

**Chamada 09/2018 - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação para Recuperação das
Áreas Impactadas pelo Rompimento da Barragem de Fundão – Mariana – MG**

FAPEMIG/FAPES/FUNDAÇÃO RENOVA

RELATÓRIO FINAL

APQ-00183-19

**BIOGEOQUÍMICA, ECOGENÔMICA, E ECOTOXICOLOGIA EM ÁREAS COM
INFLUÊNCIA DA FOZ DO RIO DOCE**

Alegre

Março / 2024

Equipe executora:

Coordenação geral

Cristiane dos Santos Vergilio (LABTOX/UFES) – Coordenação geral

Carlos Eduardo de Rezende (LCA/UENF) - Pesquisador Principal Doutor

Biogeoquímica - Laboratório de Ciências Ambientais - UENF

Carlos Eduardo de Rezende (LCA/UENF) - Pesquisador Principal Doutor

Pedro Vianna Gatts (UENF) - Pesquisador Colaborador Doutor

Mariana Freitas de Souza (UENF) - Pesquisador Colaborador Mestre

Diogo Quitete Ribeiro de Almeida - Pesquisador Colaborador Graduado

Braulio Cherene Vaz de Oliveira - Pesquisador Colaborador Graduado

Échily Sartori (UENF) - Aluno(a) de Doutorado

Diego Lacerda de Souza (UENF) - Aluno(a) de Pós - Doutorado

Biogeoquímica / Mineralogia - Laboratório de Análise de Minerais e Rochas - Instituto LAMIR

Anelize M B Rumbelsperger (UFPR) – Pesquisador Colaborador Doutor

Metagenômica Microbiana - Laboratório de Microbiologia - UFRJ

Fabiano Lopes Thompson (UFRJ) - Pesquisador Principal Doutor

Gizele Duarte Garcia (UFRJ) - Pesquisador Colaborador Doutor

Eduardo Siegle (USP) - Pesquisador Colaborador Doutor

Claudia Yuki Omachi (USP) - Pesquisador Colaborador Doutor

Comunidade bentônica (área recifal) – Laboratório de Biodiversidade e Conservação

Marinha - USP

Ronaldo Bastos Francini Filho (USP) - Pesquisador Colaborador Doutor

Ecotoxicologia – Laboratório de Ecotoxicologia - UFES

Cristiane dos Santos Vergilio (LABTOX/UFES) – Coordenação geral

Higor Santos de Oliveira - Pesquisador Colaborador Graduado

Luma de Oliveira Mulinari - Pesquisador Colaborador Graduado

Thaciana Fabíola Marques - Pesquisador Colaborador Mestre

Gabriela Munis Campos - Pesquisador Colaborador Graduado
Anna Luiza de Souza Pereira - Aluno(a) de Graduação
Daniel Macêdo de Assis - Aluno(a) de Graduação
Marjore Kinaip de Araujo Moreira Barbosa - Aluno(a) de Graduação
Nayra Bento Côgo - Aluno(a) de Graduação
Daiane da Silva Bernardo - Aluno(a) de Graduação
Isabella Oliveira Pimentel Corriça - Aluno(a) de Graduação
Karoline Campi - Aluno(a) de Graduação
Letícia Pacheco Ribeiro - Aluno(a) de Graduação
Jéssica Dutra Ferreira (UFES) - Graduado em Ciências Biológicas
Ingrid Ferreira dos Santos (UFES) - Aluna de graduação
Ana Luiza Gonçalves Sepulcro (UFES) - Aluna de graduação

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS.....	11
1. APRESENTAÇÃO.....	14
RESUMO.....	16
2. INTRODUÇÃO.....	17
3. OBJETIVOS.....	21
3.1. Objetivo geral.....	21
3.2. Objetivos específicos.....	21
4. ATIVIDADES REALIZADAS NO PERÍODO.....	22
5. METODOLOGIA.....	26
5.1. Coleta das amostras ambientais.....	26
5.2. Caracterização físico-química da água e do sedimento.....	34
5.2.1. Material particulado em suspensão.....	34
5.2.2. Matéria orgânica particulada (MOP).....	34
5.2.3. Matéria orgânica dissolvida (MOD).....	34
5.2.4. Determinação da composição elementar e isotópica de carbono e nitrogênio na MOP e MOD..	35
5.2.5. Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD)	35
5.2.6. Determinação de pigmentos da coluna d'água.....	35
5.2.7. Granulometria do sedimento.....	36
5.2.8. Determinação da composição elementar e isotópica de carbono e nitrogênio na fração total e orgânica do sedimento.....	37
5.2.9. Determinação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em carbonato do sedimento.....	37
5.2.10. Mineralogia do sedimento.....	38
5.2.11. Determinação dos elementos-traço na água e no sedimento.....	39
5.2.12. Determinação do mercúrio (Hg) nas amostras de água e sedimento.....	40
5.3. Avaliação ecotoxicológica da água e do sedimento.....	41
5.3.1 Ensaio de toxicidade aguda da água com <i>Daphnia similis</i> (ambiente dulcícola / estuarino).....	41
5.3.2 Ensaio de toxicidade crônica da água com <i>Ceriodaphnia dubia</i> (ambiente dulcícola / estuarino)	42
5.3.3 Ensaio de toxicidade crônica da água com algas (ambiente dulcícola / estuarino).....	43
5.3.4. Ensaio de toxicidade crônica com microalgas marinhas (ambiente marinho).....	43
5.3.5. Ensaio de toxicidade aguda do sedimento com <i>Hyalella azteca</i> (ambiente dulcícola/ estuarino)	44

5.3.6. Ensaio de toxicidade crônica do sedimento com <i>Nitokra sp.</i> (ambiente marinho)	45
5.4. Metagenômica microbiana	46
5.5. Avaliação da ictiofauna da foz do Rio Doce	47
5.5.1. Determinação da composição elementar e isotópica nos peixes	47
5.5.2. Determinação de elementos traço nas amostras de peixes	47
5.6. Avaliação das comunidades bentônicas dos ambientes recifais (Recifes Esquecidos e Abrolhos)....	48
5.7. Análise de dados	49
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
6.1. Água	52
6.1.1. Caracterização físico-química da água	52
6.1.2. Caracterização da matéria orgânica (dissolvida e particulada)	63
6.1.3. Determinação dos elementos-traço na água	75
6.1.4. Avaliação ecotoxicológica da água	82
6.1.5. Microbioma	87
6.2. Sedimento.....	89
6.2.1. Caracterização granulométrica.....	89
6.2.2. Matéria orgânica do sedimento	93
6.2.3. Mineralogia do sedimento	98
6.2.4. Determinação dos elementos-traço no sedimento.....	100
6.2.4. Avaliação ecotoxicológica do sedimento.....	116
6.2.5. Avaliação da ictiofauna da foz do Rio Doce.....	118
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Mapa da distribuição espacial dos pontos de amostragem nos ambientes dulcícola/estuarino e marinho. No ambiente marinho, a amostragem ocorreu nas regiões da foz do Rio Doce (A), e nas regiões recifais dos Recifes Esquecidos do ES (B) e Abrolhos (B). 30
- Figura 2. Pontos de coleta do ambiente dulcícola/estuarino do presente estudo. BEN: Bento Rodrigues, BAR: Barra Longa, RDO: Rio Doce, IPA: Ipatinga, GOV: Governador Valadares, RES: Resplendor, AIM: Aimorés, COL: Colatina, LIN: Linhares, REG: Regência. 32
- Figura 3. Valores de pH na água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 52
- Figura 4. Valores de condutividade na água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 53
- Figura 5. Valores de oxigênio dissolvido na água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 54
- Figura 6. Valores de turbidez da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 55
- Figura 7. Material Particulado em Suspensão (MPS) da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022).

Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 56

Figura 8 (A) Teores de clorofila-a ($\mu\text{g/L}$) e (B) Feofitina ($\mu\text{g/L}$) da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 57

Figura 9. Valores de (A) pH, (B) Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$), (C) Oxigênio dissolvido (mg/L), (D) Turbidez (NTu), (E) Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), (F) Feofitina-a ($\mu\text{g/L}$) na água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo analisado nas estações seca (linha marrom), chuvosa (linha azul) e mediana (linha tracejada) e comparação com os valores da série histórica do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) com dados pré rompimento (linha preta) e com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha). 59

Figura 10. (A) Carbono orgânico particulado (mg/L), (B) Nitrogênio total particulado (mg/L) e (C) razão C:N da fração particulada da água dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul). (D) Carbono orgânico particulado (mg/L), (E) Nitrogênio total particulado (mg/L) e (F) razão C:N da fração particulada da água da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 65

Figura 11. (A) Carbono orgânico dissolvido (mg/L), (B) Nitrogênio total dissolvido (mg/L), (C) razão C:N da fração dissolvida da água dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul) e comparação com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha). (D) Carbono orgânico dissolvido (mg/L), (E) Nitrogênio total dissolvido (mg/L) e (F) razão C:N da fração dissolvida da água da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 66

Figura 12. (A) $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e (B) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) na fração particulada da água dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul). (C) $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e (D) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) da fração particulada da água da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em

marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 67

Figura 13. Regressão linear entre $\delta^{13}\text{C}$ (‰) da fração particulada e a concentração de clorofila *a* (mg/L) nas amostras de água do presente estudo. A área em cinza se refere ao intervalo de confiança 95 %. 68

Figura 14. (A) $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e (B) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) na fração dissolvida da água dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul). (C) $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e (D) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) da fração dissolvida da água da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 70

Figura 15. Regressão linear entre $\delta^{13}\text{C}$ (‰) da fração dissolvida e a concentração de clorofila *a* (mg/L) nas amostras de água do presente estudo. A área em cinza se refere ao intervalo de confiança 95 %. 71

Figura 16. Gráfico de dispersão entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) na fração particulada (A) e dissolvida (B) da água das amostras do presente estudo. 71

Figura 17. Concentração ($\mu\text{g/L}$) de Al (A, B), As (C, D), Ba (E, F), Cd (G, H), Co (I, J), Cr (K, L), Cu (M, N), Fe (O, P), Hg (Q, R), Mn (S, T), Mo (U, V), Ni (X, Z), Pb (AA, AB), Se (AC, AD), Sr (AE, AF), Zn (AG, AH) na fração total da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo analisado nas estações seca (linha marrom), chuvosa (linha azul) e mediana (linha tracejada) e comparação com os valores da série histórica do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) com dados pré rompimento (linha preta) e com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha). 77

Figura 18. Percentual de imobilidade do microcrustáceo *Daphnia similis* exposta as amostras de água dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce após o rompimento da barragem de Mariana. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. * significa diferença estatística em relação ao controle. 83

Figura 19. A. Percentual de sobrevivência de *Ceriodaphnia dubia* expostas às amostras de água dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce. B. Percentual de neonatos produzidos por fêmea do ensaio crônico de *Ceriodaphnia dubia* expostas às amostras de água dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. *significa diferença estatística em relação ao controle. 84

Figura 20. Percentual de *Raphidocelis subcapitata* exposta as amostras de água dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. * significa diferença estatística em relação ao controle. 85

Figura 21. Percentual do crescimento das algas *Thalassiosira pseudonana* expostas às amostras de água da região costeira (foz do Rio Doce) e marinha (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 86

Figura 22. Regressão entre o percentual de crescimento algáceo e o carbono orgânico particulado (COP) e entre o carbono orgânico dissolvido (COD) das amostras de água coletadas nas estações seca e chuvosa em pontos amostrais de área de influência da foz do Rio Doce. 87

Figura 23. Percentual dos perfis filogenéticos identificado nas amostras de água da estação seca (junho de 2021 e estação chuvosa (janeiro de 2022) da região dulcícola/estuarina e costeira (foz) do Rio Doce no presente estudo. 88

Figura 24. Percentual dos perfis filogenéticos identificado nas amostras de água da estação seca (junho de 2021 e estação chuvosa (janeiro de 2022) da região recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) no presente estudo. 88

Figura 25. (A) Carbono total (%), (B) carbono orgânico total (%) e (C) nitrogênio total (%) em amostras do sedimento dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul) e comparação com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha). (D) Carbono total (%), (E) carbono orgânico total (%) e (F) nitrogênio total (%) do sedimento dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$ 94

Figura 26. (A) Razão C/N, (B) $\delta^{13}\text{C}$ e (C) $\delta^{15}\text{N}$ em amostras do sedimento dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul). (D) Razão C/N, (E) $\delta^{13}\text{C}$ e (F) $\delta^{15}\text{N}$ do sedimento dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças

estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$	96
Figura 27. Gráfico de dispersão entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) na fração particulada (A) e dissolvida (B) da água das amostras do presente estudo.	97
Figura 28. Distribuição das razões isotópicas de carbono e oxigênio em sedimentos. Ênfase para depleção em carbono 12 nas amostras de Abrolhos e Corais, comparada aos sedimentos da foz do Rio Doce.	98
Figura 29. Composição mineralógica em proporção semiquantitativa e espectro da difratometria de raios das amostras de sedimento (fração $< 63 \mu\text{m}$) coletadas no ambiente dulcícola/estuarino (Rio Doce), costeiro (marinho foz) e área recifal (marinho Corais) durante a estação seca.	99
Figura 30. Composição mineralógica em proporção semiquantitativa e espectro da difratometria de raios das amostras de sedimento (fração $< 63 \mu\text{m}$) coletadas no ambiente dulcícola/estuarino (Rio Doce), costeiro (marinho foz) e área recifal (marinho Corais) durante a estação chuvosa.	100
Figura 31. Concentração ($\mu\text{g/L}$) de Al (A, B), As (C, D), Ba (E, F), Cd (G, H), Co (I, J), Cr (K, L), Cu (M, N), Fe (O, P), Hg (Q, R), Mn (S, T), Mo (U, V), Ni (X, Z), Pb (AA, AB), Se (AC, AD), Sn (AE, AF), Sr (AG, AH), Ti (AI, AJ), V (AL, AM) e Zn (AN, AO) no sedimento dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo analisado nas estações seca (linha marrom), chuvosa (linha azul) e comparação com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha).	103
Figura 32. Análise de agrupamento baseada em correlações de Pearson entre os elementos determinados no sedimento (fração menor do que 2 mm) coletado no presente estudo, nos anos de 2021 e 2022. A – Rio Doce; B – Foz e C – Corais do ES e Abrolhos.	115
Figura 33. Percentual de letalidade de <i>Hyalella azteca</i> expostas às amostras dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce após o rompimento da barragem de Mariana. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. * significa diferença estatística em relação ao controle.	116
Figura 34. Percentual de adultos e de neonatos obtidos após a exposição às amostras de sedimento da foz do Rio Doce e da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. * significa diferença estatística em relação ao controle.	117
Figura 35. Média \pm desvio padrão de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ das espécies de peixes coletadas na foz do Rio Doce em junho de 2021 e fevereiro de 2022. Consumidores primários \square ; consumidores secundários \diamond ; consumidores terciários \circ ; consumidores topo de cadeia Δ	122

