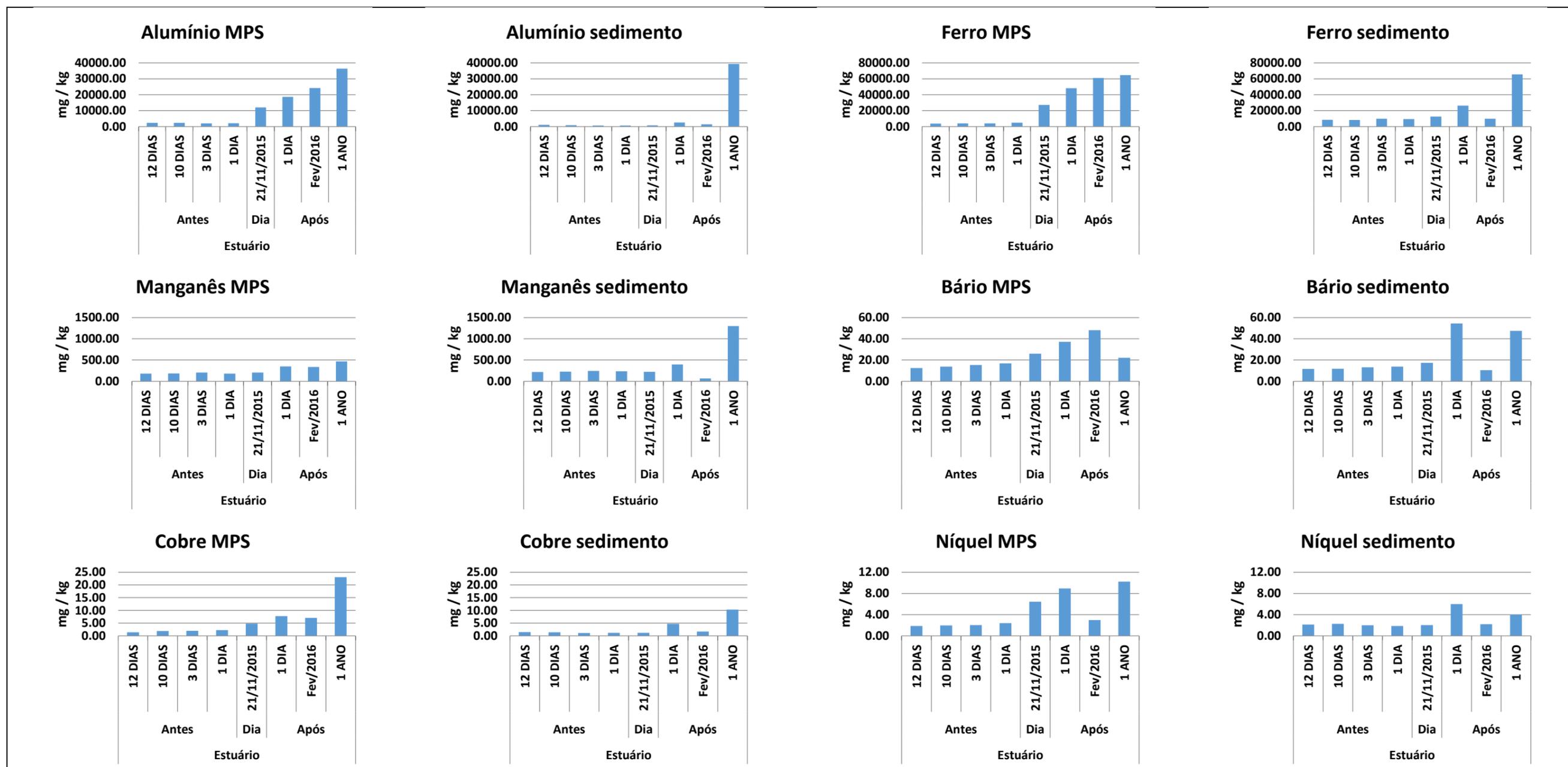


Figura 15: Concentração (mg / kg) no material particulado em suspensão e sedimento superficial de Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Bário (Ba), Cobre (Cu) e Níquel (Ni) durante a chegada da lama de rejeitos na região estuarina do Rio Doce.

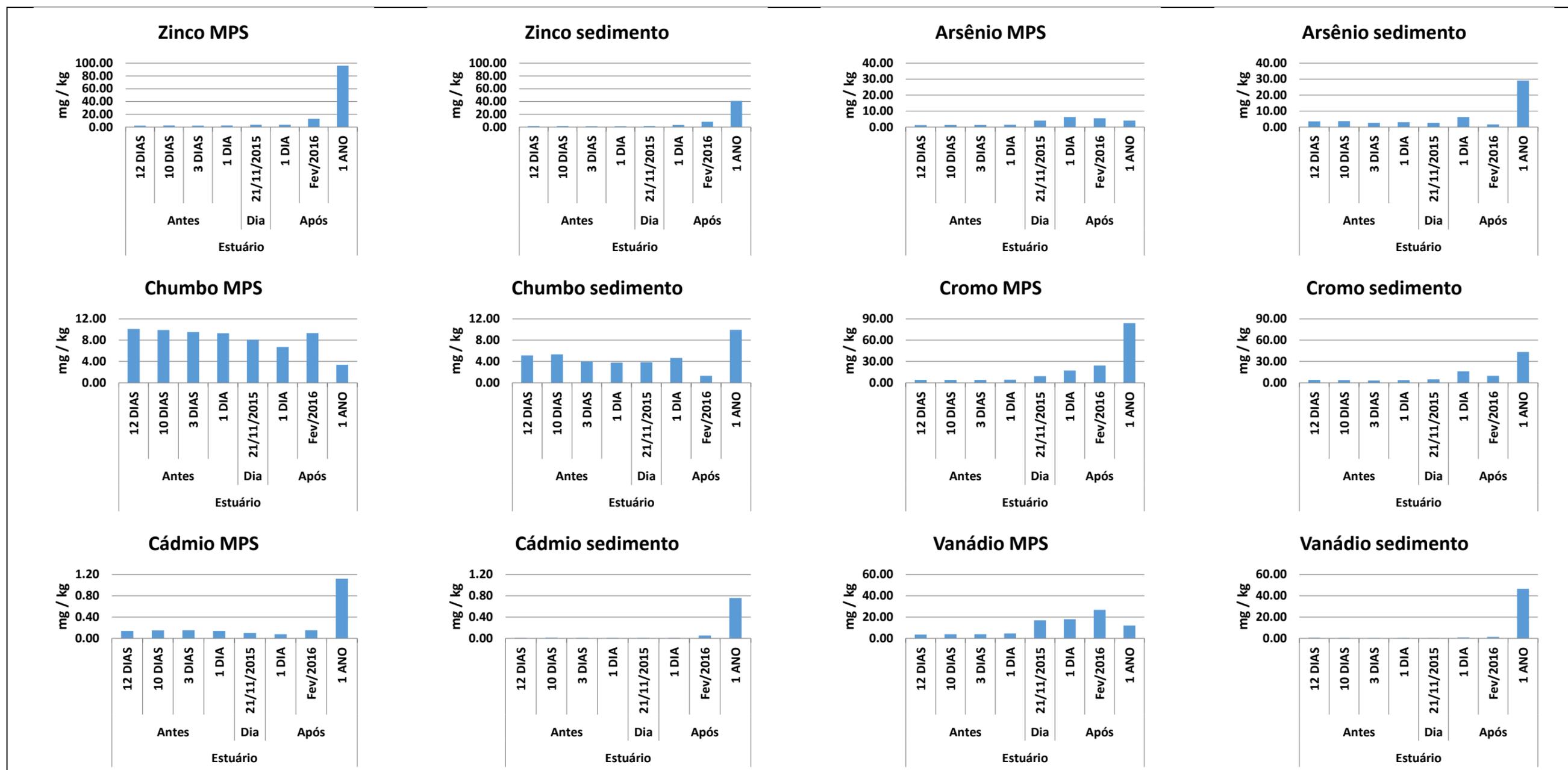


Figura 16: Concentração (mg / kg) no material particulado em suspensão e sedimento superficial de Zinco (Zn), Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cádmio (Cd) e Vanádio (V) durante a chegada da lama de rejeitos na região estuarina do Rio Doce.

## **Setor Marinho**

### ***Comparativo entre campanhas***

Na região costeira adjacente a foz do Rio Doce a maioria dos elementos analisados apresentaram valores de concentração mais elevados nas campanhas realizadas entre novembro de 2015 e janeiro de 2016 coincidindo com o maior aporte do material proveniente do rompimento da barragem de rejeito da mineração (Tabelas 16 e 17 e Figuras 17 a 19). Durante o aporte inicial da lama de rejeitos na região costeira adjacente (novembro de 2015) as maiores concentrações observadas para Al, Fe, Mn, Ba, V, Be e Co ocorreram na fração total. Na campanha de dezembro de 2015, o aumento das concentrações na fração total ocorreu para Cu, Ni, Zn, Cr, Pb e Se.

Na fração dissolvida, o aumento das concentrações dos metais analisados, em sua maioria, ocorre nas campanhas realizadas em dezembro de 2015 e janeiro de 2016, provavelmente relacionado aos processos de dessorção entre a fração particulada e dissolvida, além do contínuo aporte dos rejeitos. Vale ressaltar que, além do aporte proveniente do rompimento da barragem, composto basicamente por óxidos de ferro (hematita e goetita, ver capítulo referente a mineralogia), outros materiais terrígenos oriundos da erosão de solos e da abertura de comportas de hidrelétricas atingiram a região da foz do Rio Doce. Entretanto, o volume de rejeitos é consideravelmente maior e tais processos e atividades não teriam ocorrido separadamente.

Nota-se a rápida remoção de Fe dissolvido neste primeiro instante do aporte da lama de rejeitos, isto ocorre devido à baixa solubilidade do Fe em águas estuarinas e costeiras (ABUALHAIJA e van den BERG, 2014), tornando-o um elemento importante para a produção primária. Por outro lado, a complexação de ferro com compostos orgânicos aumenta sua solubilidade (MILLERO, 1998). Esta remoção na fração dissolvida também pode ser observada para os elementos Al e Mn, sugerindo que os demais elementos que diminuem suas concentrações, após o aporte inicial, estão co-precipitando com óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al. Óxidos de Fe e Al foram identificados na composição mineralógica do material particulado em suspensão, indicando aumento na presença de hematita, goetita e gibbsita.

Contrariamente, a concentração de As dissolvido aumenta com o tempo ao longo das campanhas amostrais, podendo estar relacionado a presença de espécies

orgânicas de As. O arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), forma predominante de As na água do mar, é absorvido por produtores primários da cadeia alimentar devido sua similaridade com o fosfato, que é essencial para estes organismos. Por outro lado, os organismos de mais baixo estágio de evolução trófica desintoxicam arseniato pelo processo de biometilação, desenvolvendo, por exemplo, substâncias metilada, como os ácidos monometilarsênico e dimetilarsênico (MMAA e DMAA), os quais possuem menor toxicidade (BARRA, et al. 2000). A presença de espécies orgânicas de As desfavorecem a adsorção deste metalóide em óxidos e hidróxidos de Fe, uma vez que este processo resulta da combinação de efeitos eletrostáticos e possível formação de complexos ternários tipo superfície-metal-arsenato (BASÍLIO et al, 2005).

Em relação a Resolução CONAMA 357/05, os elementos Fe, Al e Cu dissolvidos ultrapassaram os valores orientadores para a fração dissolvida nas amostras da região costeira, assim como o observado na porção estuarina do Rio Doce (Tabela 16). Enquanto na fração total os elementos Cr, Mn, Ni, Zn, As e Se também ultrapassaram estes valores orientados, principalmente os propostos para a Classe 1. A Classe 1 de classificação das águas foi considerada para efeito comparativo dos valores orientadores uma vez que na região costeira adjacente há a presença da Reserva Biológica de Comboios. Em relação a Classe 2, apenas os elementos que possuem o mesmo valor orientador que a Classe 1 apresentaram valores superiores a estes (Tabelas 16 e 17).

Tabela 16: Concentração média (mg / kg) de Berílio (Be) Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Vanádio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Bário (Ba), Selênio (Se), Prata (Ag), Chumbo (Pb) e Urânio (U) dissolvidos da região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

Campanha	Valores	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb	U
NOV/15	mín	<LQ	26,87	0,28	0,85	1,74	7,87	0,06	1,99	1,18	1,09	0,07	3,44	0,01	<LQ	2,55	1,58	0,15
	máx	0,02	316,92	4,58	8,71	167,04	307,18	1,46	23,13	10,37	43,45	2,81	16,95	0,25	0,64	135,37	20,61	1,32
	média	0,01	83,55	1,69	2,52	25,00	91,96	0,81	8,72	4,18	12,37	1,00	9,29	0,08	0,09	24,75	7,23	0,72
	mediana	0,01	65,74	1,72	2,18	13,58	97,49	0,90	7,89	3,90	12,89	0,60	9,18	0,07	0,07	12,84	6,92	0,77
	desv pad	<LQ	58,05	0,88	1,46	31,44	55,39	0,47	5,23	2,15	7,81	0,81	3,31	0,06	0,11	24,98	5,15	0,29
DEZ/15	mín	0,01	51,80	0,00	12,32	0,00	25,00	0,40	3,35	3,81	6,10	0,13	11,14	0,00	0,01	0,53	10,57	0,30
	máx	0,08	1360,92	13,20	102,60	62,58	226,00	0,94	63,54	54,92	101,00	3,51	73,00	3,40	0,28	20,82	51,30	1,23
	média	0,03	258,04	4,80	22,77	6,38	72,94	0,72	20,31	17,81	40,97	1,75	24,71	0,83	0,06	5,00	25,36	0,84
	mediana	0,03	240,43	5,00	19,00	2,40	65,45	0,71	15,05	15,75	43,24	2,06	21,33	0,07	0,03	4,13	22,78	0,92
	desv pad	0,02	221,01	3,25	14,53	12,81	42,65	0,12	15,02	11,75	27,21	0,96	13,29	1,16	0,06	3,83	9,02	0,24
JAN/16	mín	<LQ	32,83	0,00	1,21	0,00	5,49	0,04	0,00	0,00	0,59	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00	<LQ
	máx	0,06	382,00	71,00	28,00	9,80	177,54	3,47	16,15	27,50	151,00	2,30	79,00	1,00	2,85	65,00	61,00	0,58
	média	0,03	160,49	6,74	16,21	2,82	47,68	1,44	11,06	7,37	57,93	0,85	22,35	0,08	0,80	35,37	30,78	0,22
	mediana	0,04	151,08	1,27	20,00	0,87	44,00	1,38	13,04	4,50	56,25	0,60	15,38	0,02	0,55	51,50	33,00	<LQ
	desv pad	0,02	95,49	18,23	10,06	3,67	34,72	1,26	5,07	7,60	43,00	0,70	27,60	0,23	0,69	26,58	18,73	0,28
FEV/16 a	mín	0,06	7,69	0,41	1,25	0,07	0,04	0,03	<LQ4	0,02	5,50	1,16	2,90	<LQ	0,03	0,88	0,03	0,14
	máx	0,06	401,33	3,24	11,21	5,22	161,05	0,68	13,90	2,47	59,08	6,33	52,25	2,29	0,32	7,81	5,44	2,34
	média	0,06	69,39	1,57	4,10	0,64	28,73	0,21	3,30	0,49	24,42	3,42	16,23	0,29	0,13	3,59	0,27	0,84
	mediana	0,06	53,62	1,48	3,51	0,37	19,63	0,18	2,60	0,34	20,91	3,74	11,47	0,18	0,13	3,68	0,12	0,48
	desv pad	0,00	63,79	0,77	2,35	0,80	32,98	0,17	3,09	0,51	13,28	1,40	10,96	0,41	0,06	1,91	0,80	0,55
FEV/16 b	mín	0,03	0,03	0,19	0,13	<LQ	48,80	0,10	5,24	0,04	0,30	0,92	0,39	<LQ	<LQ	<LQ	0,23	<LQ
	máx	0,03	248,52	2,18	51,75	1,62	122,29	0,24	14,42	6,71	12,62	9,54	16,72	0,17	0,25	5,52	1,02	0,75
	média	0,03	77,25	0,84	16,91	0,31	83,84	0,19	10,04	2,68	3,95	2,98	8,56	0,02	0,04	1,54	0,49	0,30
	mediana	0,03	61,08	0,70	15,55	0,18	87,66	0,20	<LQ	2,53	3,32	2,82	9,32	0,02	0,02	1,37	0,50	0,24
	desv pad	0,00	72,34	0,55	13,75	0,35	19,85	0,03	1,87	1,61	3,08	1,85	5,62	0,03	0,06	1,46	0,13	0,27
ABR/16	mín	0,02	6,84	2,14	4,77	0,29	3,63	0,11	0,65	0,10	0,19	0,56	9,98	<LQ	<LQ	2,23	0,05	0,08
	máx	0,04	1557,26	10,64	13,26	4,53	300,74	1,00	13,54	16,86	13,96	13,22	41,88	0,09	0,24	5,79	2,01	0,35
	média	0,03	259,00	3,94	7,98	1,14	51,31	0,43	3,18	6,01	4,59	4,35	20,54	0,03	0,09	4,22	0,34	0,22
	mediana	0,02	81,65	3,24	7,23	0,68	21,14	0,36	1,92	3,40	3,35	4,28	15,35	0,02	0,08	4,27	0,27	0,22
	desv pad	<LQ	389,98	1,91	2,03	1,01	70,39	0,22	2,63	5,42	3,95	2,34	10,07	0,02	0,05	0,88	0,40	0,05
NOV/16	mín	<LQ	35,82	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00	<LQ	<LQ
	máx	<LQ	274,63	<LQ	3,31	3,08	403,08	<LQ	12,14	18,46	178,46	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,55	<LQ	<LQ
	média	<LQ	114,82	<LQ	0,16	0,14	43,33	<LQ	3,52	6,66	32,96	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,15	<LQ	<LQ
	mediana	<LQ	95,45	<LQ	<LQ	<LQ	15,38	<LQ	3,28	6,35	23,23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,00	<LQ	<LQ
	desv pad	0,00	49,33	0,00	0,66	0,60	82,83	<LQ	3,33	4,58	35,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77	0,00	0,00
CONAMA 357/05	Classe 1		1500,00				300,00			5,00								
	Classe 2																	

Tabela 17: Concentração média (mg / kg) de Berílio (Be) Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Vanádio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Bário (Ba), Selênio (Se), Prata (Ag), Chumbo (Pb) e Urânio (U) totais da região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

Campanha	Valores	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb	U
NOV/15	mín	0,15	76,88	3,43	1,80	11,15	65,62	0,62	7,97	3,84	11,25	0,42	6,65	0,11	0,06	10,23	3,54	0,50
	máx	1,03	8469,27	18,61	58,60	629,33	76771,93	9,50	91,57	53,92	141,27	36,49	45,39	4,22	2,68	221,48	54,09	4,16
	média	0,48	1921,56	9,59	18,97	131,81	7986,47	2,28	40,59	20,23	60,08	7,84	21,66	0,98	0,74	61,20	23,64	1,43
	mediana	0,49	1003,99	9,03	14,63	82,41	865,85	1,46	38,44	18,69	45,33	5,48	21,40	0,78	0,88	55,35	28,04	1,22
	desv pad	0,22	2278,80	3,53	15,47	145,01	16671,16	1,96	23,46	10,17	42,96	7,38	9,02	0,84	0,49	43,62	12,99	0,72
DEZ/15	mín	0,08	121,80	0,96	9,72	2,88	31,78	0,92	17,47	10,69	7,43	2,36	11,40	0,00	0,01	9,76	19,69	0,10
	máx	0,55	32159,40	27,03	233,21	530,10	52360,20	3,14	139,08	211,05	193,80	33,40	94,67	4,90	0,51	231,84	122,64	1,90
	média	0,27	1638,00	8,44	50,02	70,28	3612,54	1,47	48,62	46,16	84,79	6,38	42,16	2,22	0,25	56,97	41,35	0,68
	mediana	0,22	432,04	7,99	29,97	30,20	1020,32	1,27	40,33	33,63	76,48	3,55	38,66	2,17	0,23	57,00	39,90	0,65
	desv pad	0,16	4931,44	3,65	58,14	114,88	9074,39	0,51	29,56	38,40	45,37	5,37	19,96	1,22	0,15	38,85	22,40	0,39
JAN/16	mín	0,14	6,04	2,10	7,61	8,90	37,66	0,33	0,41	4,58	1,56	0,00	15,38	0,43	0,59	4,11	9,12	0,34
	máx	0,41	1006,62	8,27	87,78	90,00	648,66	1,05	80,94	26,68	330,60	9,50	61,34	1,34	3,42	57,00	37,62	8,88
	média	0,31	301,80	4,58	49,80	30,57	156,49	0,74	16,62	11,85	73,67	2,82	38,32	0,77	1,70	29,69	26,56	1,26
	mediana	0,30	244,53	5,30	33,50	30,82	97,49	0,76	11,40	10,00	33,46	1,48	36,87	0,75	1,61	25,37	23,73	0,97
	desv pad	0,10	228,96	1,71	34,17	17,36	138,19	0,20	18,75	5,44	83,81	2,65	12,13	0,25	0,93	18,69	8,53	1,52
FEV/16 a	mín	<LQ	27,37	1,09	4,38	0,33	35,84	0,01	1,41	0,32	12,50	3,23	25,49	0,01	0,15	2,64	0,04	0,43
	máx	0,07	470,00	11,08	25,05	13,89	1536,44	1,26	15,36	4,28	88,80	32,75	316,25	20,28	3,00	42,10	1,27	2,80
	média	0,02	92,38	5,12	14,21	1,33	178,78	0,49	6,81	1,98	47,76	11,01	105,69	4,40	0,63	12,11	0,36	1,64
	mediana	0,02	75,91	4,62	14,27	1,10	78,77	0,48	6,60	1,96	47,28	7,27	86,68	0,40	0,35	10,25	0,28	1,55
	desv pad	0,02	70,68	2,47	4,53	1,90	235,28	0,37	3,51	1,07	21,74	8,17	70,57	6,22	0,62	8,30	0,26	0,60
FEV/16 b	mín	0,05	1,54	0,22	18,94	0,95	75,09	0,26	9,49	3,17	1,42	1,05	5,83	0,72	0,12	11,98	0,66	1,06
	máx	0,24	1425,35	9,44	137,71	24,72	269,63	0,37	28,41	18,73	36,58	13,11	19,22	1,25	0,39	37,52	1,10	1,87
	média	0,20	258,52	4,10	43,29	2,65	161,39	0,31	20,13	7,44	10,22	3,61	14,26	0,95	0,25	21,78	1,02	1,64
	mediana	0,21	198,40	3,75	34,28	1,78	151,05	0,30	22,25	6,41	8,98	3,20	16,65	0,94	0,25	20,06	1,08	1,70
	desv pad	0,03	344,51	2,34	26,91	4,38	67,51	0,03	5,21	3,28	7,10	2,74	4,61	0,14	0,07	6,45	0,13	0,18
ABR/16	mín	0,06	24,44	3,29	18,40	0,54	24,57	0,11	3,88	3,23	1,53	2,57	26,99	0,02	0,10	3,19	1,52	0,22
	máx	3,79	5739,14	12,16	60,15	76,77	1781,51	2,41	22,09	54,28	45,63	23,99	55,67	0,13	0,63	10,48	10,55	1,80
	média	0,52	907,44	5,73	38,60	7,29	337,32	0,95	7,45	18,37	14,22	8,28	44,64	0,07	0,29	6,30	6,58	0,99
	mediana	0,26	580,15	4,90	35,46	3,82	206,93	0,79	5,83	17,13	8,81	6,82	46,23	0,08	0,26	6,03	5,95	0,98
	desv pad	0,74	1110,72	2,36	9,39	13,49	440,69	0,51	4,70	10,15	12,57	4,25	6,15	0,03	0,16	1,48	2,37	0,45
NOV/16	mín	0,28	67,69	0,53	56,76	<LQ	3,08	<LQ	1,54	2,05	9,23	0,91	2,00	<LQ	<LQ	0,00	2,00	<LQ
	máx	0,52	5536,32	1,07	56,76	47,76	3996,02	<LQ	16,92	51,28	223,21	4,55	8,00	<LQ	<LQ	21,54	4,00	<LQ
	média	0,41	616,57	0,80	56,76	8,04	461,23	<LQ	11,97	15,49	77,65	1,64	3,56	<LQ	<LQ	7,03	2,67	<LQ
	mediana	0,34	241,54	0,80	56,76	5,97	140,30	<LQ	12,23	14,83	74,75	0,91	2,00	<LQ	<LQ	5,64	2,00	<LQ
	desv pad	0,10	980,43	0,38	<LQ	10,16	777,22	<LQ	3,30	9,88	47,57	1,63	2,01	<LQ	<LQ	6,23	1,15	<LQ
CONAMA 357/05	Classe 1	5,30			50,00	100,00			25,00		90,00	10,00			5,00	1000,00	10,00	
	Classe 2				1100,00				74,00		120,00	69,00	10,00		40,00			

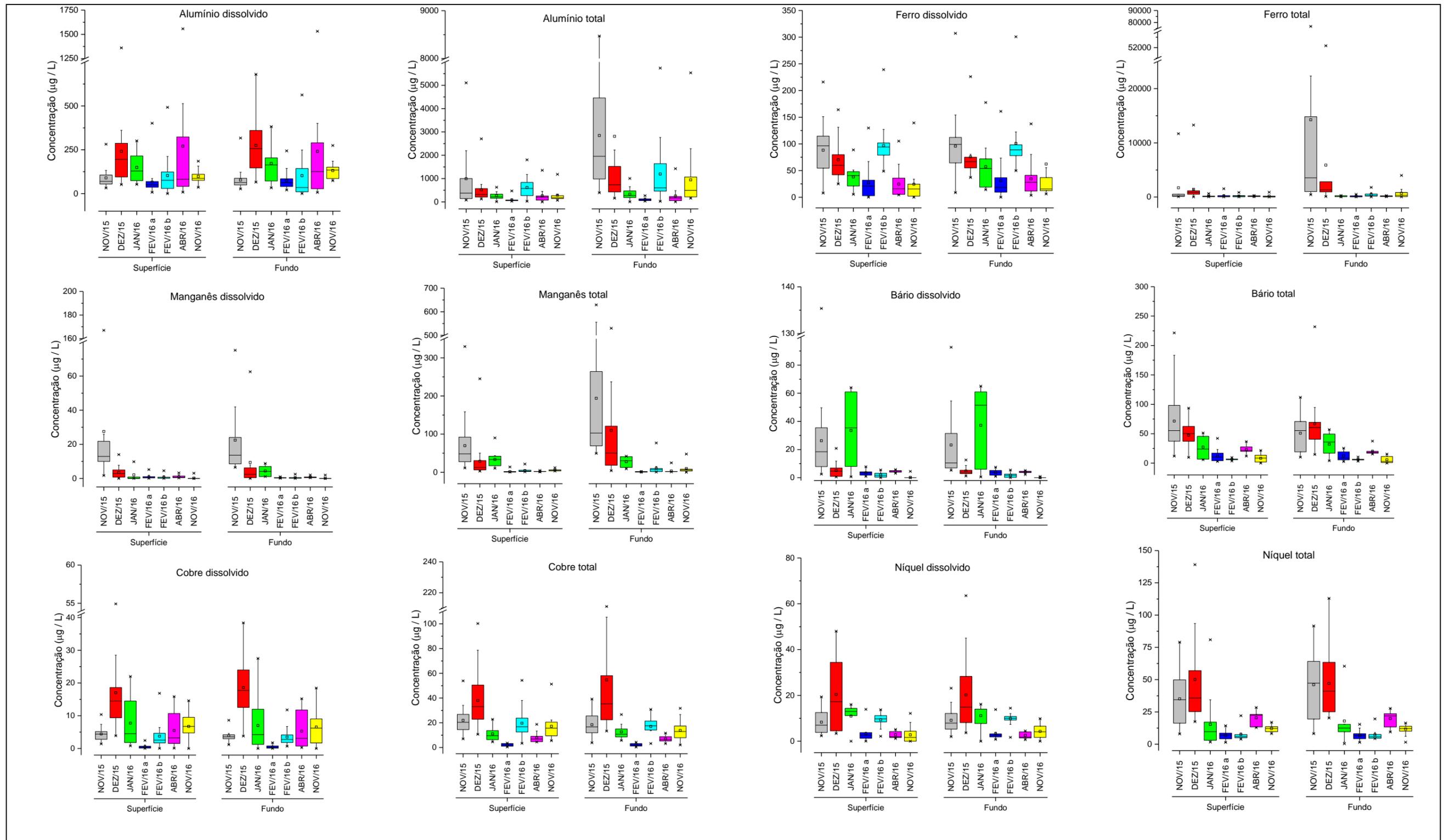


Figura 17: Concentração (mg / kg) nas frações dissolvida e total de Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Bário (Ba), Cobre (Cu) e Níquel (Ni) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

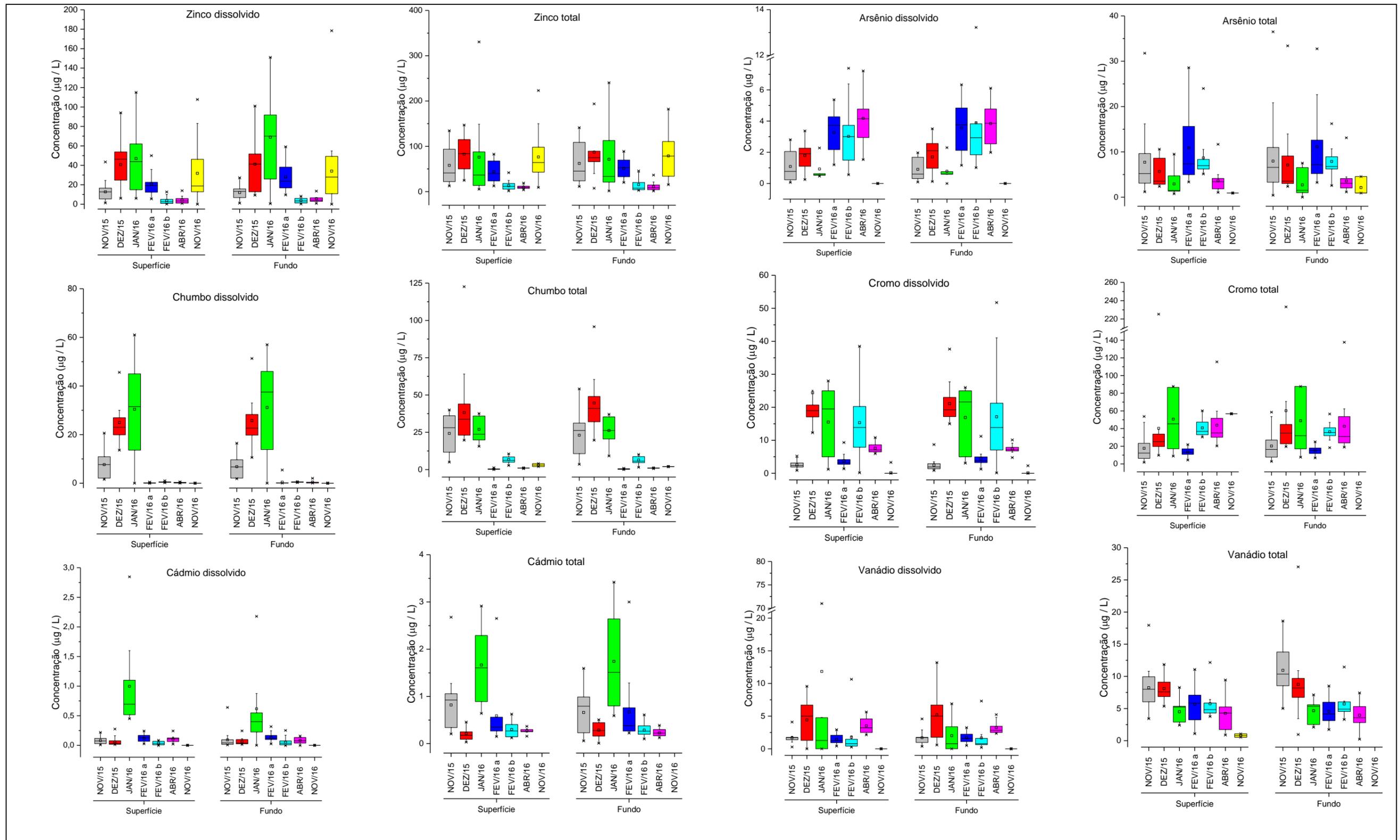


Figura 18: Concentração (mg / kg) nas frações dissolvida e total de Zinco (Zn), Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cádmiio (Cd) e Vanádio (V) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

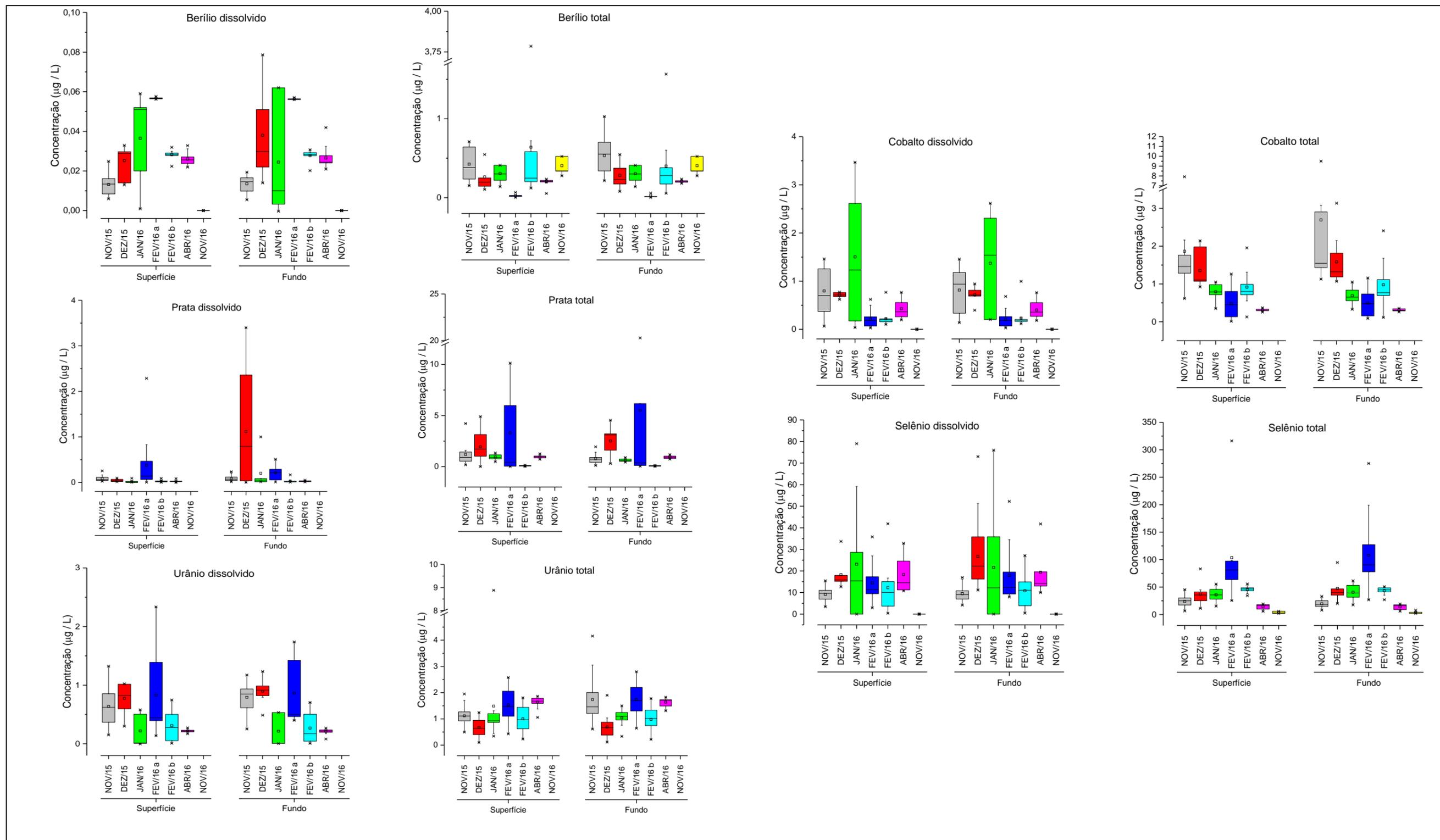


Figura 19: Concentração (mg / kg) nas frações dissolvida e total de Berílio (Be), Prata (Ag), Urânio (U), Cobalto (Co) e Selênio (Se) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

## MPS E SEDIMENTO

De forma geral, as concentrações dos metais e metalóide analisados no material particulado em suspensão foram maiores com a chegada do material de rejeito da mineração, observado durante as campanhas de novembro de 2015 a janeiro de 2016. Os valores foram maiores nas amostras de fundo durante as campanhas de novembro e dezembro de 2015. Outro aumento nas concentrações de metais no MPS é observado na campanha de fevereiro de 2016, período relacionado a maior influência do aumento de vazão do Rio Doce, favorecendo o aporte de material proveniente da bacia hidrográfica. A tendência é de diminuição das concentrações ao longo das campanhas do monitoramento, devido ao fato da sedimentação do MPS. A remoção de metais e metalóide ocorre pela adsorção com partículas inorgânicas, tais como as presentes na composição mineralógica do MPS, como a illita, caulinita, hematita, goetita e gibbsita (ver caracterização mineralógica).

O coeficiente de partição apresentou alterações entre as fases particulada e dissolvida para diferentes elementos nas distintas profundidades de amostragem (superfície e fundo) e nas campanhas amostrais. Desta forma, para efeito comparativo serão apresentadas as ordens decrescentes dos coeficientes de partição das campanhas de novembro e dezembro de 2015, fevereiro de 2016 e novembro de 2016, tanto na água superficial quanto na de fundo. Na campanha de novembro de 2015 a ordem decrescente foi a seguinte na água superficial: Fe>Al>Cd>Mn>Cr>V>Cu>Pb>As>Ba>Zn>Se>Ni; na água de fundo: Fe>Al>Mn>Cd>V>Cr>Cu>As>Pb>Zn>Ba>Ni>Se, ambas muito parecidas. Na campanha de dezembro de 2015 podemos observar a seguinte ordem na água superficial: Fe>Al>Mn>Cd>Ba>Cu>V>As>Ni>Zn>Se>Pb>Cr; na água de fundo: Fe>Mn>Al>Ba>Cd>As>V>Cu>Cr>Ni=Pb>Zn>Se.

Estas duas campanhas caracterizam o momento inicial da chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente a foz do Rio Doce e podemos observar que entre estas campanhas há uma tendência, na campanha de dezembro, de maior afinidade pela fase particulada dos elementos Ba, Ni e Zn enquanto Cr e Pb apresentam maior afinidade com a fase dissolvida. Para Ba, a maior afinidade pela fase dissolvida na campanha de novembro de 2016 pode estar associada ao fato do maior aporte de água proveniente do interior do Rio Doce, sendo expulsa para a área costeira adjacente. A homogeneização da coluna d'água na

região estuarina durante o aporte inicial de lama de rejeitos desfavorece os processos de dessorção do Ba pelo aumento da força iônica, como comentado anteriormente na caracterização da região estuarina do Rio Doce. A competição iônica por sítios de adsorção no MPS altera o coeficiente de partição de alguns elementos, como o observado entre Ni, Zn, Cr e Pb.

A distribuição entre fases particulada e dissolvida nestas duas primeiras campanhas amostrais, principalmente na água de fundo, é muito similar ao observado durante e após a chegada da lama de rejeitos no interior da região estuarina.

Durante a campanha de fevereiro de 2016 a ordem decrescente do coeficiente de partição em águas superficiais foi a seguinte: Fe>Mn>Pb>Al>Cu>Cd>V>Cr>Ni>Ba>Zn>As=Se; e na água de fundo: Fe>Mn>Al>Pb>Cu>Cr>Cd>V>Ba>Ni>As>Zn>Se. A presença de Pb e Cr fortemente associados a fase particulada, similar ao observado durante a chegada do material proveniente da barragem de rejeitos, entretanto o As apresenta afinidade com a fase dissolvida, onde os processos biológicos citados anteriormente provavelmente já haviam ocorrido. O elemento Zn apresenta afinidade pela fase dissolvida em qualquer momento, tanto na região estuarina quanto na região costeira adjacente, entretanto é nítido o aumento de suas concentrações com o aporte da lama de rejeitos. Silva et al (2006) reportam a presença de Fe, Mn e Zn, mesmo em baixas concentrações, em formas trocáveis no rejeito da mineração de ferro.

Após 1 ano do aporte da lama de rejeito, a afinidade pela fase particulada é alta para os elementos Mn, Cr e Pb, além de Fe e Al. Enquanto Zn, Ni e As apresentam associação à fase dissolvida. Portanto, podemos inferir que o rejeito de mineração alterou os processos de adsorção/dessorção de metais e metalóide na região costeira adjacente, seja pela presença de aluminossilicatos, óxidos e hidróxidos de Fe ou pela influência da atividade biológica favorecida por este aporte.

Nos sedimentos superficiais observa-se uma tendência de acréscimo ao longo do monitoramento com valores mais elevados na campanha amostral realizada 1 ano após o aporte do material proveniente da barragem de rejeitos. As concentrações determinadas foram comparadas com resultados anteriores a chegada da lama na região costeira adjacente (PETROBRAS, 2015), bem como

aos valores orientadores da CONAMA 454/12 e tabela de referência da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) (Tabelas 18 e 19).

As concentrações médias dos elementos V, Cu e Pb permaneceram praticamente iguais entre os valores obtidos antes de 2015 (PETROBRAS, 2015) e após a chegada dos rejeitos de mineração. Ressalta-se que só foram comparados os valores médios, mas que pontualmente podem ocorrer variações significativas. Entretanto, os demais elementos analisados em ambas as investigações na foz do Rio Doce nos sedimentos superficiais aumentaram, em ordem decrescente, da seguinte forma: Cd (15,83 vezes), Zn (5,60 vezes), Al (4,08 vezes), Mn (2,63 vezes), Ba (1,96 vezes), Fe (1,72 vezes), As (1,57 vezes), Ni (1,44 vezes) e Cr (1,30 vezes). Porém, vale ressaltar que os valores máximos foram mais elevados após a presença do rejeito de mineração na região costeira adjacente, portanto localmente variações significativas podem ser observadas. A ordem de magnitude das concentrações encontrada para os metais e metalóide nos sedimentos superficiais foram equivalentes nos diferentes períodos estudados, sendo no período anterior ao rejeito de mineração: Fe > Al > Mg > Sr > Mn > V > B > As > Cr > Zn > Ba > Ni > Pb > Cu > Cd (PETROBRAS, 2015), na campanha de dezembro (presente estudo): Fe>Al>Mn>Cr>As>Ba>V>Zn>Ni>Pb>Cu>Se>Cd, enquanto em novembro de 2016 foi: Fe>Al>Mn>As>V>Cr>Zn>Ba>Ni>Pb>Cu>Cd>Se. Em dezembro de 2015, ou seja, durante o aporte da lama de rejeitos podemos notar o incremento das concentrações de Cr, As e Ba nos sedimentos superficiais, enquanto que em dezembro de 2016, 1 ano após, há uma tendência em reestabelecimento do equilíbrio nas concentrações dos elementos analisados, porém com aumento nos valores de As e Cd.

Tabela 18: Concentração média (mg / kg) de Berílio (Be) Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Vanádio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Bário (Ba), Selênio (Se), Prata (Ag), Chumbo (Pb) e Urânio (U) no material particulado em suspensão da região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

Campanha	Valores	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb	U
NOV/15	mín	0,01	72,18	0,34	0,97	0,85	96,09	0,08	0,19	2,62	1,03	0,02	0,45	0,01	0,01	7,89	2,15	0,02
	máx	0,92	15157,08	67,37	29,59	1976,68	69636,89	3,26	70,65	25,88	29,10	22,19	27,49	1,26	1,67	96,19	49,72	1,78
	média	0,26	2760,35	9,48	9,64	388,43	10681,83	1,19	12,13	10,81	13,36	2,74	5,05	0,42	0,37	26,98	15,55	0,49
	mediana	0,20	949,59	7,63	8,23	125,26	2833,79	1,12	8,01	10,72	11,97	1,25	4,39	0,12	0,32	23,13	11,40	0,21
	desv pad	0,22	3777,50	11,54	6,34	519,22	15488,43	0,72	14,83	5,46	7,14	4,11	4,61	0,44	0,26	19,47	13,16	0,49
DEZ/15	mín	0,00	10,58	0,06	0,16	0,51	20,95	0,01	0,09	0,22	<LQ	0,04	0,12	0,00	0,01	0,00	0,25	0,01
	máx	6,61	90739,48	35,70	102,51	1955,14	86044,04	1,36	50,13	41,33	53,54	7,76	8,29	1,05	0,76	72,46	30,37	1,14
	média	1,22	17353,88	5,45	11,58	446,04	10422,24	0,26	5,40	9,39	6,61	1,86	2,08	0,34	0,17	15,19	5,45	0,21
	mediana	0,35	6672,32	1,42	2,58	42,74	1380,34	0,18	2,13	7,23	3,88	1,23	1,73	0,02	0,07	11,81	2,39	0,13
	desv pad	1,74	23304,36	7,84	23,92	692,43	21931,06	0,31	9,10	8,32	10,19	2,04	1,71	0,43	0,18	19,05	7,83	0,27
JAN/16	mín	<LQ	10,05	0,14	0,14	0,66	34,58	1,29	0,03	0,13	2,56	0,04	1,58	0,11	0,13	0,01	0,12	0,13
	máx	2,20	30476,14	9,51	71,22	1049,64	14321,08	3,12	1,93	3,49	36,71	2,26	17,83	1,17	0,34	5,03	2,10	1,14
	média	0,35	3678,38	2,06	17,80	98,60	1469,71	2,12	0,61	1,35	7,94	0,63	8,64	0,41	0,22	0,99	1,19	0,59
	mediana	0,04	226,67	1,44	5,43	34,18	584,34	1,99	0,52	1,00	6,33	0,39	10,10	0,45	0,21	0,66	1,23	0,54
	desv pad	0,60	6615,98	2,04	22,64	206,13	2767,33	0,64	0,40	0,91	6,47	0,55	3,92	0,23	0,05	1,06	0,44	0,27
FEV/16 a	mín	<LQ	19,70	0,16	1,32	1,02	15,41	1,81	0,23	0,01	0,27	0,26	0,91	0,06	<LQ	0,01	0,05	0,04
	máx	1,36	97320,65	19,00	137,12	707,18	89736,09	28,30	17,33	18,38	78,53	31,30	13,03	0,96	0,93	57,64	36,37	2,87
	média	0,28	11775,64	4,25	13,58	45,77	5647,16	13,88	2,51	3,84	15,87	2,11	4,24	0,54	0,32	5,63	4,36	0,67
	mediana	0,12	542,85	2,57	6,98	23,11	1373,42	13,63	2,34	2,66	9,81	1,04	3,39	0,57	0,34	4,30	1,21	0,20
	desv pad	0,31	23755,80	4,57	22,44	104,66	15226,10	5,25	2,38	3,83	16,20	4,39	2,91	0,22	0,21	8,48	8,88	0,95
FEV/16 b	mín	0,03	2,66	0,16	2,12	19,21	23,96	0,83	0,31	0,17	0,39	0,23	0,05	<LQ	0,04	0,16	0,03	<LQ
	máx	1,65	9705,81	10,35	15,72	648,71	40973,35	18,10	35,02	17,59	25,98	6,86	4,78	1,09	0,43	21,20	2,28	7,96
	média	0,82	970,08	1,83	6,95	146,56	2618,54	6,86	4,75	2,96	5,22	2,62	1,76	0,35	0,20	2,32	0,87	0,81
	mediana	0,83	453,35	1,27	6,29	81,20	644,22	4,20	3,12	2,15	3,44	2,41	1,34	0,32	0,18	1,51	0,72	0,52
	desv pad	0,39	1819,48	1,98	3,09	157,18	7666,24	5,49	6,55	3,29	5,73	1,21	1,29	0,31	0,11	3,87	0,58	1,47
ABR/16	mín	0,01	79,24	0,18	1,12	25,19	54,61	5,45	0,25	0,06	0,09	0,01	0,24	0,16	0,01	0,10	0,05	0,08
	máx	1,95	4143,28	9,43	80,40	1681,39	10310,12	22,65	7,10	17,76	20,96	11,66	31,60	1,41	0,56	21,67	4,34	0,66
	média	0,58	772,26	2,91	16,44	356,06	1757,83	8,50	1,74	3,72	3,41	1,66	5,69	0,84	0,14	2,99	1,63	0,30
	mediana	0,43	305,21	2,50	9,07	247,27	706,10	8,29	1,50	2,61	2,37	0,81	4,50	1,02	0,10	1,33	1,50	0,30
	desv pad	0,53	1024,80	2,48	20,75	328,20	2433,36	2,82	1,36	4,12	4,21	2,43	6,36	0,44	0,12	4,40	0,97	0,11
NOV/16	mín	0,10	153,40	0,68	14,45	3,49	86,76	0,24	0,23	0,00	0,00	0,45	10,91	<LQ	0,01	0,33	0,00	0,22
	máx	1,40	10257,80	6,78	48,45	1186,73	26028,84	1,13	13,53	18,01	76,70	4,04	65,30	<LQ	1,02	6,23	2,03	0,26
	média	0,63	2527,54	2,90	22,29	148,12	4789,15	0,96	4,25	5,49	15,79	1,46	36,58	<LQ	0,20	4,57	0,71	0,24
	mediana	0,63	1198,15	2,78	19,93	34,93	1503,34	1,03	3,61	4,89	8,63	1,30	37,39	<LQ	0,13	5,56	0,66	0,23
	desv pad	0,20	2965,65	1,32	8,51	249,62	6600,90	0,26	2,54	2,84	18,38	0,85	13,28	<LQ	0,29	2,22	0,44	0,01

Tabela 19: Concentração média (mg / kg) de Berílio (Be) Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Vanádio (V), Cromo (Cr), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Cádmio (Cd), Bário (Ba), Selênio (Se), Prata (Ag), Chumbo (Pb) e Urânio (U) no sedimento superficial da região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

Campanha	Valores	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Ag	Cd	Ba	Pb	U
DEZ/15	mín	0,01	1504,00	5,86	7,56	62,49	7879,37	1,13	2,04	0,50	1,16	7,75	0,55	0,05	0,03	2,89	1,93	0,20
	máx	0,60	23155,41	32,82	54,94	1268,92	41442,38	6,79	14,18	10,54	26,92	35,79	3,15	0,23	0,07	31,03	14,41	0,93
	média	0,35	12269,98	18,49	34,71	601,63	28796,62	4,35	9,01	5,04	15,97	21,02	1,63	0,11	0,05	18,77	8,65	0,60
	mediana	0,46	14682,60	18,76	36,81	628,17	33996,09	5,18	10,42	6,02	20,37	23,39	1,49	0,11	0,06	21,92	11,25	0,63
	desv pad	0,21	7538,52	8,68	17,97	330,40	11756,80	1,86	4,48	2,98	8,64	7,82	0,75	0,04	0,01	9,51	4,43	0,21
JAN/16	mín	0,08	2854,36	3,26	4,54	234,96	2013,59	0,97	1,85	1,26	4,21	8,97	0,23	0,01	0,01	6,52	2,15	0,09
	máx	1,89	40500,35	67,94	31,22	1827,15	73873,50	6,09	11,90	14,89	24,25	41,59	1,19	0,06	0,05	40,91	6,61	0,60
	média	0,34	12612,76	22,42	18,05	931,39	20343,84	2,79	5,84	5,80	10,06	20,47	0,56	0,03	0,03	15,59	5,22	0,26
	mediana	0,21	7552,87	20,50	19,99	839,12	18281,04	2,87	4,91	4,99	8,57	22,31	0,50	0,03	0,03	10,08	5,74	0,22
	desv pad	0,47	12442,30	16,65	7,38	425,55	18926,32	1,70	3,80	3,93	5,41	9,13	0,29	0,01	0,01	11,06	1,39	0,17
FEV/16 a	mín	0,04	2179,41	15,34	5,63	198,17	4176,91	0,40	2,74	0,62	5,73	13,36	0,91	0,14	0,00	5,22	3,88	0,13
	máx	0,41	88227,59	68,20	60,55	1374,22	91670,64	4,53	11,14	8,02	26,42	95,20	3,74	16,98	0,07	46,95	13,39	1,07
	média	0,17	34536,11	44,49	30,36	572,72	51655,48	2,47	6,91	4,02	15,62	39,59	1,95	1,07	0,04	22,99	8,92	0,70
	mediana	0,14	25298,13	46,15	31,75	432,26	52013,99	2,64	7,37	3,79	14,43	39,19	1,80	0,27	0,04	24,56	8,71	0,77
	desv pad	0,11	26175,47	15,47	16,39	341,43	17567,66	1,18	2,24	2,14	6,67	20,52	0,85	3,32	0,02	11,19	2,70	0,24
FEV/16 b	mín	0,21	1280,29	11,11	2,39	93,91	1690,03	0,38	1,21	0,96	1,40	11,27	0,05	0,01	0,01	0,88	1,23	0,09
	máx	0,90	64467,98	48,09	62,60	1477,61	45409,01	4,31	8,94	12,42	23,13	36,95	0,63	0,03	0,09	29,39	12,20	0,75
	média	0,48	28860,92	25,16	20,33	608,53	19650,66	1,97	6,07	6,18	9,88	20,90	0,34	0,01	0,02	13,13	5,44	0,33
	mediana	0,54	33366,97	23,20	18,39	515,19	19652,07	1,72	6,87	6,56	7,25	22,57	0,35	0,01	0,01	7,57	3,79	0,16
	desv pad	0,21	25038,10	10,32	14,04	403,99	13297,95	1,24	2,75	3,74	7,60	7,03	0,16	0,01	0,02	10,14	3,69	0,28
ABR/16	mín	0,15	1989,09	8,46	4,44	160,89	1868,15	0,75	3,71	2,55	1,01	6,28	0,21	0,01	0,03	9,96	4,72	0,27
	máx	0,39	87490,69	31,18	60,91	1998,17	118799,95	2,77	8,21	11,06	16,97	45,42	0,74	0,05	0,08	35,66	10,94	0,77
	média	0,31	33411,08	21,51	21,80	1161,27	23952,27	1,72	6,53	6,48	7,03	20,36	0,38	0,01	0,05	22,87	8,35	0,43
	mediana	0,32	21867,80	21,07	13,36	1218,35	18093,86	1,61	6,81	7,06	6,93	18,36	0,36	0,01	0,04	24,80	8,71	0,42
	desv pad	0,07	31647,81	6,22	17,38	527,35	28805,14	0,64	1,36	2,71	4,59	8,60	0,16	0,01	0,01	8,83	1,93	0,11
NOV/16	mín	<LQ	4285,60	8,40	9,60	275,20	20772,80	<LQ	0,88	<LQ	7,20	20,40	0,00	*	<LQ	4,80	2,40	*
	máx	0,48	61486,40	60,00	59,60	2744,00	89748,80	2,32	13,20	11,20	43,60	69,20	14,40	*	1,00	40,00	11,73	*
	média	0,24	31482,31	43,29	35,67	961,64	53791,47	1,14	4,13	5,41	27,67	39,91	0,81	*	0,42	24,13	7,57	*
	mediana	0,31	28826,40	44,80	38,40	998,00	53424,80	1,08	3,80	5,60	30,20	39,20	0,00	*	0,48	28,60	7,07	*
	desv pad	0,19	17706,74	13,04	16,85	546,19	19589,42	0,63	2,82	3,60	12,83	10,24	3,39	*	0,38	12,84	2,95	*
DEZ/16	mín	0,14	5639,14	13,23	8,51	264,09	24213,47	0,44	1,95	1,19	8,13	15,38	0,03	<LQ	0,22	5,64	1,53	0,31
	máx	0,90	60484,85	57,84	51,64	2733,75	71087,44	1,94	26,27	10,51	45,95	70,73	1,42	0,03	2,24	40,50	14,25	0,35
	média	0,38	27079,00	40,48	31,03	1164,87	49002,67	1,29	11,36	4,52	25,01	41,84	0,48	0,01	0,95	22,67	7,19	0,33
	mediana	0,36	24234,70	42,61	27,75	1011,87	50208,72	1,56	10,31	3,74	28,61	39,74	0,16	0,01	1,02	22,16	6,73	0,33
	desv pad	0,18	16609,92	12,74	13,99	739,05	15300,96	0,49	7,20	2,84	13,13	14,24	0,59	0,01	0,56	12,01	3,80	0,01
AMBES/11/12	média	*	6631,36	48,45	23,72	441,97	28558,36	*	7,88	4,46	12,45	26,87	*	*	0,06	11,59	7,73	*
	mediana	*	5408,60	41,88	18,73	384,33	22973,09	*	7,43	2,59	9,58	24,54	*	*	0,02	9,84	6,09	*
CONAMA 454/12	Nível 1	*	*	*	81,00	*	*	*	20,90	34,00	150,00	19,00	*	*	1,20	*	46,70	*
	Nível 2	*	*	*	370,00	*	*	*	51,60	270,00	410,00	70,00	*	*	7,20	*	218,00	*
NOAA MARINE SEDIMENT	TEL	*	*	*	52,3	*	*	*	15,9	18,7	124	7,24	*	730	0,7	130,1	30,24	*
	PEL	*	*	*	160	*	*	*	42,8	108	271	41,6	*	1770	4,21	*	112	*

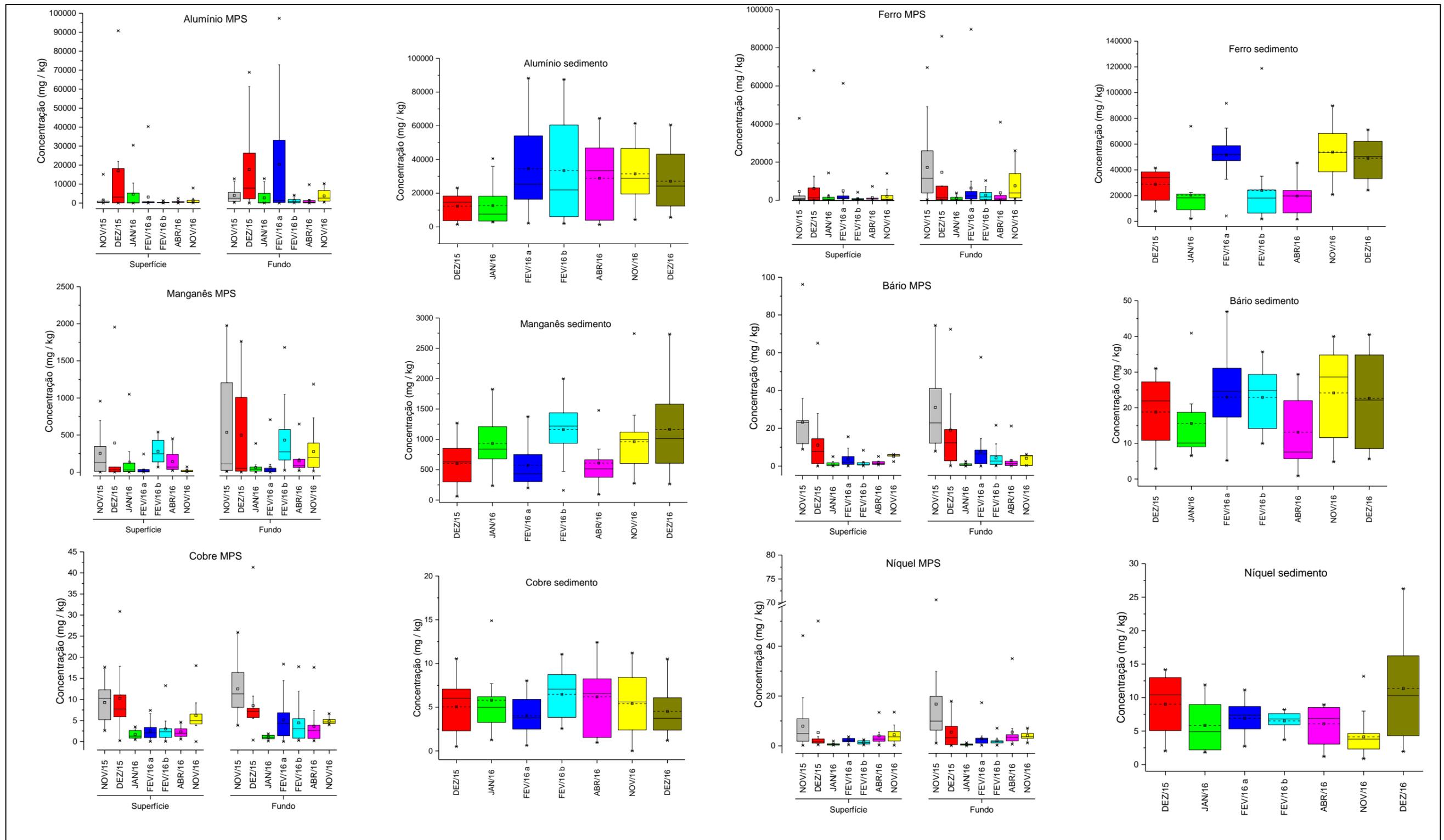


Figura 20: Concentração (mg / kg) no material particulado em suspensão e sedimento superficial de Alumínio (Al), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Bário (Ba), Cobre (Cu) e Níquel (Ni) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

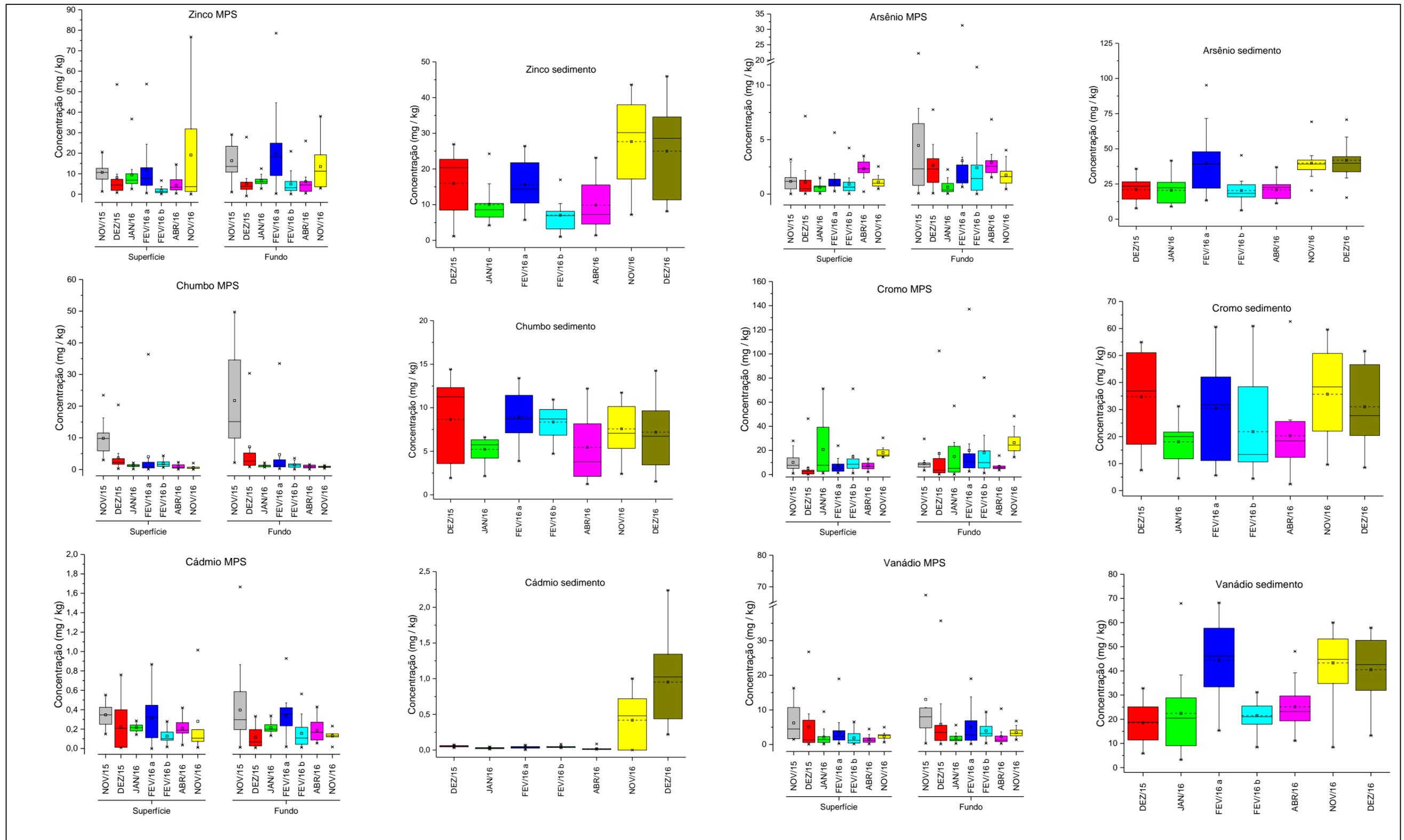


Figura 21: Concentração (mg / kg) no material particulado em suspensão e sedimento superficial de Zinco (Zn), Arsênio (As), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cádmio (Cd) e Vanádio (V) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

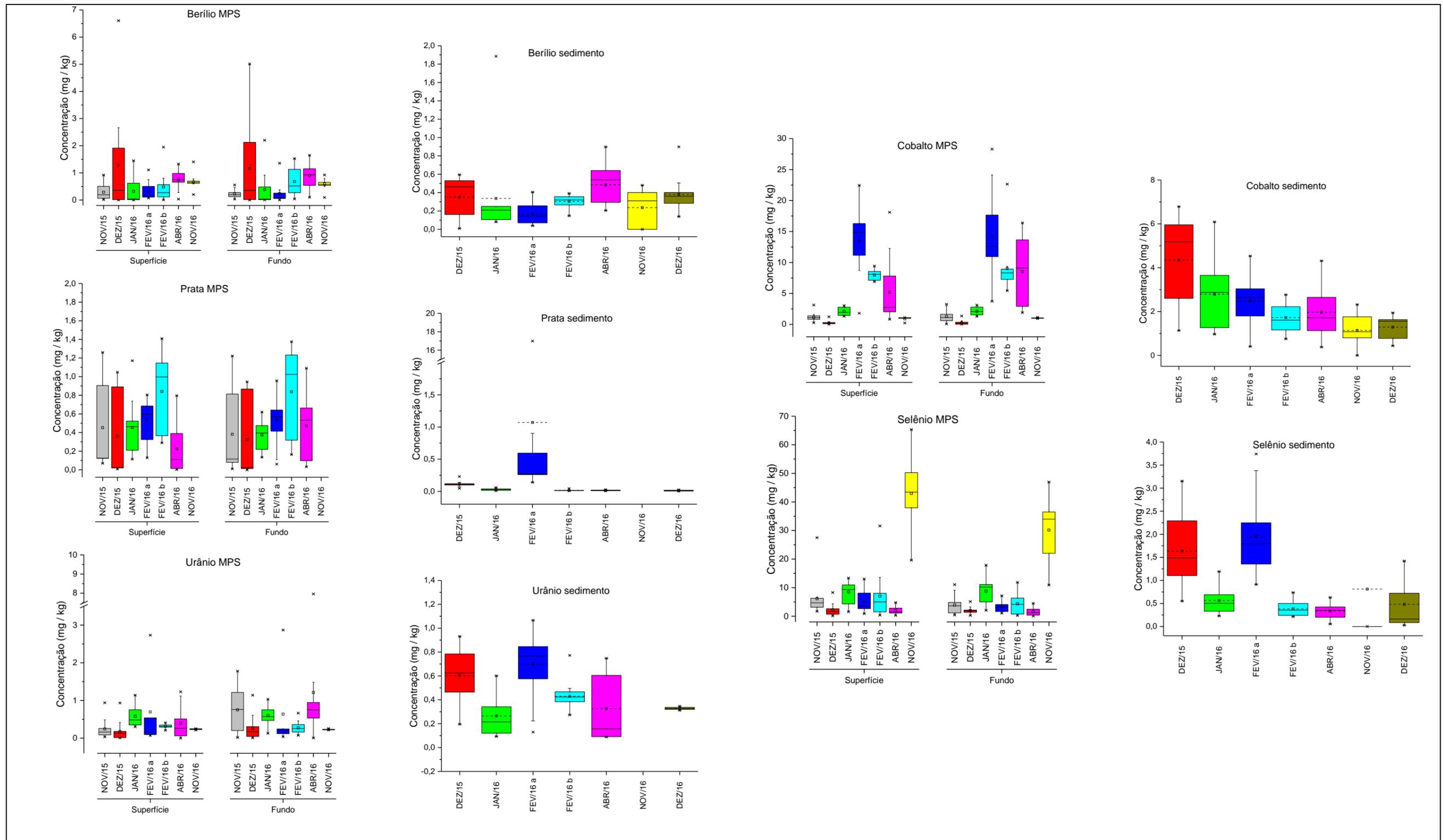


Figura 22: Concentração (mg / kg) no material particulado em suspensão e sedimento superficial de Berílio (Be), Prata (Ag), Urânio (U), Cobalto (Co) e Selênio (Se) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce.

*Comparativo entre os compartimentos central, norte e sul (Setor marinho).*

Para compreender melhor a dinâmica de metais e metalóide presentes na coluna d'água entre os diferentes compartimentos considerados, os resultados apresentados e discutidos serão em relação ao coeficiente de partição das fases particulada e dissolvida, além das concentrações dos sedimentos superficiais (Figuras 23 a 25).

Desta forma, observam-se dois momentos em relação às concentrações de metais e metalóide na coluna d'água que coincidem com os cenários verificados ao longo do monitoramento da região costeira adjacente a foz do Rio Doce. Para a maioria dos elementos analisados há um aumento da afinidade pela fração dissolvida a partir de novembro de 2015 a janeiro de 2016. Em fevereiro de 2016 há um novo aumento da afinidade dos elementos pela fração particulada que, novamente, até abril de 2016 a aumentar a afinidade pela fração dissolvida novamente, assim como o ocorrido anteriormente. E em novembro de 2016 outro aumento da afinidade pela fração particulada é registrado.

Este padrão comportamental da partição, válido para Al, Fe, Ba, Cu, Ni, Pb, Cr, Cd, V, Ag e Co, entre as fases dissolvida e particulada está diretamente relacionada com o aporte de material proveniente da bacia hidrográfica do Rio Doce. O aumento na vazão do Rio Doce (ver relatório física marinha) indica os períodos em que ocorreu este aumento na entrada do rejeito de mineração, com exceção da campanha de dezembro de 2015 durante a chegada da lama de rejeitos, onde a vazão do rio era baixa, tanto na campanha de fevereiro como na de novembro de 2016 a vazão estava mais elevada ou era um período logo após um aumento da vazão.

Na campanha de abril de 2016 alguns valores mais elevados podem ser observados, alterando a tendência de partição dos elementos, sendo que esta ocorrência pode estar associada a passagem de sistema frontal atmosférico e consequente aumento da ondulação e agitação marinha, o que proporcionou a ressuspensão do material antes depositado, provocando a liberação de metais e metalóide novamente para a coluna d'água tanto na forma dissolvida quanto particulada.

Mn, Zn e U apresentam ao longo do monitoramento um constante aumento da afinidade pela fase particulada, enquanto As e Se apresentam comportamento geoquímico contrário, com aumento da afinidade pela fase dissolvida.

Ressalta-se que estes três padrões de comportamento geoquímico observados ocorrem em ambos os compartimentos considerados, Central, Norte e Sul. Entretanto, algumas distinções nas concentrações dos elementos analisados podem ser observadas, principalmente entre os setores Sul e Norte. Inicialmente, ou seja, nas primeiras campanhas, há uma tendência de valores mais elevados, tanto nas águas superficiais quanto na de fundo, em direção ao setor Sul. Mas nas águas de fundo, a fase particulada tende a aumentar no setor Norte, indicando um transporte posterior nesta direção. Além disso, verificando as concentrações por estação amostral podemos inferir que além do transporte nesta direção há também uma tendência de transporte para profundidades maiores, em torno de 30 metros. Mas valores elevados ainda são observados entre as isóbatas de 13 e 20 metros tanto a Norte quanto a Sul da desembocadura do Rio Doce.

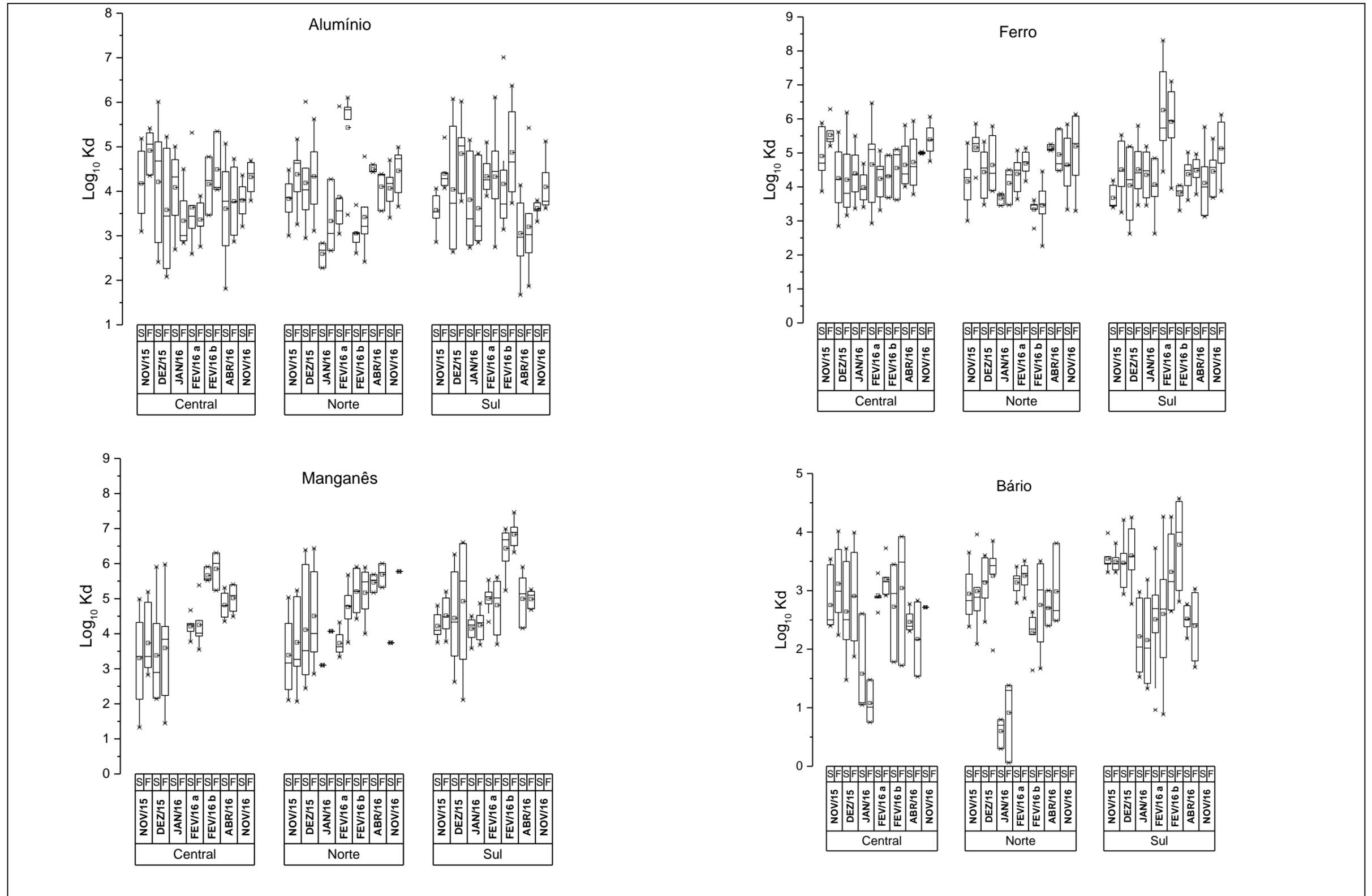


Figura 23: Coeficiente de partição de Alumínio (Al), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Bário (Ba) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce para os setores Central, Norte e Sul.

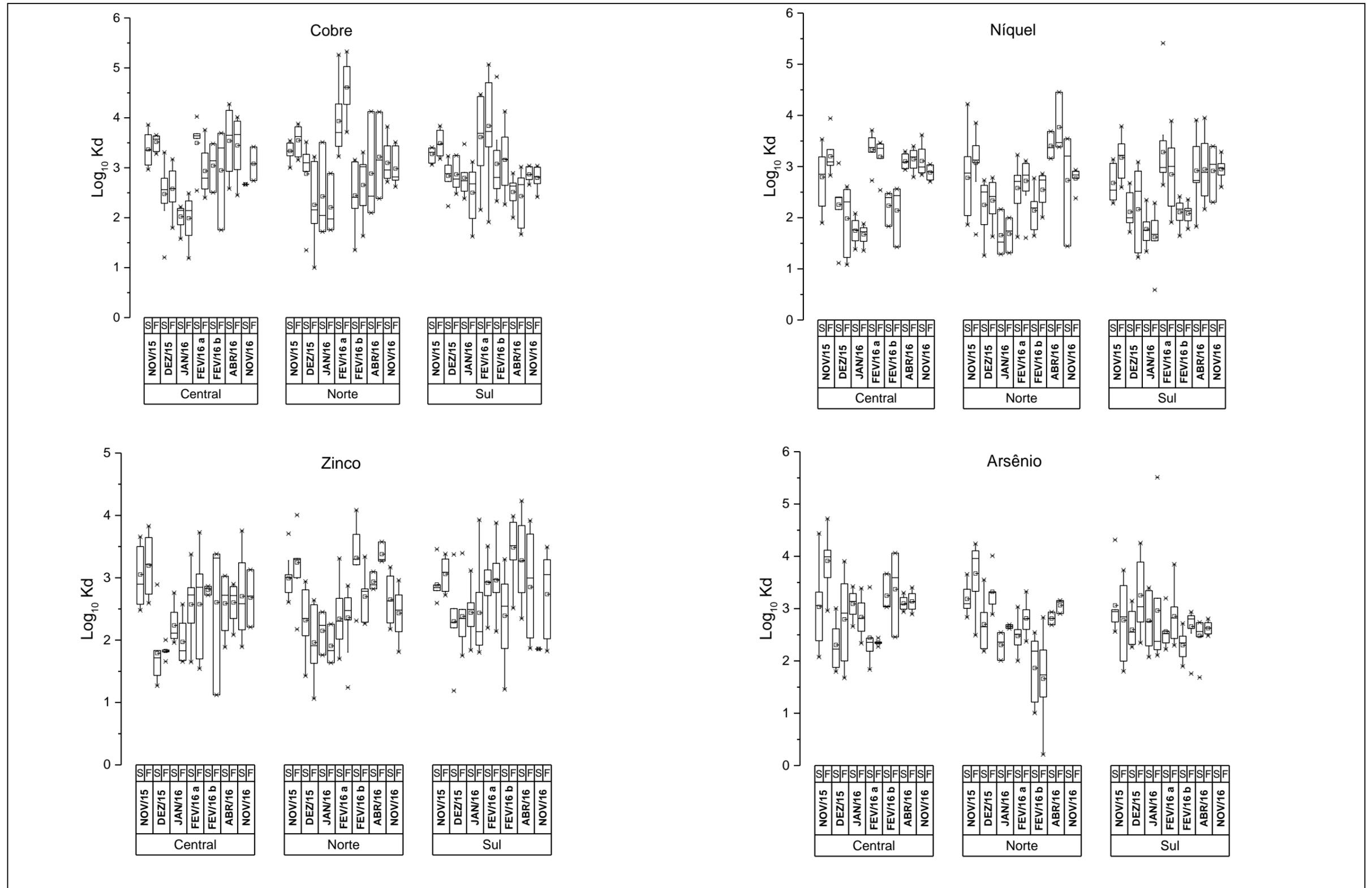


Figura 24: Coeficiente de partição de Cobre (Cu), Níquel (Ni), Zinco (Zn) e Arsênio (As) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce para os setores Central, Norte e Sul.

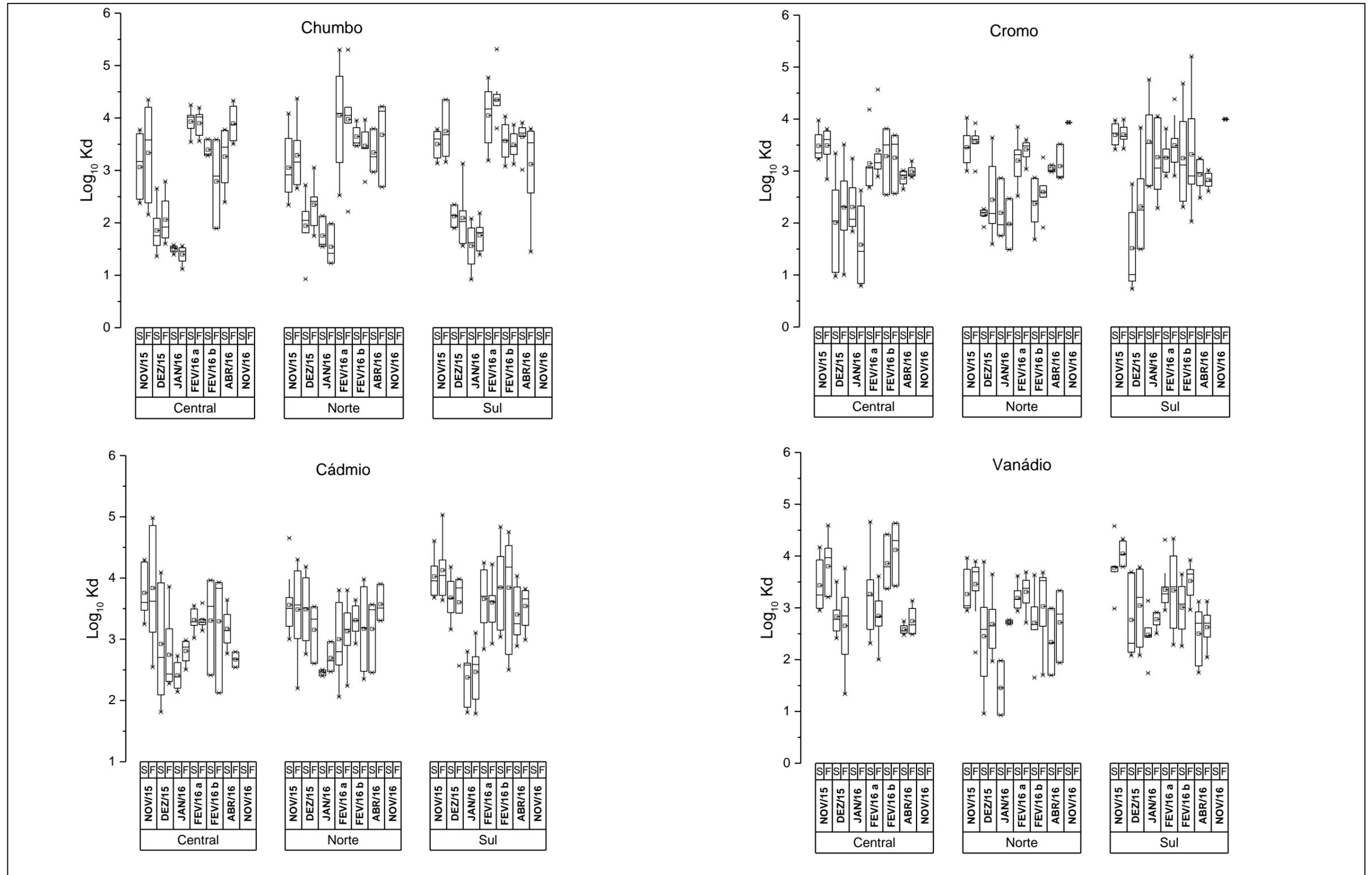


Figura 25: Coeficiente de partição de Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cádmiu (Cd) e Vanádio (V) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce para os setores Central, Norte e Sul.

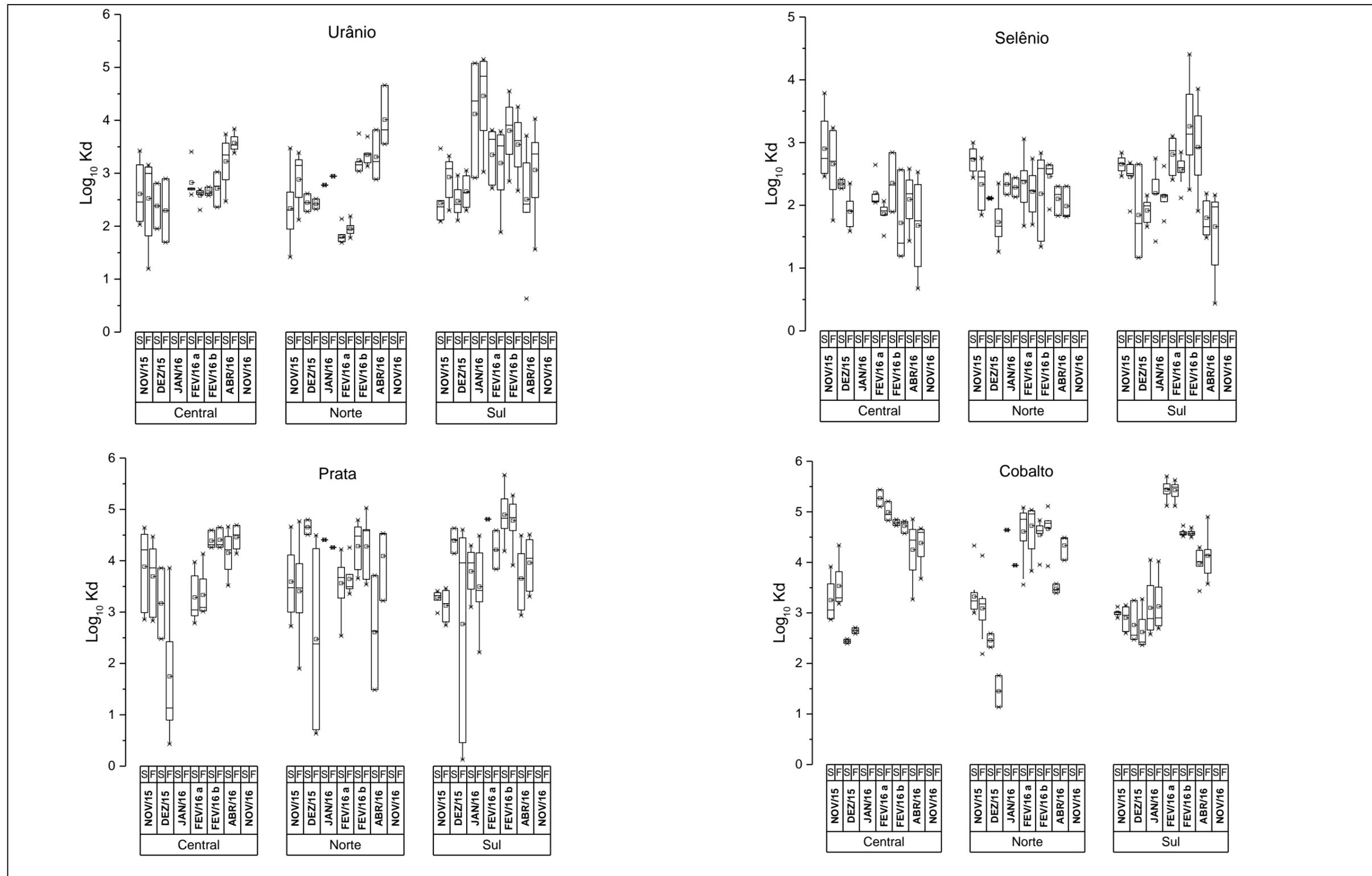


Figura 26: Coeficiente de partição de Urânio (U), Selênio (Se), Prata (Ag) e Cobalto (Co) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce para os setores Central, Norte e Sul.