Figura 36. Regressões lineares entre d15N e os elementos Ag (A), Al (B), As (C), Ba (D), Cd (E), Cr (F), Cu (G), Fe (H), Mn (I), Mo (J), Ni (L), Pb (M), Se (N), Sn (O), Sr (P), Ti (Q), V (R) e Zn (S) em escala logarítmica na base 10 (Log10) das espécies analisadas em junho de 2021.	125
Figura 37. Regressões lineares entre d15N e os elementos Al (A), As (B), Ba (C), Cd (D), Cr (E), Cu (F), Fe (G), Mn (H), Mo (I), Ni (J), Pb (L), Se (M), Sn (N), Sr (O), Ti (P), V (Q) e Zn (R) em escala logarítmica na base 10 (Log10) das espécies analisadas em fevereiro de 2022.	126
Figura 38. Variações temporais na cobertura de organismos bentônicos entre 2021 e 2022 (campanhas 1 e 2) em recifes impactos pela pluma de rejeitos de minério de ferro (impacto 1 e 2) e recifes controle (norte do Banco dos Abrolhos). São mostrados apenas os organismos para os quais foram registradas interações significativas nas Análises de Variância (ANOVA).	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição das frações granulométricas adotadas no presente estudo (Wentworth).....	36
Tabela 2. Materiais de referência para granulômetro SALD 3101.....	37
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos e biológicos avaliados nas amostras de água da porção dulcícola/estuarina do Rio Doce. OD: oxigênio dissolvido, pH, Temp: temperatura, Cond: Condutividade elétrica, turbidez, MPS: material particulado em suspensão, clorofila- <i>a</i> e feofitina- <i>a</i>	60
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos e biológicos avaliados nas amostras de água da foz do Rio Doce. OD: oxigênio dissolvido, pH, Temp: temperatura, Cond: Condutividade elétrica, turbidez, MPS: material particulado em suspensão, clorofila- <i>a</i> e feofitina- <i>a</i>	61
Tabela 5. Parâmetros físico-químicos e biológicos avaliados nas amostras de água da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos). OD: oxigênio dissolvido, pH, Temp: temperatura, Cond: Condutividade elétrica, turbidez, MPS: material particulado em suspensão, clorofila- <i>a</i> e feofitina- <i>a</i>	62
Tabela 6. Matéria orgânica das frações particulada e dissolvida nas amostras de água da porção dulcícola/estuarina do Rio Doce. COP: Carbono orgânico particulado, C(%): percentual de carbono, $\delta^{13}\text{C}$: Composição isotópica de carbono, N(%): percentual de nitrogênio, $\delta^{15}\text{N}$: Composição isotópica de nitrogênio, (C/N): razão carbono/nitrogênio, COD: carbono orgânico dissolvido. As letras subscritas p e d estão relacionadas com as frações particulada e dissolvida, respectivamente.....	72
Tabela 7. Matéria orgânica das frações particulada e dissolvida nas amostras de água da foz do Rio Doce. COP: Carbono orgânico particulado, C(%): percentual de carbono, $\delta^{13}\text{C}$: Composição isotópica de carbono, N(%): percentual de nitrogênio, $\delta^{15}\text{N}$: Composição isotópica de nitrogênio, (C/N): razão carbono/nitrogênio,	

COD: carbono orgânico dissolvido. As letras subscritas p e d estão relacionadas com as frações particulada e dissolvida, respectivamente.	73
Tabela 8. Matéria orgânica das frações particulada e dissolvida nas amostras de água da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos). COP: Carbono orgânico particulado, C(%): percentual de carbono, $\delta^{13}\text{C}$: Composição isotópica de carbono, N(%): percentual de nitrogênio, $\delta^{15}\text{N}$: Composição isotópica de nitrogênio, (C/N): razão carbono/nitrogênio, COD: carbono orgânico dissolvido. As letras subscritas p e d estão relacionadas com as frações particulada e dissolvida, respectivamente.	74
Tabela 9. Concentração dos elementos ($\mu\text{g/L}$) na fração total da água dos pontos amostrais das áreas dulcícolas/estuarinos, foz do Rio Doce (costeiro) e recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) avaliados no presente estudo. Os valores marcados em cinza demonstram os níveis de não-conformidade em relação a resolução CONAMA 357/2005.	81
Tabela 10. Granulometria e matéria orgânica do sedimento nas amostras de sedimento da porção dulcícola/estuarina do Rio Doce. C_{total} (%): Percentual de carbono total, $\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C_{org} (%): Percentual de carbono orgânico, C_{inorg} (%): Percentual de carbono inorgânico, N_{total} (%): Nitrogênio total, $\delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C/N: razão carbono-nitrogênio da fração orgânica do sedimento.	90
Tabela 11. Granulometria e matéria orgânica do sedimento nas amostras de sedimento da foz do Rio Doce. C_{total} (%): Percentual de carbono total, $\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C_{org} (%): Percentual de carbono orgânico, C_{inorg} (%): Percentual de carbono inorgânico, N_{total} (%): Nitrogênio total, $\delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C/N: razão carbono-nitrogênio da fração orgânica do sedimento.	91
Tabela 12. Granulometria e matéria orgânica do sedimento nas amostras de sedimento da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos). C_{total} (%): Percentual de carbono total, $\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C_{org} (%): Percentual de carbono orgânico, C_{inorg} (%): Percentual de carbono inorgânico, N_{total} (%): Nitrogênio total, $\delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C/N: razão carbono-nitrogênio da fração orgânica do sedimento.	92
Tabela 13. Concentração dos elementos ($\mu\text{g/g}$) (digestão total) na fração menor do que 2 mm do sedimento dos pontos amostrais das áreas dulcícolas/estuarinos, foz do Rio Doce (costeiro) e recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) avaliados no presente estudo. Os valores em cinza demonstram os níveis de não-conformidade em relação a resolução CONAMA 454/2012.	108
Tabela 14. Concentração dos elementos ($\mu\text{g/L}$) na fração menor do que 2 mm do sedimento dos pontos amostrais das áreas dulcícolas/estuarinos, foz do Rio Doce (costeiro) e recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) avaliados no presente estudo. Os valores em cinza demonstram os níveis de não-conformidade em relação aos níveis do TEL (nível limiar de potencial efeito tóxico para os organismos) e PEL (Nível provável de indução de efeitos tóxicos para os organismos) de acordo com a NOAA (Agencia de Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos).	109

Tabela 15. Matriz de correlação de Pearson entre os elementos determinados no sedimento (fração menor do que 2 mm) coletado no presente estudo, nos anos de 2021 e 2022 ao longo do Rio Doce com os possíveis suportes geoquímicos.....	112
Tabela 16. Matriz de correlação de Pearson entre os elementos determinados no sedimento (fração menor do que 2 mm) coletado no presente estudo, nos anos de 2021 e 2022 ao longo da foz do Rio Doce com os possíveis suportes geoquímicos.	113
Tabela 17. Matriz de correlação de Pearson entre os elementos determinados no sedimento (fração menor do que 2 mm) coletado no presente estudo, nos anos de 2021 e 2022 ao longo da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) com os possíveis suportes geoquímicos.	114
Tabela 18. Espécies de peixes, nome vulgar, número de indivíduos total (n) e percentual (n%), peso total (PT) e percentual (PT%), amplitude (mínimo – máximo) do comprimento total (CT), média ± desvio padrão de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}'$, $\delta^{15}\text{N}$ e (C:N) _a , tipo de dieta e nível trófico (NT) amostradas na foz do Rio Doce, Linhares – ES em junho de 2021 e fevereiro de 2022. HER: herbívoros; ONI-CAR: onívoros-carnívoros; CAR: carnívoros...	121
Tabela 19. Número de indivíduos (N), média ± desvio padrão do comprimento total (CT), peso total (PT) e concentrações dos elementos-traço nas espécies de peixe coletadas na foz do Rio Doce em junho de 2021. ND: Não detectado. As concentrações de As, Cd e Pb foram comparadas com os limites máximos tolerados (LMT) em alimentos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (IN 88/2021).	124
Tabela 20. Número de indivíduos (N), média ± desvio padrão do comprimento total (CT), peso total (PT) e concentrações dos elementos-traço nas espécies de peixe coletadas na foz do Rio Doce em junho de 2022. ND: Não detectado. As concentrações de As, Cd e Pb foram comparadas com os limites máximos tolerados (LMT) em alimentos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (IN 88/2021).	124
Tabela 21. Resultados de Análises de Variância (ANOVA) testando os efeitos do ano de amostragem (2021 e 2022) e da região (impacto 1, impacto 2 e controle) sobre a cobertura de diferentes grupos de organismos bentônicos. Valores significativos em negrito.	127

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Descrição dos pontos de amostragem para avaliação dos ambientes dulcícola/estuarino e marinho (foz do Rio Doce, Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos).....	31
---	----

1. APRESENTAÇÃO

O presente documento tem como objetivo apresentar os resultados produzidos no projeto APQ-00183-19 aprovado na Chamada 09/2018 - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação para Recuperação das Áreas Impactadas pelo Rompimento da Barragem de Fundão – Mariana – MG - FAPEMIG/ FAPES/ FUNDAÇÃO RENOVA correspondendo ao período de 01/02/2021 a 30/06/2023.