## SEDIMENTOS

Os sedimentos superficiais da região costeira adjacente refletem os padrões observados ao longo do monitoramento para os metais e metalóide presentes na coluna d'água, principalmente associados a fase particulada (Figuras 27 a 30).

Os elementos Fe, Al e Mn demonstram bem este exemplo, onde inicialmente apresentaram concentrações mais elevadas no setor Central, principalmente pelas estações amostrais próximas a desembocadura do Rio Doce. Aumento das concentrações no setor Sul, indicando a influência da dinâmica costeira na dispersão da pluma de turbidez gerada pelo aporte da lama de rejeitos. Mas ao longo do monitoramento nota-se uma diminuição das concentrações nos sedimentos superficiais no setor Central, uma manutenção dos valores no setor Sul e um aumento das concentrações no setor Norte, indicando transporte posterior deste material nesta direção. No setor Norte, as atuais concentrações demonstram valores médios semelhantes aos registrados no setor Sul, ou ainda valores máximos superiores aos verificados neste setor, o que indica uma tendência de homogeneização das concentrações na área investigada como um todo, através do transporte, principalmente de fundo, ressuspensões de sedimentos e novos aportes do material de rejeitos da mineração provenientes da bacia hidrográfica.

Fe, Al e Mn possuem importante papel na mobilidade geoquímica de metais e metalóide, influenciando na distribuição e sedimentação dos demais elementos analisados. Co e Se foram os únicos elementos analisados que apresentaram diminuição nas suas concentrações nos sedimentos superficiais.

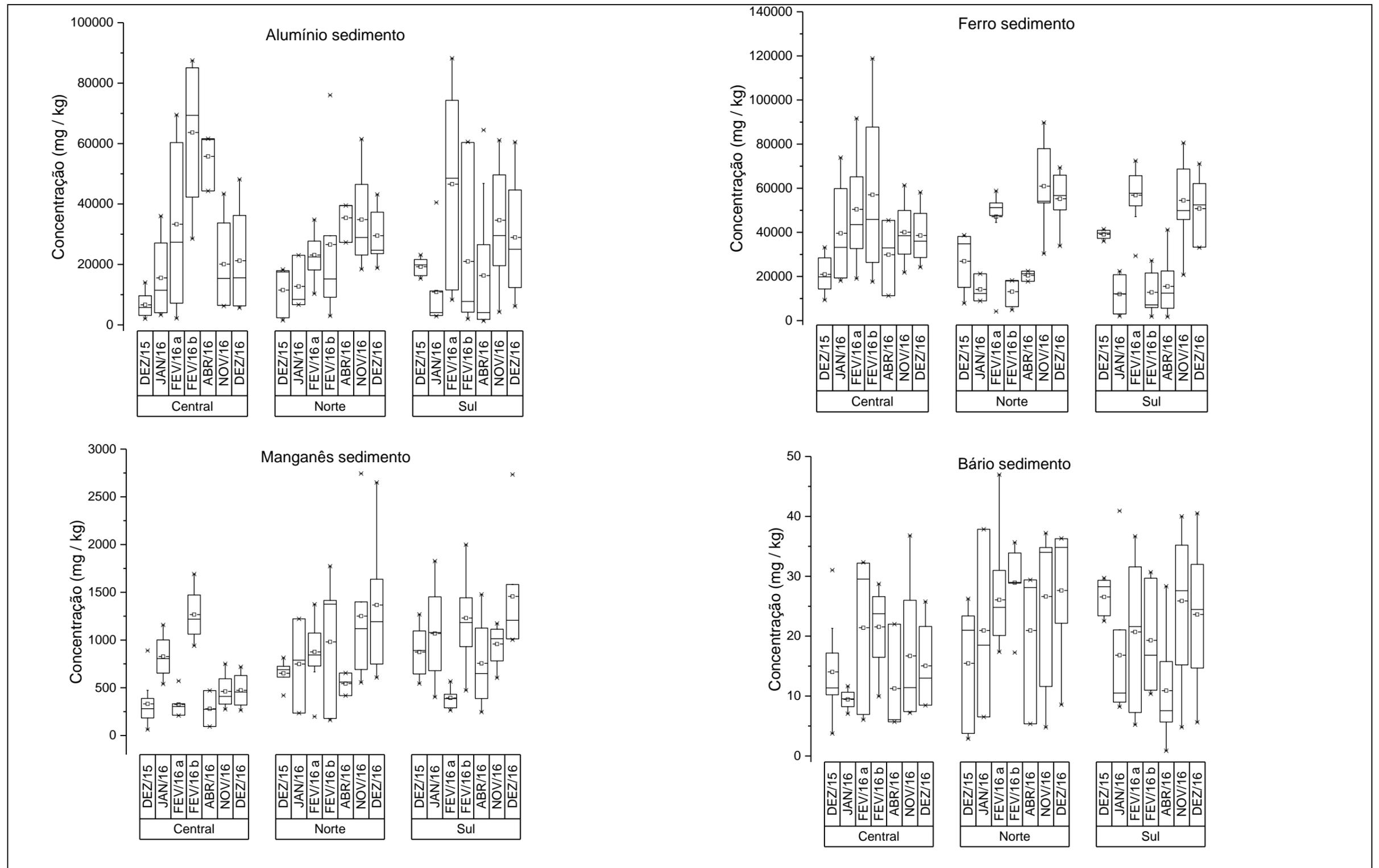


Figura 27 – Concentração (mg/kg) em sedimentos superficiais de Alumínio (Al), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Bário (Ba) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce para os setores Central, Norte e Sul.

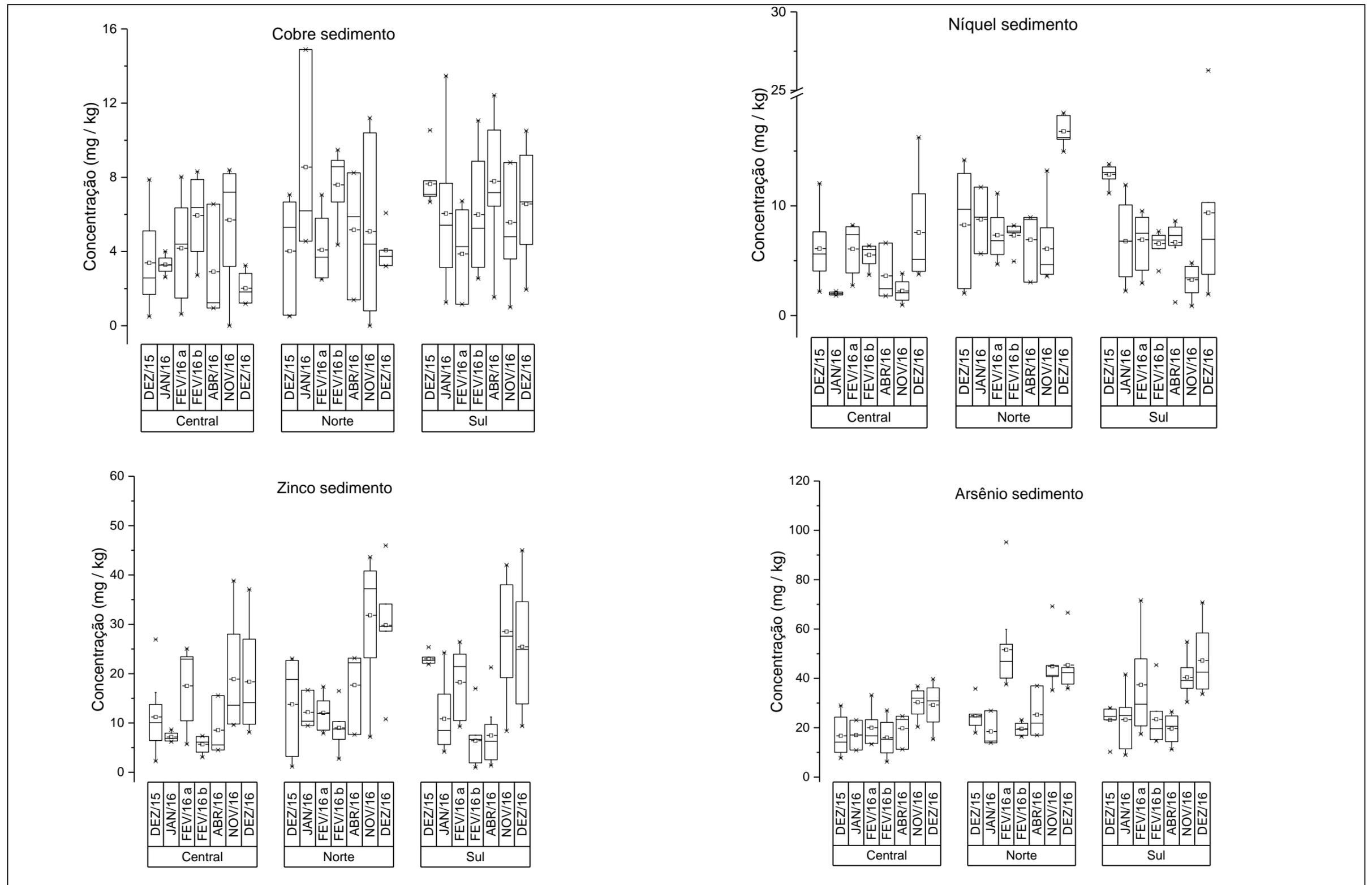


Figura 28: Concentração (mg/kg) em sedimentos superficiais de Cobre (Cu), Níquel (Ni), Zinco (Zn) e Arsênio (As) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce para os setores Central, Norte e Sul.

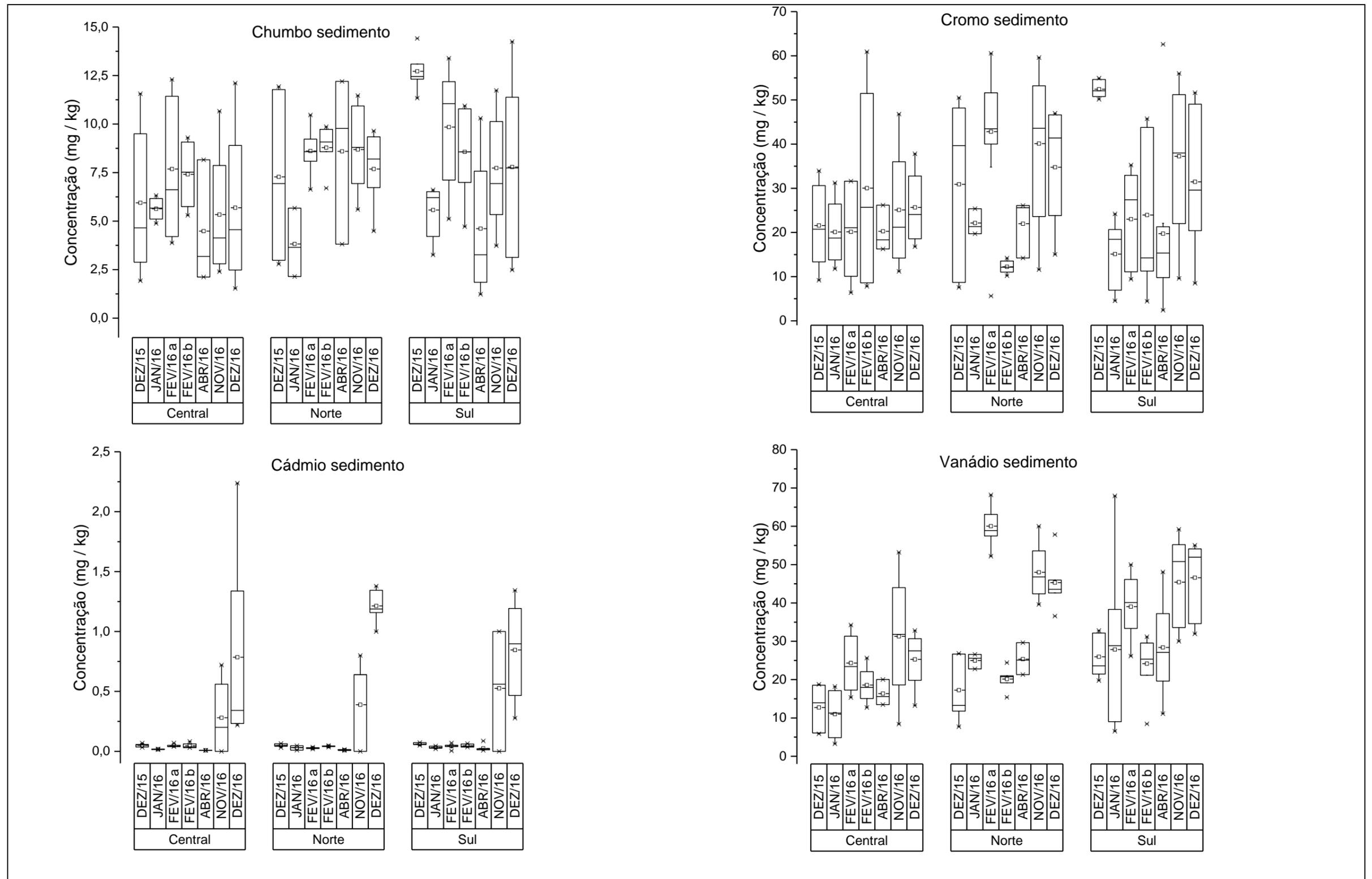


Figura 29: Concentração (mg/kg) em sedimentos superficiais de Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Cádmio (Cd) e Vanádio (V) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce para os setores Central, Norte e Sul.

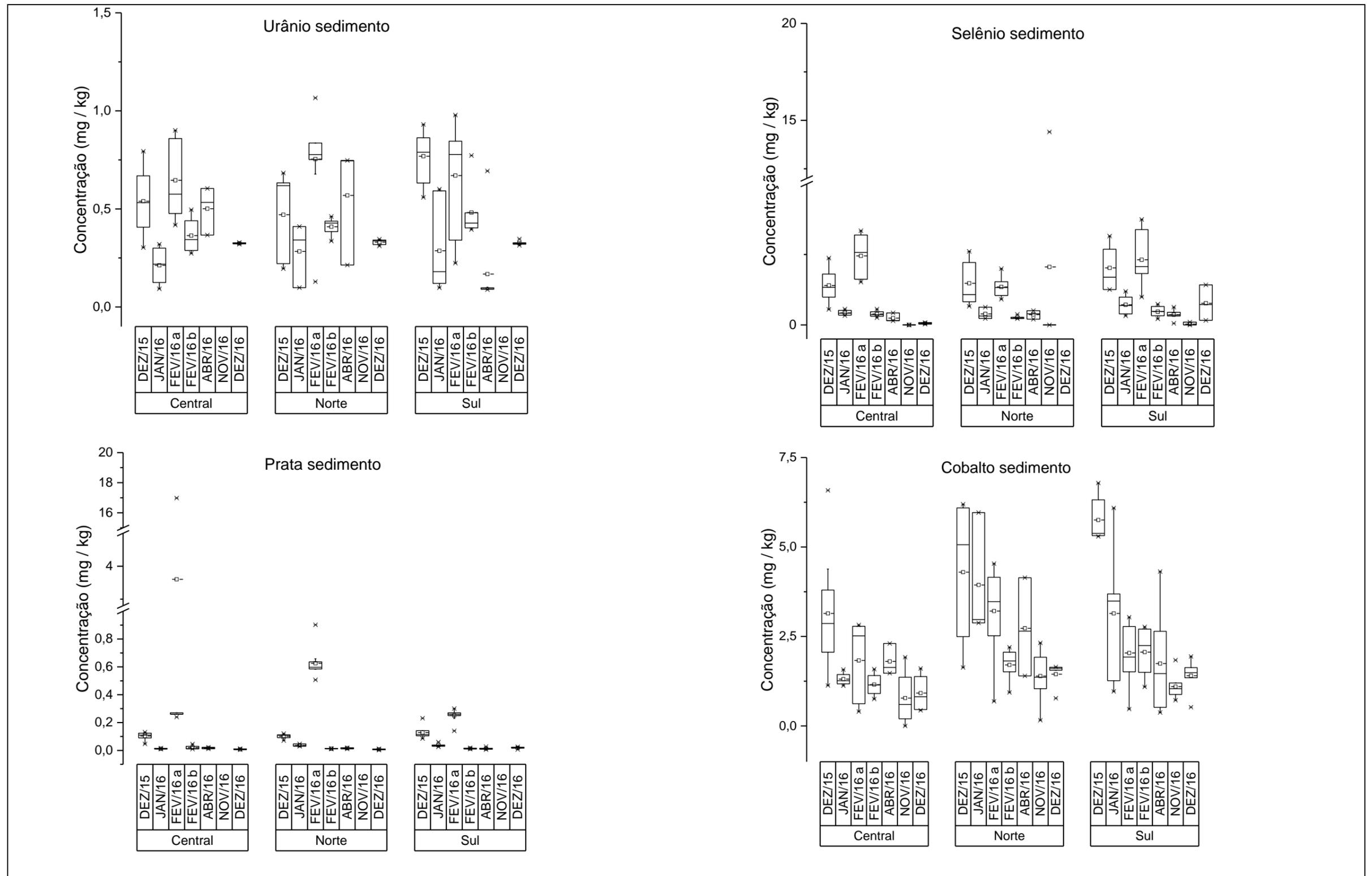


Figura 30: Concentração (mg/kg) em sedimentos superficiais de Urânio (U), Selênio (Se), Prata (Ag) e Cobalto (Co) durante a chegada da lama de rejeitos na região costeira adjacente da foz do Rio Doce para os setores Central, Norte e Sul.

### **2.3 Considerações finais**

O aporte do material, nas regiões estuarina e costeira adjacente a foz do Rio Doce, oriundo do rompimento da barragem dos rejeitos de mineração de ferro gerou impactos em relação ao aumento da concentração de metais e metalóide, primeiramente na coluna d'água e posteriormente nos sedimentos superficiais.

Com a chegada da lama de rejeitos na foz do Rio Doce é notório o aumento das concentrações dos elementos Al, Fe, Mn, Ba, Cu, Ni, Zn, Pb, Cr e V, seja diretamente relacionado com a barragem de rejeitos da mineração de ferro, ou por processos secundários erosivos dos solos ou abertura de comportas das hidrelétricas ao longo do percurso percorrido.

Tanto na região estuarina quanto na região costeira adjacente, na coluna d'água e nos sedimentos superficiais, alguns elementos como Fe, Al, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, As e Pb apresentaram concentrações superiores aos valores orientadores presentes na legislação ambiental.

A mobilidade geoquímica dos elementos analisados apresenta influência direta da composição mineralógica do rejeito de mineração presente na coluna d'água, favorecendo tanto a retirada de metais e metalóide quanto a sua permanência, seja na fase dissolvida ou particulada.

Novos aportes de material do rejeito de mineração, presentes ao longo da bacia hidrográfica do Rio Doce, ocasionados pelo aumento da vazão em períodos chuvosos refletem no aumento das concentrações de metais e metalóide nas regiões estuarina e costeira adjacente, desencadeando novos processos de adsorção/dessorção.

Por fim, mesmo após 1 ano da data do desastre, o aumento da vazão causa o aumento das concentrações de metais e metalóide, devido a presença em grande quantidade de rejeito na calha e margem do Rio Doce. Além disso, a composição mineralógica deste material favorece a adsorção e transporte de metais e metalóide, e conseqüentemente o enriquecimento metálico seja no interior do rio ou na região costeira.

# CAPÍTULO HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E HIDROCARBONETOS POLÍCLICOS AROMÁTICOS

## 3.1 Apresentação

As determinações de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foram realizadas com o intuito de avaliar o impacto do despejo de rejeitos de minério de ferro provenientes do acidente envolvendo a empresa Samarco, no que diz respeito ao nível de contaminantes orgânicos em amostras de sedimento do Rio Doce (próximo a desembocadura) e na plataforma continental adjacente. O presente relatório descreve os resultados referentes as campanhas de coleta realizadas de novembro de 2106 a dezembro de 2017.

## 3.2 Metodologia

### Processamento de Amostras

As amostras de sedimento recebidas após as campanhas de coleta foram armazenadas em freezer até os procedimentos laboratoriais para a determinação de hidrocarbonetos. As mesmas foram congeladas para serem liofilizadas e posteriormente maceradas com auxílio de grau e pistilo.

### Métodos de Análise e Controles de Qualidade

As metodologias utilizadas para a extração e determinação de hidrocarbonetos de petróleo e HPA foram baseadas nos protocolos EPA 3540c - Soxhlet Extraction (USEPA, 1996), EPA 8015c - Nonhalogenated Organics Using GC/FID, EPA 8270d - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). Aproximadamente 10 g de sedimento liofilizado e 2 g de cobre ativado para a remoção de enxofre molecular foram adicionados em cartuchos de celulose e extraídos em Soxhlet (12 h / 250 mL de diclorometano). A fim de verificar a eficiência de extração foram adicionados às amostras no início da extração, padrões *surrogates* deuterados (5 µg n-C<sub>20d</sub>, 5 µg n-C<sub>24d</sub> e 5 µg n-C<sub>30d</sub> e 100 ng de p-terfenil-d14). Após a obtenção do extrato bruto, este foi reduzido para o volume de aproximadamente 1 mL em evaporador rotatório e reservado para posterior fracionamento. Os processos de *clean up* e fracionamento dos extratos foram realizados em coluna cromatográfica de vidro

empacotada com 8 g de sílica (ativada a 160 °C / 16 h e desativada com 2 % m/v de água ultrapura tipo milli-Q®) e 1 g de alumina (calcinação a 450 °C / 4 h e desativada com 2% m/v de ultra pura tipo milli-Q®). A fração dos hidrocarbonetos alifáticos (F1) foi eluída com 50 mL de hexano, enquanto que a fração rica em hidrocarbonetos aromáticos (F2) foi eluída com 70 mL da mistura diclorometano:hexano (1:1 v/v). As frações eluídas foram concentradas em evaporador rotativo e o solvente trocado por hexano ajustado a aproximadamente 1 mL. Em seguida foram adicionados respectivamente na F1 e F2 os padrões internos n-C<sub>16d</sub> (5 µg / mL) e um mix de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados (100 ng / mL) para a determinação dos hidrocarbonetos alifáticos e HPA, respectivamente.

A quantificação e identificação dos compostos foi realizada através dos equipamentos: para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos utilizou-se o cromatógrafo a gás Agilent Technologies 6850 com detector de ionização em chama (FID), injetor *on column*, auto amostrador e coluna capilar DB-5 (30 m × 0.250 mm × 0.25 µm). Quanto a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, esta foi realizada no cromatógrafo a gás 7890 acoplado a espectrômetro de massas 5975c, equipado com um auto amostrador CTC Combi Pal, injetor *Split/splitless* e coluna capilar DB-5MS (30 m × 0.250 mm × 0.25 µm). A curva analítica para a determinação de alcanos foi preparada a partir de um mix padrão de alcanos (n-C<sub>8</sub> – C<sub>40</sub>) na faixa de concentração de 0,5 a 50,0 µg / mL com padronização interna (n-C<sub>16d</sub> – 10 µg / mL. Para a determinação dos hidrocarbonetos alifáticos foram injetados 2 µL no modo *splitless* e a programação de temperatura foi configurada com a temperatura inicial de 60 °C por 1 min, então 6 °C / min até 300 °C por 30 min. Temperatura do injetor 300 °C;

A quantificação dos HPA também foi realizada por curva analítica via padronização interna. As curvas analíticas foram construídas na faixa de concentração de 5 a 1000 ng / mL utilizando como padrão interno uma solução contendo 5 HPA deuterados (naftaleno-d<sub>8</sub>, acenafteno-d<sub>10</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, criseno-d<sub>12</sub> e perileno-d<sub>12</sub>) na concentração de 100 ng / mL. Os íons utilizados para a quantificação 16 HPA prioritários, assim como dos seus respectivos padrões internos, estão descritos na Tabela 20. Os HPA foram determinados através do monitoramento full scan (*m/z* 50-550) e do monitoramento de íons selecionados (SIM), seguindo as condições de temperatura inicial de 40 °C por 2 min, com taxas de aquecimento de 25 °C / min até 100 °C, 5° C / min até 230 °C, 2 °C / min até 270 °C mantidos por 5 min e 5 °C / min até a temperatura final de 300 °C. A identificação dos compostos foi feita pela comparação com injeção de soluções contendo

padrões autênticos e consulta à biblioteca de espectros de massas NIST do equipamento.

Tabela 20: Íons de quantificação dos 16 HPA e padrões internos

Padrão	Íons de quantificação (m/z)	Padrão Interno	Íons de quantificação (m/z)
Naftaleno	128	Naftaleno-d8	136
Acenaftileno	152	Acenafteno-d10	162, 164
Acenafteno	152, 154	Acenafteno-d10	162, 164
Fluoreno	165, 166	Acenafteno-d10	162, 164
Fenantreno	178	Fenantreno-d10	188
Antraceno	178	Fenantreno-d10	188
Fluoranteno	202	Fenantreno-d10	188
Pireno	202	Criseno-d12	236, 240
Benzo(a)antraceno	228	Criseno-d12	236, 240
Criseno	228	Criseno-d12	236, 240
Benzo (b)fluoranteno	252, 253	Perileno-d12	260, 264
Benzo (k)fluoranteno	252, 253	Perileno-d12	260, 264
Benzo(a)pireno	252, 253	Perileno-d12	260, 264
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276, 278	Perileno-d12	260, 264
Dibenzo(a,h)antraceno	278, 279	Perileno-d12	260, 264
Benzo(g,h,i)perileno	276, 277	Perileno-d12	260, 264
p-Terfenil-d14	240, 244	Criseno-d12	236, 240

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados com base nos parâmetros da curva analítica. O limite de detecção (LD) é expresso como:

$$LD = 3,3 X \frac{s}{S}$$

onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta, neste caso foi baseado no coeficiente linear da equação e S é a inclinação ("slope") ou coeficiente angular da curva analítica. Os limites de quantificação foram calculados como sendo 3x o LD. Os limites de quantificação determinados para as quantificações de hidrocarbonetos alifáticos e HPA se encontram na Tabela 21.

Tabela 21: - Limites de quantificação e detecção obtidos segundo as metodologias descritas para Hidrocarbonetos Alifáticos e HPA.

	Hidrocarbonetos Alifáticos (mg kg <sup>-1</sup> )	HPA (µg kg <sup>-1</sup> )
LQ	0,013	0,500
LD	0,004	0,160

LQ: Limite de Quantificação e LD: Limite de Detecção

Verificações periódicas referentes a resposta analítica do sistema cromatográfico foram feitas com injeções dos padrões durante as análises das amostras de sedimento. Nestes

ensaios foi utilizado como critério de aceitação para controle de qualidade uma variação máxima de 10 % no sinal cromatográfico dos padrões injetados dentro da curva analítica previamente construída. Como parâmetro de aceitação da curva analítica, só foram aceitas curvas com coeficientes de regressão maiores que 0,99. Controles de branco de extração, vidraria, ensaios de fortificação e recuperação também foram realizados como controle de garantia das análises.

Valores de recuperação obtidos na faixa entre 70 e 120 % foram considerados aceitos como índices de bom desempenho analítico para o método. Cada batelada de extração continha uma prova em branco para avaliação da confiabilidade analítica, representando testes de controle e garantia de qualidade (QA/QC). A prova em branco continha apenas sulfato de sódio e os padrões de acompanhamento citados.

### Compartimentação e setorização dos dados

Com o objetivo de melhor visualização, interpretação e comparação dos resultados, resolveu-se por consenso grupo de pesquisa do Laboratório de Geoquímica Ambiental (LabGAm- UFES), responsável pelas análises de metais, nutrientes e compostos orgânicos, que a discussão dos resultados seria por meio do agrupamento de pontos e criação de setores conforme descrito na Tabela 22 abaixo.

Tabela 22: Agrupamento dos pontos amostrais de cada campanha em compartimentos Norte, Central e Sul.

Campanhas	Compartimentos		
	Norte	Central	Sul
Vital (Nov/2015)	DOCE 17, DOCE 19	DOCE 01, DOCE 02, DOCE 03, DOCE 05, DOCE 06.	DOCE 16, DOCE 18, DOCE 21, DOCE 22.
Soloncy I (Jan/2016)	SDN 13, SDN 20, SDN 30.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDS 13, SDS 20, SDS 30
Antares (Fev/2016)	ANTDN13, ANTDN20 ANTDN30	ANTD02, ANTD03, ANTD04	ANTCA01, ANTCA02 ANTCA03, ANTCA04
Soloncy II (Abr/2016)	DEG 01, DEG 02, SDN 13, SDN 20, SDN 30.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDS 13, SDS 20, SDS 30, CA 01, CA 02, CA 03.
Soloncy III Abaeté (Nov/2016)	DEG 01, DEG 02, SDN 13, RPN1 13,5, SDN 20, SDN 30, R2 15.	SD 01, SD 02, SD 03, SD 04.	SDS 13, RPS1 13,5, SDS 20, SDS 30, R3 15, CA 01, CA 02.
Soloncy IIIB Abaeté (Dez/2016)	DEG 01, SDN 13, SDN 20, SDN 30.	SD 01, SD 02, SD 04.	SDS 13, SDS 20, SDS 30, CA 01, CA 02.

### 3.3 Resultados e Discussão

#### Setor fluvio-estuarino

##### *Monitoramento da chegada dos rejeitos*

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 e está 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. Os resultados referentes aos hidrocarbonetos alifáticos são apresentados na Figura 31.

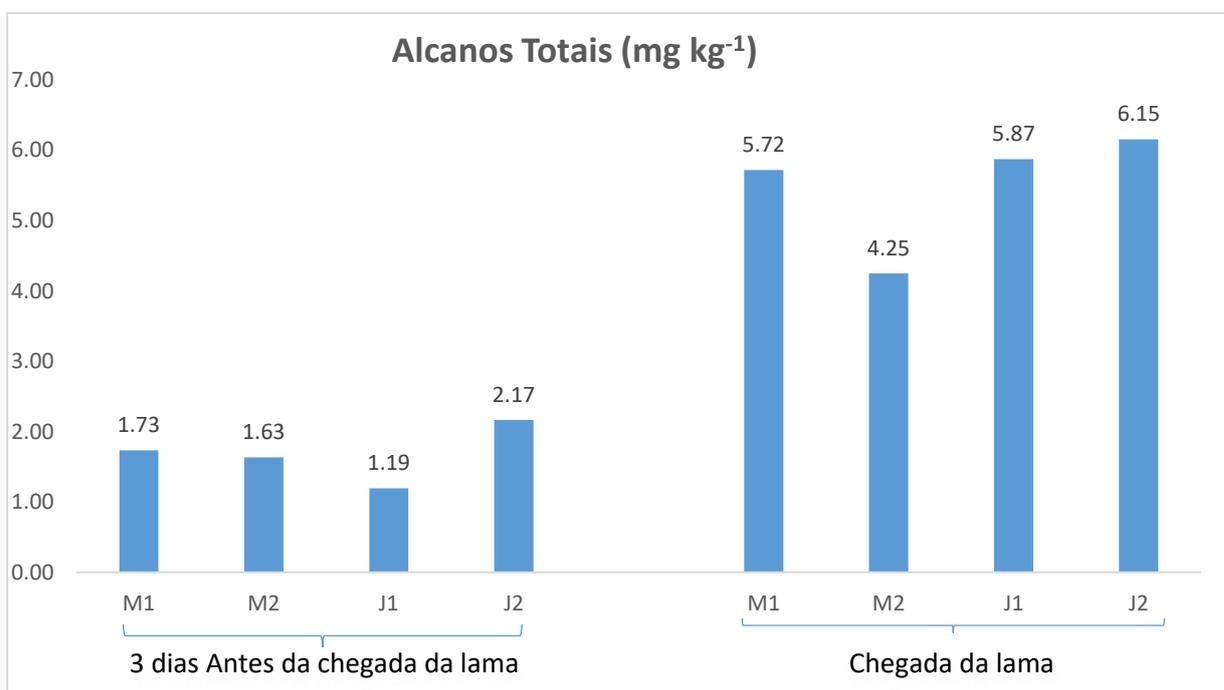


Figura 31 – Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Totais (mg/kg) em amostras de sedimento coletadas próximas a desembocadura do Rio Doce durante monitoramento da chegada da lama de rejeitos.

Como pode ser observado, as concentrações de hidrocarbonetos aumentaram consideravelmente. As concentrações de alcanos totais variaram de 1,19 a 2,17 mg/kg 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 32.

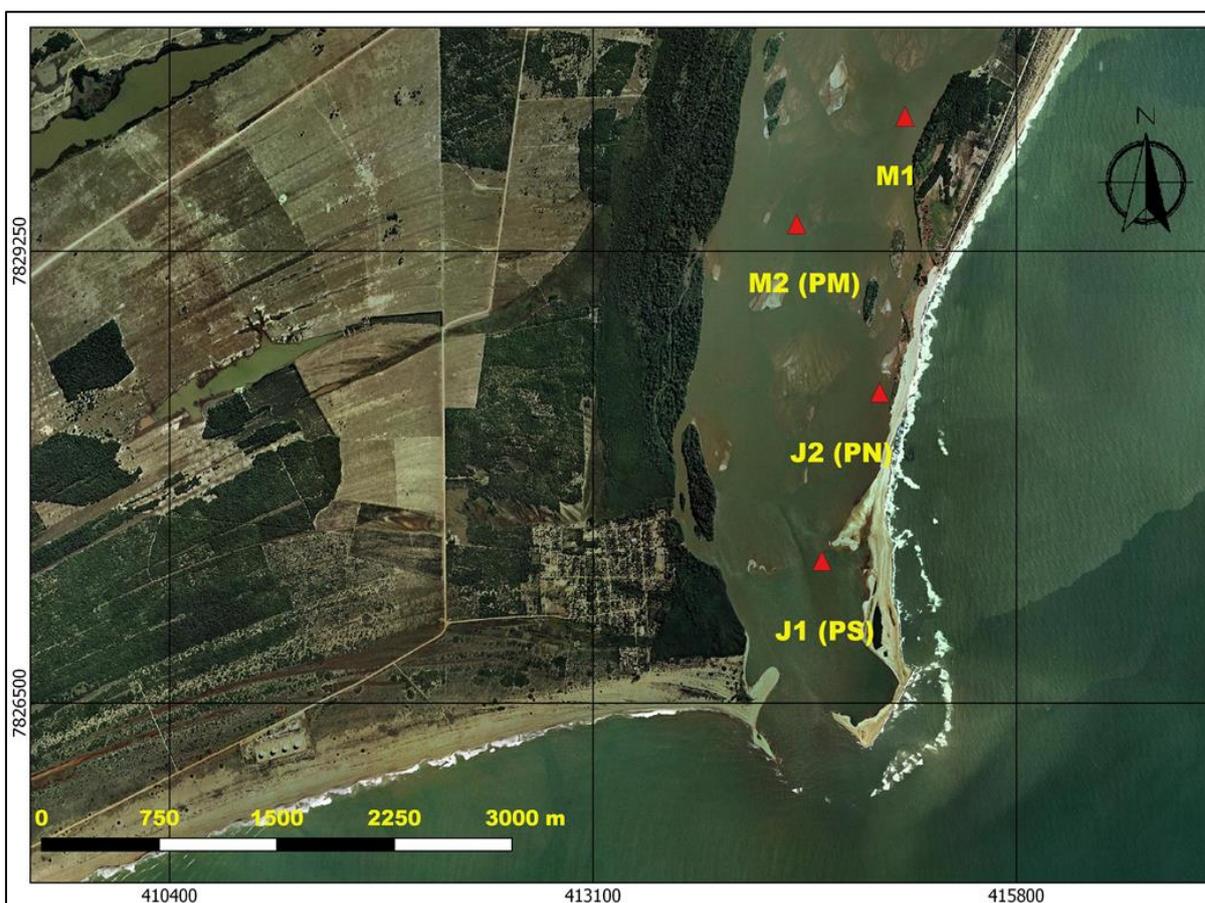


Figura 32 – Mapa dos pontos amostrais de coleta de sedimento na campanha de monitoramento da chegada da lama de rejeitos na Foz do Rio Doce em novembro de 2015.

As concentrações de alcanos totais pouco diferem entre os pontos a montante e a jusante antes da chegada. A média de concentração de alcanos totais antes da lama foi de  $1,68 \pm 0,39$  mg/kg alcançando a média de  $5,49 \pm 0,85$  mg/kg com a chegada dos rejeitos. Nota-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 evidencia 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.

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 33.

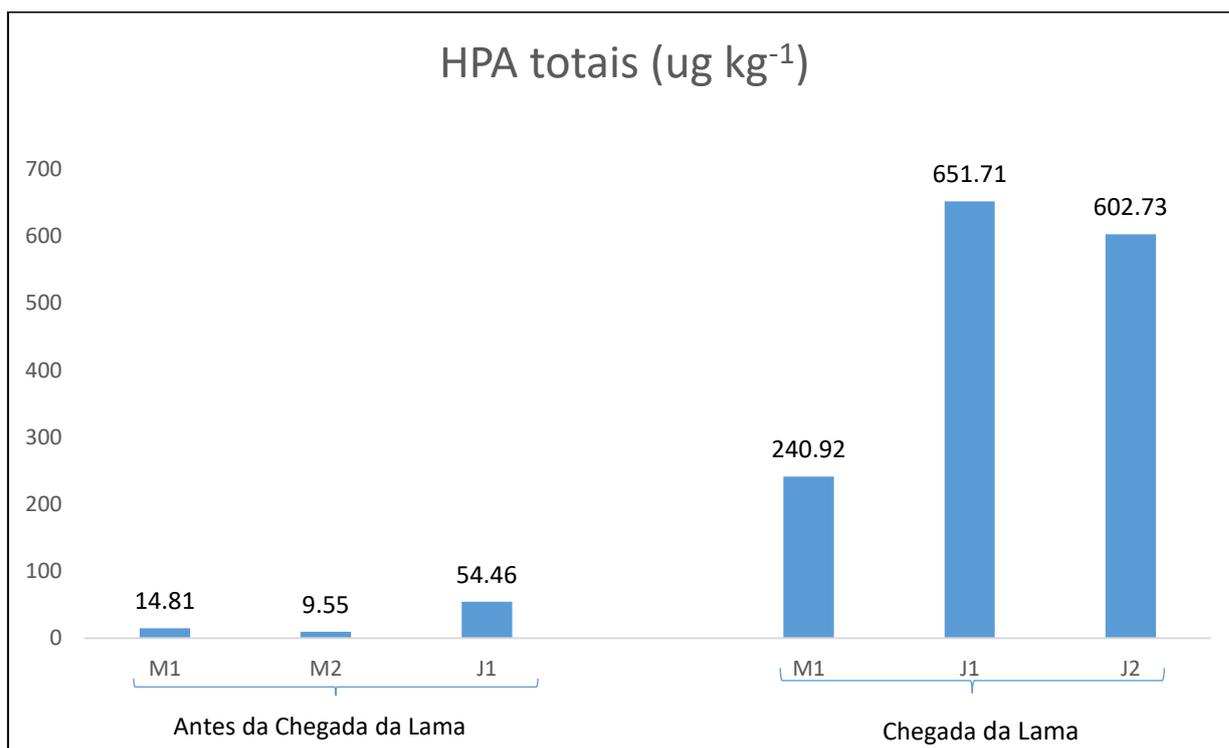


Figura 33 – Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) em amostras de sedimento coletadas próximas a desembocadura do Rio Doce durante monitoramento da chegada da lama de rejeitos.

As concentrações de HPA totais (16 HPA prioritários) antes da chegada da lama variaram de 9,55 a 54,96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , com média de  $(26,27 \pm 24,55 \mu\text{g}/\text{kg})$  e alcançaram valores máximos de 602,73 e 651,71  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . 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 lama os valores médios de HPA totais aumentaram para  $498,45 \pm 224,37 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 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 hidrocarbonetos e HPA estão ilustrados nas Figuras 34 e 35.

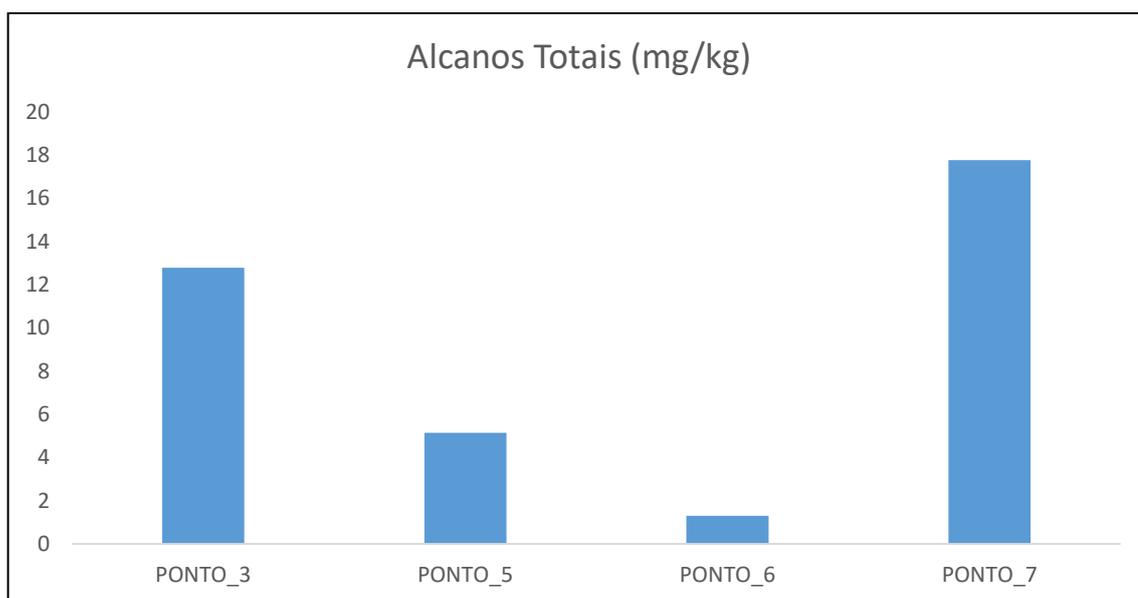


Figura 34 – Distribuição da concentração de Hidrocarbonetos Totais (mg/kg) em amostras de sedimento de campanhas realizadas dentro do Rio Doce após 01 ano de acidente (21/11/16).

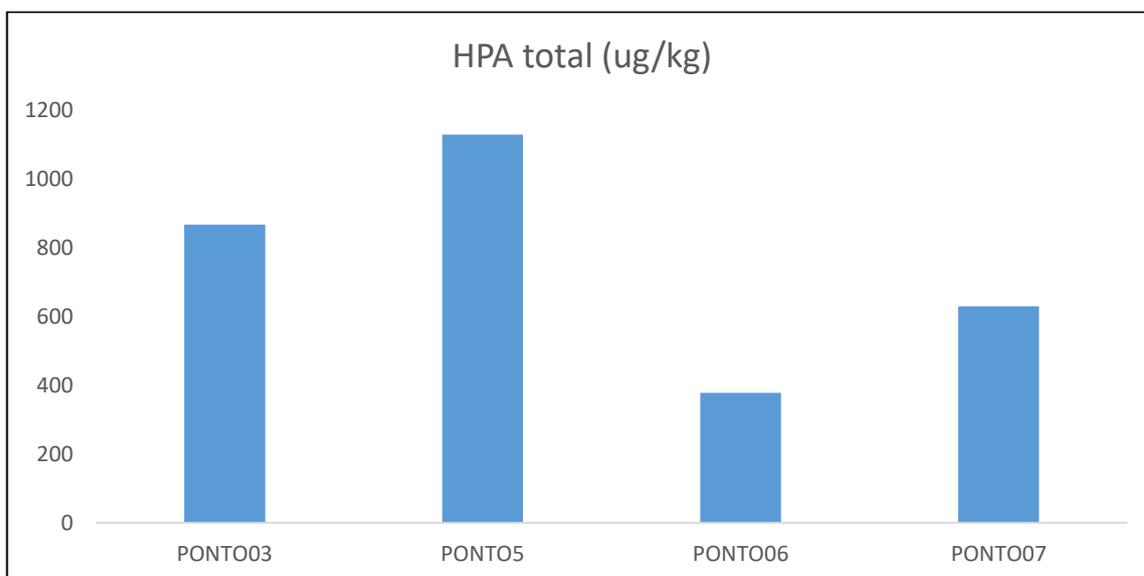


Figura 35 – Distribuição da concentração de HPA total (ug/kg) em amostras de sedimento de campanhas realizadas dentro do Rio Doce após 01 ano de acidente (21/11/16).

As concentrações de alcanos totais, após 01 ano de acidente, apresentaram valores acima daqueles reportados logo após a chegada da lama (Figura 34). Os valores encontrados variaram de 1,30 a 17,76 mg/kg (média de  $9,25 \pm 7,42$  mg/kg). Um aumento de aproximadamente 70% nas concentrações após um ano de acidente. O mesmo comportamento também foi observado nas determinações de HPA (Figura 35). 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  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Consideramos 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, 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  $\mu\text{g}/\text{kg}$  com média de  $751,77 \pm 321,90$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . 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, ainda após 01 ano acidente temos um crescente aumento na concentração. Estes valores são ainda mais estarrecedores 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. Devemos salientar que o aumento das concentrações após um ano do acidente se deve principalmente a um período de intensas chuvas que aumentaram a vazão do Rio Doce (Figura 36), consequentemente 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.

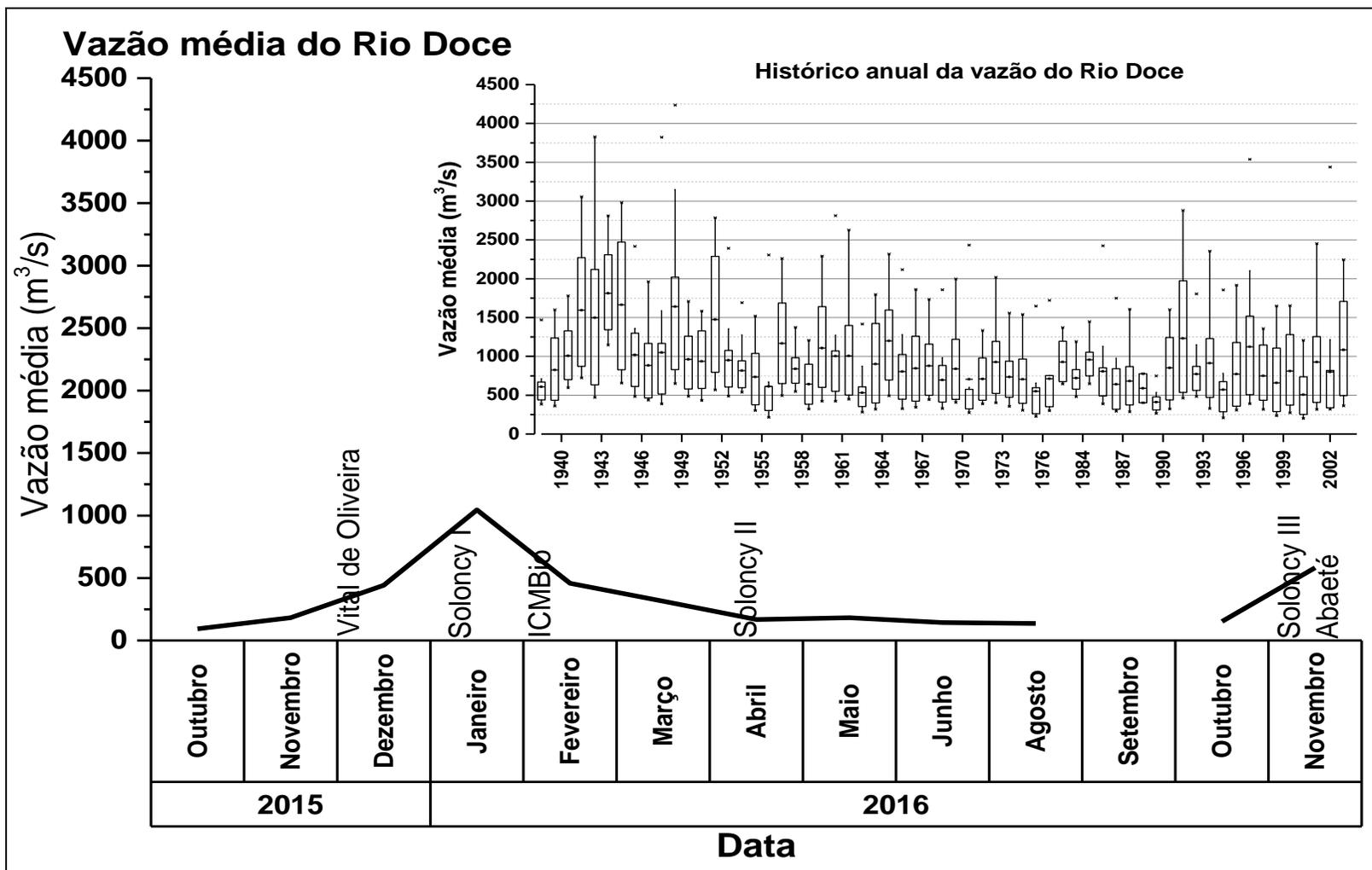


Figura 36 - Histórico de vazão do rio Doce e vazão média do rio nos períodos de coletas das campanhas em estação fluviométrica localizada em Linhares-ES

Fazendo um comparativo temporal das concentrações médias de alcanos totais (Figura 37) e verificando a significância destes valores por meio de análise estatística (teste Kruskal-Wallis;  $p < 0,05$ ), constatamos que há diferença significativa apenas entre as concentrações antes e logo após a chegada da lama (Tabela 24). Entretanto, devemos fazer um adendo nesta comprovação estatística. Devemos salientar que o número amostral entre as campanhas é diferente, bem como o desvio padrão entre elas. Para uma maior robustez deste teste estatístico, um maior N amostral seria necessário, a fim de minimizar os desvios padrões que acabam mascarando ou erroneamente categorizando a variação dos dados de um ano após do acidente x antes da chegada como não significativa.

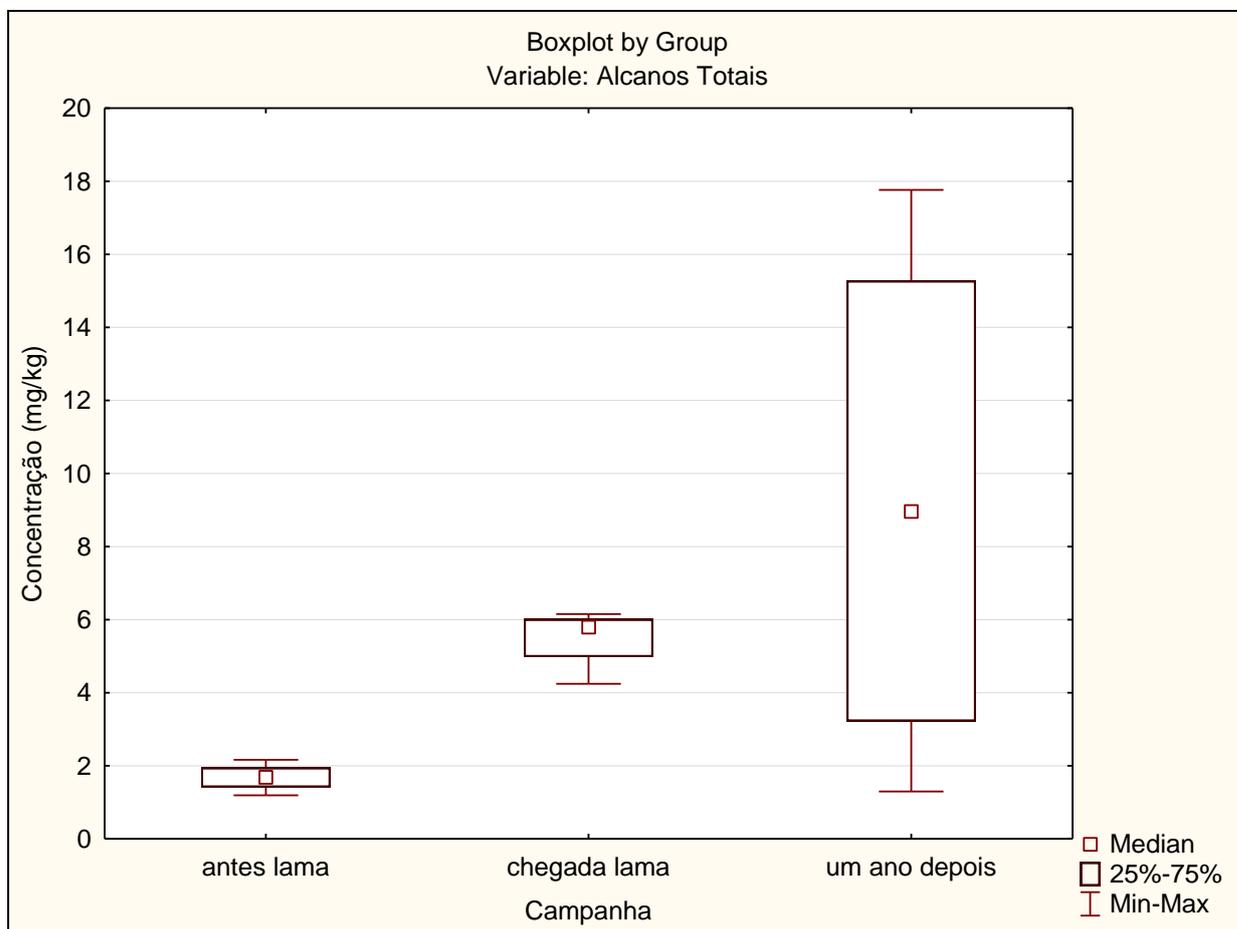


Figura 37 - Distribuição dos valores de mínima, máxima, e mediana das concentrações de alcanos totais nas campanhas de amostragem dentro do Rio Doce (desde de antes da chegada da lama até um ano após o acidente).

Tabela 23: Comparativo das concentrações de alcanos totais entre as campanhas realizadas dentro do Rio Doce no período de um ano Teste Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ).

Campanhas		Alcanos totais
Antes da lama	Chegada	0,020921*
Antes da lama	1 ano depois	0,148915
1 ano depois	Chegada	0,772830

\*Significativos

Com relação à comparação dos níveis de concentração de HPA totais, podemos observar tanto pelo box-plot (Figura 38), quanto a partir do teste estatístico (Tabela 24) que há diferença significativa entre as concentrações antes vs. chegada da lama ( $p = 0,049535$ ) e entre amostras de antes da lama vs. 1 ano depois do acidente ( $p = 0,033895$ ).

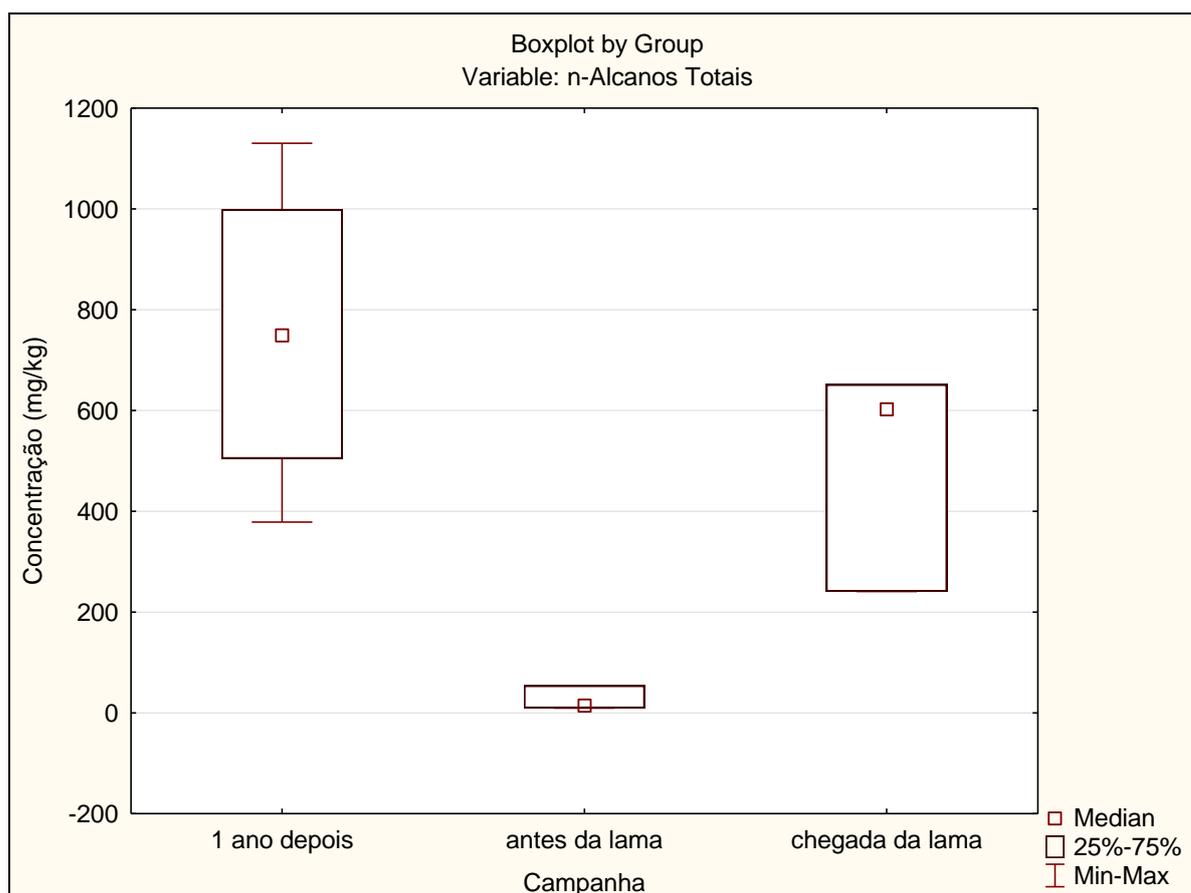


Figura 38 - Distribuição dos valores de mínima, máxima, e mediana das concentrações de alcanos totais nas campanhas de amostragem dentro do Rio Doce (desde de antes da chegada da lama até um ano após o acidente).

Tabela 24: Comparativo das concentrações de HPA totais entre as campanhas realizadas dentro do Rio Doce no período de um ano Teste Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ).

Campanhas		HPA totais
Antes da lama	Chegada	0,049535*
Antes da lama	1 ano depois	0,033895*
1 ano depois	Chegada	0,288844

\*Significativos

Estas observações corroboram com os resultados e testes estatísticos realizados para alcanos totais. A não existência de diferença significativa entre os níveis de concentração logo após a chegada da lama e 1 ano após o acidente, evidenciam conforme mencionado anteriormente, que há muito material ainda depositado na calha do rio e que este por muito tempo irá periodicamente disponibilizar contaminantes para ambiente, sendo este processo principalmente mediado pelo regime de chuvas na região.

## Setor Marinho

### *Resultados e comparativos entre campanhas*

Os resultados referentes às 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 Tabelas 25 e 26 a seguir.

Tabela 25: 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 mg / kg (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
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	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,013	< LD	< LQ	< LQ	< LQ
C40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>ΣAlcanos Totais</b>	<b>42,213</b>	<b>3,667</b>	<b>2,33</b>	<b>2,943</b>	<b>2,71</b>	<b>2,553</b>	<b>6,125</b>	<b>1,402</b>	<b>1,961</b>	<b>2,376</b>	<b>1,165</b>

Tabela 26: 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 mg kg<sup>-1</sup> (peso seco).

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO (mg kg <sup>-1</sup> )										
	SD_01	SD_02	SD_03	SD_04	SD_N13	SD_N30	SDS_13	SD_S20	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
<b>ΣAlcanos Totais</b>	<b>1,377</b>	<b>1,626</b>	<b>3,880</b>	<b>1,786</b>	<b>1,259</b>	<b>2,808</b>	<b>1,056</b>	<b>2,437</b>	<b>3,890</b>	<b>5,606</b>	<b>1,384</b>

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 mg kg<sup>-1</sup>), 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 mg Kg<sup>-1</sup>). Os demais pontos apresentaram concentrações mais similares, variando de 1,164 a 3,879 mg Kg<sup>-1</sup>, para os pontos DOCE22 e DOCE02, respectivamente. Os perfis de distribuição de hidrocarbonetos sugerem um aporte misto de hidrocarbonetos como sugerem os gráficos a seguir. Para a amostra DOCE01, que apresentou a maior concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais, o perfil de hidrocarbonetos individuais de n-C8 a n-C40 e isoprenóides (Figura 39), com máximo em n-C27, infere o aporte de material terrígeno como principal fonte de hidrocarbonetos. O aporte de hidrocarbonetos alifáticos biogênicos em ambientes costeiros consiste principalmente de cêras epicuticulares de plantas superiores, sendo este caracterizado por hidrocarbonetos de cadeia longa com predominância de cadeias carbônicas ímpares, principalmente n-C27, n-C29 e n-C31 (Eglinton e Hamilton, 1967; Eglinton *et al.*, 1962; Volkman *et al.*, 1992).

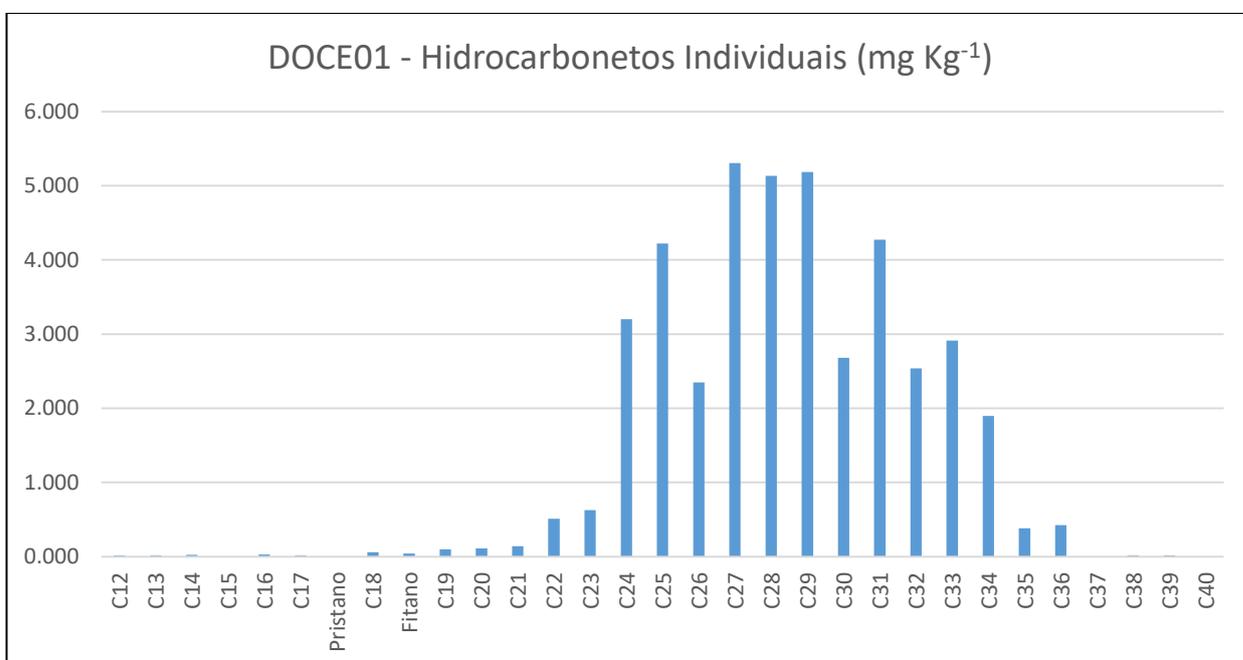


Figura 39 - Perfil da distribuição da concentração de n-alcenos e isoprenóides da amostra de sedimento DOCE01 da campanha do Navio Oceanográfico Vital de Oliveira (Nov-Dez/2015).

Para as demais amostras o perfil de alcanos se diferencia do apresentado, denotando uma mistura de aportes biogênicos, tanto terrestres quanto marinhos. Em geral, *n*-

alcanos de cadeias curtas, especificamente entre 15 e 17 átomos de carbono, são associados com o fito e zooplâncton marinho e algas bentônicas (Volkman *et al.*, 1992). Nestas amostras ocorre uma abundante presença de n-alcanos de cadeia menor que n-C24, o que é sugestivo de fontes autóctones, possivelmente do aporte de detritos de algas e/ou ainda de biodegradação bacteriana (Albaiges *et al.*, 1984). Para evidenciar o aumento do aporte marinho ao longo da saída da desembocadura do Rio Doce em direção ao mar aberto, plotamos o perfil de hidrocarbonetos da amostra DOCE02 (Figura 40) como exemplo. Verificamos uma modal na faixa de n-C18 a n-C26, com máximo em n-C22, caracterizando assim uma maior influência de material marinho em relação ao material terrígeno. O aporte terrígeno pode ser verificado também, porém em menor concentração, pela predominância de hidrocarbonetos ímpares sobre pares na faixa de n-C29 a n-C33.

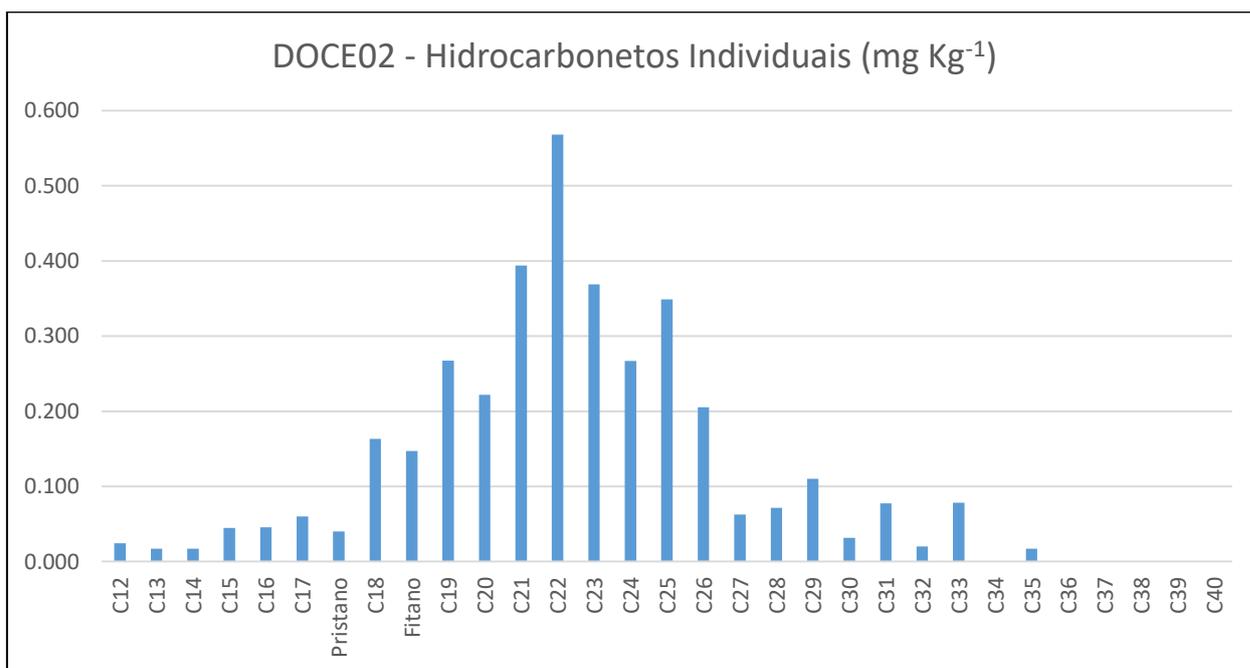


Figura 40 - Perfil da distribuição da concentração de n-alcanos e isoprenóides da amostra de sedimento DOCE02 da campanha do Navio Oceanográfico Vital de Oliveira (Nov-Dez/2015).

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 mg kg<sup>-1</sup>, sendo a maior concentração determinada no ponto SD03. Comparando com os resultados da campanha anterior, ocorridas logo após o desastre, não se verifica um aumento considerável. Este seria um indicativo de um deslçamento do gradiente de concentração deste 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 na mesmo ponto de coleta. Em apenas alguns dias, as concentrações diminuíram de 42,213 para 3,879 mg kg<sup>-1</sup>, 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. São apresentados aqui os perfis de hidrocarbonetos individuais afim de compreender o aporte destes compostos (Figura 41 e 42).

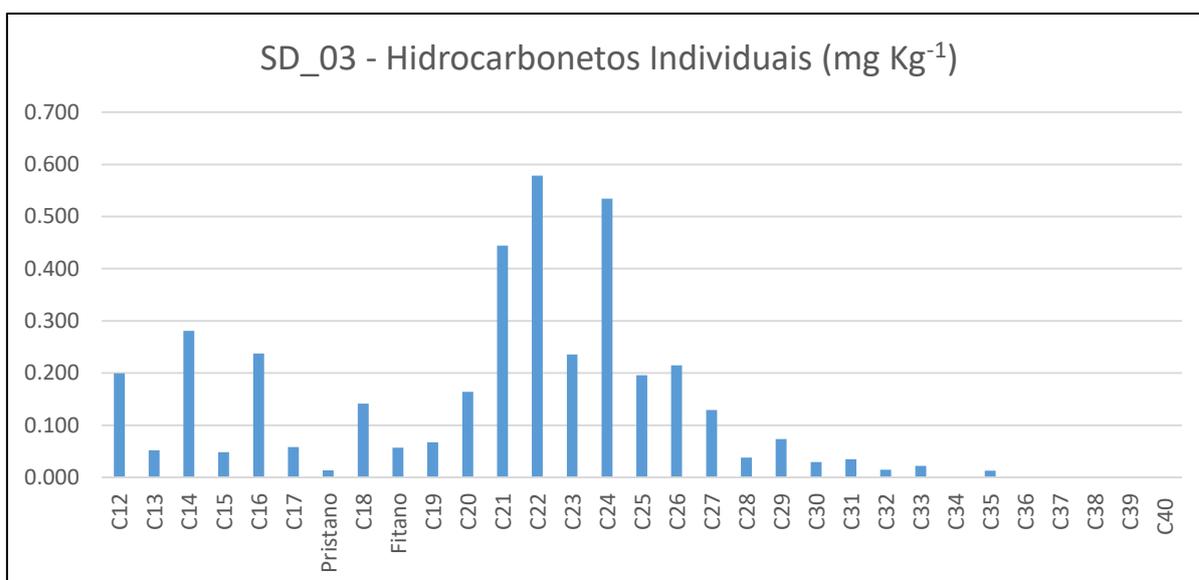


Figura 41 - Perfil da distribuição da concentração de n-alcenos e isoprenóides da amostra de sedimento SD03 da campanha do Navio Oceanográfico Soloncy Moura (Jan/2016).

Para a amostra SD03 (Figura 41), que apresenta a maior concentração total de hidrocarbonetos, observamos uma bimodal, evidenciando também um aporte misto, porém com uma maior contribuição de material biogênico referente a ação bacteriana (n-C12 a n-C20), além da contribuição proveniente de fito, zooplâncton e algas (n-C20 a n-C26). A menor contribuição de material marinho em ponto amostral próximo a foz do Rio Doce, corrobora com nossa hipótese do soterramento do material sedimentar rico em material transportado do rio pela lama proveniente do acidente.

Na Figura 42, a distribuição dos n-alcenos descreve o mesmo comportamento referente ao aporte proveniente principalmente de material biogênio marinho. Entretanto, nesta amostra, apesar de se localizar ao norte da Foz e mais distante da ação direta do material descarregado do rio, podemos observar uma maior influência do aporte terrígeno. Acreditamos que neste ponto, a influência do material sedimentado pela lama chegado à época da coleta tenha ocorrido em menor quantidade, afetando assim menos o material sedimentar relíquia pelo soterramento.

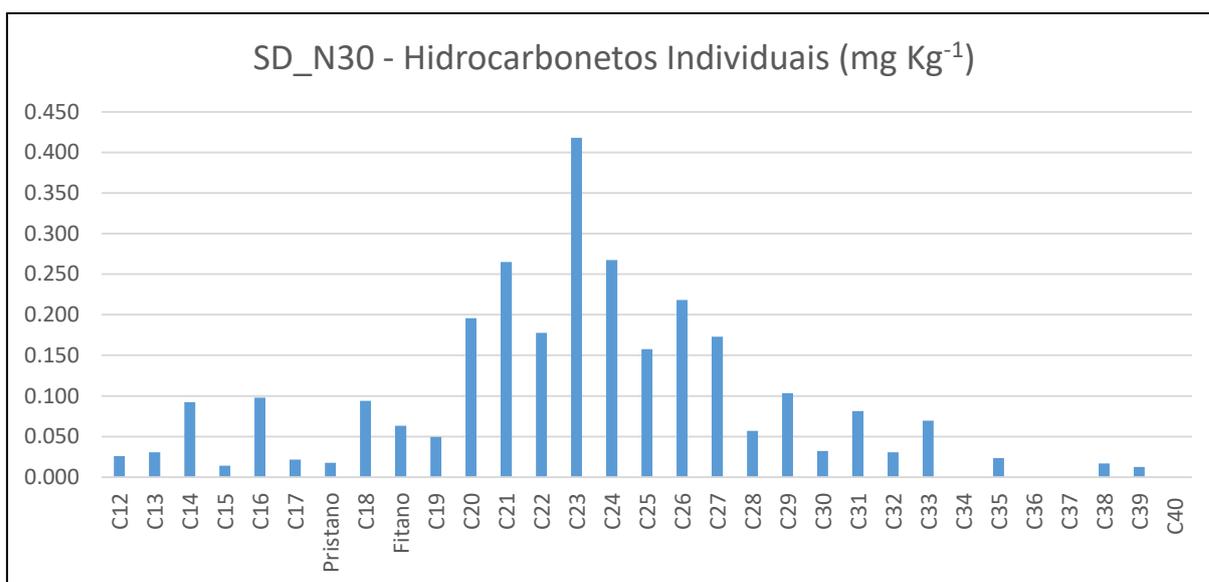


Figura 42. Perfil da distribuição da concentração de n-alcenos e isoprenóides da amostra de sedimento SD-N30 da campanha do Navio Oceanográfico Soloncy Moura (Jan/2016).

Nesta campanha a fim de verificar a abrangência da pluma ao Sul da desembocadura da Foz do Rio Doce, coletas foram realizadas na região da Área de Proteção Ambiental Costa das Algas. As concentrações nesta região variaram de 1,384 a 5,606 mg kg<sup>-1</sup>. Estes valores indicam que a pluma contendo a lama também se direcionou para sul da Foz do Rio Doce transportando estes contaminantes para pontos cada vez mais distantes. Nas Tabela 27, 28, 29 e 30 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 36). 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 na 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<sup>-1</sup> no ponto RPN1-13,5.

Tabela 27: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em Fevereiro/2016.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO (mg kg <sup>-1</sup> )													
	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
∑Alcanos 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 28: 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 <sup>-1</sup> )												
	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 29: 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 <sup>-1</sup> )															
	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
<b>∑ Alcanos Totais</b>	<b>0,669</b>	<b>9,665</b>	<b>1,065</b>	<b>2,014</b>	<b>10,916</b>	<b>2,162</b>	<b>1,236</b>	<b>1,853</b>	<b>1,561</b>	<b>9,447</b>	<b>3,221</b>	<b>2,384</b>	<b>0,731</b>	<b>1,482</b>	<b>4,758</b>	<b>5,463</b>

Tabela 30: Resultados de n-alcenos em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes a campanha ocorrida em dezembro/2016.

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO (mg / Kg)												
	FRD01	FRD02	FRD03	FRD04	FRD05	FRD06	FRD07	FRD08	FRD09	FRD10	CA01	CA02	CA03
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	0,219	< 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	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< 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	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<b>Σ Alcanos Totais</b>	<b>4,459</b>	<b>5,077</b>	<b>4,394</b>	<b>9,673</b>	<b>5,002</b>	<b>2,010</b>	<b>8,767</b>	<b>4,806</b>	<b>3,597</b>	<b>1,842</b>	<b>2,643</b>	<b>6,836</b>	<b>3,189</b>

Os níveis de concentração de hidrocarbonetos saturados são relacionados ao aporte destes no meio ambiente, que podem estar intrinsicamente correlacionados a atividade antrópica em seu entorno. Em sedimentos não contaminados as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais variam, de forma geral, entre sub-mg/Kg a aproximadamente 10 mg/Kg (Volkman et al., 1992; Bouloubassi e Saliot, 1993), no entanto essas concentrações podem alcançar valores de 2 a 3 vezes maiores em ambientes com aporte significativo de n-alcenos derivados de plantas superiores. Sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica (MO) podem conter até 100 mg/Kg de alifáticos totais, mas concentrações acima disso usualmente são associadas com aporte de petróleo (Readman et al., 2002). Dessa forma, apresentamos na Tabela 31 um comparativo entre os níveis de concentração ao longo do período de coletas das amostras descritas neste relatório, bem como de dados pretéritos da região. As concentrações variaram significativamente com a chegada da lama quando comparado com os valores pretéritos da Foz do Rio Doce. Logo após a o acidente ocorrido, a concentração máxima de n-alcenos totais chega a ser aproximadamente 5 vezes superior ao máximo registrado para esta área em 2011.

Tabela 31: Dados pretéritos e atuais das faixas de concentração de n-alcenos totais da Foz do Rio Doce. Dados apresentados em medianas, valores mínimos e máximos

<b>Dados Pretéritos e Atuais</b>	<b>n-Alcenos totais (mg kg<sup>-1</sup>) Mediana (Mínimo – Máximo)</b>
Foz do Rio Doce – 2010	1,39 (0,23 - 3,01)
Foz do Rio Doce – 2011	1,72 (0,83 - 8,65)
NOc. Vital de Oliveira (Nov/2015)	2,55 (1,17 – 42,21)
NOc Soloncy Moura (Jan/2016)	1,79 (1,06 – 3,61)
Antares (Fev/2016)	2,72 (1,39 – 11,93)
NOc Soloncy Moura II (Abr/2016)	4,32 (2,20 – 9,85)
NOc Soloncy Moura III (Nov/2016)	2,09 (0,67 – 10,92)
NOc Soloncy Moura IIIb (Dez/2016)	4,46 (1,84 – 9,67)

Nas Tabelas 32 a 34 são apresentados os valores de concentração de HPA. Nas amostras das campanhas do Vital de Oliveira e Soloncy Moura (Tabela 13), as concentrações variaram de 26,39 a 745,71 µg Kg<sup>-1</sup> e 8,72 a 847,12 µg Kg<sup>-1</sup>, 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 µg Kg<sup>-1</sup> e mediana de 303,75 µg Kg<sup>-1</sup>. O valor máximo determinado foi de 745,71 µg Kg<sup>-1</sup> 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  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ ).

Tabela 32: Resultados de HPA em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes as campanhas dos NOc. Vítal 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
fluoranteno	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)fluoranteno	< 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)fluoranteno	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
<b>TOTAL</b>	<b>710,76</b>	<b>745,71</b>	<b>342,98</b>	<b>26,39</b>	<b>26,96</b>	<b>160,52</b>	<b>603,99</b>	<b>159,50</b>	<b>120,10</b>	<b>667,93</b>	<b>248,57</b>	<b>350,83</b>	<b>548,84</b>	<b>22,63</b>	<b>8,72</b>	<b>734,65</b>	<b>847,12</b>	<b>48,12</b>	<b>228,80</b>

Tabela 33: Resultados de HPA em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes as campanhas Antares (Fev/2015) 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
<b>TOTAL</b>	<b>66,69</b>	<b>66,57</b>	<b>56,46</b>	<b>66,15</b>	<b>111,37</b>	<b>58,93</b>	<b>47,73</b>	<b>121,49</b>	<b>107,57</b>	<b>62,69</b>	<b>150,01</b>	<b>54,40</b>	<b>136,03</b>	<b>51,46</b>	<b>97,70</b>	<b>70,00</b>	<b>54,47</b>	<b>106,90</b>	<b>127,61</b>	<b>170,81</b>	<b>52,74</b>	<b>341,17</b>	<b>672,73</b>	<b>134,50</b>	<b>131,14</b>

Tabela 34: Resultados de HPA em amostras de sedimento da foz do Rio Doce e plataforma adjacente, referentes as campanhas Soloncy Moura (Novembro e Dez/2016).

COMPOSTO	CONCENTRAÇÃO ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )																									
	NOVEMBRO/2016																DEZEMBRO/2016									
	CA01	CA02	R2_15	R3_15	RPN1_13,5	RPS1_13,5	SD01	SD02	SD03	SD04	SDS13	SDS20	SDS30	SDN13	SDN20	SDN30	FRD01	FRD02	FRD04	FRD05	FRD06	FRD07	FRD08	FRD10	CA01	CA03
naftaleno	0,69	16,70	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	1,65	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,97	< LQ	0,86	0,55	0,88	< LQ	1,88	2,28	0,62	0,73	1,07	< LQ	< LQ	1,08	
acenaftileno	1,99	7,10	2,61	2,30	2,09	2,24	2,32	2,82	3,57	0,93	1,92	2,80	2,07	3,23	3,65	4,30	2,23	4,70	2,00	6,32	8,91	5,01	2,15	1,93	1,96	2,02
acenafteno	2,67	3,00	0,00	0,00	1,31	2,65	2,94	2,65	0,00	1,30	2,65	1,26	2,73	1,37	2,74	2,68	2,75	2,70	2,80	2,77	2,76	2,76	2,75	2,71	2,68	2,69
fluoreno	1,60	2,27	1,57	1,53	1,00	1,57	1,90	1,66	1,60	0,80	1,52	0,81	1,67	1,33	2,31	1,97	1,88	1,69	2,10	1,90	4,06	1,87	2,00	1,57	1,74	1,55
fenantreno	3,74	4,32	5,01	4,84	4,70	4,60	5,95	6,84	8,68	1,98	3,66	2,84	4,42	8,63	11,69	16,10	4,64	5,40	5,97	7,19	39,34	6,19	4,49	3,66	4,44	3,59
antraceno	4,21	4,39	4,76	4,51	1,99	4,58	4,99	5,78	6,51	1,98	4,21	1,94	4,35	5,58	7,45	4,21	4,56	6,40	4,27	8,49	14,84	6,98	4,40	4,23	4,21	4,25
fluoranteno	3,98	6,14	10,87	10,85	24,19	7,70	10,25	14,87	21,67	1,90	3,59	31,93	5,26	37,95	37,59	79,63	8,99	35,22	3,79	48,83	124,16	46,91	5,16	3,68	4,03	4,26
pireno	3,59	4,96	8,84	8,01	12,65	6,33	8,66	11,79	17,73	1,70	3,24	5,77	4,59	26,76	26,16	50,23	5,16	12,72	3,77	10,94	89,62	10,87	4,50	3,33	3,58	3,20
benzo(a)antraceno	5,83	7,98	12,41	12,27	17,98	9,15	10,32	14,91	22,05	2,75	5,72	28,75	7,11	30,25	29,74	57,47	9,98	47,22	5,78	77,82	102,85	45,99	7,05	5,79	5,99	6,46
criseno	3,08	4,78	8,27	8,15	1,39	5,67	6,66	10,21	15,88	1,38	2,98	21,86	4,07	23,13	22,16	43,48	6,33	35,81	3,03	60,15	79,70	34,59	4,02	3,01	3,19	3,59
benzo(b)fluoranteno	3,83	22,32	11,53	10,81	< LQ	6,69	8,13	11,32	19,94	1,61	3,48	< LQ	5,36	24,36	25,88	< LQ	7,01	39,06	3,42	67,38	88,16	41,28	4,86	3,55	3,76	4,48
bz(k)fluoranteno	3,14	8,19	5,34	5,01	1,48	4,05	4,41	5,38	8,27	1,46	3,13	1,43	3,66	8,59	10,24	3,15	4,23	14,11	3,11	23,11	28,82	14,44	3,54	3,13	3,13	3,40
benzo(a)pireno	4,18	4,61	5,03	3,90	1,84	5,93	5,58	8,73	16,10	1,82	3,90	1,78	4,44	18,51	17,24	3,88	6,04	17,35	3,90	17,18	38,17	10,55	4,73	3,89	3,85	3,94
indeno(1,2,3-cd)pireno	3,84	14,25	8,85	7,41	9,58	5,35	6,76	8,50	14,15	1,56	3,37	17,15	4,85	17,38	17,15	31,57	5,43	26,87	3,44	48,15	62,52	29,35	4,44	3,34	3,33	4,14
dibenzo(a,h)antraceno	3,50	5,80	4,89	4,45	3,62	4,05	4,29	4,88	6,44	< LQ	3,47	5,97	3,85	6,22	6,80	10,03	4,18	10,77	3,49	15,89	20,16	10,72	3,85	3,47	4,52	3,71
benzo(g,h,i)perileno	3,64	11,00	7,19	5,71	6,10	4,70	5,92	6,79	10,88	1,57	3,37	11,16	4,37	11,90	12,98	21,47	4,78	18,12	3,40	31,44	40,17	20,14	4,09	3,35	3,35	3,85
TOTAL	53,51	127,81	97,18	89,73	89,92	75,27	90,72	117,15	173,47	22,74	50,21	135,43	63,78	225,20	234,63	330,72	79,07	278,15	56,17	429,83	744,87	288,38	63,10	50,63	53,77	56,2

As concentrações de HPA referentes à campanha de fevereiro apresentaram uma redução significativa, apresentando mediana de 66,36  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ , com mínimos e máximos de 47,73 e 150,01  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ , 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  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ , respectivamente). Em abril as concentrações apresentam seus máximos mais a norte, (FRD05 e FRD06, 341,17 e 672,73  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ , respectivamente). Estes dados, assim como observado para alcanos totais, mostram 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 voltam a aumentar com o surgimento de um novo período de chuvas. E assim como observado durante os meses anteriores, observamos neste período máximos de concentração a norte da foz, atingindo o máximo de 744,87  $\mu\text{g Kg}^{-1}$ .

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 35). 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  $\mu\text{g / kg}$ ). 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 excederão 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.

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 mais de 57% das amostras descritas neste relatório apresentam 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.

Tabela 35: Valores guia norteadores da concentração de HPA em sedimentos marinhos segundo a Screening Quick Reference Tables - SQUIRTs – NOAA e CONAMA 454/2012.

HPA	NOAA		CONAMA 454/12			
	SEDIMENTO MARINHO		ÁGUA DOCE		ÁGUA SALINA/SALOBRA	
	CONCENTRAÇÃO (ng/g ou $\mu\text{g/Kg}$ )					
	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
fluoranteno	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 fazendo uma avaliação dos níveis de concentração de HPA em trabalhos na literatura, tais níveis de concentração apresentados neste relatório podem ser

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<sup>-1</sup> (Froehner et al., 2010). Ainda assim, em comparação com os dados pretéritos da foz do Rio Doce (Tabela 36), advertimos que os valores descritos neste relatório são em algumas campanhas superiores aos determinados em estudo anterior.