O projeto APQ-00183-19 possui como objetivo geral avaliar o impacto dos rejeitos de minério de ferro em áreas dulcícolas e marinhas afetadas da Bacia do Rio Doce, através da biogeoquímica e de indicadores biológicos, utilizando comunidades biológicas (microbiomas, bentos e peixes) e ensaios ecotoxicológicos, como ferramentas de monitoramento. De forma geral, a proposta visa avaliar a qualidade da água e do sedimento do Rio Doce após seis anos do rompimento da barragem de Fundão, correlacionando com eventuais efeitos em indicadores biológicos.

No presente relatório final estão incluídos os dados de duas campanhas de coleta de amostras ambientais realizada entre 21 a 28 de junho de 2021 (estação seca) e 10 a 19 de fevereiro de 2022 (estação chuvosa). Os dados obtidos foram comparados com (1) níveis de referência estabelecidos na legislação nacional e internacional, (2) dados da série histórica (pré-rompimento) da porção mineira do Rio Doce do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), (3) dados pós-rompimento do Programa de Monitoramento Qualiquantitativo Sistemático de Água e Sedimento e (4) dados de 2015 (15 dias) e 2016 (seis meses) após o rompimento da barragem de campanhas amostrais realizadas pela equipe executora.

Destaca-se que na proposta original aprovada estava prevista a coleta em 6 pontos amostrais (2 dulcícolas, 2 estuarinos/marinhos, 2 Abrolhos). No entanto, em função da extensão do Rio Doce e da dimensão da área afetada ao longo da calha principal e na foz, a amostragem proposta inicialmente seria insuficiente para cumprimento dos objetivos propostos. Com isso, a amostragem foi ampliada para 24 pontos de coleta, que abrangem 10 pontos ao longo da calha principal do Rio Doce (dulcícolas/estuarino), 8 pontos na foz do Rio Doce, 2 pontos nos Recifes Esquecidos do ES e 4 pontos na região do PARNA Abrolhos (Parque Nacional Marinho dos Abrolhos).

Outro ponto relevante na amostragem é que a mesma estava prevista para ser realizada apenas na porção capixaba da Bacia do Rio Doce. No entanto, as coletas foram realizadas com a inclusão de pontos amostrais de maior proximidade (2,5 Km) ao local do rompimento da barragem de Fundão (Bento Rodrigues), além da inclusão de pontos de coleta atingidos do trajeto do rejeito na porção mineira do Rio Doce.

As mudanças propostas pela equipe executora foram de grande relevância para obtenção de dados consistentes sobre a região avaliada. No entanto, deve ser considerado o incremento no número de análises e ensaios que foram realizados. Em função disso, alguns objetivos foram ajustados, sem alterar o objetivo principal da presente pesquisa.

RESUMO

Após cinco anos do rompimento da barragem de minério de ferro em Fundão, uma série de dados foi produzida através de redes de monitoramento e pesquisas independentes, no entanto questões como a amplitude das áreas afetadas, diferenciação entre rejeito e o material natural, impactos do rejeito sobre as comunidades biológicas, e os organismos mais sensíveis para o monitoramento ambiental à longo prazo, ainda são incertas. O presente estudo visa avaliar o impacto do rejeito em áreas afetadas da Bacia do Rio Doce através de indicadores biogeoquímicos (concentração de metais, composição isotópica, mineralogia) e de comunidades biológicas (microbiomas, bentos e peixes) e ensaios ecotoxicológicos como ferramentas de monitoramento. O emprego da mineralogia e composição isotópica e elemental auxiliará no entendimento da natureza biogênica ou antropogênica da matéria orgânica em suspensão (particulada e dissolvida) e sedimentos, e assim na discriminação das áreas afetadas pelo rejeito. O presente trabalho contribuirá para (1) expansão do conhecimento sobre os impactos do rejeito nas áreas da foz do Rio Doce, inclusive nos recifes de Abrolhos, (2) determinação da qualidade do pescado, o que poderá direcionar a liberação de áreas pesqueiras da região, (3) ampliação de uso de ensaios toxicológicos no monitoramento ambiental à longo prazo, (4) ampliação do bancos de dados com o DNA ambiental (metagenomas) de amostras de água dulcícolas e marinhas e (5) ampliação do banco de dados sobre a biodiversidade marinha. Esses dados auxiliarão na tomada de decisões para o manejo e recuperação de áreas afetadas da Bacia do Rio Doce.

Palavras-chave: Isótopos, Mineralogia, Metagenômica, Ecotoxicologia, Abrolhos, Metais

2. INTRODUÇÃO

Em novembro de 2015, o rompimento da Barragem de Fundão, liberou inicialmente 34 milhões de m³ de resíduo de mineração de minério de ferro, que percorreu mais de 650 km pelo rio Gualaxo do Norte, Carmo e Doce até desaguar no Oceano Atlântico (IBAMA, 2015, Carmo et al., 2017). Esforços foram feitos reter os 16 milhões de m³ restantes, mas uma parte considerável também chegou ao mar. O volume de material liberado e os danos resultantes fizeram deste evento o maior desastre ambiental da história brasileira e um dos maiores do mundo envolvendo barragens de rejeitos (Aires et al., 2018, Almeida et al., 2018, Burritt & Christ, 2018).

O volume de rejeitos provocou aumento imediato da turbidez das águas, contaminação dos solos marginais, perda de vegetação nativa, inclusive remanescentes de Mata Atlântica (um hotspot de biodiversidade) (Aires et al., 2018; Omachi et al., 2018). Grandes alterações foram observadas nos parâmetros de qualidade da água, sedimentos e na fauna associada dos cursos fluviais, estuarinos costeiros e marinhos afetados (IBAMA, 2015; Carmo et al., 2017). Além dos danos ambientais, os impactos sociais também foram severos, com a morte de 19 pessoas, interrupção do abastecimento de água, evacuação da população ribeirinha, restrições às atividades pesqueiras e nos usos da água (como irrigação), perdas socioeconômicas e sensação de perigo e desamparo entre a população afetada (IBAMA, 2015, Carmo et al., 2017, Hatje et al., 2017).

O fluxo de rejeitos acarretou um aumento na concentração de diversos elementos na água e no sedimento (IGAM, 2020b), tanto de elementos característicos do minério (como Fe e Mn), mas também de elementos tóxicos (como As, Cr, Cd, Pb) e metais terras raras (como La e Sc) (Segura et al., 2016; Queiroz et al., 2018; Vergilio et al., 2021). Apesar dos esforços para quantificar e monitorar os impactos do desastre nos ecossistemas interiores, costeiros e marinhos, muitas incertezas permanecem após oito anos do rompimento da barragem. O impacto inicial do rejeito como fonte de metais foi demonstrado, mas as flutuações nos níveis dos metais com o tempo ainda ocorrem, com possível indução de efeitos à longo prazo. Além disso, existe uma dificuldade na diferenciação entre rejeito e o material natural. Nesse sentido, a mineralogia e a composição isotópica e elemental são ferramentas úteis na avaliação de assinaturas de fontes, pois possibilitarão avaliar diferenças nos padrões de abundância de elementos biogênicos, e assim auxiliar na compreensão da extensão das áreas afetadas pelo rejeito.