Tabela 36: Dados pretéritos e atuais das faixas de concentração de HPA da Foz do Rio Doce. Dados apresentados em faixas de valores mínimos e máximos

<b>Dados Pretéritos Comparativos da Foz do Rio Doce e de outras Regiões Costeiras no Brasil</b>	<b>16 HPA (µg / kg)</b>	<b>Referência</b>
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) Projeto Água Profundas - I	<1 - 693	(Wagener <i>et al.</i> , 2005b)
Bacia de Campos (RJ) Período Chuvoso	0,13 - 155	(PETROBRAS, 2013)
Bacia de Campos (RJ) Projeto Habitats – Período Seco	0,13 - 382	(PETROBRAS, 2013)
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

#### *Comparativo entre campanhas e setorização*

Em uma comparação temporal, as concentrações de alcanos totais apresentaram semelhantes comportamentos de distribuição dentro da setorização criada (Figura 43).

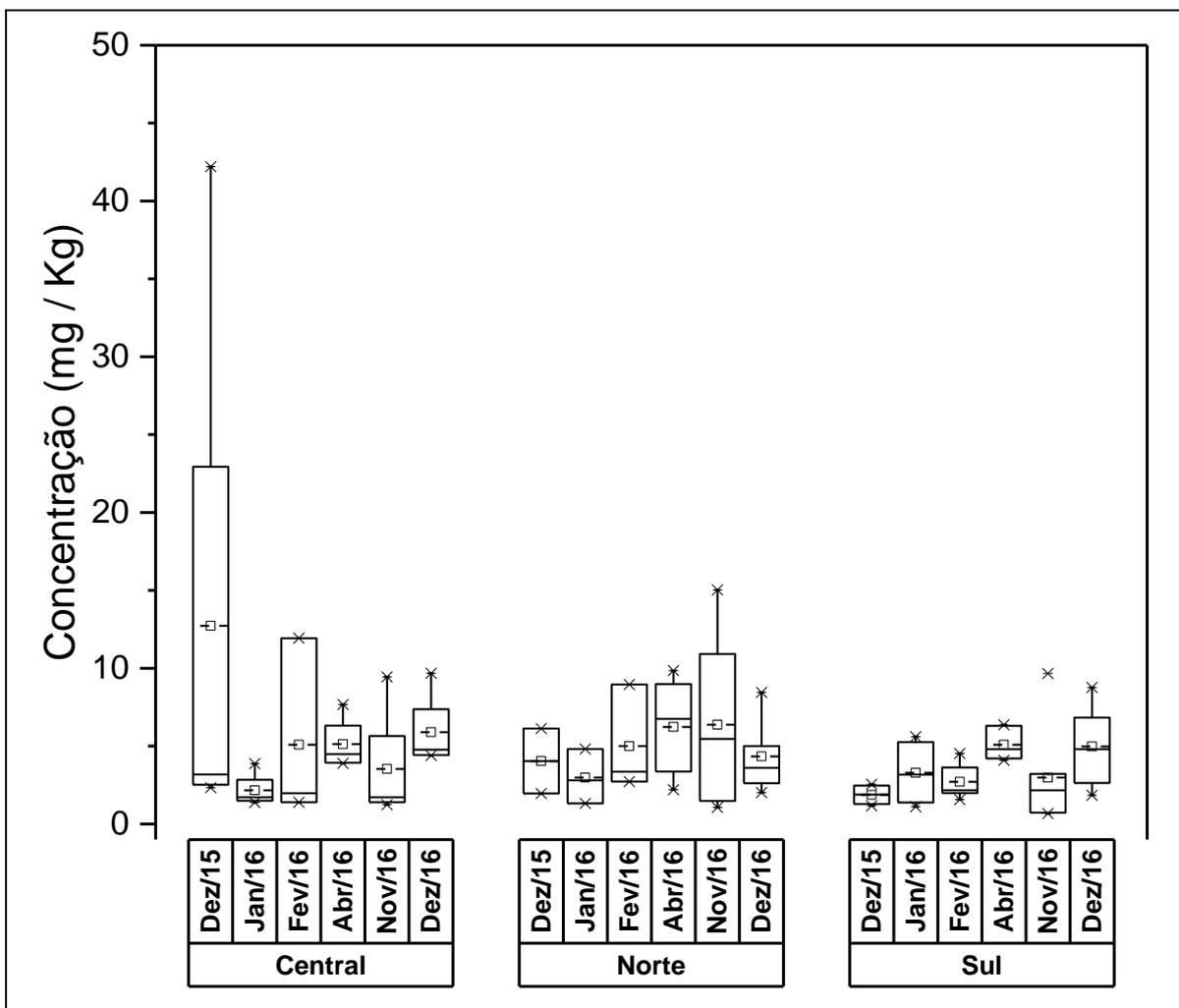


Figura43: Distribuição dos valores de mínima, máxima, média e mediana das concentrações de alcanos totais nas campanhas de amostragem na foz do rio Doce e plataforma adjacente.

As maiores concentrações foram observadas com a chegada da lama (Dez/15), principalmente no transecto central, ou seja, em frente a Foz do Rio Doce e uma rápida redistribuição destes compostos tanto a norte quanto para a região sul no mês de Janeiro/16. Em fevereiro/16 um novo incremento nas concentrações, proveniente do transporte de material ainda acumulado na calha do Rio em direção ao oceano em função do período ainda chuvoso àquela época. Este fenômeno fica bem evidente ao verificarmos que os níveis de mediana praticamente dobram em relação ao mês anterior e estes se encontram também em frente a foz. Em abril novamente verificamos um efeito de diluição/dispersão deste material deslocando-se do centro em direção a Norte para pontos mais distais da foz. E como bem discutido anteriormente, nos meses de novembro e dezembro/16, um novo período de chuvas lança novamente uma onda de rejeitos, criando uma nova pluma alcançando desta vez pontos ainda mais ao

sul. Ainda segundo testes estatísticos, as diferenças entre as campanhas são significativas (Teste Kruskal-Wallis;  $p=0,0193$ ), assim como também é possível observar pela Figura 44.

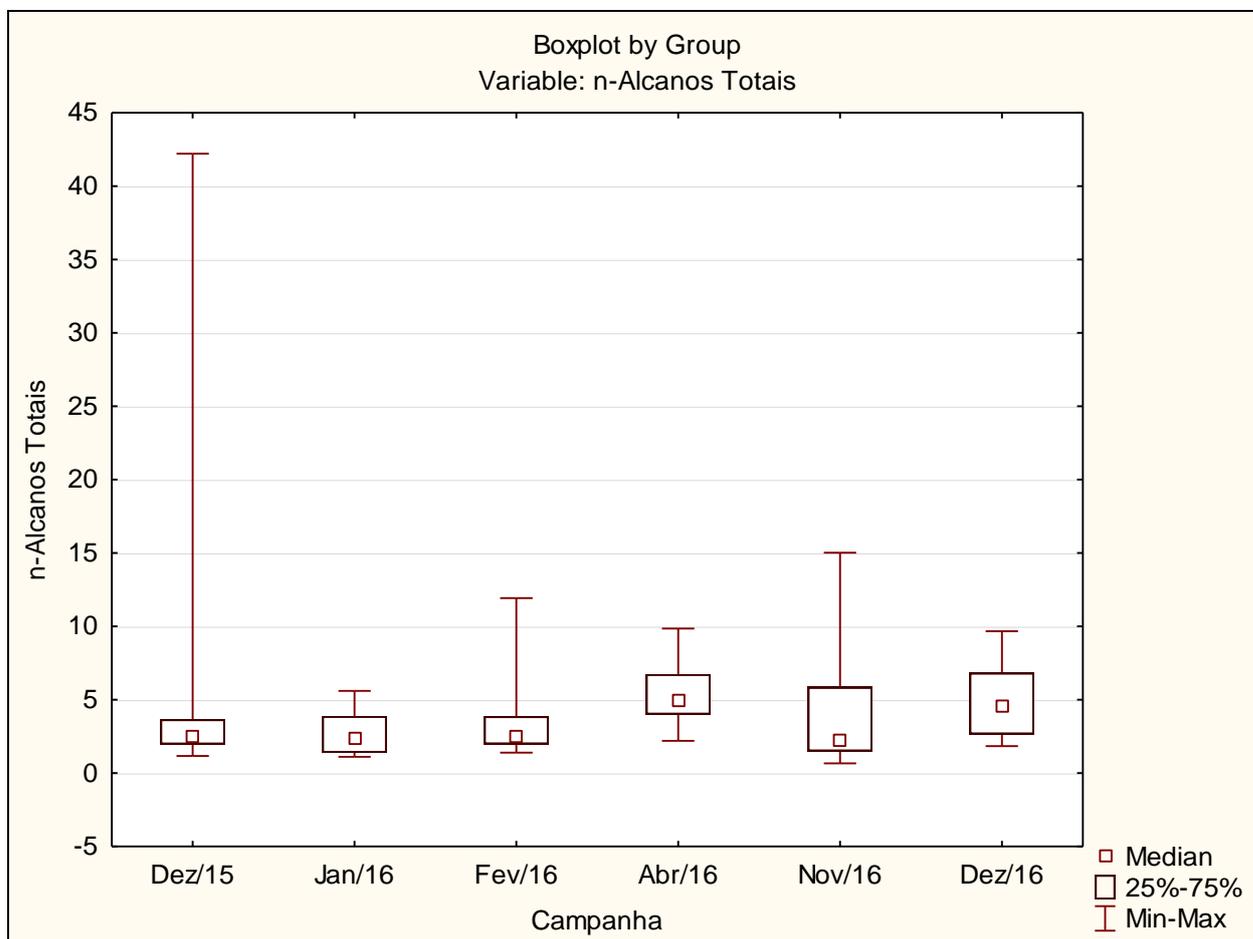


Figura 44 - Distribuição dos valores de mínima, máxima e mediana das concentrações de alcanos totais nas campanhas de amostragem dentro do Rio Doce.

Para melhor verificarmos as diferenças comparando as campanhas uma a uma utilizamos o Método Wilcoxon (Tabela 37). Segundo o teste as maiores diferenças são observadas nas campanhas do mês de abril/16 que difere de todas as demais. Também apresenta uma diferença significativa entre os níveis de concentração referentes a campanha de Jan/16 e após um ano do acidente.

Tabela 37: Comparativo entre campanhas e as concentrações de Alcanos totais com os resultados do teste Wilcoxon. Significância  $p < 0,05$ .

Campanhas		p-Value
<b>dez/16</b>	dez/15	0,0841
<b>nov/16</b>	jan/16	0,6742
<b>fev/16</b>	dez/15	0,93
<b>nov/16</b>	dez/15	0,8292
<b>nov/16</b>	fev/16	0,7757
<b>jan/16</b>	dez/15	0,733
<b>dez/16</b>	abr/16	0,6157
<b>jan/16</b>	fev/16	0,5124
<b>nov/16</b>	dez/16	0,2032
<b>fev/16</b>	dez/16	0,0769
<b>nov/16</b>	abr/16	0,0735
<b>jan/16</b>	dez/16	<b>0,024*</b>
<b>dez/15</b>	abr/16	<b>0,0136*</b>
<b>fev/16</b>	abr/16	<b>0,0056*</b>
<b>jan/16</b>	abr/16	<b>0,0024*</b>

\*Significativos

Ao compararmos os resultados dentro dos setores, não foi verificada nenhuma diferença significativa entre os setores Central x Norte x Sul em nenhuma das campanhas. Ao analisarmos as médias e medianas das concentrações de HPA totais verificamos que existe uma diferença temporal muito importante, principalmente dentro dos setores compartimentados neste relatório. Na Figura 45 fica bem nítida as diferenças, e notadamente os maiores perfis de concentração são referentes ao período de chegada da lama (Dez/15 e Jan/16). Ainda é possível identificar uma dispersão destes compostos em direção ao Setor Norte. Estes altos níveis de concentração de HPA totais no setor Norte persistem até a campanha de Dezembro/16. Assim constatamos uma certa resistência a hidrodinâmica e pluviosidade na dispersão/transporte destes contaminantes. Estas forças foram imperativas na dispersão dos n-alcanos e que aparentemente não ocorreu para os HPA. Desta forma, uma maior investigação a respeito da composição granulométrica, entre outros parâmetros físicos e químicos que melhor descrevam a qualidade do sedimento devem ser realizada, a fim de uma melhor compreensão sobre os persistentes níveis de concentração destes compostos no Setor Norte.

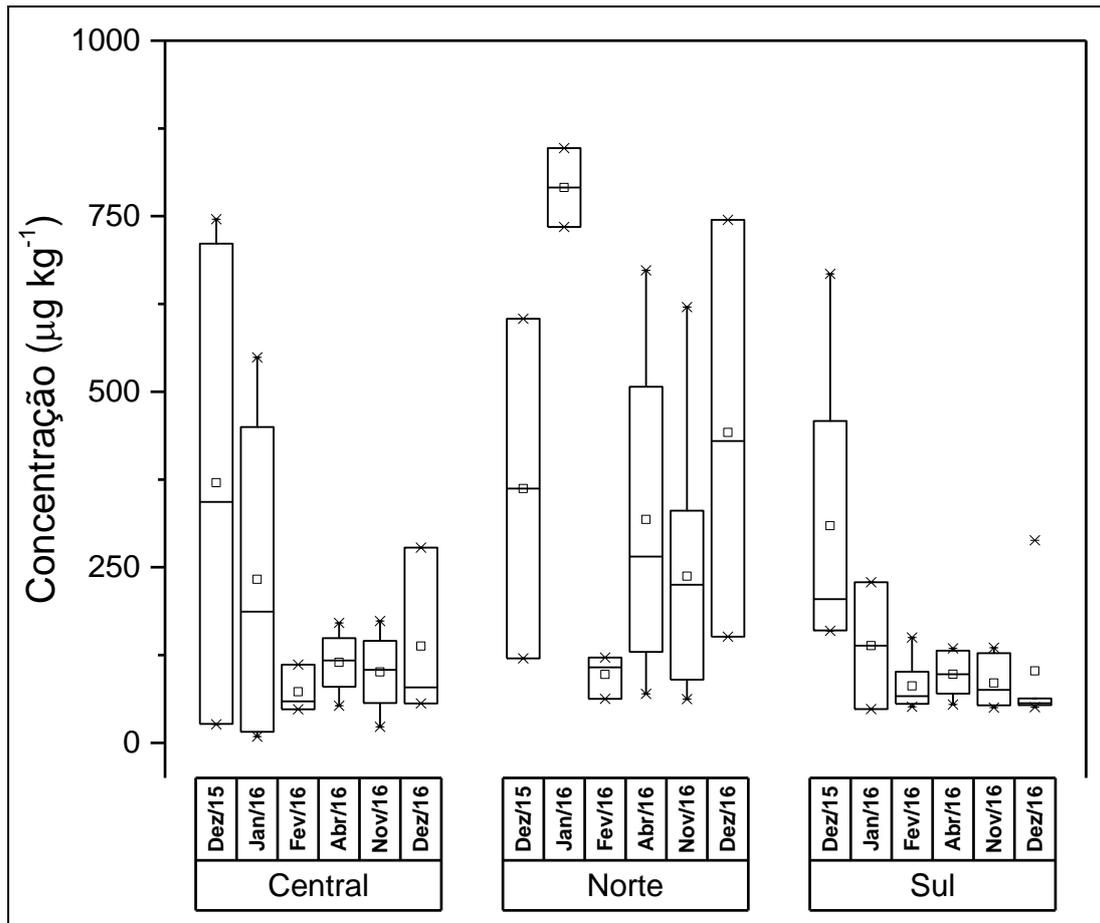


Figura 45 - Distribuição dos valores de mínima, máxima, média e mediana das concentrações de HPA total na foz do rio Doce e plataforma adjacente.

Apesar do perfil distinto de concentração entre os setores ao longo do tempo, uma comparação a respeito da variação temporal entre as campanhas denota que não há diferença significativa ( $p=0.1633$ ). Os testes estatísticos foram realizados considerando tanto os valores de média quanto mediana e nenhuma diferença significativa foi verificada (Figura 46).

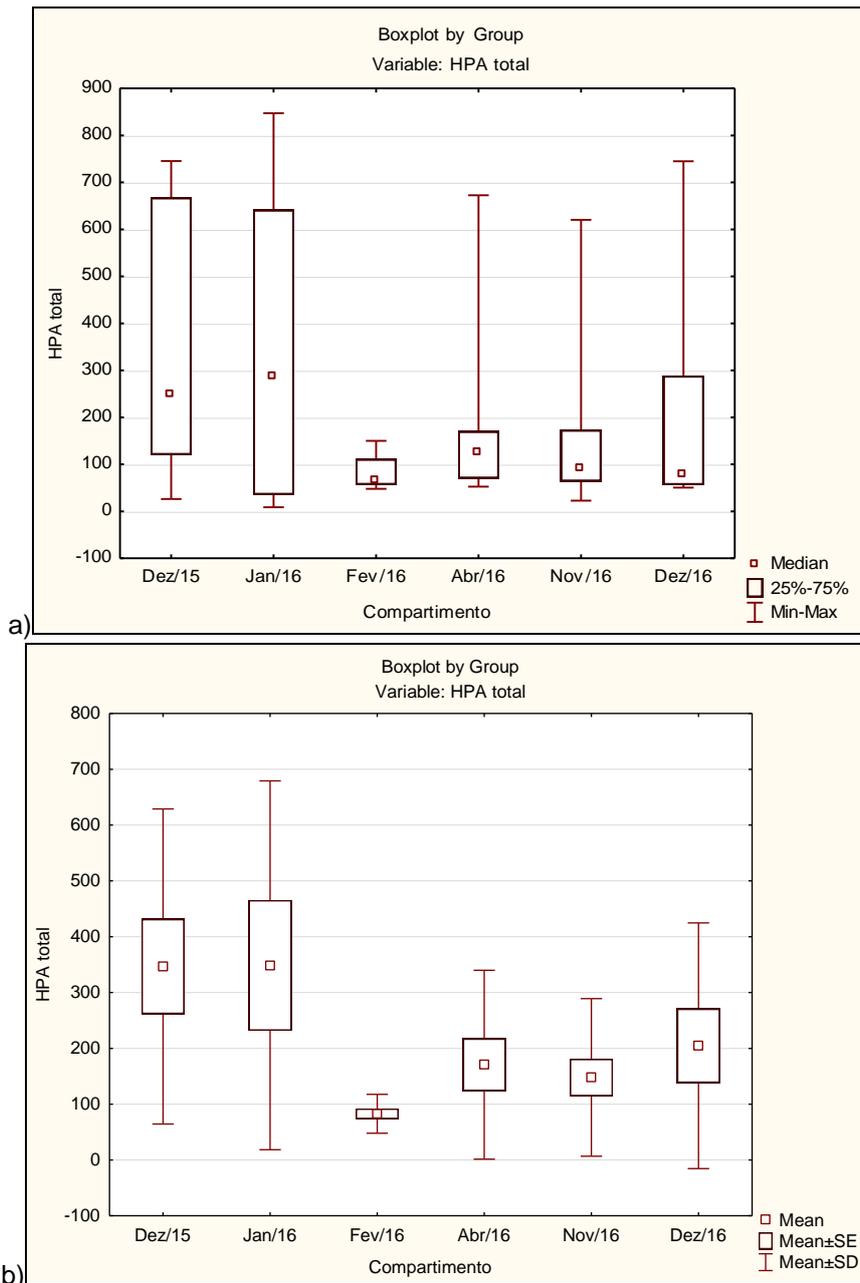


Figura 46 - Distribuição dos valores de a) mediana e b) média das concentrações de HPA total nas campanhas de amostragem na foz do rio Doce e plataforma adjacente.

Já as concentrações diferem significativamente entre os setores ao longo de todas as campanhas. Segundo o Teste de Kruskal-Wallis não há diferença significativa entre os setores Central e Sul, e a maior diferença sendo entre os setores Norte e Sul, assim como discutido acima, a estatística corrobora com os resultados apresentados evidenciando que o setor Norte está agindo como um sumidouro ou uma área de retenção para HPA.

Tabela 38: Comparativo entre campanhas e as concentrações de Alcanos totais com os resultados do teste Wilcoxon. Significância  $p < 0,05$ .

<b>Multiple Comparisons p values (2-tailed); Independent (grouping)</b>			
<b>variable: Setor Kruskal-Wallis test: H ( 2, N= 75) =11,24749 p =,0036</b>			
	<b>Central - R:34,217</b>	<b>Norte - R:51,429</b>	<b>Sul - R:31,710</b>
Central		<b>0,026655</b>	1,000000
Norte	<b>0,026655</b>		<b>0,004104</b>
Sul	1,000000	<b>0,004104</b>	

**Significativos ( $p < 0,05$ )**

### 3.4 Considerações Finais

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em algumas amostras, principalmente frente a foz do Rio Doce apresentam concentrações acima dos dados pretéritos da região. Tal elevação nestes níveis considerado como '*background*' pré acidente, podem ser então e são dentro de nosso entendimento e do 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 este 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.

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. Maiores estudos estão sendo feitos a partir da identificação de outros contaminantes orgânicos, como por exemplo, marcadores de contaminação por esgoto doméstico. Também estão sendo feitos estudos a partir do uso de razões diagnósticas a fim de obter melhor conhecimento da qualidade da matéria orgânica sedimentada e serão apresentados em relatório futuro. Tal avaliação vai permitir uma melhor distinção entre os diversos aportes, bem como para a inferência de possíveis fontes antrópicas que possam estar diretamente ligadas ou não ao rejeito de

minério e a todo material que desceu com a lama ao longo do rio em função do acidente.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUALHAIJA, M.M.; van den BERG, C.M.G. Chemical speciation of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry with ligand competition against salicylaldehyde. **Marine Chemistry**, 164 (2014) 60–74
- ALBAIGES, J., GRIMALT, J., BAYONA, J., RISEBROUGH, R., DE LAPPE, B., WALKER, W., 1984. Dissolved, particulate and sedimentary hydrocarbons in a deltaic environment. **Organic Geochemistry**, 6, 237-248.
- 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, pág. 39-53, 2008.
- BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J; GUARDIA, M. 2000. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, 23(1).
- BASÍLIO, M.S.; FRIESE, K.; LENA, J.C.; NALINI Jr., H.A.; ROESER, H.M.P. 2005. Adsorção DE As, Cu, Pb E Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. **Química Nova**, Vol. 28, No. 5, 822-828.
- 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
- 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.
- BOULOUBASSI, I., SALIOT, A., 1993. Investigation of Anthropogenic and Natural Organic Inputs in Estuarine Sediments Using Hydrocarbon Markers (Nah, Lab, Pah). **Oceanologica Acta** 16 (2), 145-161.
- 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, L. L.; INGALL, E. D.; BENNER, R. Marine phosphorus is selectively remineralized. **Nature**, vol. 393, pág. 426, 1998.

DAVIDSON, K.; GOWEN, R. J.; HARRISON, P. J.; FLEMING, L. E.; HOAGLAND, P.; MOSCHONAS, G. Anthropogenic nutrients and harmful algae in coastal waters. **Journal of Environmental Management**, vol. 146, pág. 206-216, 2014.

DEVLIN, M. J.; MASSOUD, M. S.; HAMID, S. A.; AL-ZAIDAN, A.; AL-SARAWI, H.; AL-ENEZI, M.; AL-GHOFRAN, L.; SMITH, A. J.; BARRY, J.; STENTIFORD, G. D.; MORRIS, S.; SILVA da, E. T.; LYONS, B. P. Changes in the water quality conditions of Kuwait's marine water: long term impacts of nutrients enrichment. **Marine Pollution Bulletin**, vol. 100, pág. 607-620, 2015.

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.

Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf Epicuticular Waxes. **Science**, 156 (3780), 1322-1335.

Eglinton, G., Raphael, R.A., Gonzalez, A.G., Hamilton, R.J., 1962. Hydrocarbon Constituents of Wax Coatings of Plant Leaves - a Taxonomic Survey. **Nature** 193 (4817), 739-742

ESPEJO-HERRERA, N.; CANTORD, K. P.; MALATSE, N.; SILVERMAND, D. T.; TARDÓN, A.; GARCÍA-CLOSAS, R.; SERRAB, C.; KOGEVINAS, M.; VILLANUEVA, C. M. Nitrate in drinking water and bladder cancer risk in Spain. **Environmental Research**, vol. 137, pág. 299-307, 2015.

EYRE, B.; TWIGG, C. Nutrient Behaviour During Post-flood Recovery of the Richmond River Estuary, Northern NSW, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, vol. 44, pag. 311-326, 1997.

FIGUEIREDO, J. A.; NORIEGA, C. D.; OLIVEIRA, E. M. C.; NETO, R. R.; BARROSO, G. F.; FILHO, M. A. Avaliação biogeoquímica de águas fluviais com ênfase no comportamento dos compostos de nitrogênio e fósforo total para diagnoses provenientes do sistema aquático Bacia do Rio Doce, no Espírito Santo. **Geochimica Brasiliensis**, vol. 28, n. 2, pág. 215-226, 2014.

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.

GOWEN, R. J.; MCKINNEY, A.; TETT, P.; BRESNAN, E.; DAVIDSON, K.; HARRISON, P. J.; MILLIGAN, S.; MILLS, D. K.; SILKE, J.; CROOKS, A. M. Anthropogenic nutrient enrichment and blooms of harmful phytoplankton. **Oceanography and Marine Biology**, vol. 50, pág. 65-126, 2012.

GRASSHOFF, K.; KREMLING, K.; EHRHARDT, M. **Methods of seawater analysis**. 3ªed. Pag. 159-228, 1999.

GREER, R. F.; SHANON, M. Infant methemoglobinemia: the role of dietary nitrate in food and water **Pediatrics**, vol. 116, n.3, pág. 784, 2005.

HEISLER, J.; GLIBERT, P. M.; BURKHOLDER, J. M.; ANDERSON, D. M.; COCHLAN, W.; DENNISON, W. C.; DORTCH, Q.; GOBLER, C. J.; HEIL, C. A.; HUMPHRIES, E.; LEWITUS, A.; MAGNIEN, R.; MARSHALL, H. G.; SELLNER, K.; STOCKWELL, D. A.; STOECKER, D. K.; SUDDLESON, M. Eutrophication and harmful algal blooms: a scientific consensus. **Harmful Algae**, vol. 8, pág. 3-13, 2008.

HOWARTH, R. W.; MARINO, R. Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: evolving views over three decades. **Limnology and Oceanography**, vol. 51, pág. 364-376, 2006

JARDIM, F. A.; SPERLING, E. V.; JARDIM, B. F. M.; ALMEIDA, K. C. B. Fatores determinantes das florações de cianobactérias na água do Rio Doce, Minas Gerais, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 19, n. 3, pág. 207-218, 2014.

JONAS, P.J.C., MILLWARD, G.E., 2010. Metals and nutrients in the Severn Estuary and Bristol Channel: contemporary inputs and distributions. **Marine Pollution Bulletin**, 61, 52-67.

JOOSSENS, J. V.; HILL, M. J.; ELLIOTT, P.; STAMLER, R.; LESAFFRE, E.; DYER, A.; NICHOLS, R.; KESTELOOT, H. Dietary salt, nitrate and stomach cancer mortality in 24 countries: European Cancer Prevention (ECP) and the INTERSALT Cooperative Research Group. **International Journal of Epidemiology**, vol. 25, pág. 494–504, 1996.

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.

LIN, C.; NING, X.; SU, J.; LIN, Y.; XU, B. Environmental changes and the responses of the ecosystems of the Yellow Sea during 1976–2000. **Journal of Marine Systems**, vol. 55, pág. 223–234, 2005.

MA, M. Froth Flotation of Iron Ores. **International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing**, vol. 1 (2), pág. 56-61, 2012.

MARQUES, M. M.; BARBOSA, F. Biological quality of waters from an impacted tropical watershed (middle Rio Doce basin, southeast Brazil), using benthic macroinvertebrate communities as an indicator. **Hydrobiologia**, vol. 457, pág. 69-76, 2001.

Millero FJ. 1998. **Solubility of Fe (III) in seawater**. *Earth Planet Sci Lett* 154: 323–329.

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.

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)

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). Anexo II.2.3-1 – Metais biodisponíveis e totais na área de influência da Foz do Rio Doce.**

PETRUCIO, M. M.; BARBOSA, F. A. R.; THOMAZ, S. M. Bacteria and Phytoplankton Production Rates in Eight River Stretches of the Middle Rio Doce Hydrographic Basin (Southeast Brazil). **Brazilian Archives of Biology and Technology**, vol. 48, n. 3, pág. 487-496, 2005.

Readman, J.W., Bartocci, J., Tolosa, I., Fowler, S.W., Oregioni, B., Abdulraheem, M.Y., 1996. Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following the 1991 war-related oil spills. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 493–498.

Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.P., Catinni, C., Mee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 48–62.

REDFIELD, A. C.; KETCHUM, B. H.; RICHARDS, F. A. The influence of organisms on the composition of seawater. Editor Hill, M. N. **The Sea**, John Wiley, New York, vol. 2, pág. 26-77, 1963

Resolução CONAMA nº 357/2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 28 de abril de 2017.

SCHMIT, V. H.; TILMAN, G. D.; NEKOLA, J. C. Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwaters, marine, and terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, vol. 100, pág. 179-196, 1999.

SILVA, G.P.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; BARROS, N.F. 2006. **Caracterização química, física e mineralógica de estéreis e rejeito da mineração de ferro da mina de Alegria, Mariana-MG**. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, 36 (1): 45-52

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.

SMITH, V. H. Responses of estuarine and coastal marine phytoplankton to nitrogen and phosphorus enrichment. **Limnology and Oceanography**, vol. 51, pág. 377-384, 2006.

SOUSA, K. **Estudo dos fluxos fluviais de isótopos naturais de rádio e bário dissolvido para as enseadas de Ubatuba, litoral norte do estado de São Paulo**. 171 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SOUZA, C. S. de; LUZ, J. A. G. da; MACEDO, S.; MONTES, M. J. F.; MAFALDA Jr, P. Chlorophyll *a* and nutrient distribution around seamounts and islands of the tropical South-western Atlantic. **Marine and Freshwater Research**, vol. 64, pag. 168-184, 2013.

TSUKIGANE, S.; SASAZUKI, S. Diet and the risk of gastric cancer: review of epidemiological evidence. **Gastric Cancer**, vol. 10, pág. 75-83, 2007.

TURNER, R. E.; RABALAIS, N. N. Nitrogen and phosphorus phytoplankton growth limitation in the northern Gulf of Mexico. **Aquatic Microbial Ecology**, vol. 68, pág. 159-169, 2013.

VITOUSEK, P. M.; ABER, J.; HOWARTH, R. W.; LIKENS, G. E.; MATSON, P. A.; SCHINDLER, D. W.; SCHLESINGER, W. H.; TILMAN, G. D. Human alteration of the global nitrogen cycle: causes and consequences. **Ecological Applications**, vol. 7, pág. 737-750, 1997.

VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, D.G., NEILL, G.P., BAVOR, H.J., 1992. Identification of Natural, Anthropogenic and Petroleum-Hydrocarbons in Aquatic Sediments. **Science of the Total Environment**, 112 (2-3), 203-219.

WU, M. L.; WANG, Y. S.; WANG, Y. T.; YIN, J. P.; DONG, J. D.; JIANG, Z. Y.; SUN, F. L. Scenarios of nutrient alterations and responses of phytoplankton in a changing Daya Bay, South China Sea. **Journal of Marine Systems**, vol. 165, pág. 1-12, 2017.

# **MONITORAMENTO DO FITOPLÂNCTON**

**Laboratório de Fitoplâncton**

## **EQUIPE**

***Dr. Camilo Dias Junior***

***Msc. Georgette Cristina Salvador Lázaro***

***Juline Rodrigues da Conceição - Bióloga***

***Kássia do Nascimento Lemos - Bióloga***

***Carolynne Mees Zen - IC***

**VITÓRIA**

**2016**

## **1. Introdução**

A comunidade fitoplanctônica é um excelente indicador de perturbações ambientais, uma vez que constituem o primeiro elo das cadeias alimentares aquáticas (ODUM, 1971) e respondem rapidamente às alterações bruscas que ocorrem no meio aquático.

O desenvolvimento sazonal, espacial e a sucessão das populações fitoplanctônicas sofrem influência de vários fatores ambientais, tais como, luz e nutrientes (REYNOLDS, 2006). Os parâmetros físicos e químicos da água também têm grande importância e constitui uma importante ferramenta utilizada no monitoramento de qualidade das águas, a citar entre outros, temperatura, turbidez, oxigênio dissolvido, pH e nutrientes orgânicos e inorgânicos (HARRIS, 1986).

Em 05 de novembro de 2015 ocorreu o maior desastre ecológico brasileiro, talvez mundial, já registrado para uma mineradora. O rompimento da barreira de contenção de rejeitos de minério da Samarco provocou um impacto agudo e alteração do ecossistema fluvial e estuarino medida que escoar em direção ao mar, último local a sofrer a influência do rejeito. Houve mortalidade de peixes e várias outras espécies de diferentes níveis tróficos.

Diante dessa situação catastrófica, a UFES mobilizou-se para dimensionar e monitorar a magnitude de tal impacto. Dentro deste contexto, inseriu-se a pesquisa da comunidade fitoplanctônica, que seria a primeira afetada com a chegada da lama de rejeito.

## **2. Metodologia**

As amostras do fitoplâncton na área de estudo foram coletadas em vários cruzeiros oceanográficos realizados no período entre dezembro de 2015 e dezembro de 2016, na superfície e próximo do fundo, em várias estações de amostragem localizadas em frente, ao norte e ao sul da foz do Rio Doce. Tais amostras foram submetidas a análises qualitativas, quantitativas e quantificação da concentração de clorofila-a e feofitina em laboratório.

As amostras para análise qualitativa foram coletadas através de arrastos verticais com o uso de rede de plâncton com malha de 60  $\mu\text{m}$  de abertura, à baixa velocidade, na superfície dos pontos, sendo imediatamente fixadas com

solução formalina a 2%. Por outro lado, as amostragens quantitativas foram feitas com o uso de garrafa oceanográfica e fixadas com solução formalina a 2%. Na análise qualitativa do material coletado foi empregado o uso de microscópio biológico óptico, equipado com câmera USB para registros de imagens; e ocular de medição. Os organismos foram esquematizados e identificados, analisando-se as suas características morfológicas e morfométricas e utilizando-se bibliografia especializada. Os nomes científicos das espécies encontradas nas amostras foram consultados junto ao banco de dados internacional ALGAEBASE (<http://www.algaebase.org/>).

A contagem do fitoplâncton foi realizada utilizando-se câmara de sedimentação de Uthermöhl (UTHERMÖHL, 1958) em microscópio invertido, após um tempo mínimo de 24 horas de sedimentação.

O procedimento de contagem escolhido foi o dos campos aleatórios, descrito por Uehlinger (1964). As coordenadas dos campos foram geradas por computador e os campos foram localizados na platina do microscópio. Para cada contagem foi gerado um sistema de campos aleatórios diferente. O critério utilizado para determinação do número de campos a serem contados é o que procura alcançar 100 indivíduos da espécie mais abundante. De acordo com Lund, Kipling e Le Cren (1958), isto permite trabalhar com intervalos de confiança de +/- 20% da média, a um nível de significância de 95%, o que é considerado como suficiente para estudos dessa natureza.

Para cada amostra foram contadas duas réplicas, tendo como resultado final uma média entre as duas contagens. Os resultados foram expressos em organismos por (densidade numérica de organismos), conforme Equação 1 demonstrada adiante:

$$N = n \times \frac{A}{a} \times \frac{1}{V} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: **N** = Número de organismos por mL

**n** = número de organismos contados

**a** = Área contada

**A** = Área total da câmara

**V** = Volume total sedimentado

Os índices de diversidade específica ( $\text{bits} \cdot \text{organismo}^{-1}$ ) foram calculados a partir dos valores de densidade numérica do fitoplâncton, conforme o método de proposto por Shannon e Weaver (1949). O Índice de Shannon-Weaver é calculado a partir de todos os organismos amostrados de forma aleatória de uma população grande (infinita). Tal índice dá uma medida do grau médio de incerteza em prever que espécies e indivíduos serão escolhidos aleatoriamente de um total de  $S$  espécies e  $N$  indivíduos (DAJOZ, 1973).

Além disso, os organismos foram classificados em duas frações de tamanho durante as contagens: nanofitoplâncton (2-19  $\mu\text{m}$ ) e microfitoplâncton (20-200  $\mu\text{m}$ ).

As análises de clorofila-*a* e feopigmentos foram feitas seguindo-se os métodos descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* da APHA/AWWA/WEF (2005), enquanto que a determinação espectrofotométrica da concentração de pigmentos fotossintéticos foi obtida através das duas equações monocromática de Lorenzen (1967). Além disso, a clorofila-*a* ativa (%) foi estimada a partir da razão dos valores de clorofila-*a* pela concentração total de pigmentos (clorofila-*a* e feopigmentos).

### **3. Resultados e Discussão**

#### **3.1.1 Densidade Numérica**

A média da densidade numérica do fitoplâncton após a chegada do rejeito provenientes do rompimento da barragem da empresa Samarco, em Minas Gerais, provocou um aumento da densidade fitoplanctônica no mês de dezembro de 2015 (Expedição Vital de Oliveira), tanto nas três profundidades da coluna d'água, superfície, meio e fundo, quanto nas regiões estudadas, com concentrações chegando a ser cinco vezes maiores nas águas superficiais defronte à foz em relação aos dados pretéritos obtidos no inverno de 2013 (julho e agosto) próximo à desembocadura e vinte e três vezes superiores em relação ao verão de 2014 (março e abril) (PETROBRAS, 2015). Vale lembrar, conforme a Figura 1 (APÊNDICE A) e tabela 1 (APÊNDICE B), que o material particulado em suspensão lançado no rio Doce e carreados até a foz e áreas adjacentes marinhas elevou a densidade numérica da foz e ao longo da região norte e sul, em iguais proporções, em termos de média.

Ademais, a oligotrofia na região da plataforma no verão de 2014 (Projeto AMBES) foi completamente alterada pelo impacto agudo com a entrada da vazão da lama de rejeitos, que perturbou o equilíbrio do sistema. Tal argumentação pode ser confirmada com as altas concentrações de nitrato, que ficaram acima do nível estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/2005 para água salina em todas as classes (BASTOS *et al.*, 2016).

No mês de janeiro e fevereiro de 2016 (Expedições Soloncy Moura I, Antares e CP+), o contínuo *input* de material particulado em suspensão e metais como ferro no sistema estuarino-marinho duplicou as concentrações médias de fitoplâncton na foz e nas estações amostrais ao norte, ao sul e defronte à foz do rio Doce (Figura 2, APÊNDICE A). A partir do final de janeiro, a pluviometria pode ter provocado a diluição e ressuspensão do rejeito, disponibilizando na coluna d'água maior aporte do material que estava no leito do rio provocando um grande impacto nos ecossistemas fluvial, estuarino e marinho. Tal ressuspensão pode ter provocado um destaque maior das densidades médias do fundo na região norte e sul da foz do rio Doce.

Em se tratando da densidade numérica total do fitoplâncton das Expedições do Soloncy Moura I e Antares (Tabela 1; APÊNDICE B), tratadas isoladamente, foram observados uma redução dos valores da densidade fitoplanctônica com o aumento do regime pluviométrico no final de janeiro, que levou à diminuição de material particulado em suspensão na pluma transportada até a plataforma continental (BASTOS *et al.*, 2016).

Em contrapartida, o comportamento observado na Expedição da Empresa CP+ foi diferente dos demais cruzeiros realizados no mesmo período (Tabela 1; APÊNDICE B). Nessa Expedição foi constatado um aumento da concentração fitoplanctônica total nas águas superficiais defronte à foz, devido provavelmente à floração de *Synechococcus* spp., uma cianobactéria pico-nanofitoplanctônica autotrófica de dimensões reduzidas, muito comum em águas continentais, contudo dominante em oceanos tropicais abertos e oligotróficos (LI *et al.*, 1983; PLATT; SUBBA RAO; IRWIN, 1983) e à limitação de luz. Além disso, densidades maiores no fundo da coluna d'água ou iguais aos da superfície, seja no estuário e nas regiões norte e sul da foz, apontavam maior mistura entre as camadas de água e ressuspensão dos metais e nutrientes depositados no sedimento.

A média da densidade fitoplanctônica no mês de abril de 2016 (Soloncy Moura II e Abaeté) (Figura 3, APÊNDICE A; Tabela 1, APÊNDICE B), demonstrou a redução numérica da comunidade nesse período, comparado às amostragens realizadas nos meses de janeiro e fevereiro de 2016. Mesmo com média inferior à média das análises realizadas no início desse mesmo ano, os valores obtidos nesse período foram superiores aos dados pretéritos do projeto AMBES em um ponto defronte à foz do rio Doce no inverno de 2013 (julho e agosto) e verão de 2014 (março e abril), e dados obtidos após o impacto agudo.

Em relação às profundidades analisadas, a superfície apresentou maiores valores de densidade, exceto no sul, onde a densidade foi superior em águas do fundo da coluna d'água. Os altos valores de densidade na superfície não refletiram nos altos valores de pigmentos como clorofila-a nesse período, devido o processo de fotoinibição superficial.

Dados coletados após um ano do impacto agudo demonstraram a redução da densidade fitoplanctônica em Dezembro de 2016 (Expedição do navio Abaeté com estações amostrais da expedição Soloncy Moura IV - SM4ABA), conforme apresentado na Figura 4. Nesse período a densidade foi maior na região norte e sul da foz. Ainda, a média da densidade foi pouco superior em águas da superfície nas áreas defronte e sul da foz, exceto no norte, onde o fundo apresentou valores mais elevados de densidade. Vale ressaltar que as diferenças entre as profundidades não foram tão drásticas, diferente das outras campanhas, o que justificou a retomada do aumento de pigmentos após pouco mais de um ano de acidente ambiental.

De modo geral, a densidade fitoplanctônica aumentou logo após o impacto agudo, apresentando altos valores em toda área estuda em janeiro e fevereiro de 2016, devido à contínua chegada de material particulado nesse período, que embora demonstrasse a tendência de redução nos meses de abril e dezembro deste mesmo ano, foram superiores aos dados pretéritos do AMBES e dados de dezembro de 2015 (Figura 22, APÊNDICE A).

### **3.1.2 Composição por tamanho do fitoplâncton**

A fração nanofitoplanctônica predominou sobre o microfitoplâncton em todas as amostras dos cruzeiros oceanográficos realizados, tanto nas profundidades quanto nas regiões estudadas (Figuras 5, 6, 7 e 8, APÊNDICE A). Houve uma tendência do aumento da fração microfitoplanctônica ao longo do tempo, principalmente no mês de dezembro de 2016. Desta forma, a chegada do material de rejeito de mineração no rio provocou um aumento de vazão, turbidez e material particulado em suspensão, que inclui a comunidade fitoplanctônica dulcícola e estuarina, que foi arrastada do rio Doce para o estuário e áreas adjacentes marinhas, principalmente os organismos de pequeno porte (nanofitoplâncton), quadro semelhante ao observado em um ponto defronte à foz do rio Doce no inverno de 2013 (julho e agosto) e verão de 2014 (março e abril) (PETROBRAS, 2015).

### **3.1.3 Composição por categoria taxonômica do fitoplâncton**

Em relação à composição por categoria taxonômica do fitoplâncton, as estações mostraram ao longo do tempo e espaço a predominância maior de cianobactérias nanofitoplanctônicas, seguidas de clorófitas, sobretudo nas estações defronte à desembocadura, conforme demonstrado nas Figuras 9, 10, 11 e 12 (APÊNDICE A). Além disso, Fitoflagelados e Cryptophyceae ocorreram em proporções menores; enquanto que as diatomáceas, tanto cêntricas como penadas, apresentaram contribuições significativas com o passar do tempo, passando a ter maior representatividade no mês de dezembro de 2016, no qual foi observada uma maior contribuição da fração microfitoplanctônica nesse período, apresentando quadro semelhante aos dados pretéritos do AMBES (PETROBRAS, 2015).