O rejeito liberado foi transportado em direção ao Oceano Atlântico, mas também sofreu deposição no sedimento de fundo ao longo do seu trajeto. Esse material pode sofrer pulsos de ressuspensão para coluna d'água e também afetar a sobrevivência e a reprodução dos organismos das áreas afetadas. Tais efeitos biológicos podem ser avaliados por meio de indicadores biológicos. Grupos representativos da cadeia trófica (microbiomas, bentos e peixes) poderão evidenciar efeitos, como a abundância ou dominância de espécies e favorecimento de espécies invasoras. Tais dados serão importantes para avaliar as consequências do rejeito para as comunidades biológicas, e assim esclarecer o impacto ambiental e evidenciar a extensão da área afetada.

Uma ferramenta que pode ser utilizada para compreender possíveis alterações nas comunidades biológicas é o microbioma. O microbioma engloba o conjunto de sequências de DNA de microrganismos (procariontes, eucariontes) e vírus. A metagenômica microbiana permite a identificação de comunidades em seus habitats naturais, sendo uma importante ferramenta para o monitoramento ambiental. As comunidades microbianas desempenham papéis importantes, incluindo a produção primária, o ciclo biogeoquímico, bem como a decomposição e mineralização da matéria orgânica (Almeida et al., 2023). Estudos realizados na porção dulcícola e marinha demonstram que o rejeito liberado gerou impactos para o microbioma da água e do sedimento das regiões afetadas (Cordeiro et al., 2019; Almeida et al., 2023, Giongo et al., 2020, Fernandes et al., 2022). Estudos adicionais de caracterização das comunidades microbianas e dos organismos tolerantes aos metais desses ambientes impactados é essencial para a compreensão das consequências ecológicas e das estratégias para a restauração das áreas afetadas.

Espécies bentônicas possuem importantes funções na ciclagem de nutrientes na interface sedimento-água e transferência de energia para os níveis superiores da cadeia alimentar (Covich et al., 1999). Efeitos sobre a riqueza e diversidade de espécies também foram relatados para macrofauna bentônica da foz do Rio Doce (Nascimento et al., 2022, Gomes et al., 2017). Estudos iniciais também demonstram a acumulação de Hg, As, Se, Cr e Mn no tecido muscular de peixes estuarinos coletados 2 anos após o desastre (Gabriel et al., 2020). A nota técnica 8/2019 da ANVISA alerta para que o consumo moderado de pescado da bacia e da foz do Rio Doce, em especial em função dos níveis de Hg e Pb (ANVISA, 2020). Esses dados apontam para uma insegurança quanto ao consumo de itens de pescado proveniente da área atingida pelos rejeitos da barragem de Fundão, o que vem levado a proibição da pesca na região, levando a prejuízos para pescadores e ribeirinhos

que atuam na economia local. Com isso, estudos de avaliação de impacto à longo prazo na biota local ainda são importantes na região.

Além dos organismos do ambiente natural, os ensaios ecotoxicológicos podem ser um instrumento adicional do monitoramento ambiental. Através de tais ensaios é possível avaliar o potencial tóxico da água e do sedimento. Esses resultados poderão auxiliar na escolha das melhores ferramentas, considerando a sensibilidade e custo/benefício na continuidade do monitoramento ambiental. Estudos iniciais demonstram a ocorrência de toxicidade crônica da água do Rio Doce (Gomes et al., 2019, Quadra et al., 2019, Vergilio et al., 2021). Programas de monitoramento, como o Programa de Monitoramento Qualiquantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) realizado pela Fundação Renova também vem realizando ensaios ecotoxicológicos em diferentes espécies indicadoras pós-rompimento da barragem de Fundão. No entanto, a análise e interpretação dos dados dos diferentes ensaios e o apontamento de diretrizes sobre a sua resposta no monitoramento da área afetada ainda é uma necessidade.

Dentre as áreas marinhas, os sistemas recifais são complexos e sensíveis a mudanças locais e globais. Após 17 dias do desastre, a pluma de rejeitos tóxicos chegou à foz do Rio Doce, na cidade de Linhares (Francini-Filho et al., 2019). A partir deste momento, a dispersão da pluma pelo sudoeste do Oceano Atlântico ocorreu principalmente em função dos ventos. Em um primeiro momento, com predominância de ventos do quadrante nordeste, a pluma se moveu inicialmente em direção ao sul, chegando à região da APA Costa das Algas, afetando principalmente bancos de rodólitos (Magris et al., 2020). Após sete meses do rompimento da barragem houve uma mudança de direção da dispersão de rejeitos e a pluma passou a se movimentar na direção norte, atingindo os Recifes Esquecidos (Francini-Filho et al., 2019). Os “Recifes Esquecidos” (Mazzei et al., 2017), foram descritos em 2017 e abrigam espécies endêmicas e ameaçadas de extinção, representando, uma área de grande relevância para a conservação da biodiversidade marinha (Mazzei et al., 2017). Na região foram registrados aumentos abruptos nos níveis de turbidez e nas concentrações de ferro, mas os impactos sobre as comunidades recifais permanecem pouco conhecidos (Francini-Filho et al., 2019).

Após a dispersão dos rejeitos no ambiente marinho também foi avaliada a possibilidade dos impactos na área do Parque Nacional de Abrolhos (PARNA ABROLHOS). O Banco dos Abrolhos, localizado na costa central, entre o sul da Bahia e o norte do Espírito Santo (10°S a 18°S), é o maior e mais diverso complexo recifal do Atlântico Sul (Francini-

Filho et al., 2013, Leão et al., 2019). Devido à grande importância ecológica, econômica e social da região, há um mosaico de áreas protegidas com diferentes níveis de restrição e áreas sem nenhum nível de proteção (Francini-Filho & Moura, 2008a; Magris et al., 2020). A região abriga muitas espécies endêmicas, como os corais escleractíneos *Mussismilia braziliensis*, e é um importante berçário de muitas espécies marinhas, incluindo aves migratórias e baleias-jubarte (Dutra et al., 2006).

Com essa perspectiva, o presente estudo visa avaliar o impacto dos rejeitos em áreas de influência da foz Rio Doce (Rio Doce – Foz – Recifes Esquecidos – Abrolhos) através da biogeoquímica em associação com indicadores de comunidades biológicas (microbiomas, bentos, peixes e ensaios ecotoxicológicos) como ferramentas de monitoramento.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

O presente estudo visa avaliar o impacto dos rejeitos de minério de ferro em áreas dulcícolas e marinhas afetadas da Bacia do Rio Doce, através da biogeoquímica e de indicadores biológicos, utilizando comunidades biológicas (microbiomas, bentos e peixes) e ensaios ecotoxicológicos, como ferramentas de monitoramento.

3.2. Objetivos específicos

1. Avaliação da concentração de metais na água bruta de pontos amostrais dulcícolas e marinhos da Bacia do Rio Doce.
2. Investigação sobre a natureza biogênica ou antropogênica da matéria orgânica em suspensão (particulada e dissolvida) na água dos pontos amostrais dulcícolas e marinhos.
3. Avaliação da composição granulométrica, mineralógica e concentração de metais do sedimento de pontos amostrais dulcícolas e marinhos da Bacia do Rio Doce.
4. Estudo do DNA ambiental (metagenomas) de amostras de água dulcícolas e marinhas da Bacia do Rio Doce.
5. Avaliação da diversidade da comunidade bentônica em áreas marinhas sob influência do Rio Doce.
6. Avaliação da diversidade, concentração de metais e composição isotópica da comunidade de peixes em áreas marinhas sob influência do Rio Doce.
7. Avaliação do potencial de toxicidade da água e do sedimento dos pontos amostrais dulcícolas e marinhos através de ensaios ecotoxicológicos.