A predominância das cianófitas e clorófitas nanofitoplanctônicas de origem continental mesmo nas estações mais distantes da foz, demonstra o aporte destes organismos em direção ao ambiente marinho. O surgimento gradual das diatomáceas com o passar do tempo refletiu o aumento da fração microfitoplanctônica.

### **3.1.5 Diversidade específica**

A diversidade específica média ( $3,41 \text{ bits}\cdot\text{organismo}^{-1}$ ) das estações de amostragem de novembro e dezembro de 2015 (Expedição Vital de Oliveira) foi próxima ao índice médio de diversidade de  $3,43 \text{ bits}\cdot\text{organismo}^{-1} \pm 0,07$  de desvio-padrão encontrado na estação amostral próxima à foz do rio Doce do Projeto AMBES, no verão de 2014 (março e abril); enquanto que no inverno de 2013 (julho e agosto), a diversidade média foi baixa ( $1,86 \text{ bits}\cdot\text{organismo}^{-1}$  e desvio padrão de  $\pm 0,25$ ) (PETROBRAS, 2015) comparada aos valores obtidos após o impacto agudo (Figura 13; Tabela 1, APÊNDICE B).

Dessa forma, observa-se, que o aporte do rejeito de material particulado em suspensão e nutrientes, dentre eles grande quantidade de ferro e nitrato, bem como espécimes dulcícolas e estuarinas transportadas até o mar alteraram a estrutura da comunidade, porém não afetou muito a diversidade local.

A diversidade específica fitoplanctônica diminuiu após um mês de carreamento intenso de sólidos em suspensão oriundos do rejeito de mineiro, proveniente do rompimento da barragem da Samarco em Minas Gerais. Os sólidos em suspensão e a turbidez reduziram a penetração de luz na coluna de água e comprometeram o processo fotossintético realizado pela comunidade fitoplanctônica. Ocorreu uma redução na densidade e biomassa do fitoplâncton, pois muitas microalgas não se adaptaram ao impacto mecânico e fisiológico, mesmo vários espécimes possuindo adaptações morfológicas para alcançar a superfície. Nesse caso, a magnitude do impacto pode ter levado ao desaparecimento temporário ou não de algumas espécies, principalmente na foz do rio Doce, onde a diversidade média ( $2,67$ ) foi menor quando comparada às demais áreas adjacentes. Ademais, o índice de diversidade média teve uma tendência de elevação no fundo e reduzida na superfície.

Nota-se ainda, que esse índice declinou na foz e nas áreas marinhas adjacentes (regiões norte e sul) ao rio Doce ao longo de um ano de monitoramento realizado através de várias expedições oceanográficas (Figuras 13, 14, 15 e 16, APÊNDICE A; Tabela 1, APÊNDICE B).

### **3.1.7 Clorofila-a e feopigmentos**

As médias das concentrações de clorofila-*a* e feopigmentos foram elevadas nas profundidades e estações amostrais analisadas após o impacto agudo, dezembro de 2015 (Expedição Vital de Oliveira), quando comparado às concentrações de clorofila-*a* no inverno de 2013 (julho e agosto) e verão de 2014 (março e abril) (PETROBRAS, 2015) conforme demonstrado na Figura 17 (APÊNDICE A).

O aumento de tais concentrações de pigmentos e densidade fitoplanctônica após o impacto agudo foi possivelmente devido ao aumento da concentração de nutrientes como nitrogênio, fósforo e ferro nestas águas, causando, inclusive, florações algais. No entanto, as concentrações elevadas de feopigmentos em relação à clorofila-*a* na região da foz, ao sul e ao norte, mostraram que estas florações não se sustentaram, devido principalmente à redução da penetração de luz causada pelo aumento do material em suspensão, mostrando um grau elevado de senescência do fitoplâncton nesse período. Ademais, ocorreu completa senescência (clorofila ativa em 0%) do fitoplâncton em algumas estações amostrais.

Uma maior biodisponibilidade de ferro para o fitoplâncton marinho pode levar a um aumento da produção primária nos oceanos devido ao efeito de fertilização, resultando na formação de florações e desencadeando alterações nas propriedades físicas água, através da absorção da luz, e químicas, com alterações nos demais nutrientes. Em ambientes de águas costeiras pouco profundas, a densa camada de fitoplâncton pode, por exemplo, afetar negativamente os bancos de corais impedindo a atividade fotossintética de algas zooxantelas.

Após o impacto agudo, as concentrações de clorofila-*a* e feopigmentos diminuíram nos meses de janeiro e fevereiro de 2016 (Expedições Soloncy Moura I, Antares e CP+) (Figura 18, APÊNDICE A), quando comparado com o mês de dezembro de 2015.

As médias das concentrações de clorofila-*a* em águas superficiais e do meio da coluna d'água foram iguais ou inferiores aos dados pretéritos obtidos no inverno de 2013 (julho e agosto) e verão de 2014 (março e abril), exceto na superfície do sul da foz. No período de abril de 2016, os valores de feopigmentos foram inferiores aos de clorofila-*a* na quase maioria das profundidades, demonstrando a sustentação da comunidade fitoplanctônica (Figura 18, APÊNDICE A).

Os valores elevados de clorofila-a em relação aos de feopigmentos em águas do fundo da coluna d'água em estações defronte, ao norte e sul da foz, refletiram os altos valores de densidade encontrados no fundo das amostras da expedição da empresa CP+, justificadas pela maior mistura entre as camadas de água e ressuspensão dos nutrientes e metais depositados no sedimento, sobretudo do ferro carregado para o estuário e regiões adjacentes marinhas após rompimento da barragem em Mariana MG.

A biomassa algal em abril de 2016 (Expedições Soloncy Moura II e Abaeté), estimada através da clorofila, apresentou comportamento quase semelhante aos meses de janeiro e fevereiro de 2016, com concentrações de clorofila-a abaixo dos valores encontrados imediatamente após o impacto agudo e dos dados pretéritos ao acidente ambiental, principalmente do verão de 2014 (março e abril), conforme a Figura 19 (APÊNDICE A). Nesse período, os valores de feopigmentos inferiores aos de clorofila-a também demonstraram a sustentação da comunidade fitoplanctônica. Desta forma, a biomassa fitoplanctônica encontradas a partir das Expedições Soloncy Moura II e Abaeté refletiram os baixos valores de densidade encontrados nessas Expedições.

As médias das concentrações dos pigmentos do mês de novembro 2016 (Expedição do navio Abaeté com estações amostrais da expedição Soloncy Moura III – SM3ABA) demonstraram a redução da biomassa algal em todas as profundidades e regiões de amostragem, com valores do norte da foz sendo pouco maiores do que os do sul e região defronte à foz (FIGURA 20, APÊNDICE A). Nesse período, o aumento da proporção de clorofila ativa confirma a redução do processo de senescência, o que parece mostrar que as condições da comunidade fitoplanctônica estavam um pouco melhores, quando comparado ao período imediatamente posterior à chegada da lama de rejeito na foz e regiões adjacente em dezembro de 2015.

Em contrapartida, os dados do mês de Dezembro de 2016 (Expedição do navio Abaeté com estações amostrais da expedição Soloncy Moura IV – SM4ABA) (Figura 21, APÊNDICE A), mostraram um aumento da biomassa algal, contrariando a tendência de redução observada nas expedições anteriores, com valores de feopigmentos inferiores aos de clorofila-a nas áreas ao norte e sul da foz, ao passo que na região defronte à foz, a senescência do fitoplâncton foi superior às demais regiões.

Embora a amostragem de Dezembro de 2016, um ano após o impacto agudo, demonstrasse menores valores de densidade e maiores valores de biomassa algal, quando comparada às amostragens anteriormente analisadas nesse mesmo ano, que apresentaram maiores densidades e menores biomassas, afirma-se que nessa campanha a biomassa tendeu a aumentar, pois a predominância do fitoplâncton em uma das profundidades não foi tão drástica, em termos de proporção. Além disso, o fitoplâncton se concentrou principalmente no fundo da coluna d'água na área do norte da foz, onde possivelmente não ocorreu a fotoinibição, enquanto que no mês anterior a maior concentração se deu em águas superficiais, que resultou no aumento do processo de fotoinibição da fotossíntese.

Ademais, a pluviosidade ocorrida em dezembro de 2016 provocou o aumento a ressuspensão do rejeito depositado na calha e regiões marginais ao longo do rio Doce e, conseqüentemente, causou o aumento da vazão e escoamento superficial em direção ao estuário e regiões costeiras ao norte e sul do Estado do Espírito Santo. Esse novo *input* de macro e micronutrientes, bem como elevação da turbidez e do material particulado em suspensão influenciou diretamente na biomassa fitoplanctônica, tendo em vista grande ocorrência de concentrações de nitrato e ferro.

O ferro é um micronutriente essencial que quando em excesso pode torna-se limitante ao fitoplâncton e às plantas em geral, assim como pode alterar um desequilíbrio nutricional prejudicando a absorção de outros nutrientes. Na situação do desastre, os altos níveis de ferro podem ter induzindo a senescência mais acelerada das microalgas com o acúmulo do elemento em suas células, uma vez que o ferro o induz a formação de espécies reativas de oxigênio.

#### **4. Conclusões**

O impacto agudo sobre os ecossistemas estuarino e marinho afetou a ecologia, assim como a dinâmica estrutural e a ecologia da comunidade fitoplanctônica, quando comparado a dados pretéritos da região.

A vazão muito grande de rejeito de minério provocou uma elevação da densidade numérica do fitoplâncton e da biomassa em termos de clorofila-a, em função do aporte de nutrientes (macro e micronutrientes) no período do impacto agudo. Contudo, a riqueza de espécies mostrou-se muito baixa, já que muitos

espécimes marinhos desapareceram. Além disso, espécimes dulcícolas foram carregados para as áreas mais costeiras, provocando mudança na estrutura da comunidade, que teve muita contribuição de organismos da Classe Cyanophyceae e Chlorophyceae, principalmente da fração nanofitoplanctônica. A pluviosidade dos meses de janeiro e fevereiro promoveu o transporte de material particulado em suspensão, aumento de turbidez, ressuspensão do sedimento e, logo, novo aporte de nutrientes e espécimes dulcícolas e estuarinos à foz do rio Doce e às áreas adjacentes marinhas. Desta forma, os nutrientes disponibilizados na coluna d'água favoreceram o aumento da densidade de espécimes da fração nanofitoplanctônica.

A densidade numérica nestes meses aumentou quando comparada às densidades registradas no período do efeito agudo e do Projeto AMBES (PETROBRAS, 2015), principalmente nas estações do fundo das áreas ao norte e ao sul da foz, cuja luminosidade pode ter sido comprometida pela lama de rejeito na superfície, carregada com as chuvas. A ressuspensão do sedimento disponibilizou nutrientes para o aumento da produtividade do fitoplâncton.

Em abril de 2016, os valores da densidade numérica total do fitoplâncton continuaram elevados na superfície, em termos de média e concentração máxima (Figuras 23 e 24, APÊNDICE A). Tal fato se deve aos efeitos provocados pelo escoamento do rejeito com as chuvas do período. Além disso, a densidade da região ao sul da foz foi superior em águas do fundo da coluna d'água, provavelmente devido às correntes marinhas da região. Os altos valores de densidade numérica de abril de 2016 na superfície não refletiram nos altos valores de pigmentos como clorofila-*a* nesse período, devido o processo de fotoinibição superficial.

Entretanto, as densidades numéricas de abril foram inferiores às concentrações de janeiro e fevereiro de 2016, apontando uma tendência de comportamento que se perpetuou ao longo do monitoramento, ou seja, a densidade numérica da comunidade fitoplanctônica passou a apresentar uma redução em seus valores (Figuras 23 e 24, APÊNDICE A) até o mês de dezembro de 2016 na foz do rio Doce e áreas adjacentes marinhas, indicando uma provável recuperação da comunidade e, conseqüentemente, do ecossistema impactado.

Em dezembro de 2016, a densidade numérica foi maior na região norte e sul do que na foz do rio Doce.

Com efeito, a fração microfítocoplânctônica (> 20 µm) e as diatomáceas conquistaram expressividade com a disponibilidade do silicato disponível na lama de rejeito ao longo dos vinte e três meses. O que influenciou na mudança da estrutura da comunidade, que ainda permaneceu sob domínio das clorofíceas e cianobactérias nanofítocoplânctônicas.

A fração nanofítocoplânctônica representada pelas clorofíceas e cianobactérias foi predominante em todo monitoramento (vinte e cinco meses). Todavia, a fração microfítocoplânctônica (> 20 µm) e as diatomáceas conquistaram expressividade em novembro de 2016, com a disponibilidade do silicato contido na lama de rejeito, indicando uma tendência de renovação e recuperação do equilíbrio do sistema, já apontado nas densidades mais baixas quando comparados aos meses anteriores.

Os índices de diversidade específica média de novembro e dezembro de 2015 (Projeto RDLR – Rio Doce Lama de Rejeito) e de março e abril de 2014 do Projeto AMBES (PETROBRAS, 2015) foram próximos, indicando que o transporte de espécimes dulcícolas e estuarinos afetou pouca a diversidade das áreas monitoradas. A diversidade específica fitoplânctônica diminuiu após um mês de carreamento intenso de sólidos em suspensão oriundos do rejeito de mineiro em novembro de 2015. A magnitude do impacto pode ter levado ao desaparecimento temporário ou não de algumas espécies.

Em geral, o índice declinou na foz e nas áreas marinhas adjacentes (regiões norte e sul) ao rio Doce a partir de janeiro até dezembro de 2016.

O efeito agudo da pluma de rejeito, que invadiu a desembocadura do rio Doce e as áreas marinhas adjacentes ao norte e ao sul, também provocou elevação da biomassa expressa em termos de concentração de clorofila-a. Estes valores foram superiores aos registrados no inverno de 2013 e verão de 2014, na estação amostral defronte à foz (PETROBRAS, 2015).

O aporte de fósforo, nitrato, silicato e ferro, transportado junto com o rejeito de mineiro da Samarco, nas águas estuarinas e marinhas pode ter favorecido o aumento da concentração de clorofila-a e feopigmentos na fase aguda (novembro e dezembro de 2015) e início da fase crônica (janeiro e fevereiro de 2016). Contudo, a limitação da penetração de luz, alta turbidez e um possível acúmulo de ferro poderiam ter se tornado limitante pela toxicidade e poderia ter

provocado à senescência da comunidade fitoplanctônica depois de um certo tempo (Figuras 24 e 25, APÊNDICE A).

Após o impacto agudo, as concentrações de clorofila-a e feopigmentos diminuíram nos meses de janeiro e fevereiro de 2016, quando comparado à dezembro de 2015, até o final do monitoramento (dezembro de 2016).

As concentrações altas de clorofila-a do fundo da coluna d'água nas estações refletiram na elevada densidade numérica encontrada no fundo das amostras da Expedição da empresa CP+ (janeiro e fevereiro de 2016), justificadas pela mistura entre as camadas de água, bem como ressuspensão dos nutrientes e metais depositados no sedimento, sobretudo do ferro escoado para o estuário e regiões adjacentes marinhas após rompimento da barragem em Mariana (Minas Gerais). A biomassa fitoplanctônica de abril de 2016 também refletiu nos baixos valores de densidade numérica encontrados nas Expedições Soloncy Moura II e Abaeté, onde os valores de feopigmentos inferiores aos de clorofila-a também demonstraram a sustentação da comunidade fitoplanctônica.

Um ano após o desastre ambiental (novembro de 2016), as médias das concentrações dos pigmentos apontaram uma redução da concentração de clorofila-a, mas aumento da proporção de clorofila ativa, que confirma a atenuação do senescência celular. Tal fato demonstra que o estado fisiológico da comunidade pode estar em processo de recuperação.

Por outro lado, os dados totais máximos de dezembro de 2016 (Figura 25, APÊNDICE A), mostraram um aumento da biomassa do fitoplâncton, contrariando a tendência de redução ao longo do tempo e de menor densidade numérica. A senescência do fitoplâncton foi superior no fundo devido à fotoinibição da fotossíntese. Neste mês houve ocorrência de chuvas, que gera *input* de macro e micronutrientes pela mistura da coluna d'água e escoamento superficial do rejeito. Este novo impacto ao ecossistema pode ter influenciado diretamente na biomassa fitoplanctônica, tendo em vista os registros de altas concentrações de nitrato e ferro.

De fato, o que se observou ao longo de todo monitoramento foi um sistema ecológico que sofreu um impacto abrupto, onde habitat, nicho, estrutura e dinâmica de uma comunidade foi alterada e comprometida com o aporte de rejeito de minério, mas que a medida que o ambiente foi se regenerando e diluindo a rejeito com o passar do tempo, o fitoplâncton depois de um ano foi se

adaptando a novas condições e se recuperando do ponto de vista fisiológico. Ainda, há que se salientar o empobrecimento qualitativo em termos de espécie quando comparado à ficoflórula de 2013 e 2014 (Projeto AMBES – PETROBRAS, 2015).

Todavia, haverá sempre uma preocupação quanto ao aumento de vazão de origem pluviométrica e o escoamento superficial do rejeito do rio Doce para o mar, que acarretará nova perturbação ao ecossistema que estava tendendo ao equilíbrio. As comunidades residentes estarão sob estresse temporal com o advento desse material carregado com as chuvas. Possivelmente, espécimes frágeis desaparecerão e nova estrutura se reestabecerá. Entretanto, tais questionamentos só podem ser respondidos com um monitoramento de longo prazo.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA – American Public Health Association. AWWA – American Water Works Association. WEF – Water Environment Federation. 2005. Biological Examination (10000): 10200 Plankton. In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. ed. Washington: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF).

BASTOS, A. C., DIAS JUNIOR, C.; FERNANDES, L. F. L.; GHISOLFI, R. D.; RODRIGUES NETO, R.; QUARESMA, V. DA S.; GRILO, C. F.; RODRIGUES, D.; COSTA, E. E.; SÁ, F.; PERASSOLI, F.; BONI, G. C.; LÁZARO, G. C. S.; LEMOS, K. L.; LEITE, M. D. DE A.; BANDEIRA, M.; CAGNIN, R. C.; BISI JUNIOR, R.; SERVINO, R.; ROSSI, R. DO N. S.; MARTINS, T. 2016. Relatório Técnico Parcial. Resultados Parciais das Análises Realizadas em Amostras Coletadas na Plataforma Adjacente a Foz do Rio Doce, Apa Costa das Algas e Plataforma de Abrolhos: Embarque Soloncy Moura. **Relatório**. Vitória: Departamento de Oceanografia e Ecologia, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

DAJOZ, R. 1973. *Ecologia*. São Paulo: Vozes, 472p.

LI, W.K.; SUBBA RAO, D. V.; HARRISON, W. G.; SMITH, J. C.; CULLEN, J. J.; IRWIN, B.; PLATT, T. 1983. *Autotrophic picoplankton in the Tropical Ocean*. Science, v. 219, p. 292-295.

LORENZEN, C. J. 1967. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography*, v. 12, p. 343-346.

LUND, J. W. G., KIPLING C.; LE CREN, E. D. 1958. The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. *Hydrobiologia*, v. 11, p. 143-70.

HARRIS, G. P. 1986. *Phytoplankton Ecology*. Londres: Chapman and Hall.

ODUM, E. P. 1971. *Fundamentos de Ecologia*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. p. 927.

PETROBRAS. 2015. CENTRO DE PESQUISAS LEOPOLDO AMÉRICO MIGUEZ DE MELLO - CENPES. Relatório Final do Projeto de Caracterização Ambiental Regional da Bacia do Espírito Santo e Parte Norte do Bacia de Campos (PCR - ES/AMBES). **Relatório**. Anexo ???? - Estrutura da comunidade fitoplanctônica na Bacia do Espírito Santo e porção norte da Bacia de Campos:

distribuição espacial e temporal da densidade numérica, diversidade específica e composição taxonômica. Rio de Janeiro: CENPES.

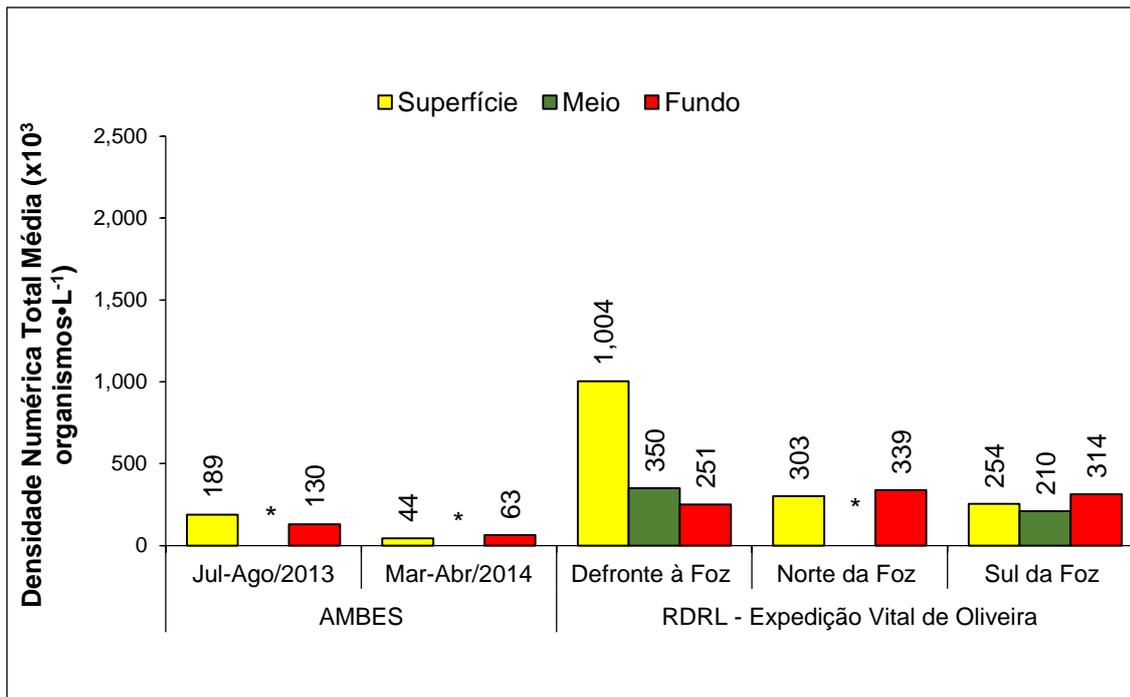
PLATT, T.; SUBBA RAO, D. V.; IRWIN, B. 1983. Photosynthesis of picoplankton in the oligotrophic ocean. *Nature*, v. 300, p. 702-704.

SHANNON, C. E.; WEAVER, W. 1949. *The mathematical theory of communication*. Urbana: University of Illinois Press.

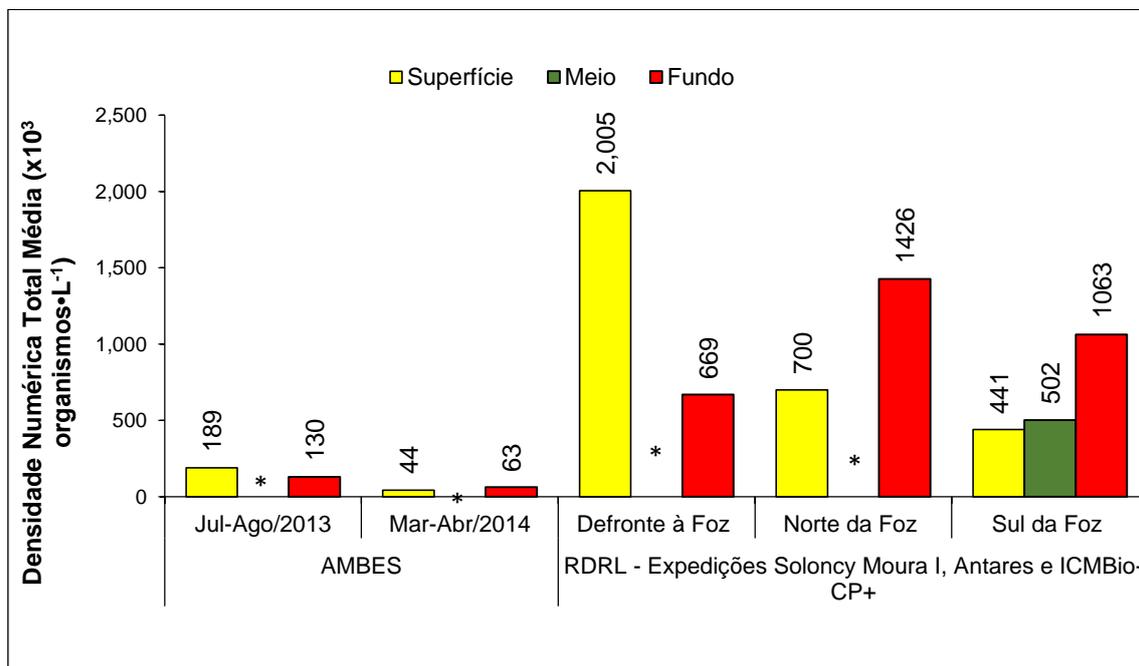
UEHLINGER, V. 1964. Étude statistique des méthodes de dénombrement planctonique. *Arch. Sci.*, v. 17, n. 2, p. 121-123.

UTERMÖHL, H. 1958. Zur Vervollkommung der quantitativen Phytoplankton Methodik. *Mitt. Int. Verein. Theor. Angew. Limnol.*, v. 9, p. 1-38, 1958.

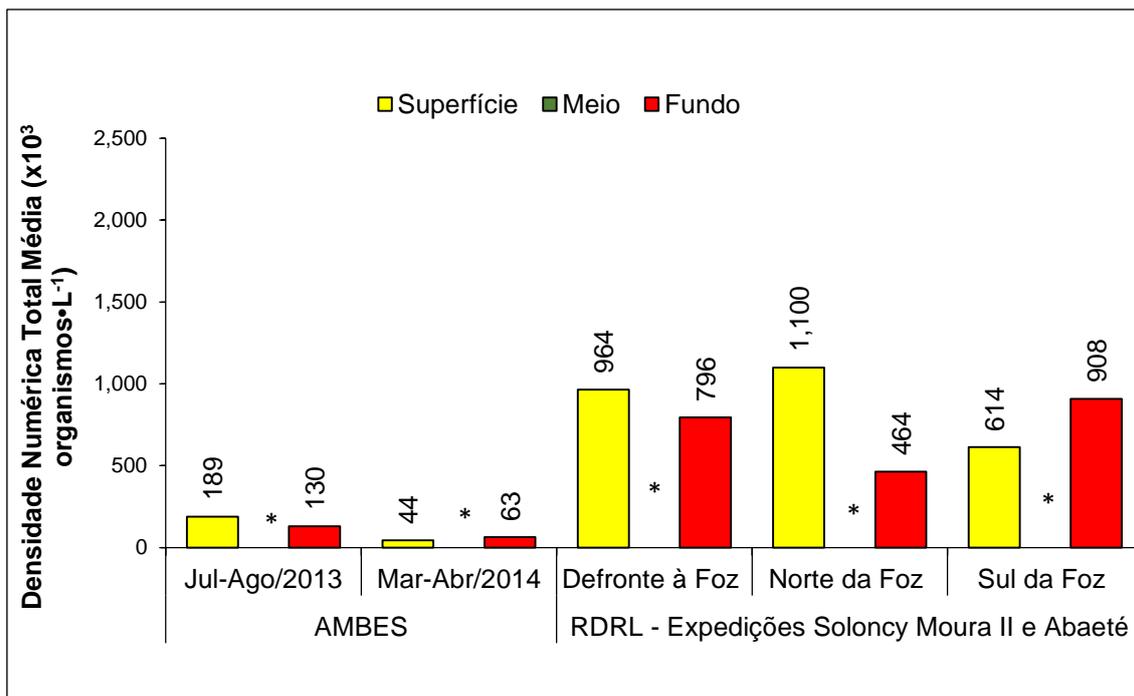
## APÊNDICE A - FIGURAS



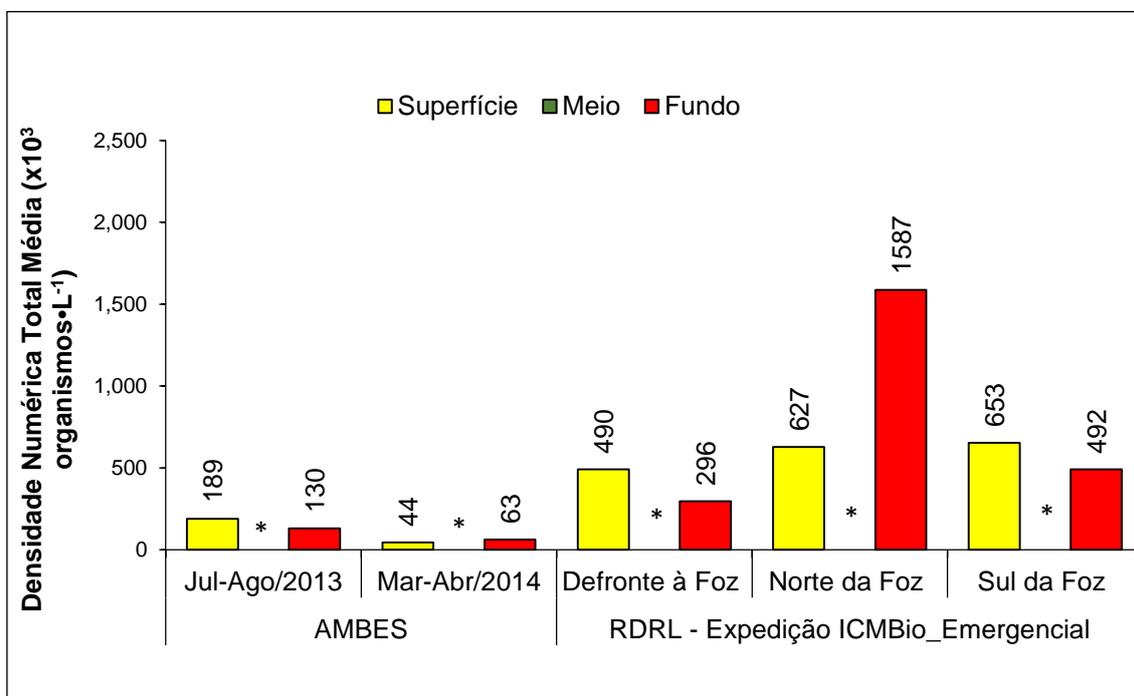
**Figura 1:** Dados pretéritos defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média da densidade numérica do fitoplâncton total ( $\times 10^3$ organismos $\cdot L^{-1}$ ) de todas as estações de amostragem de novembro e dezembro de 2015 das Expedições Oceanográficas do Navio da Marinha Vital de Oliveira. As densidades foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



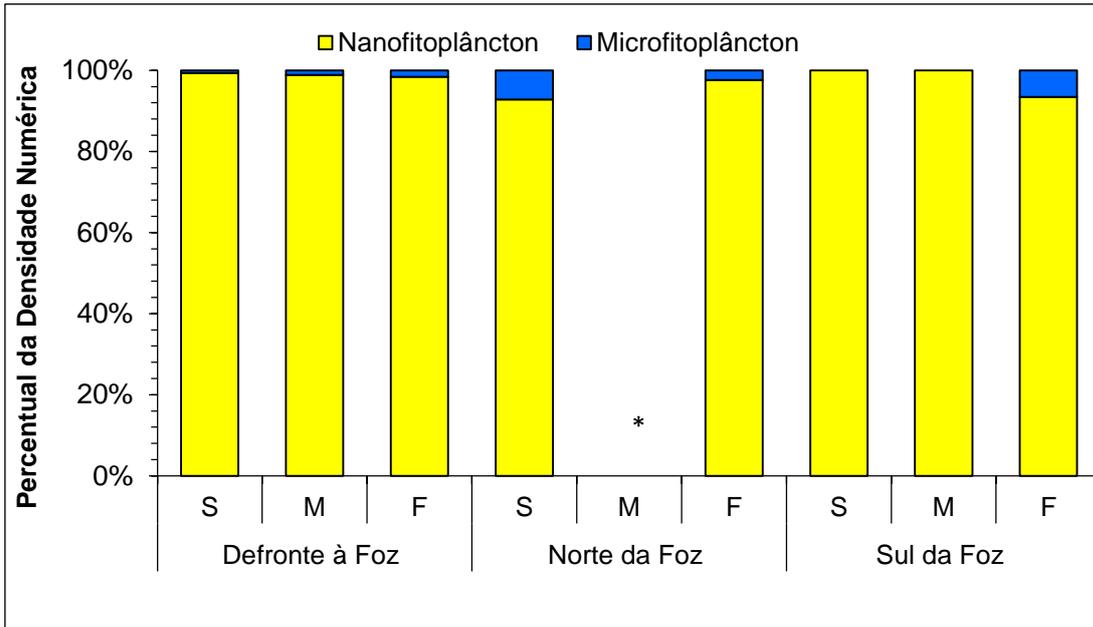
**Figura 2:** Dados pretéritos defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média da densidade numérica do fitoplâncton total ( $\times 10^3$ organismos $\cdot L^{-1}$ ) de todas as estações de amostragem de janeiro e fevereiro de 2016 das Expedições Oceanográficas dos Navios Soloncy Moura I, Antares e ICMBio-CP+. As densidades foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



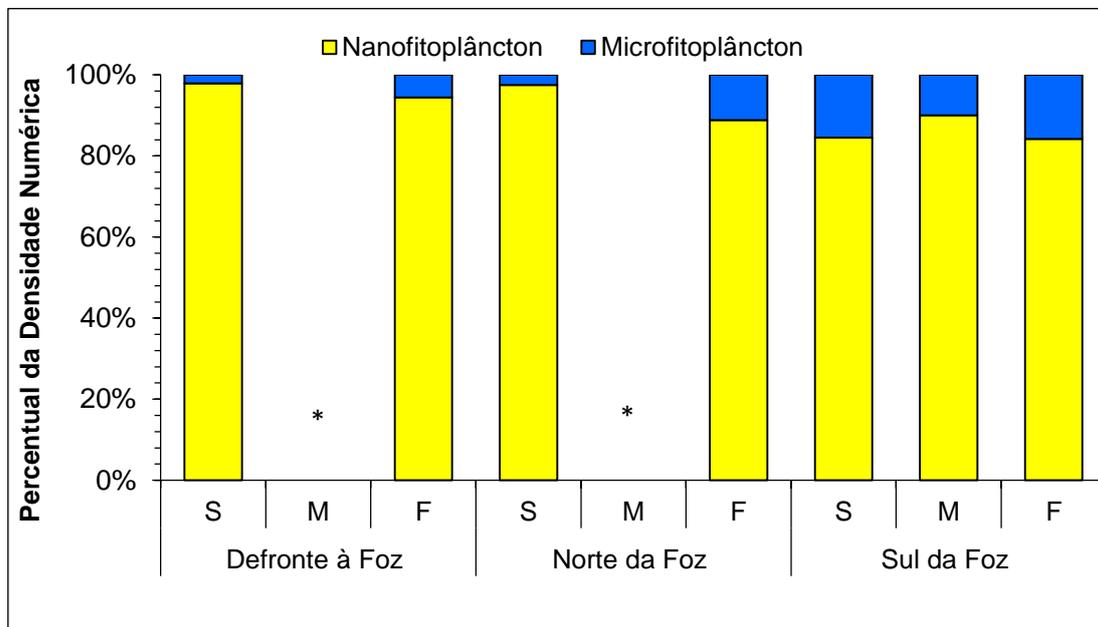
**Figura 3:** Dados pretéritos defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média da densidade numérica do fitoplâncton total ( $\times 10^3$ organismos·L<sup>-1</sup>) de todas as estações de amostragem de abril de 2016 das Expedições Oceanográficas dos Navios Soloncy Moura II e Abaeté. As densidades foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



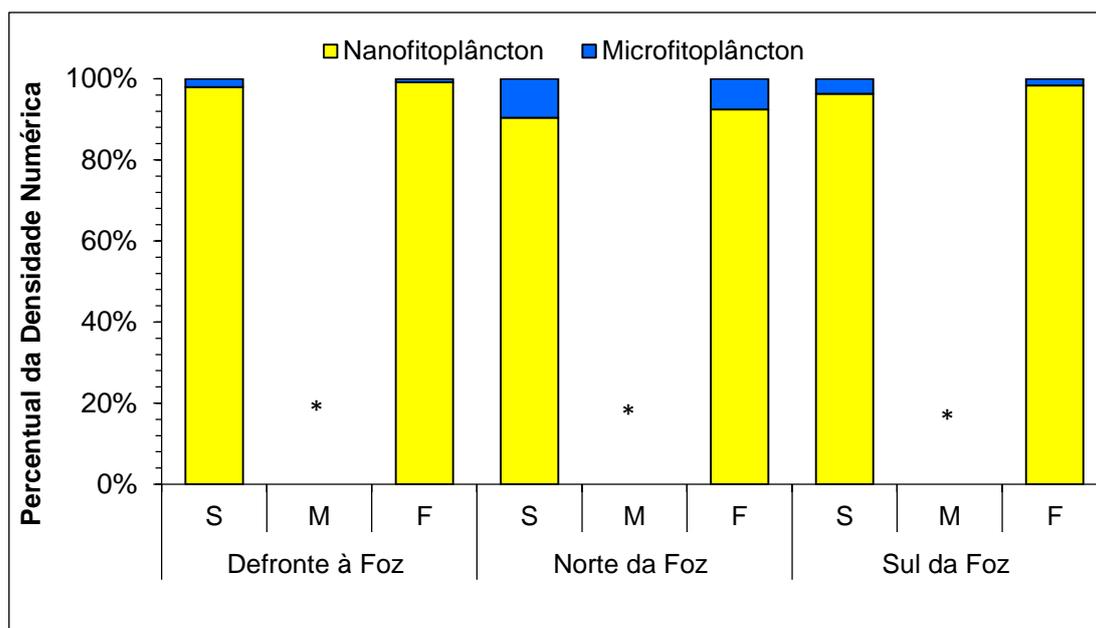
**Figura 4:** Dados pretéritos defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média da densidade numérica do fitoplâncton total ( $\times 10^3$ organismos·L<sup>-1</sup>) de todas as estações de amostragem de dezembro de 2016 das Expedições Oceanográficas do Navio do ICMBio. As densidades foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



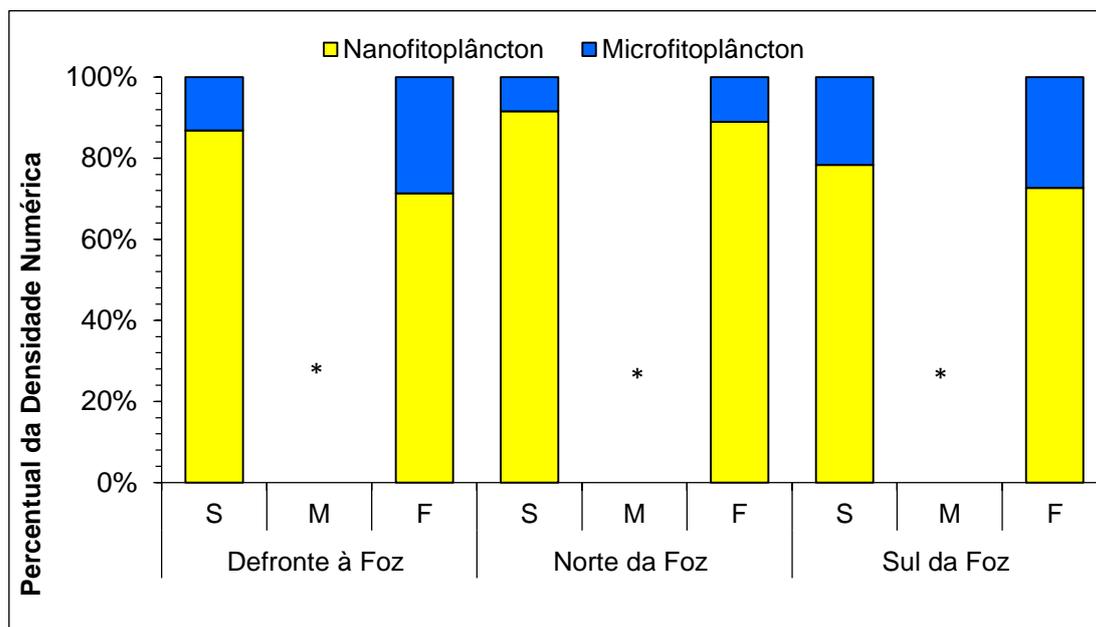
**Figura 5:** Média do percentual da densidade numérica total nas classes de tamanho do fitoplâncton: nanofitoplâncton (2-19  $\mu\text{m}$ ) e microfitoplâncton (20-200  $\mu\text{m}$ ), nas estações de amostragem de novembro e dezembro de 2015, durante o impacto agudo. Os percentuais das densidades foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



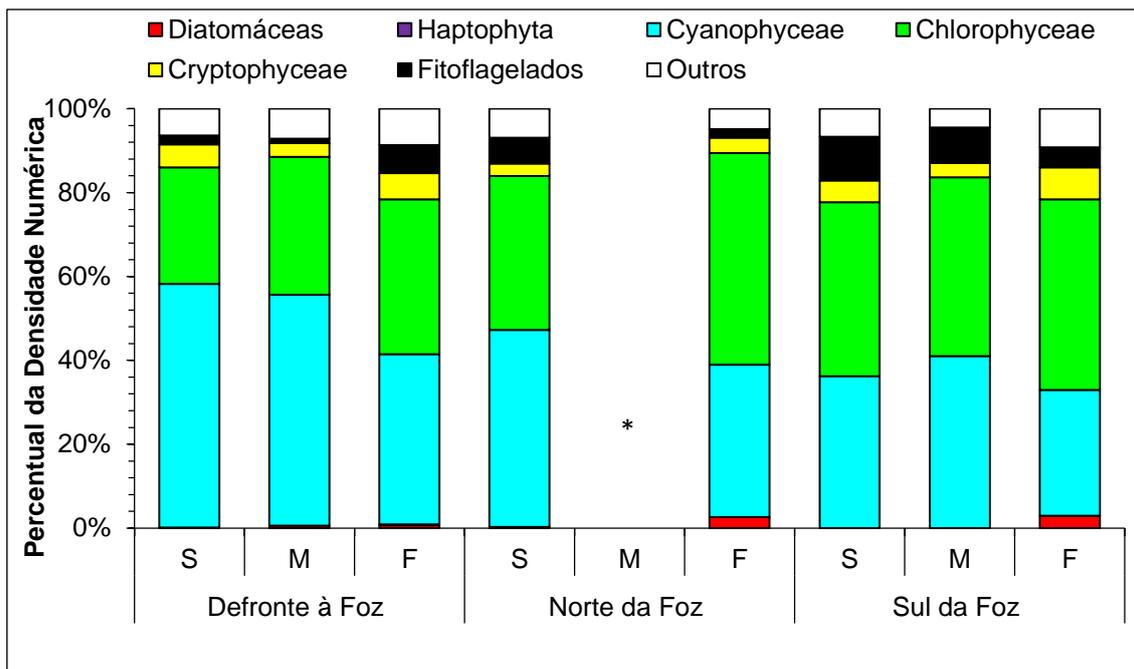
**Figura 6:** Média do percentual da densidade numérica total nas classes de tamanho do fitoplâncton: nanofitoplâncton (2-19  $\mu\text{m}$ ) e microfitoplâncton (20-200  $\mu\text{m}$ ), nas estações de amostragem de janeiro e fevereiro de 2016, durante o impacto crônico. Os percentuais das densidades foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



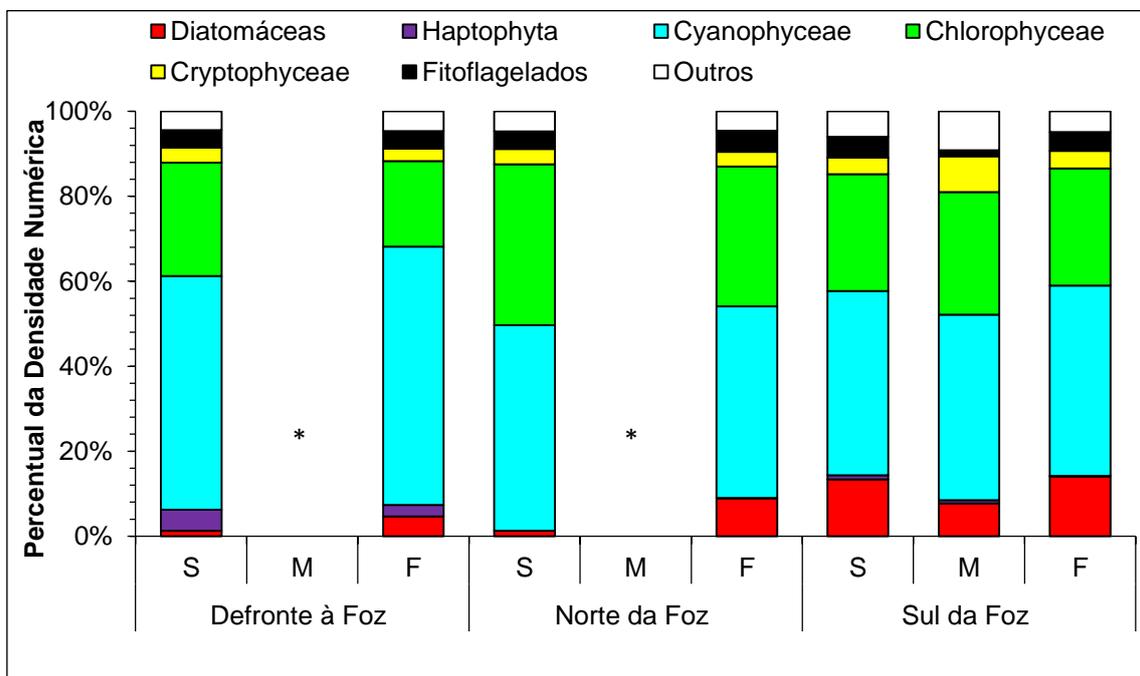
**Figura 7:** Média do percentual da densidade numérica total nas classes de tamanho do fitoplâncton: nanofitoplâncton (2-19 µm) e microfitoplâncton (20-200 µm), nas estações de amostragem de abril de 2016. Os percentuais das densidades foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



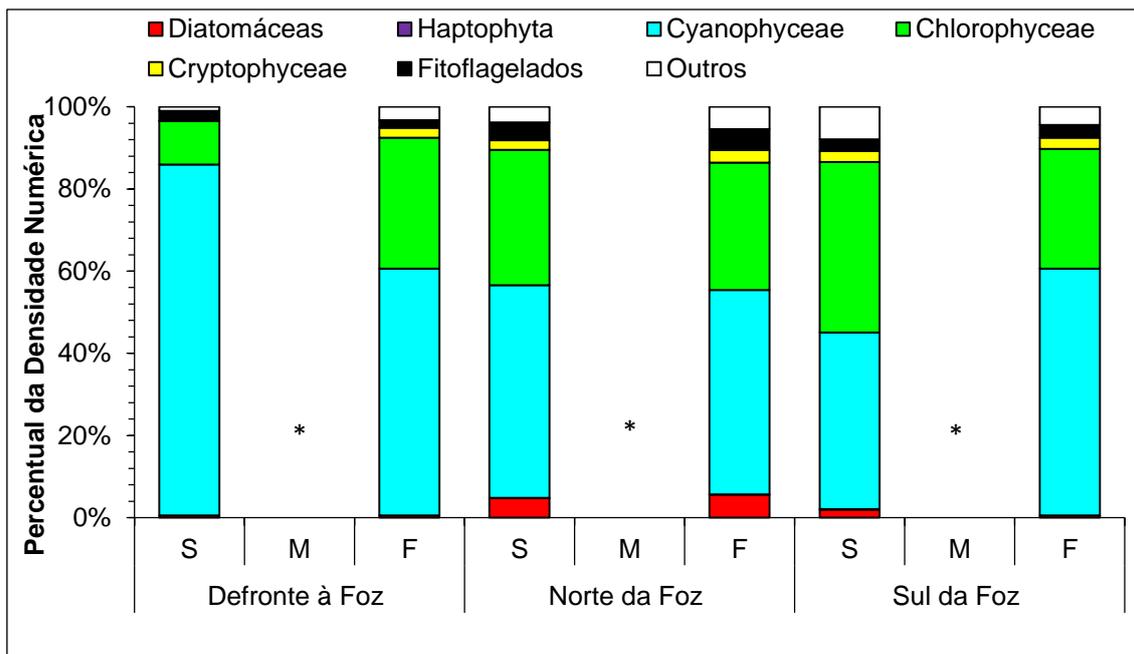
**Figura 8:** Média do percentual da densidade numérica total nas classes de tamanho do fitoplâncton: nanofitoplâncton (2-19 µm) e microfitoplâncton (20-200 µm), nas estações de amostragem de dezembro de 2016, um ano e um mês após o impacto agudo. Os percentuais das densidades foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



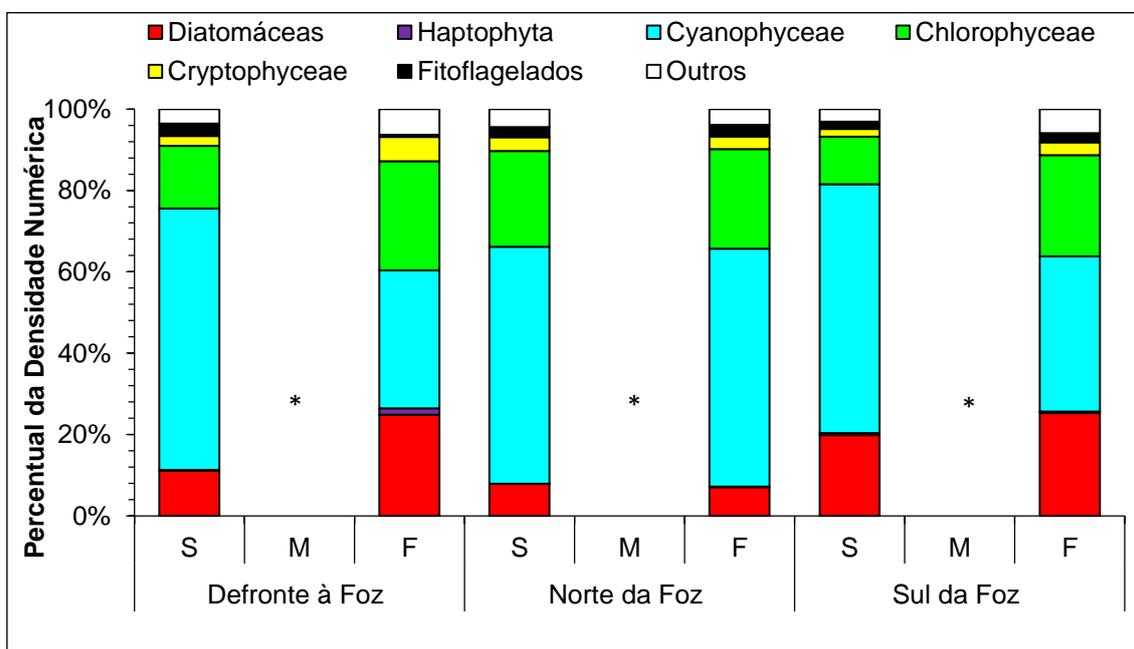
**Figura 9:** Média da composição quantitativa (%) do fitoplâncton nas estações de amostragem de novembro e dezembro 2015, durante o impacto agudo. As composições quantitativas (%) foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



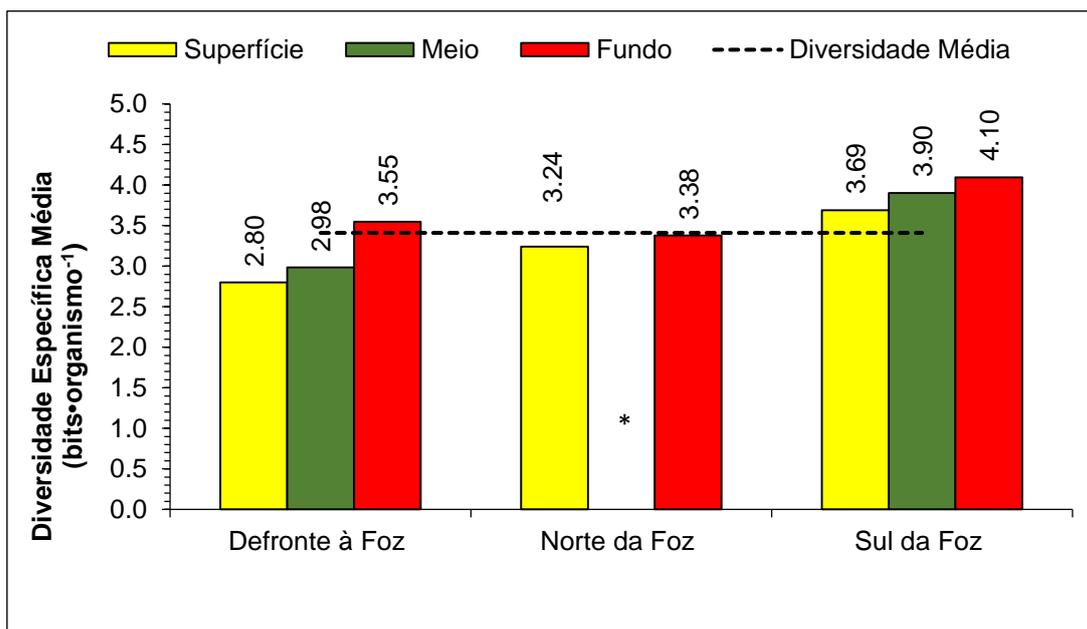
**Figura 10:** Média da composição quantitativa (%) do fitoplâncton nas estações de amostragem de janeiro e fevereiro 2016, durante o impacto crônico. As composições quantitativas (%) foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



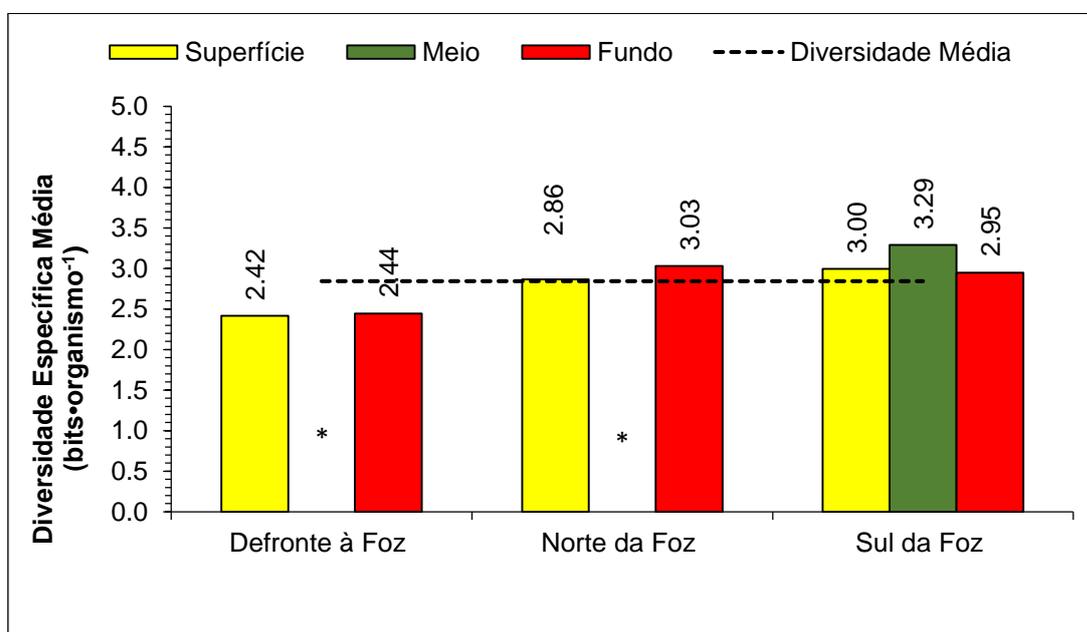
**Figura 11:** Média da composição quantitativa (%) do fitoplâncton nas estações de amostragem de abril de 2016. As composições quantitativas (%) foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



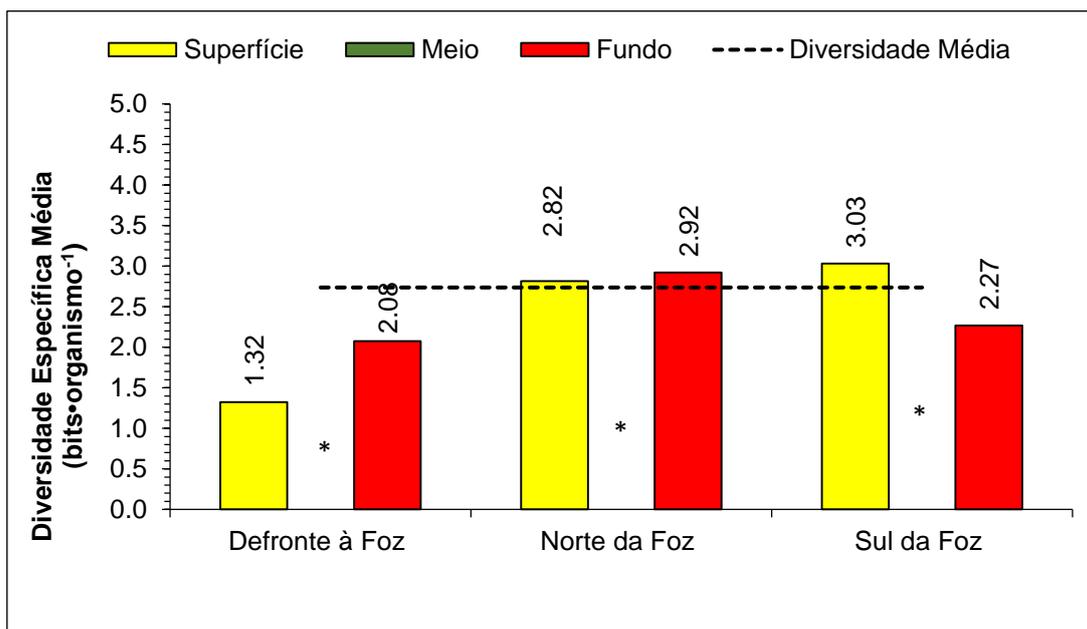
**Figura 12:** Média da composição quantitativa (%) do fitoplâncton nas estações de amostragem de dezembro de 2016, um ano e um mês após o impacto agudo. As composições quantitativas (%) foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



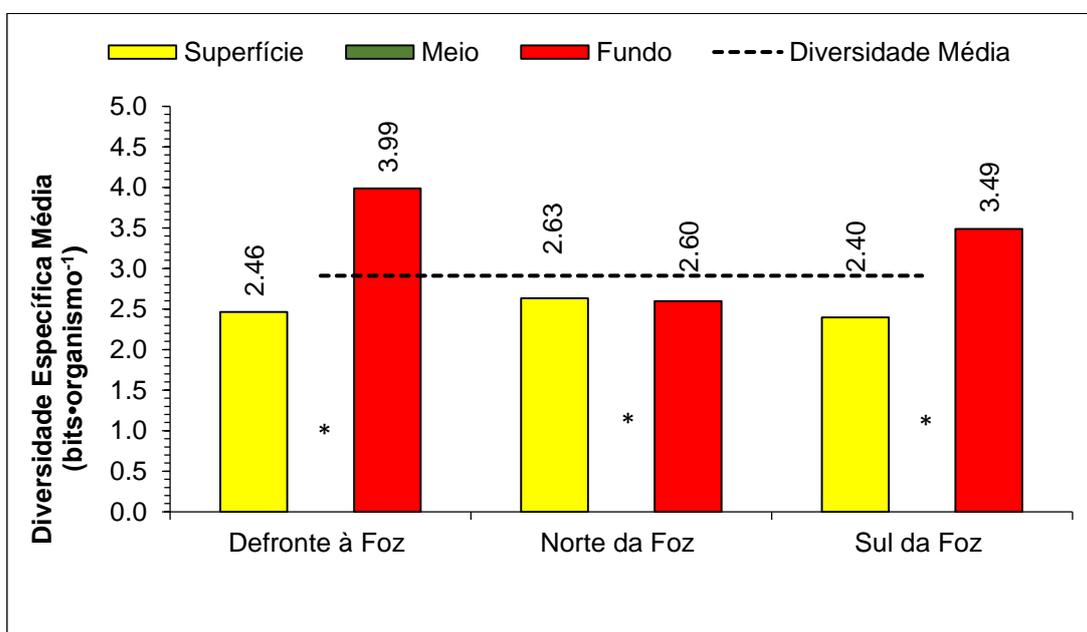
**Figura 13:** Média e variações da diversidade específica ( $\text{bits}\cdot\text{organismo}^{-1}$ ) do fitoplâncton nas estações de amostragem de novembro e dezembro de 2015 (Expedições Oceanográficas do Navio da Marinha Vital de Oliveira), durante o impacto agudo. As diversidades foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



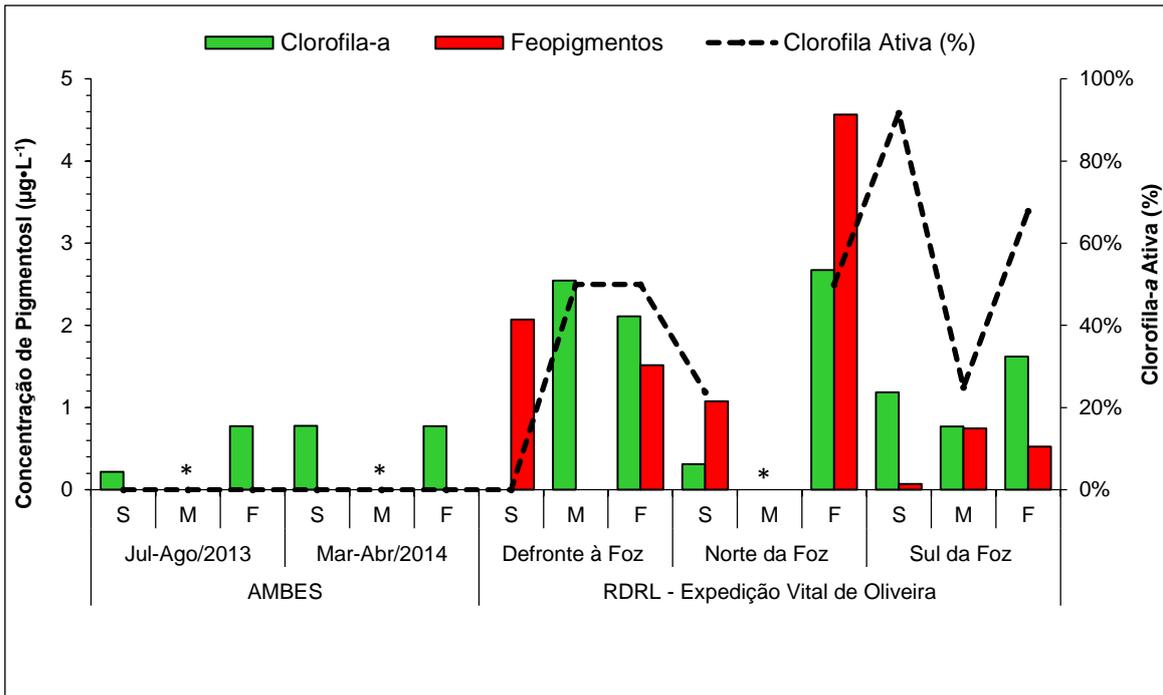
**Figura 14:** Média e variações da diversidade específica ( $\text{bits}\cdot\text{organismo}^{-1}$ ) do fitoplâncton nas estações de amostragem de janeiro e fevereiro de 2016 (Expedições Oceanográficas dos Navios Soloncy Moura I, Antares e ICMBio-CP+), durante o impacto crônico. As diversidades foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



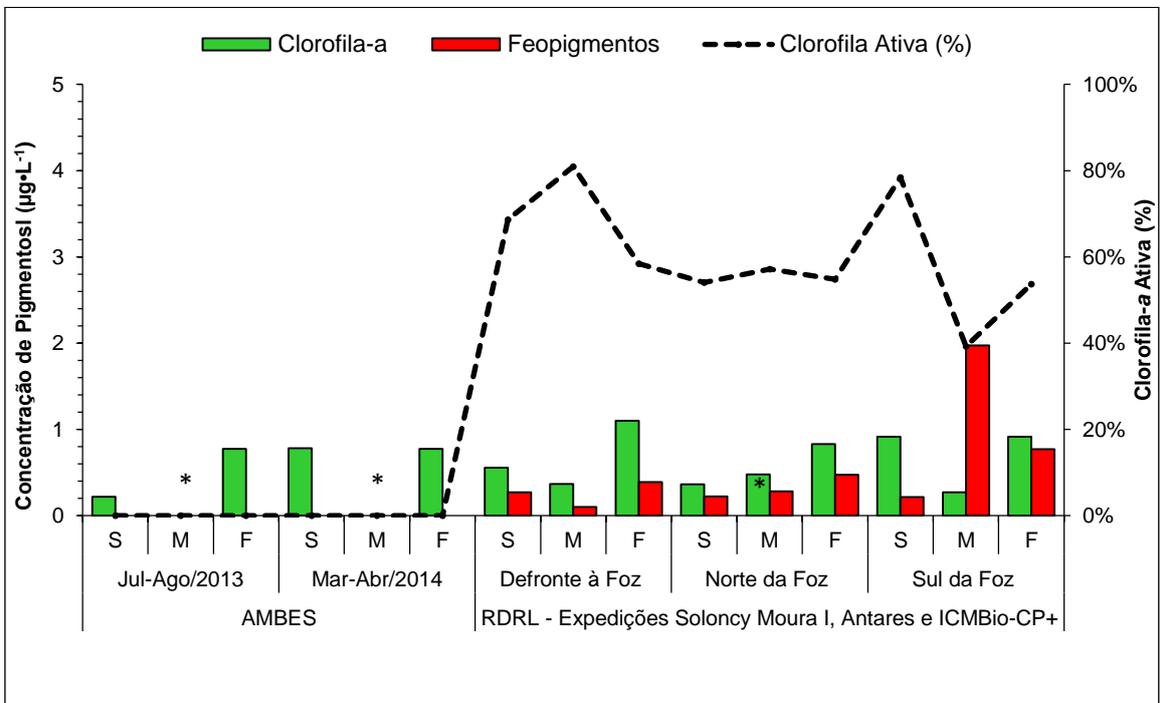
**Figura 15:** Média e variações da diversidade específica (bits·organismo<sup>-1</sup>) do fitoplâncton nas estações de amostragem de abril de 2016, através das Expedições Oceanográficas dos Navios Soloncy Moura II e Abaeté. As diversidades foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



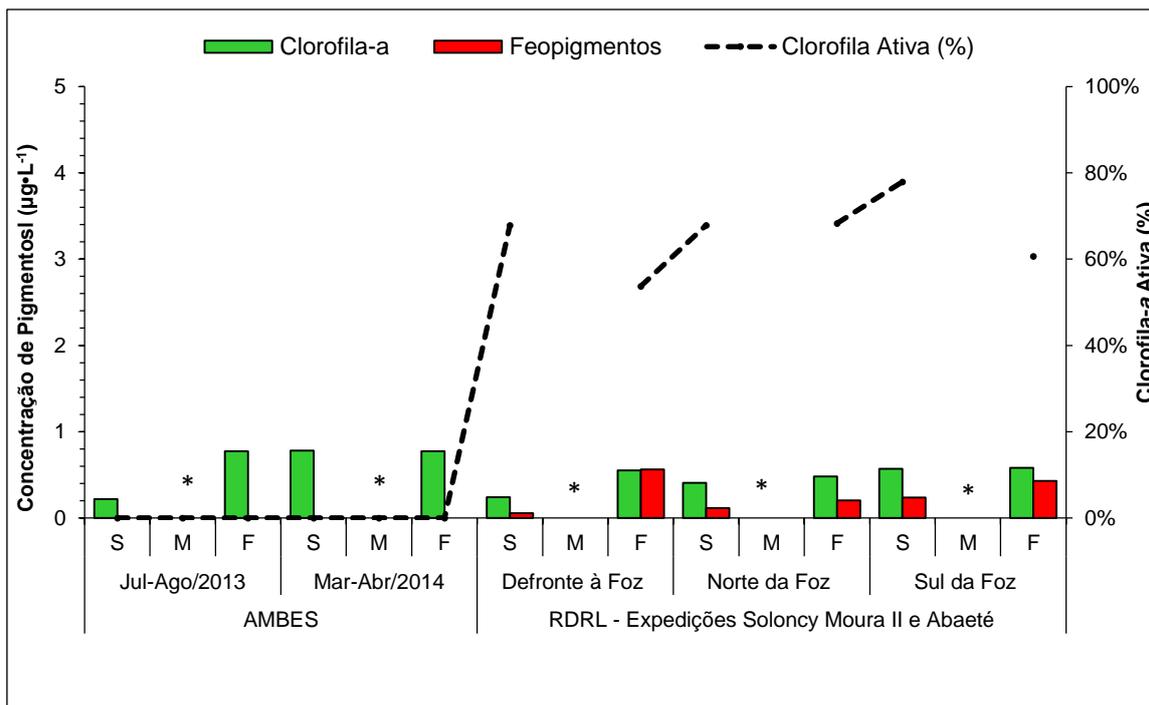
**Figura 16:** Média e variações da diversidade específica (bits·organismo<sup>-1</sup>) do fitoplâncton nas estações de amostragem de dezembro de 2016 (Expedições Oceanográficas do Navio do ICMBio), um ano e um mês após o impacto agudo. As diversidades foram agrupadas em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



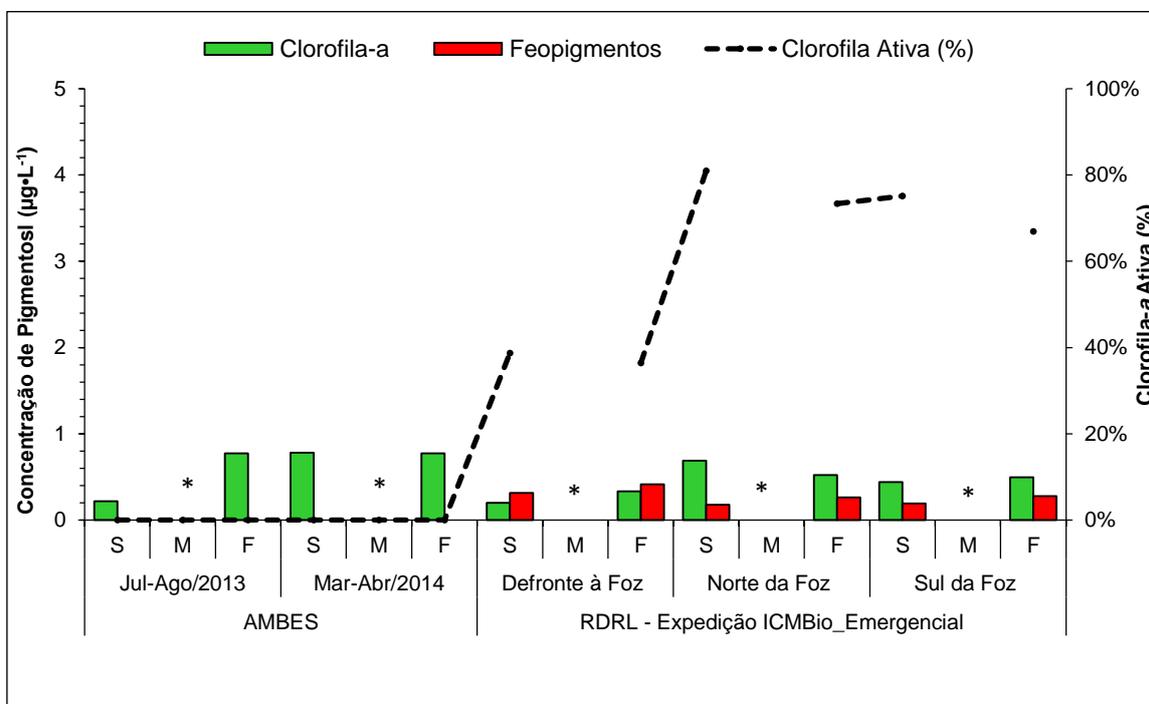
**Figura 17:** Variações das concentrações de clorofila-a ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e de feopigmentos ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média dos valores das estações de amostragem de novembro e dezembro de 2015 (Expedições Oceanográficas do Navio da Marinha Vital de Oliveira), durante o impacto agudo. Os pigmentos foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



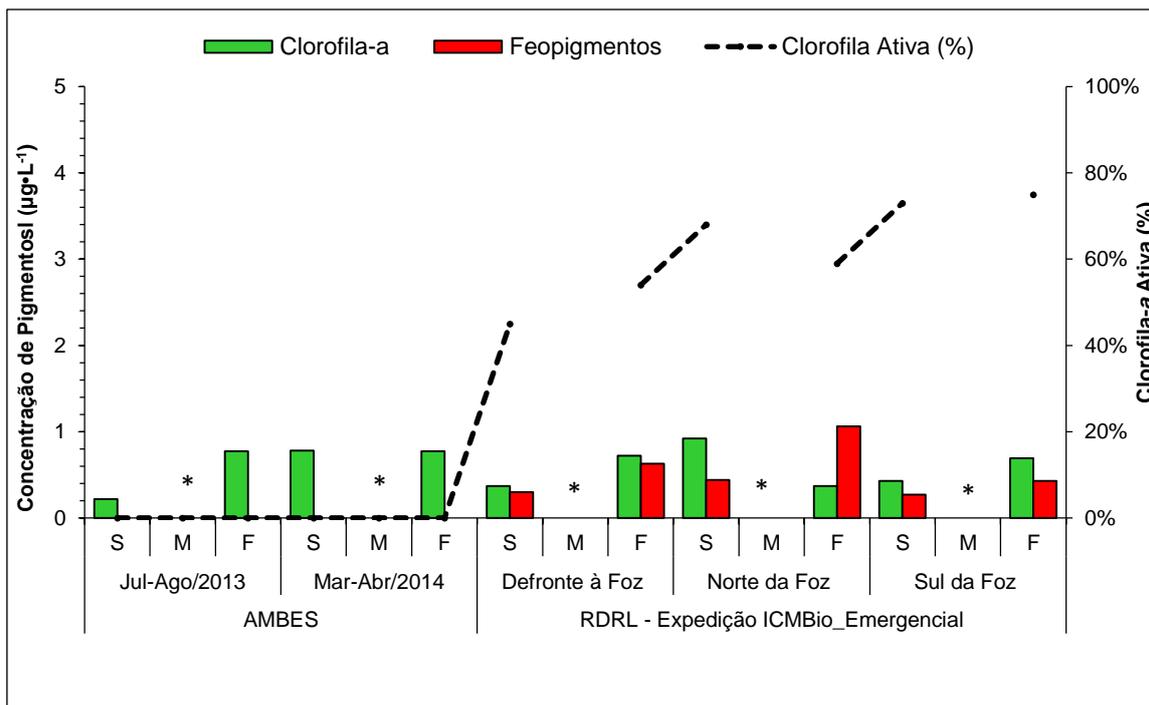
**Figura 18:** Variações das concentrações de clorofila-a ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e de feopigmentos ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média dos valores das estações de amostragem de janeiro e fevereiro de 2016 (Expedições Oceanográficas dos Navios Soloncy Moura I, Antares e ICMBio-CP+), durante o impacto crônico. Os pigmentos foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



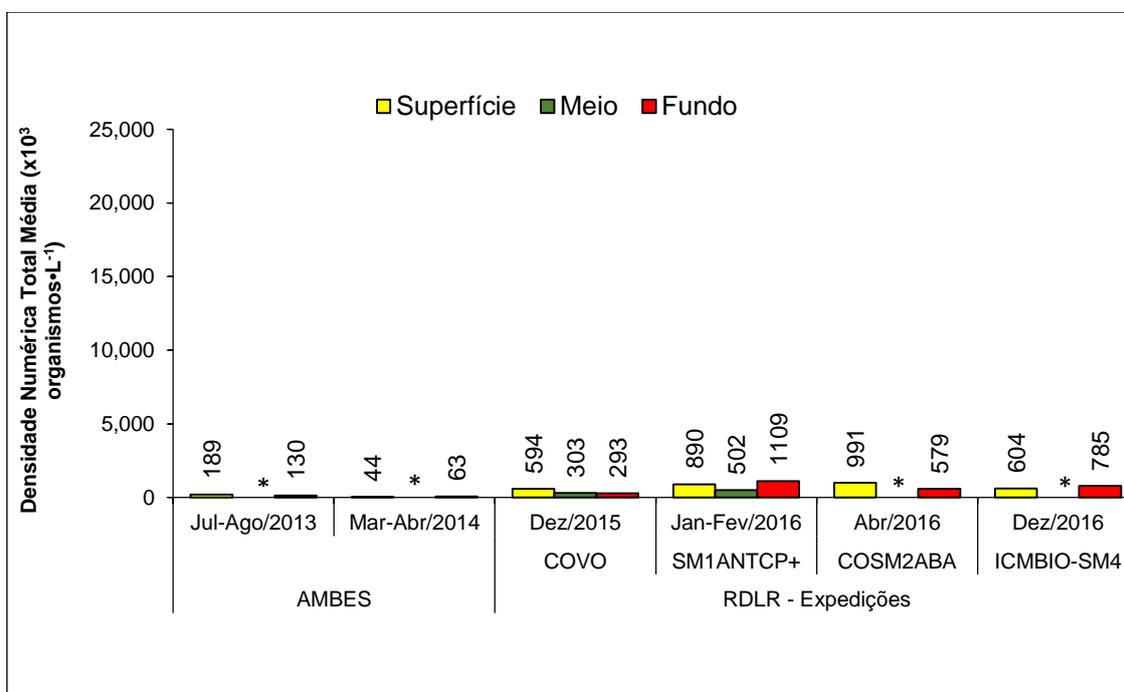
**Figura 19:** Variações das concentrações de clorofila-a ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e de feopigmentos ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média dos valores das estações de amostragem de abril de 2016, através das Expedições Oceanográficas dos Navios Soloncy Moura II e Abaeté. Os pigmentos foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



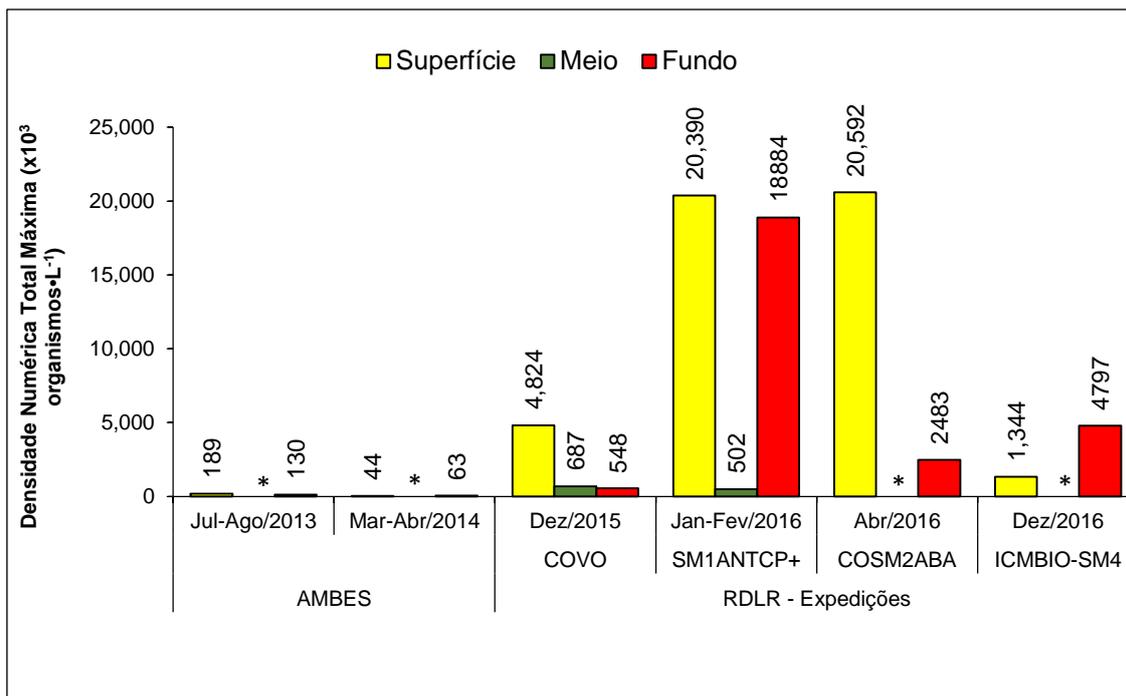
**Figura 20:** Variações das concentrações de clorofila-a ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e feopigmentos ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média dos valores das estações de amostragem de novembro de 2016 (Expedição Oceanográfica do Navio do ICMBio), um ano após o impacto agudo. Os pigmentos foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



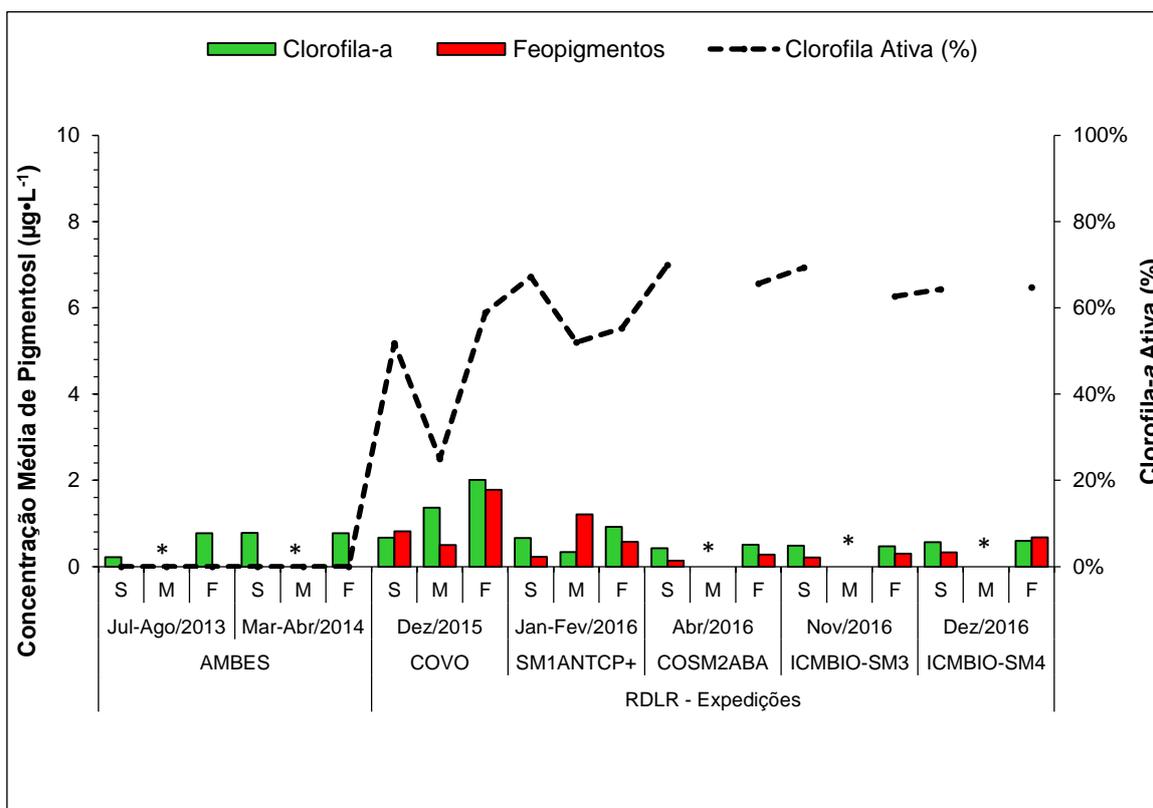
**Figura 21:** Variações dos valores de clorofila-a ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e feopigmentos ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média das estações de amostragem de dezembro de 2016 (Expedições Oceanográficas do Navio do ICMBio), um ano e um mês após o impacto agudo. Os pigmentos foram agrupados em três regiões: defronte, ao norte e ao sul da foz do rio Doce. \*Não analisado.



**Figura 22:** Dados pretéritos defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e média da densidade numérica do fitoplâncton total ( $\times 10^3 \text{ organismos}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de todas as Expedições Oceanográficas realizadas ao longo do monitoramento do Projeto Rio Doce Lama de Rejeito (RDRL).

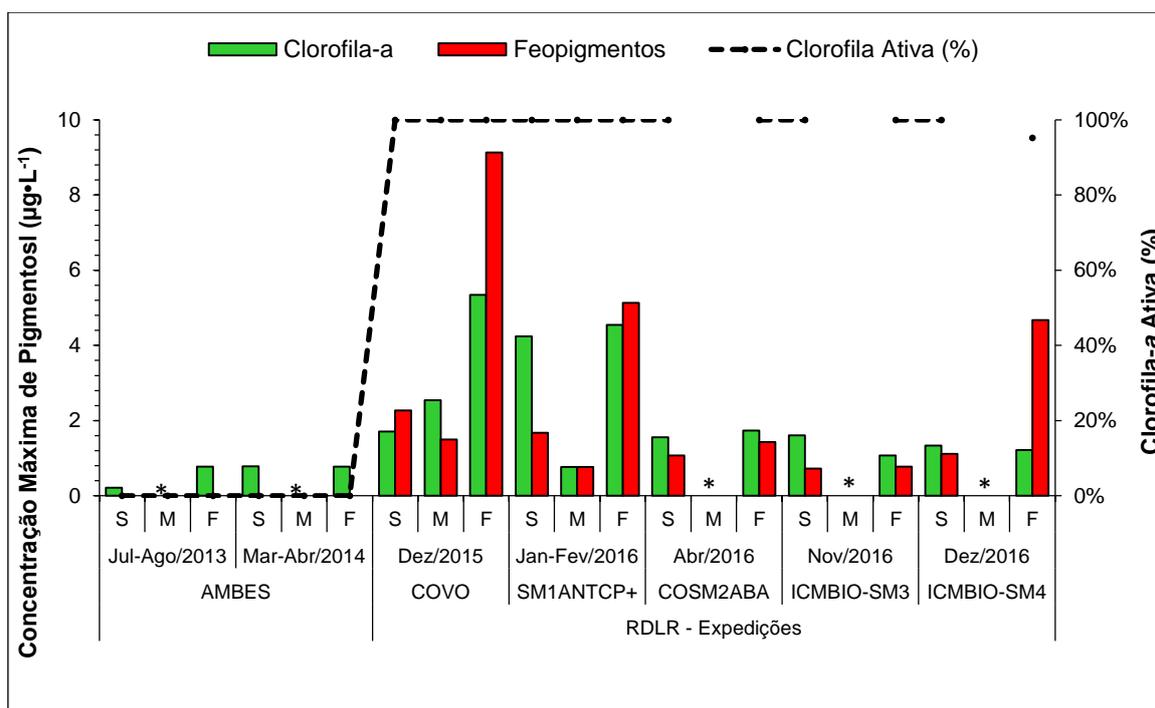


**Figura 23:** Dados pretéritos defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e máximos da densidade numérica do fitoplâncton total ( $\times 10^3$ organismos $\cdot L^{-1}$ ) de todas as Expedições Oceanográficas realizadas ao longo do monitoramento do Projeto Rio Doce Lama de Rejeito (RDLR).