4. ATIVIDADES REALIZADAS NO PERÍODO

Segue abaixo a descrição do andamento das metas e atividades propostas no cronograma físico e financeiro da Chamada 09/2018 - Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação para Recuperação das Áreas Impactadas pelo Rompimento da Barragem de Fundão – Mariana – MG (FAPEMIG/FAPES/FUNDAÇÃO RENOVA) juntamente com o seu percentual de cumprimento, justificativas e reprogramações:

1. Articulação da equipe das Instituições envolvidas (UFES/UENF/UFPB/USP/UFPB)

– Período: 01/2021 - 12/2023. Atividade concluída – 100%.

2. Apresentação da proposta do projeto - Participação no Seminário Marco Zero.

Período: 02/2021 - 02/2021. Atividade concluída – 100%.

3. Aquisição de equipamentos e materiais de consumo para execução do projeto.

Período - 01/2021- 05/2021. Atividade concluída – 100%.

4. Implementação das bolsas. Período: 01/2021 – 01/2021. Atividade concluída – 100%.

5. Primeira campanha de amostragem (Coleta 1). Período: 06/2021 – 06/2021. Atividade

concluída – 100 %. Destaca-se que na proposta original aprovada estava prevista a amostragem em 6 pontos de coleta (2 dulcícolas, 2 estuarinos/marinhos, 2 Abrolhos). No entanto, em função da extensão do Rio Doce e da dimensão da área afetada ao longo da calha principal e na foz, a amostragem proposta inicialmente seria insuficiente para cumprimento dos objetivos propostos. Com isso, a amostragem foi ampliada para 24 pontos de coleta, que abrangem 10 pontos ao longo da calha principal do Rio Doce (dulcícolas/estuarino), 8 pontos na foz do Rio Doce, 2 pontos nos Recifes Esquecidos do ES e 4 pontos na região do PARNA Abrolhos (Parque Nacional Marinho dos Abrolhos).

6. Avaliação biogeoquímica de áreas de influência da foz do Rio Doce (Coleta 1).

Período: 06/2021 - 12/2021. Atividade concluída – 100%. Abaixo consta a descrição do andamento das atividades previstas para o cumprimento dessa meta:

6.1. Análises de metais na água bruta, material em suspensão (particulado e dissolvido) e sedimento (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 1) – 100%

6.2. Caracterização granulométrica do sedimento (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 1) – 100%

6.3. Análises mineralógicas do sedimento (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 1) – 100%

6.4. Análises da composição isotópica e elementar da matéria orgânica do material em suspensão (particulado e dissolvido) (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 1) – 100%.

7. Obtenção de informações sobre o DNA ambiental (metagenomas) de amostras de água dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 1). Período: 06/2021- 12/2021. Atividade concluída – 100%.

8. Avaliação da diversidade da comunidade bentônica marinha na área de influência da foz do Rio Doce (Coleta 1). Período: 06/2021 - 02/2022. Atividade concluída – 100%.

9. Avaliação da diversidade, concentração de metais e composição isotópica de peixes da foz do Rio Doce (Coleta 1). Período: 06/2021 - 02/2022. Atividade concluída – 100%. Abaixo consta a descrição do andamento das atividades previstas para o cumprimento dessa meta:

9.1. Avaliação da diversidade dos peixes da foz do Rio Doce (Coleta 1) – 100%.

9.2. Avaliação da concentração de metais de peixes da foz do Rio Doce (Coleta 1) – 100%.

9.3. Avaliação da composição isotópica dos peixes da foz do Rio Doce (Coleta 1) – 100%.

10. Avaliação do potencial de toxicidade da água e do sedimento dos pontos amostrais dulcícolas e marinhos através de ensaios ecotoxicológicos. Período: 06/2021- 08/2021. Atividade concluída – 100%. Abaixo consta a descrição do andamento das atividades previstas para o cumprimento dessa meta:

10.1. Ensaio de toxicidade da água (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 1) – 100%

10.2. Ensaio de toxicidade do sedimento (Coleta 1) – 100%.

11. Apresentação dos resultados parciais do projeto. Período: 02/2022 - 02/2022.

Atividade concluída – 100%.

12. Segunda campanha de amostragem (Coleta 2). Período: 02/2022 - 02/2022.

Atividade cumprida – 100%. Destaca-se que na proposta original aprovada estava prevista a amostragem em 6 pontos de coleta (2 dulcícolas, 2 estuarinos/marinhos, 2 Abrolhos). No entanto, em função da extensão do Rio Doce e da dimensão da área afetada ao longo da calha principal e na foz, a amostragem proposta inicialmente seria insuficiente para cumprimento dos objetivos propostos. Com isso, a amostragem foi ampliada para 24 pontos de coleta, que abrangem 10 pontos ao longo da calha principal do Rio Doce (dulcícolas/estuarino), 8 pontos na foz do Rio Doce, 2 pontos nos Recifes Esquecidos do ES e 4 pontos na região do PARNA Abrolhos (Parque Nacional Marinho dos Abrolhos).

13. Avaliação biogeoquímica de áreas de influência da foz do Rio Doce (Coleta 2).

Período: 02/2022 - 02/2023. Atividade cumprida – 100%. Abaixo consta a descrição do andamento das atividades previstas para o cumprimento dessa meta:

13.1. Análises de metais na água bruta, material em suspensão (particulado e dissolvido) e sedimento (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 2) – 100%

13.2. Caracterização granulométrica do sedimento (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 2) – 100%

13.3. Análises mineralógicas do sedimento (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 2) – 100%

13.4. Análises da composição isotópica e elementar da matéria orgânica do material em suspensão (particulado e dissolvido) (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 2) – 100%.

14. Obtenção de informações sobre o DNA ambiental (metagenomas) de amostras de água dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 2). Período: 02/2022- 02/2023.

Atividade cumprida – 100%.

15. Avaliação da diversidade da comunidade bentônica marinha na área de influência da foz do Rio Doce (Coleta 2). Período: 02/2022 - 02/2023. Atividade concluída – 100%.

16. Avaliação da diversidade, concentração de metais e composição isotópica de peixes da foz do Rio Doce (Coleta 2). Período: 02/2022- 02/2023. Atividade concluída – 100%. Abaixo consta a descrição do andamento das atividades previstas para o cumprimento dessa meta:

16.1. Avaliação da diversidade dos peixes da foz do Rio Doce (Coleta 2) – 100%.

16.2. Avaliação da concentração de metais de peixes da foz do Rio Doce (Coleta 2) – 100%.

16.3. Avaliação da composição isotópica dos peixes da foz do Rio Doce (Coleta 2) – 100%.

17. Avaliação do potencial de toxicidade da água e do sedimento dos pontos amostrais dulcícolas e marinhos através de ensaios ecotoxicológicos (Coleta 2). Período: 02/2022 - 12/2022. Atividade concluída – 100%. Abaixo consta a descrição do andamento das atividades previstas para o cumprimento dessa meta:

17.1. Ensaio de toxicidade da água (dulcícola, estuarino/marinho, área recifal) (Coleta 2) – 100%

17.2. Ensaio de toxicidade do sedimento (Coleta 2) – 100%.

18. Apresentação dos resultados finais do projeto. Período: 01/2023 - 06/2023. Atividade concluída – 50%. Os resultados obtidos foram apresentados na entrega do relatório final do projeto, faltando a apresentação no Seminário Final em data a ser agendada.

19. Apresentação de Trabalhos em Congressos. Período: 06/2023 - 06/2023. Atividade concluída – 100%.

20. Publicação de Artigos Científicos. Período: 12/2022 - 06/2023. Atividade não realizada – 0%. Os artigos científicos com os dados do presente projeto estão sendo preparados para publicação.

21. Publicação de Livro. Período: 01/2023 - 06/2023. Atividade não realizada – 0%. O livro com os dados do presente projeto está sendo preparado para publicação.