**Figura 24:** Variações das concentrações de clorofila-a ( $\mu g \cdot L^{-1}$ ) e feopigmentos ( $\mu g \cdot L^{-1}$ ) defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e as concentrações médias das estações de amostragem de todas as Expedições Oceanográficas do Projeto Rio Doce Lama de Rejeito (RDLR). \*Não analisado. Onde: COVO é Cruzeiro Oceanográfico Vital de Oliveira; SM1ANTCP+ é a junção das Expedições Soloncy Moura I, Antares e Empresa CP+; COSM2-ABA é o Cruzeiro

Solncy Moura II e Abaeté; ICMBio-SM3 e ICMBio-SM4 são as Expedições do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade através do Navio Solncy Moura.



**Figura 25:** Variações das concentrações de clorofila-a ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e feopigmentos ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) defronte à foz do rio Doce obtidos no projeto AMBES e os valores máximos das estações de amostragem de todas as Expedições Oceanográficas do Projeto Rio Doce Lama de Rejeito (RDRL). \*Não analisado. Onde: COVO é Cruzeiro Oceanográfico Vital de Oliveira; SM1ANTCP+ é a junção das Expedições Solncy Moura I, Antares e Empresa CP+; COSM2-ABA é o Cruzeiro Solncy Moura II e Abaeté; ICMBio-SM3 e ICMBio-SM4 são as Expedições do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade através do Navio Solncy Moura.

## APÊNDICE B: ESTATÍSTICA DESCRITIVA

**Tabela 1:** Estatística descritiva da média da densidade numérica do fitoplâncton ( $\times 10^3$  organismos $\cdot L^{-1}$ ), Diversidade Específica [bits $\cdot$ organismo $^{-1}$ ], Clorofila-a [ $\mu g\cdot L^{-1}$ ] e Feopigmentos [ $\mu g\cdot L^{-1}$ ] na superfície (S), meio (M) e no fundo (F) das estações de amostragem coletadas em dezembro de 2015 (Expedição Vital de Oliveira), janeiro e fevereiro de 2016 (Expedições Soloncy Moura I, Antares e ICMBIO\_CP+), Abril de 2016 (Expedições Soloncy Moura II e Abaeté), Emergencial Novembro de 2016 e Dezembro de 2016.

Expedição	Período	Estatística Descritiva	Densidade			Diversidade			Clorofila-a			Feopigmentos		
			S	M	F	S	M	F	S	M	F	S	M	F
VITAL DE OLIVEIRA	Novembro e Dezembro de 2015	Mínimo	131	184	127	0,5	2,4	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		Máximo	4824	687	548	4,4	4,2	4,8	3,8	2,5	5,3	2,3	1,5	9,1
		Média	594	303	293	3,2	3,3	3,7	1,0	1,4	1,7	0,7	0,5	1,8
		Mediana	283	226	273	3,3	3,4	3,9	0,9	1,5	1,0	0,3	0,0	0,1
		Desvio Padrão	1143	191	132	1,0	0,6	0,8	1,2	1,3	2,1	0,9	0,9	3,0
SOLONCY MOURA I	Janeiro e Fevereiro de 2016	Mínimo	251		324	0,4		1,8	0,0		0,0	0,0		0,0
		Máximo	3452		1452	3,7		3,6	4,2		1,5	0,8		1,1
		Média	831		657	2,1		2,7	0,6		0,4	0,2		0,4
		Mediana	687		564	2,3		2,7	0,3		0,3	0,1		0,2
		Desvio Padrão	723		343	0,8		0,6	0,9		0,4	0,3		0,4
ANTARES	Janeiro e Fevereiro de 2016	Mínimo	104	502	239	1,3	3,3	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
		Máximo	741	502	12441	3,9	3,3	3,3	1,8	0,8	1,8	0,9	13,9	3,2
		Média	319	502	1386	2,8	3,3	2,0	0,7	0,3	0,4	0,2	1,2	0,7
		Mediana	282	502	541	3,0	3,3	1,9	0,6	0,4	0,0	0,1	0,2	0,5
		Desvio Padrão	162		3191	0,8		0,8	0,6	0,3	0,6	0,2	3,7	0,9
ICMBIO CP+	Janeiro e Fevereiro de 2016	Mínimo	189		112	0,9		1,5	0,0		0,0	0,0		0,0
		Máximo	20390		18884	4,6		4,7	2,4		4,5	1,7		5,1
		Média	1232		1316	3,4		3,4	0,5		1,5	0,1		0,5
		Mediana	429		537	3,6		3,6	0,5		1,2	0,0		0,2
		Desvio Padrão	3837		3539	1,0		0,9	0,6		1,4	0,3		1,0
SOLONCY MOURA II	Abril de 2016	Mínimo	243		151	0,5		0,7	0,0		0,0	0,0		0,0
		Máximo	20592		2483	4,0		3,8	1,4		1,5	0,9		1,4
		Média	1673		784	2,5		2,2	0,4		0,5	0,2		0,4
		Mediana	587		633	2,5		2,2	0,3		0,4	0,0		0,3
		Desvio Padrão	4080		603	0,9		0,8	0,4		0,4	0,3		0,3
ABAETE	Abril de 2016	Mínimo	127		116	1,6		2,2	0,0		0,0	0,0		0,0
		Máximo	684		915	4,1		4,4	1,6		1,7	1,1		1,1
		Média	309		375	3,0		3,2	0,4		0,5	0,1		0,2
		Mediana	278		324	3,1		3,2	0,3		0,4	0,1		0,1
		Desvio Padrão	136		193	0,6		0,6	0,4		0,4	0,2		0,2
ICMBIO EMERGENCIAL	Novembro de 2016	Mínimo							0,0		0,0	0,0		0,0
		Máximo							1,6		1,1	0,7		0,8
		Média							0,5		0,5	0,2		0,3
		Mediana							0,3		0,5	0,1		0,3
		Desvio Padrão							0,4		0,3	0,2		0,2
ICMBIO EMERGENCIAL	Dezembro de 2016	Mínimo	212		239	1,0		1,2	0,0		0,0	0,0		0,0
		Máximo	1344		4797	3,8		4,5	1,3		1,2	1,1		4,7
		Média	604		785	2,5		3,3	0,6		0,6	0,3		0,7
		Mediana	546		384	2,8		3,7	0,4		0,6	0,3		0,3
		Desvio Padrão	338		1112	1,0		0,9	0,4		0,3	0,3		1,2

## MONITORAMENTO DO ZOOPLÂNCTON

### Resultados do Zooplâncton coletado na região do Rio Doce entre novembro de 2015 e dezembro de 2016

Luiz Fernando Loureiro Fernandes e Juliano Bicalho Pereira

Departamento de Oceanografia e Ecologia - Universidade Federal do Espírito Santo. Av. Fernando Ferrari 514 – CEP 29075-910 - Vitória, Espírito Santo. E-mail: luiz.ufes@gmail.com

#### Resumo

O zooplâncton desempenha um papel importante nos ecossistemas marinhos, controlando a população de fitoplâncton, regenerando nutrientes e exportando matéria biogênica. Sua distribuição é limitada pelas características ambientais da zona pelágica, e as potenciais mudanças no ambiente podem promover vários níveis de respostas. O zooplâncton foi amostrado na região costeira do rio Doce, sudeste do Brasil, após o pior desastre de uma barragem de mineração já registrado na história brasileira. As amostras foram colhidas utilizando uma rede de plancton WP2 equipada com uma malha de 200 micra e um fluxômetro mecânico, e preservadas em formaldeído tamponado a 4% para posterior análise. Os resultados mostraram um aumento na abundância logo após o desastre com mais de 222.959 ind.m<sup>-3</sup> na foz do rio, um aumento de duzentas vezes o obtido uma estação próxima em anos anteriores, com duas espécies de copépodos, *Parvocalanus scotti* e *Oithona nana*, perfazendo até 80% desta abundância total. Também foi observada uma diminuição na riqueza e diversidade de espécies na área de amostragem, bem como uma mudança na composição das espécies. Um impacto significativo na comunidade zooplanctônica foi observado devido aos resíduos que vieram com a lama e que atingiram a área costeira do Rio Doce, com possíveis consequências para toda a cadeia trófica local.

**Palavras-chave:** zooplâncton; composição; diversidade; impacto ambiental; barragem de rejeito; Brasil.

#### Abstract

Zooplankton plays an important role in marine ecosystems by controlling the phytoplankton population, regenerating nutrients and exporting biogenic matter.

Their distribution is limited by the environmental characteristics of the pelagic realm, and potential changes in the environment may promote several levels of responses. Zooplankton was sampled in the coastal region at the Doce River, Southeast Brazil, after the worst mining dam disaster ever recorded in Brazilian history. Samples were collected using a WP2 plankton net fitted with a 200-micron mesh and a mechanical flowmeter, and preserved in a 4% buffered formaldehyde for further analysis. Results showed an increase in abundance right after the disaster with more than 222.959 ind.m<sup>-3</sup> at the river mouth, a two-hundred-fold increase over the past year at a station nearby, with two copepod species, *Parvocalanus scotti* and *Oithona nana*, making up to 80% of this total abundance. A decrease in species richness and diversity was also observed in the sampling area as well as a shift in species composition. A significant impact on the zooplankton community was observed due to the mining residues that reached the coastal area of the Doce River, Southeast Brazil, with possible consequences for the entire local food web.

**Keywords:** zooplankton; composition; diversity; environmental impact; tailing dam; Brazil.

## 1. Introdução

A comunidade planctônica representa a base da teia alimentar nos oceanos, sendo formada por uma imensa diversidade de organismos que ocupam, de muitas maneiras distintas, a coluna d'água em todas as profundidades (BRANDINI et al., 1997). O mesozooplâncton tem um papel fundamental nos ecossistemas marinhos dado sua capacidade de controlar as populações fitoplanctônicas (BANSE, 1994), regenerar nutrientes (KETCHUM, 1962) e exportar para águas mais profundas e para o sedimento a matéria biogênica (LONGHURST; HARRISON, 1989; LEGENDRE; RIVKIN, 2002). As populações de peixes podem ser afetadas pelas variações na comunidade zooplanctônica, com importantes consequências econômicas (MANN, 1993). Isto é altamente significativo, particularmente no caso dos pequenos pelágicos que são parte de uma cadeia alimentar curta baseada no zooplâncton (HUNTER; ALHEIT, 1995). Segura et al. (2016) analisando a lama de uma barragem rompida observou a potencial mobilidade de Ba, As, Cd, Sr, Fe, Mn, Al, Pb e outros elementos da

lama para a água do mar e sedimentos. Altas concentrações de metais pesados podem diminuir significativamente o sucesso de recomposição da biodiversidade zooplanctônica afetando não somente as pistas necessárias para as desovas (luz, temperatura e oxigênio) mas também devido à exposição crônica a uma variedade de metais pesados (MOREIRA et al., 2016). A distribuição de espécies planctônicas marinhas está limitada às características biogeofísicas do ambiente pelágico, sendo fundamental para a compreensão da potencialidade das respostas às mudanças no ambiente (PEPIN et al., 2015). Condições favoráveis podem conter certas espécies que irão se sobrepôr a outras, enquanto que as que não conseguem escapar das condições desfavoráveis sofrem stress e um aumento na mortalidade (SCHULZ et al., 2010).

Visto a complexidade e a grande lacuna de dados existentes na foz do Rio Doce e regiões adjacentes para comunidades zooplanctônicas, este relatório visa caracterizar estas comunidades na região da foz do Rio Doce e adjacências para verificar os impactos iniciais da pluma de sedimentos provenientes do rompimento da barragem da SAMARCO em Mariana.

## **2. Materiais e Métodos**

A malha amostral foi formada por estações amostrais englobando a região da APA Costa das Algas, a Foz do Rio Doce, a região de Barra Nova e a região de Abrolhos, além de coletas isoladas em Vitória, Guarapari e Degredo, em coletas realizadas em quatro expedições pelos navios Vital de Oliveira (21 estações) durante o início do acidente, Soloncy Moura I (21 estações) um pouco mais de 1 mês após, Soloncy Moura II (27 estações) aproximadamente 4 meses após e Abaeté (18 estações) um ano após a primeira campanha (Figura 1). Foram feitos arrastos oblíquos de zooplâncton com uma rede de plâncton do tipo WP-2 com malha de 200 micrômetros, contendo um fluxômetro mecânico na abertura da boca da rede. O material coletado foi preservado em formalina 4% tamponada com tetraborato de sódio. Cada amostra foi colocada em frasco de polietileno de 500mL devidamente rotulado.

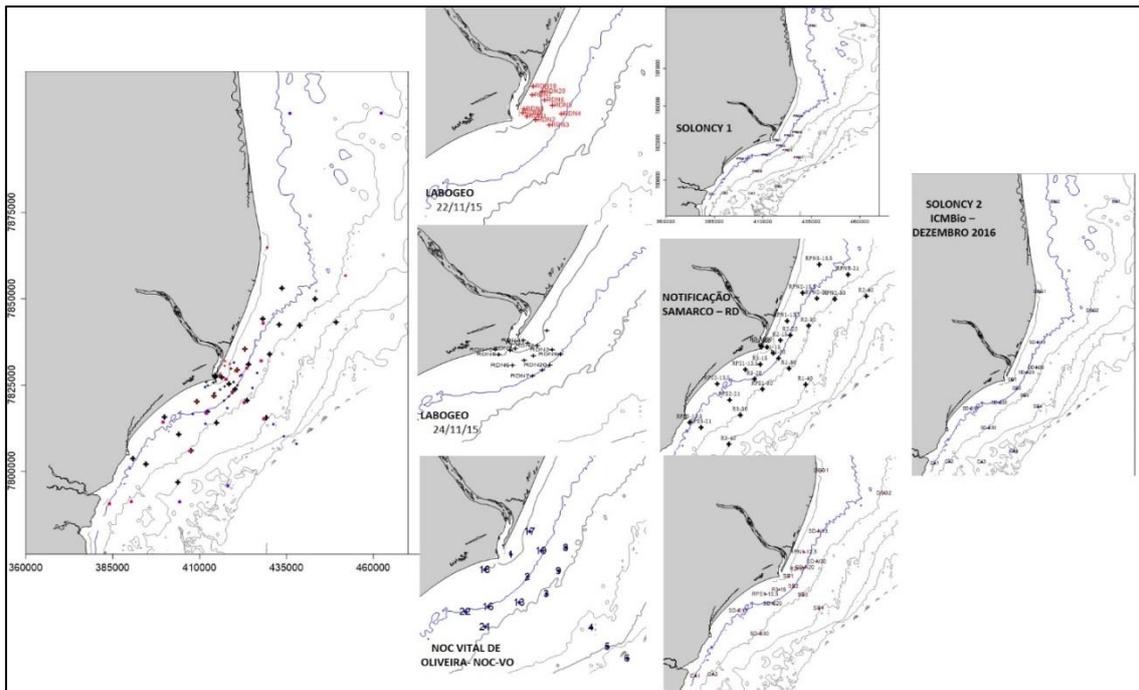


Figura 1: Mapa contendo as estações amostrais nas diferentes expedições realizadas na Foz do Rio Doce.

As amostras foram fracionadas de acordo com a densidade de organismos nas amostras. Para a obtenção de subamostras foi utilizado o partidor Folsom Plankton Sample Splitter (Hidrobios®), sendo o número de divisões (1/2, 1/4, 1/8... até 1/1024) feito de modo a garantir a presença de pelo menos 100 espécimes na alíquota.

As subamostras obtidas foram analisadas sob microscópio estereoscópico (Nikon SMZ800) utilizando câmaras de Bogorov para separação em grandes grupos taxonômicos.

Sequencialmente foi feita a identificação dos componentes do zooplâncton ao menor nível taxonômico possível, utilizando bibliografia especializada (e.g. BOLTOVSKOY, 1999; BONECKER, 2006) e, quando necessário, foi utilizado o microscópio óptico Nikon Eclipse 50i para identificação de partes específicas dos organismos para auxiliar nesta identificação. A nomenclatura dos táxons foi checada junto ao banco de dados internacional ITIS – Integrated Taxonomic Information System (<http://www.itis.gov>) para verificação da validade do nome.

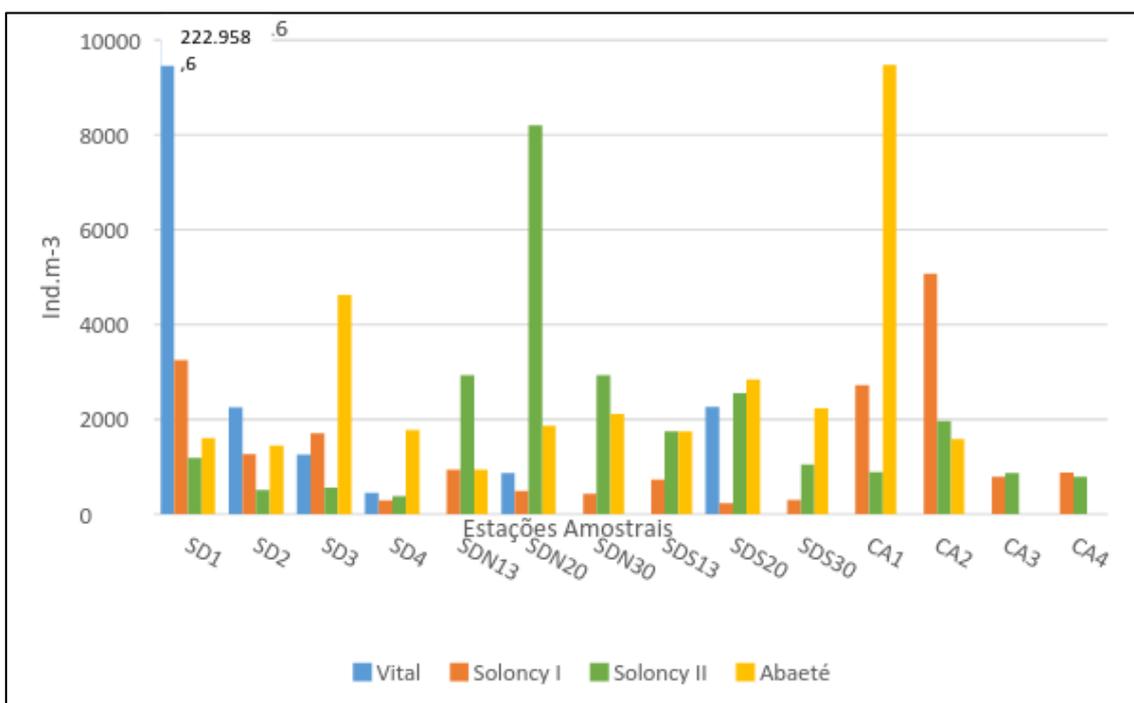
Índices ecológicos como a diversidade de Shannon-Wiener ( $H'$ ) e riqueza ( $S$ ) foram calculados para todas as amostras, bem como sua abundância (em indivíduos por metro cúbico de água filtrada). Uma análise de agrupamento (Cluster) foi feita para as amostras coletadas ao longo do transecto da Foz do

Rio Doce para as 4 campanhas amostrais. Todas as análises foram feitas utilizando o software Primer v 6.0 (CLARKE; GORLEY, 2006)

### 3. Resultados

O número de táxons foi variável entre as campanhas amostrais. Nas coletas feitas pelo navio Vital de Oliveira, foram identificados 64 taxa; Soloncy Moura I 66 taxa; Soloncy Moura II 53 taxa e Abaeté 42 taxa.

A maior abundância foi registrada logo após a chegada da lama de rejeito na foz do Rio Doce no primeiro ponto amostral onde foram registrados 222.958,6 ind.m<sup>-3</sup>, valor este nunca antes encontrado para a região costeira do Espírito Santo. Duas espécies de copépodes, *Parvocalanus scotti* e *Oithona nana*, perfizeram 80% desta abundância. Nas duas estações amostrais mais próximas da foz seguindo um transecto em direção à isóbata de 40 metros, foi observado um padrão de redução entre a primeira, segunda e terceira campanhas, sendo que na quarta houve um ligeiro aumento na abundância (Figura 2). À medida que a profundidade foi aumentando, este padrão não mais foi observado sendo que as maiores abundâncias ocorreram na quarta campanha, chegando a apresentar até 4.624 ind.m<sup>-3</sup> na estação SD3 (Figura 2).



**Figura 2:** Abundância total do Zooplâncton (em indivíduos por metro cúbico) na região de estudo durante as quatro expedições amostrais.

Outro padrão observado foi quando comparadas as regiões ao sul e ao norte do transecto principal saindo do Rio Doce, onde os valores ao norte foram mais expressivos que ao sul na campanha do Soloncy Moura II, chegando a apresentar 8.202,4 ind.m<sup>-3</sup> na estação SDN20 (Figura 2).

Foi observada uma grande abundância na região que compreende a APA Costa das Algas durante a campanha do Abaeté, logo no primeiro ponto amostral (CA1), onde foram observados 9.473,2 ind.m<sup>-3</sup>, sendo que 5.281 ind.m<sup>-3</sup> (55,7%) corresponderam a uma única espécie, o copépode *Temora turbinata*.

Analisando as espécies de Copepoda que ocorreram no transecto da saída da Foz do Rio Doce (SD1, SD2, SD3 e SD4) entre as 4 expedições, pôde-se observar dois agrupamentos principais onde as espécies com maior frequência de ocorrência formaram um grupo (*Corycaeus giesbrechti* e *Paracalanus quasimodo* que foram observados em todas as estações amostrais, *Temora stylifera*, *Temora turbinata* e *Centropages velificatus* que foram também bastante frequentes) e as demais espécies menos frequentes formando outro grande grupo (Figura 3).

Com relação aos demais táxons também no mesmo transecto, pôde-se observar dois grandes agrupamentos, sendo um formado por Gastropoda (que ocorreu em todas as estações amostrais de todas as expedições), Bivalvia, Pteropoda e *Oikopleura longicauda*, e outro formado pelos demais grupos com menor frequência de ocorrência (Figura 4)

Quando agrupadas as diferentes estações amostrais da Foz do Rio Doce nas diferentes expedições realizadas, observou-se que as estações que mais se assemelharam foram as do Abaeté (SD2, SD3 e SD4) e a que apresentou menor similaridade foi a estação SD1 da expedição Vital de Oliveira, onde foram encontrados os maiores valores de abundância entre todas as expedições e estações amostrais (Figura 5).

A diversidade dos copépodes nas diferentes estações amostrais foi analisada para as quatro expedições. A maioria dos valores encontrados está abaixo de 2 bits.ind<sup>-1</sup>, exceto a estação SD-S30 durante a expedição do Soloncy I onde o valor encontrado foi de 2,045 bits.in<sup>-1</sup> (Figura 6).

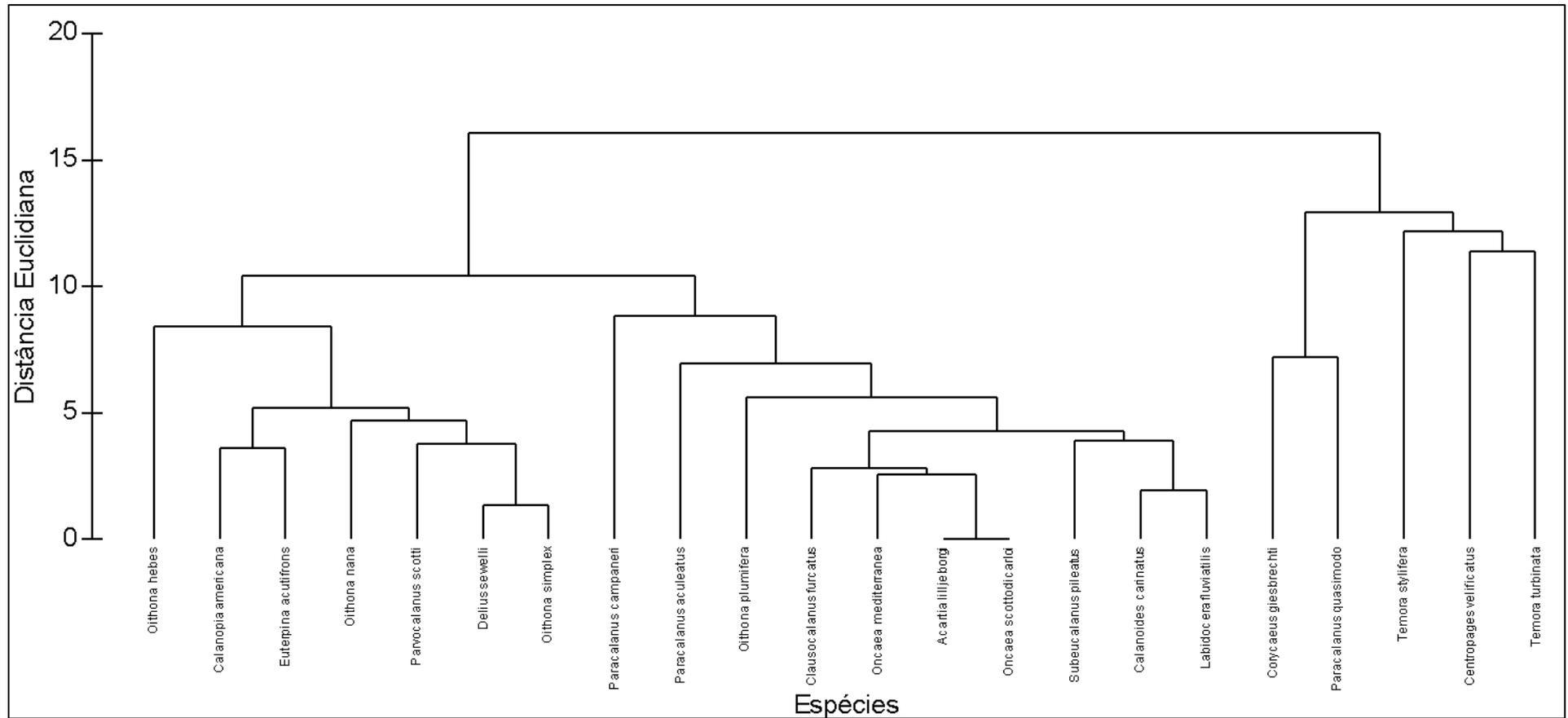


Figura 3: Agrupamento das espécies de Copepoda entre as diferentes estações amostrais ao longo do transecto da Foz do Rio Doce nas 4 expedições.

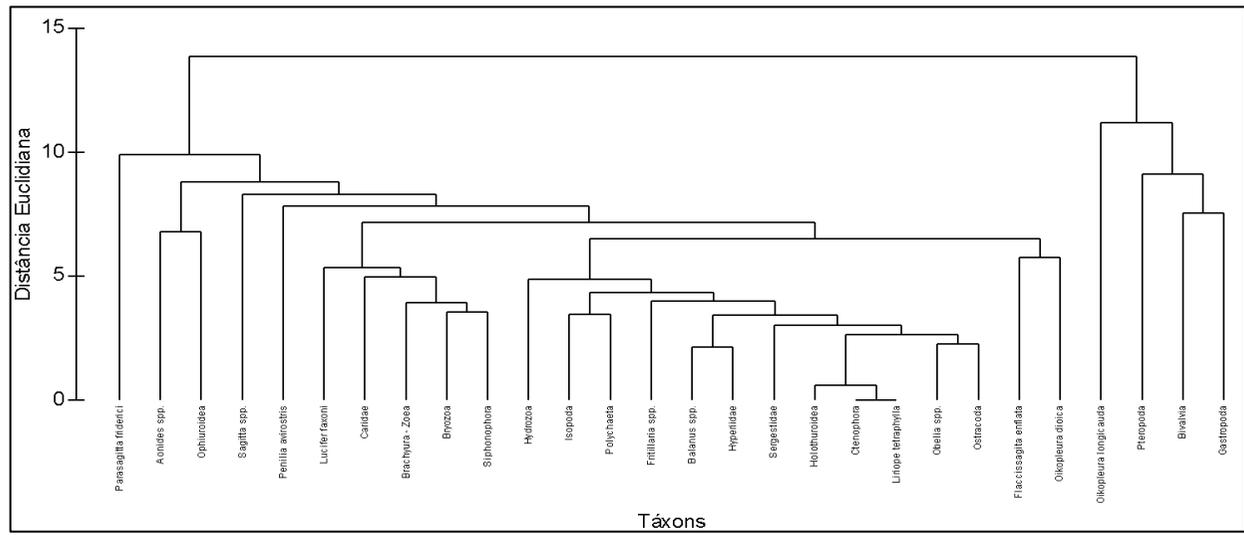


Figura 4: Agrupamento dos demais táxons entre as diferentes estações amostrais ao longo do transecto da Foz do Rio Doce nas 4 expedições.

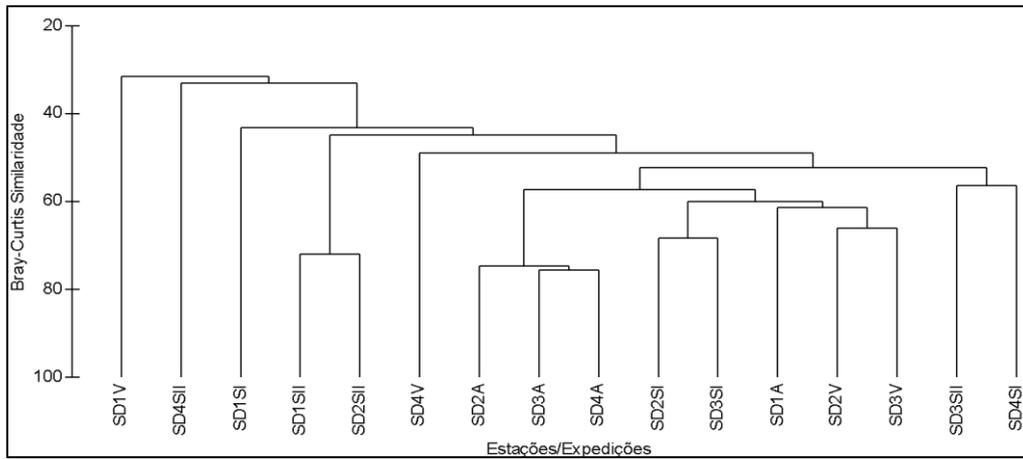


Figura 5: Agrupamento das diferentes estações amostrais ao longo do transecto da Foz do Rio Doce nas 4 expedições.

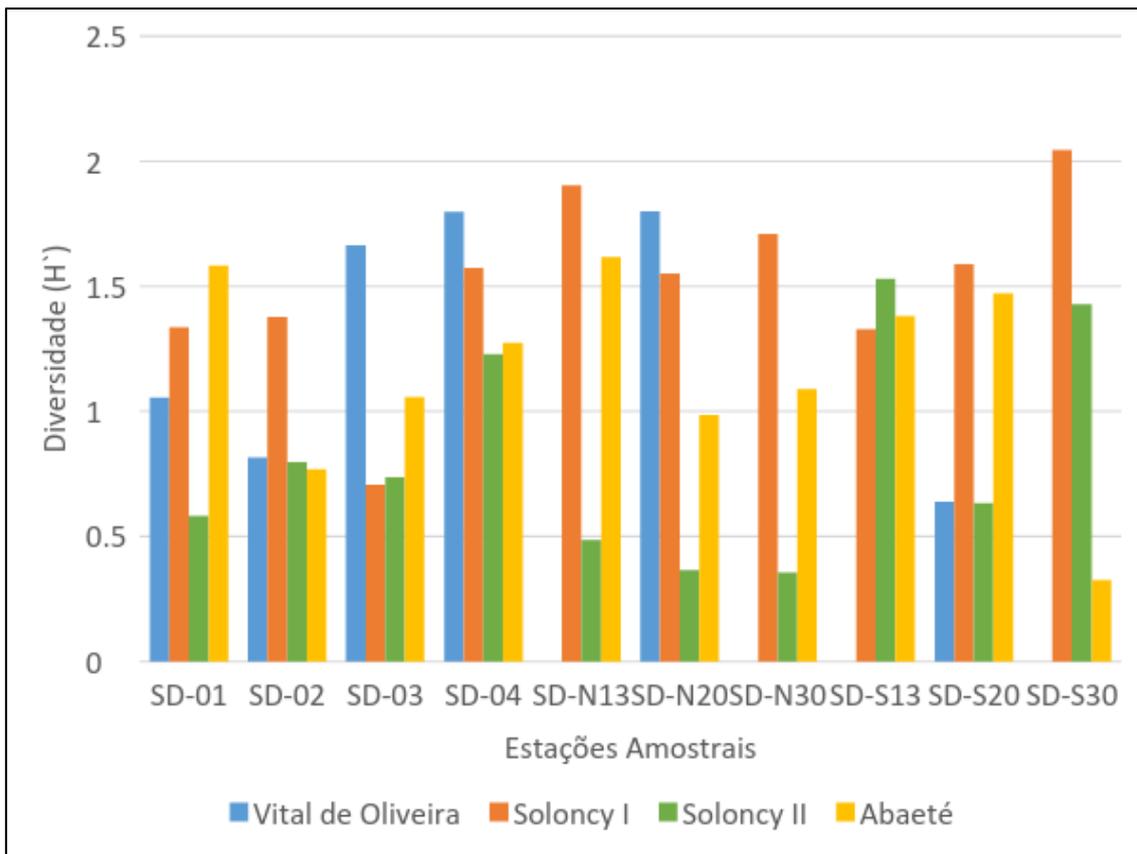


Figura 6: Diversidade de Copepoda ( $\text{bits.ind}^{-1}$ ) nas diferentes estações amostrais ao longo das 4 expedições.

#### 4. Discussão

A variação do número de táxons pode ter ocorrido devido ao número e posição das estações amostrais. Mesmo assim, logo após o impacto agudo, ao longo do ano foi observado um decréscimo neste número o que pode estar associado a uma possível perda de diversidade biológica na região, a qual necessita ser monitorada com maior frequência e por um tempo maior.

A partir de um registro anterior (PETROBRAS, 2015), um aumento de duzentas vezes na abundância foi observado em uma estação próxima. Isso pode ter ocorrido devido a fertilização pela adição de ferro proveniente da lama que inundou a região (Segura et al., 2016), promovendo um aumento na população de fitoplâncton e, conseqüentemente, na comunidade de zooplâncton. López e Anadón (2008) mencionam que os copépodos são os maiores herbívoros do fitoplâncton, mesmo em regiões oligotróficas, com impacto de herbivoria de até 100% da produção primária. Este enorme aumento na abundância de copépodos na foz do rio Doce poderia ser facilmente atribuído à grande população de

fitoplâncton da área, uma vez que os nutrientes não eram limitantes nesse ponto, causando uma explosão na população local.

A abundância excessiva de um único ou dois táxons como ocorreu nas campanhas do Abaeté e do Vital de Oliveira, respectivamente, demonstram um desequilíbrio muito grande na comunidade zooplânctônica. Por mais que fosse um período reprodutivo destas espécies, os valores são muito maiores do que o normalmente encontrado e já registrado para a região (PETROBRAS, 2015). Estas variações não estão correlacionadas com variações sazonais visto que o estudo supracitado fez coletas durante os períodos de inverno e verão, coincidindo com a estação do ano caracterizadas neste estudo. Estes altos valores de abundância e dominância indicam que certos organismos apresentam maior resistência a impactos ou alterações no meio, bem como a presença de alimento.

Apesar disto, estas espécies *per se* não conseguem manter a diversidade biológica na região nem o sucesso da cadeia alimentar, privilegiando apenas espécies que sejam adaptáveis a variação do alimento e demais condições ambientais. Estes dados podem ser observados pelos baixos valores de diversidade de copépodes encontrados nas diferentes expedições e estações amostrais. Maior diversidade foi observada mais longe da boca do rio, indicando uma forte influência negativa do deslizamento de lama na área. Laprise e Dodson (1994) mencionam que a variabilidade abiótica é um fator importante que influencia a distribuição e a diversidade de espécies do zooplâncton. Uma vez que a diversidade aumentou quando as águas foram mais diluídas, mostra que o impacto sobre esses organismos são principalmente onde a fonte de perturbação é mais forte.

De acordo com Segura et al. (2016), a compreensão de todos os mecanismos que influenciam a toxicidade em sistemas aquáticos / terrestres é uma tarefa difícil devido à influência de variáveis químicas, físicas e biológicas, o que pode ter sido o caso neste estudo. No entanto, o impacto não foi caracterizado especificamente na toxicidade dos organismos, uma vez que não foi avaliado neste momento, mas na composição da espécie e abundância, o que pode ter sido afetado pelos metais pesados presentes na água, com uma grande diminuição em abundância e mudanças em composição após o impacto agudo da lama. Luoma e Rainbow (2005) mencionam que a resposta dos

contaminantes (metais) difere entre as espécies, e os parâmetros fisiológicos incluem taxas de influxo de metal na água, alimentos e taxas de crescimento. Estes parâmetros devem ser levados em consideração na avaliação dos riscos ecológicos da contaminação.

Farkas et al. (2017), estudando a influência da fração de grão fino de rejeitos de uma indústria de mineração, descobriu que essas partículas podem ser absorvidas e ingeridas, assim como permanecerem unidas à superfície do copépodo, com o potencial de causar efeitos a longo prazo no balanço de energia dos animais, especialmente para nauplii. A mudança na composição de espécies observada neste estudo com uma diminuição na população pode ser o resultado de tal ingestão, causando impacto letal com o entupimento do aparato alimentar.

As propriedades da coluna de água, além da produção primária e da composição das espécies de zooplâncton, abundância e biomassa por um longo período de tempo, devem ser documentadas para compreender a estrutura da comunidade zooplanctônica (Coyle et al., 2008).

Impactos futuros na cadeia alimentar, bem como na estrutura populacional, precisam ser melhor avaliados em monitoramentos contínuos da comunidade zooplanctônica para que se possa verificar o sucesso ou o declínio das populações locais.

## **5. Conclusões**

Houve um impacto devido à lama da barragem de mineração que atingiu a área costeira do rio Doce na comunidade zooplanctônica, alterando sua estrutura com perda imediata de diversidade e aumento na abundância de algumas espécies. Foi constatada uma diminuição da abundância após o impacto, com mudanças na diversidade e composição das espécies, mostrando que o impacto permaneceu na área com possibilidade de consequências a longo prazo para o ecossistema.

## **Agradecimentos**

Este trabalho foi apoiado pelo Ministério da Marinha - Centro de Hidrografia e Navegação (CHM) com tempo de navio no N.OC. "Vital de Oliveira" e pelo

Ministério do Meio Ambiente - Instituto Chico Mendes para a Biodiversidade (ICMBio) com tempo de navio no N.Pq. "Soloncy Moura".

## Referências

- BANSE, K. Grazing and zooplankton production as key controls of phytoplankton production in the open ocean. *Oceanography*, 7:13–20, 1994.
- BOLTOVSKOY, D. (Ed.). South Atlantic zooplankton. Leiden: Backhyus Publs., 1999. 1706 p.
- BONECKER, S. L. C. (Ed). Atlas de zooplâncton da região central da Zona Econômica Exclusiva brasileira. 1. ed. Rio de Janeiro: Museu Nacional, 2006. v. 1. 234 p
- BRANDINI, F.P.; LOPES, R.M.; GUTSEIT, K.S.; SPACH, H.L.; SASSI, R. 1997. Planctonologia na plataforma continental do Brasil. Diagnose e revisão bibliográfica. Ministério do Meio Ambiente e da Amazônia Legal – IBAMA, 196 p.
- CLARKE, K.R.; GORLEY, R.N. PRIMER v6: User Manual/Tutorial. PRIMER-E, Plymouth, 2006. 192pp.
- COYLE, K.O.; PINCHUK, A.I.; EISNER, L.B; NAPP, J.M., Zooplankton species composition, abundance and biomass on the eastern Bering Sea shelf during summer: The potential role of water-column stability and nutrients in structuring the zooplankton community. *Deep-Sea Res. II*, 55, 1775-1791. 2008.
- ESCOBAR, H. Mud tsunami wreaks ecological havoc in Brazil. *Science*, 350 (6265): 1138-1139. 2015.
- FARKAS, J.; ALTIN, D.; HAMMER, K.M.; HELLSTRØM, K.C.; BOOTH, A.M.; HANSEN, B.H. Characterization of fine-grained tailings from a marble processing plant and their acute effects on the copepod *Calanus finmarchicus*. *Chemosphere*, 169: 700-708. 2017.
- GARCIA, L.C.; RIBEIRO, D.B.; ROQUE, F.DE O.; OCHOA-QUINTERO, J.M.; LAURANCE, W.F. Brazil's worst mining disaster: Corporations must be compelled to pay the actual environmental costs. *Ecol. Appl.*, 27(1), 5-9. 2017.
- HUNTER, J. R.; ALHEIT, J. (Eds.) International GLOBEC Small Pelagic Fishes and Climate Change Program. Report of the First Planning Meeting, La Paz, Mexico, 20 a 24 June 1994. GLOBEC Report, 8, 1995. 72 pp.
- KETCHUM, B. H. Regeneration of nutrients by zooplankton. *Cons. int. Explor. Mer*, 153:142–147. 1962.

LAPRISE, R.; DODSON, J.J. Environmental variability as a factor controlling spatial patterns in distribution and species diversity of zooplankton in the St. Lawrence Estuary. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 107, 67-81. 1994.

LEGENDRE, L.; RIVKIN, R. B. Fluxes of carbon in the upper ocean: regulation by food-web control nodes. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 242:95–109. 2002.

LONGHURST, A. R.; HARRISON, W. G. The biological pump: profiles of plankton production and consumption in the upper ocean. *Prog. Oceanogr.*, 22:47–123. 1989.

LUOMA, S.N; RAINBOW, P.S. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environ. Sci. Technol.*, 39(7), 1921-1931. 2005.

MANN, K. H. Physical oceanography, food chains, and fish stocks: a review. *ICES J. Mar. Sci.*, 50:105-119. 1993.

MOREIRA, F.W.A.; LEITE, M.G.P.; FUJACO, M.A.G.; MENDONÇA, F.P.C.; CAMPOS, L.P.; ESKINAZI-SANT'ANNA, E.M. Assessing the impacts of mining activities on zooplankton functional diversity. *Acta Limnol. Bras.*, 28(107), 1-19. 2016.

PEPIN, P.; JOHNSON, C.L.; HARVEY, M.; CASALT, B.; CHASSÉ, J.; COLBOURNE, E.B.; GALBRAITH, P.S.; HEBERT, D.; LAZIN, G.; MAILLET, G.; PLOURDE, S.; STARR, M. A multivariate evaluation of environmental effects on zooplankton community structure in the western North Atlantic. *Progress in Oceanography*, 134:197-220. 2015.

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). Anexo II.2.2-6 – Estrutura da Comunidade Zooplânctônica: Descritores espaciais e temporais.

RAMIREZ-LLODRA, E.; TRANNUN, H.C.; EVENSET, A.; LEVIN, L.A.; ANDERSSON, M.; FINNE, T.E.; HILARIO, A.; FLEM, B.; CHRISTENSEN, G.; SCHAANNING, M.; VANREUSEL, A. Submarine and deep-sea mine tailing placements: A review of current practices, environmental issues, natural analogs and knowledge gaps in Norway and internationally. *Mar. Pollut. Bull.*, 97 (1-2), 13-25. 2015.

RICO, M.; BENITO, G.; DÍEZ-HERRERO, A. Floods from tailing dam failures. *J. Hazard. Mater.*, 154, 79-87. 2008.

SCHULZ, J. ; BARZ, K.; AYON, P.; LÜDTKE, A.; ZIELINSKI, O.; MENGEDOHT, D.; HIRCHE, H-J. Imaging of plankton specimens with the lightframe on-sight keyspecies investigation (LOKI) system. J. of the European Optical Society. Rapid Publications 5, 100175. 2010.

SEGURA, F.R.; NUNES, E.A.; PANIZ, F.P.; PAULELLI, A.C.C.; RODRIGUES, G.B.; BRAGA, G.U.L.; PEDREIRA FILHO, W. DOS R.; BARBOSA JR., F.; CERCHIARO, G.; SILVA, F.F.; BATISTA, B.L. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). Environ. Poll., 218, 813-825. 2016.