22. Produção de PICH (Video de Divulgação) para divulgação dos resultados obtidos na pesquisa. Período: 01/2023 - 06/2023. Atividade realizada – 100%.

5. METODOLOGIA

5.1. Coleta das amostras ambientais

A primeira campanha de coleta das amostras ambientais foi realizada durante a estação seca, no período entre 21 a 29 de junho de 2022, enquanto que a segunda campanha ocorreu na estação chuvosa, no período entre 10 a 19 de fevereiro de 2022. De acordo com a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico, a região da bacia do Rio Doce possui clima tropical úmido com estação chuvosa de outubro a março e uma estação seca de abril a setembro (ANA, 2021). As campanhas foram realizadas em 24 estações de coleta, que abrangeram 10 pontos ao longo da calha principal do Rio Doce (dulcícolas/estuarino), 8 pontos na foz do Rio Doce, 2 pontos nos Recifes Esquecidos do ES e 4 pontos na região do PARNA Abrolhos (Parque Nacional Marinho dos Abrolhos) (Figura 1, Quadro 1).

Para a escolha dos pontos amostrais foram considerados os critérios como a proximidade do local de rompimento da barragem de Fundão, localização à montante ou jusante de usinas hidroelétricas (UHEs) presentes ao longo do Rio Doce e a distribuição dos pontos de coleta ao longo do leito principal do Rio Doce. Também foram considerados os critérios: (1) ocorrência de amostragem prévia pela equipe executora e se (2) os pontos são utilizados em outros programas de monitoramento atuais (IGAM, PMQQS e PMBA).

A bacia do Rio Doce é uma área de grande impacto social e ambiental importância para o Brasil, entre os estados de Minas Gerais e Espírito Santo, contendo 228 municípios, uma população estimada em mais de três milhões de habitantes (ANA, 2021). A região possui o maior minério complexo minerário da América Latina, apoiando a economia de vários municípios. A bacia do Rio Doce possui como principais fatores de pressão as atividades de mineração, agricultura, pecuária e degradação das águas por lançamento de efluentes sanitários. A captação de água do Rio Doce é utilizada para o abastecimento de água potável para humanos e animais, irrigação e pesca, entre outros (IBAMA, 2015).

As cabeceiras dos afluentes do Rio Doce estão em altitudes acima de 1000 m. Ao longo de seu percurso, principalmente além da cidade de São José do Goiabal, o Rio Doce corre em altitudes inferiores a 378 m (ANA, 2021). Ao longo do rio até ao Oceano Atlântico existem quatro barragens: (1) UHE Risoleta Neves - Candonga: entre os municípios de Rio Doce e Santa Cruz do Escalvado, (2) UHE Baguari: em Governador Valadares, e (3) UHE Aimorés e (4) UHE Mascarenhas: entre Aimorés e Baixo Guandu.

Descrição dos pontos de coleta (Figura 2)

- Bento Rodrigues (ponto 1): Localizado à montante do vertedouro do Dique S4, construído para conter efluentes contendo rejeitos da barragem de Santarém. Está localizado na proximidade do ponto RVD-04 do PMQQS, que se encontra a jusante do vertedouro do Dique S4.
- Barra Longa (ponto 2): Enquadramento: água doce Classe 2. Localizado no Rio Gualaxo do Norte, em uma área rural com pastagem de gado, distante cerca de 1 km da foz no Rio do Carmo, na ponte da Onça, entre a localidade de Gesteira e Barra Longa. Encontra-se na proximidade do ponto RGN-08 do PMQQS. O Rio Gualaxo do Norte possui como principais fatores de pressão as atividades de mineração e garimpo.
- Rio Doce (ponto 3): Enquadramento: água doce Classe 2. O ponto de coleta está localizado no alto Rio Doce, aproximadamente a 6,9 km do encontro dos rios do Carmo e Piranga. Também se encontra a 2,9 km à montante do barramento C da Usina Hidroelétrica Risoleta Neves – Candonga. Esse ponto possui proximidade ao ponto RDO-01 do PMQQS.
- Ipatinga (ponto 4): Enquadramento: água doce Classe 2. O ponto de coleta está localizado no médio curso do Rio Doce na ponte metálica vice-presidente da República José de Alencar, à aproximadamente 10 km da área urbana central de Ipatinga. A área possui também uma intensa atividade industrial, em especial de mineração. Esse ponto possui proximidade ao ponto RDO-04 do PMQQS e do ponto RDO-35 do IGAM.
- Governador Valadares (ponto 5): Enquadramento: água doce Classe 2. O ponto de coleta está localizado no médio Rio Doce, na ponte da rodovia BR-116 (Rio-Bahia), próximo ao Parque de Exposição e a Estação de Tratamento de Água de Vila Isa. A área está localizada em área urbana, com grande ocupação populacional. Próximo ao ponto existem atividades de extração de areia no curso d'água à montante e jusante, além de lançamento de efluentes domésticos sem tratamento. Esse ponto possui proximidade ao ponto RDO-08 PMQQS e do ponto RDO-44 do IGAM.
- Resplendor (ponto 6): Enquadramento: água doce Classe 2. O ponto de coleta está localizado no curso médio do Rio Doce, na nova ponte de concreto que conecta a área central de Resplendor. Esse ponto possui proximidade ao ponto RDO-10 do PMQQS e do ponto RDO-59 do IGAM.

- Aimorés (ponto 7): Enquadramento: água doce Classe 2. O ponto de coleta está localizado em área rural, no curso médio do Rio Doce, no reservatório da Usina Hidroelétrica de Aimorés. Esse ponto possui proximidade ao ponto UHE-AIM do PMQQS.
- Colatina (ponto 8): Enquadramento: água doce Classe 2. O ponto de coleta está localizado no baixo curso do Rio Doce, em área urbana, próxima a ponte Florentino Avidos, no centro de Colatina. O Rio Santa Maria desagua à montante do ponto e à jusante é verificado o lançamento de esgotos domésticos sem tratamento nas águas. Esse ponto possui proximidade ao ponto RDO-13 do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS).
- Linhares (ponto 9): Enquadramento: água doce Classe 2. O ponto de coleta está localizado no baixo curso do Rio Doce, em área urbana próximo a ponte Joaquim Calmon, sobre o Rio Doce na BR-101 em Linhares/ES. Esse ponto possui proximidade ao ponto RDO-15 do PMQQS.
- Regência (ponto 10): Enquadramento: água doce Classe 2. O ponto de coleta está localizado na foz do Rio Doce, no porto em Regência/ES. Esse ponto possui proximidade ao ponto RDO-16 do PMQQS.
- Foz Norte P1 (ponto 11): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 2,8 km ao norte foz do Rio Doce.
- Foz Norte P2 (ponto 12): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 4,4 km ao norte foz do Rio Doce.
- Foz Norte P3 (ponto 13): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 7,0 km ao norte foz do Rio Doce.
- Foz Central 1 (ponto 14): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 1,3 km da porção central da foz do Rio Doce.
- Foz Central 2 (ponto 15): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 2,0 km da porção central da foz do Rio Doce.
- Foz Sul P1 (ponto 16): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 8,3 km ao sul foz do Rio Doce.
- Foz Sul P2 (ponto 17): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 6,4 km ao sul foz do Rio Doce.

- Foz Sul P3 (ponto 18): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 2,7 km ao sul foz do Rio Doce.
- Recifes Esquecidos Norte (ponto 19): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 90,9 km ao norte da foz do Rio Doce, na região dos Recifes Esquecidos. Os “Recifes Esquecidos” são áreas com estruturas de corais que abrigam espécies endêmicas e ameaçadas de extinção, apresentando grande relevância para a conservação da biodiversidade marinha
- Recifes Esquecidos Sul (ponto 20): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 90,8 km ao norte da foz do Rio Doce, na região dos recifes esquecidos. Os “Recifes Esquecidos” são áreas com estruturas de corais que abrigam espécies endêmicas e ameaçadas de extinção, apresentando grande relevância para a conservação da biodiversidade marinha
- PAB 4 (ponto 21): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 230 km da foz do Rio Doce. O ponto de coleta está localizado na área do Parque Nacional de Abrolhos.
- Porto Norte (ponto 22): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 220 km da foz do Rio Doce. O ponto de coleta está localizado na área do Parque Nacional de Abrolhos.
- Parede 5 (ponto 23): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 215 km da foz do Rio Doce. O ponto de coleta está localizado na área do Parque Nacional de Abrolhos.
- Parede 6 (ponto 24): Enquadramento: água salina Classe 1. O ponto de coleta está localizado a 215 km da foz do Rio Doce. O ponto de coleta está localizado na área do Parque Nacional de Abrolhos.

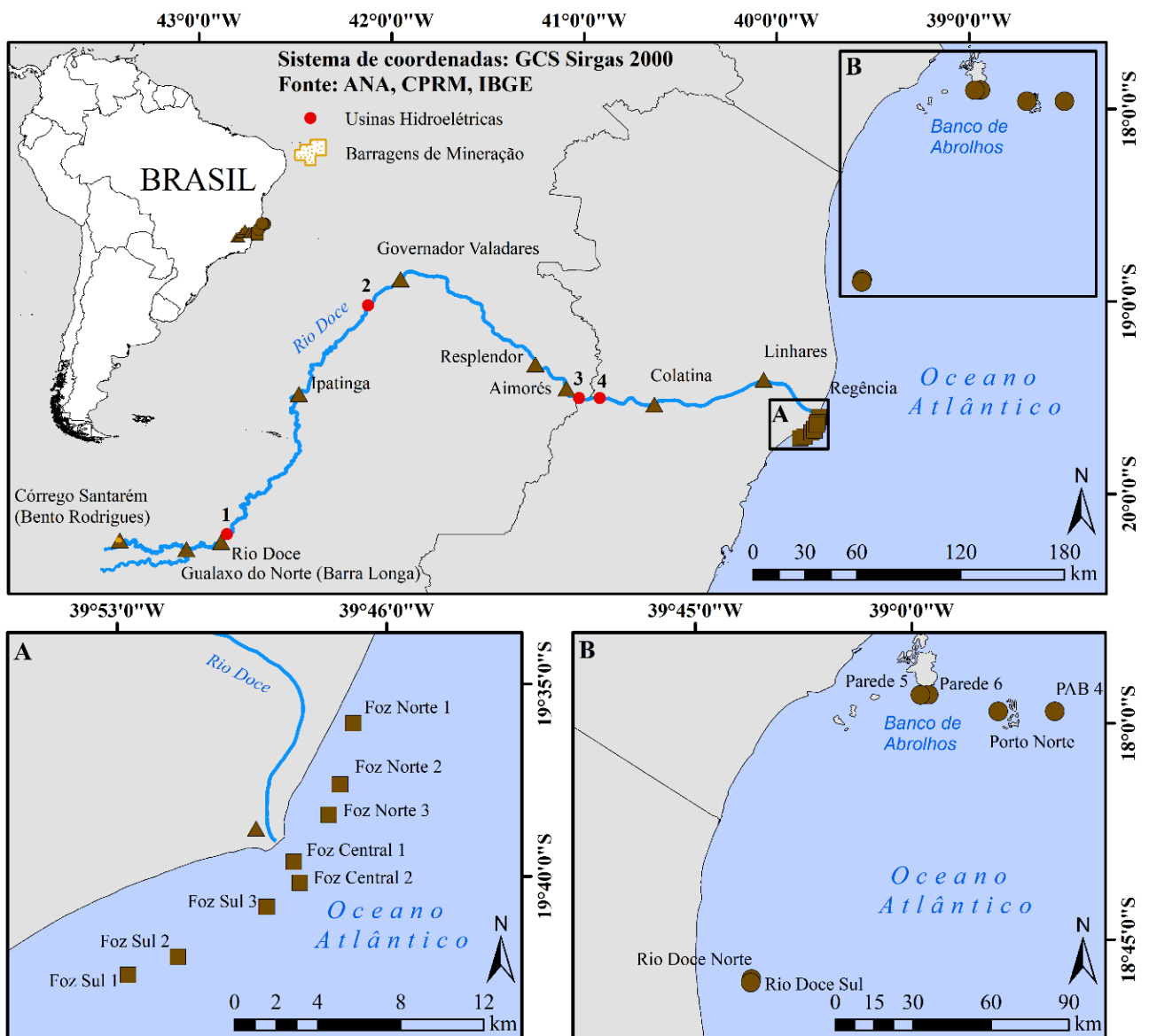


Figura 1. Mapa da distribuição espacial dos pontos de amostragem nos ambientes dulcícola/estuarino e marinho. No ambiente marinho, a amostragem ocorreu nas regiões da foz do Rio Doce (A), e nas regiões recifais dos Recifes Esquecidos do ES (B) e Abrolhos (B).

Quadro 1. Descrição dos pontos de amostragem para avaliação dos ambientes dulcícola/estuarino e marinho (foz do Rio Doce, Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos).

Ambiente	Número do ponto de coleta	Código do ponto de coleta	Descrição do ponto de coleta	Localidade	Latitude	Longitude
Dulcícola / Estuarino (Rio Doce)	1	BEN	Córrego Santarém	Bento Rodrigues - MG	20°14'26.4"S	43°24'41.4"O
	2	BAR	Rio Gualaxo do Norte	Barra Longa - MG	20°17'10.4"S	43°03'57.8"O
	3	RDO	Rio Doce	Rio Doce - MG	20°14'52.7"S	42°53'08.4"O
	4	IPA	Rio Doce	Ipatinga - MG	19°28'47.0"S	42°28'51.6"O
	5	GOV	Rio Doce	Governador Valadares - MG	18°52'58.0"S	41°57'14.2"O
	6	RES	Rio Doce	Resplendor - MG	19°19'34.2"S	41°15'12.1"O
	7	AIM	Rio Doce	Aimorés - MG	19°27'06.6"S	41°05'32.7"O
	8	COL	Rio Doce	Colatina - ES	19°32'06.8"S	40°38'08.0"O
	9	LIN	Rio Doce	Linhares - ES	19°24'23.1"S	40°04'03.1"O
	10	REG	Rio Doce	Regência - ES	19°38'45.2"S	39°49'23.5"O
Marinho (Foz do Rio Doce)	11	FS1	Mar (Foz Sul) 1	-	19°42'33.4"S	39°52'42.9"O
	12	FS2	Mar (Foz Sul) 2	-	19°42'05.2"S	39°51'25.5"O
	13	FS3	Mar (Foz Sul) 3	-	19°40'47.5"S	39°49'06.6"O
	14	FC1	Mar (Foz Central) 1	-	19°39'37.3"S	39°48'24.6"O
	15	FC2	Mar (Foz Central) 2	-	19°40'09.9"S	39°48'15.2"O
	16	FN1	Mar (Foz Norte) 1	-	19°36'1.30"S	39°46'51.8"O
	17	FN2	Mar (Foz Norte) 2	-	19°37'36.8"S	39°47'12.5"O
	18	FN3	Mar (Foz Norte) 3	-	19°38'24.0"S	39°47'30.4"O
Recifes Esquecidos	19	CEN	Corais Norte	-	18°53'08.7"S	39°33'22.3"O
	20	CES	Corais Sul	-	18°53'54.0"S	39°33'38.0"O
Abrolhos	21	PAB	PAB 4	-	17°57'32.7"S	38°30'20.3"O
	22	PN	Porto Norte	-	17°57'32.0"S	38°42'40.0"O
	23	PA5	Parede P5	-	17°54'03.6"S	38°56'33.6"O
	24	PA6	Parede P6	-	17°54'06.6"S	38°58'14.4"O

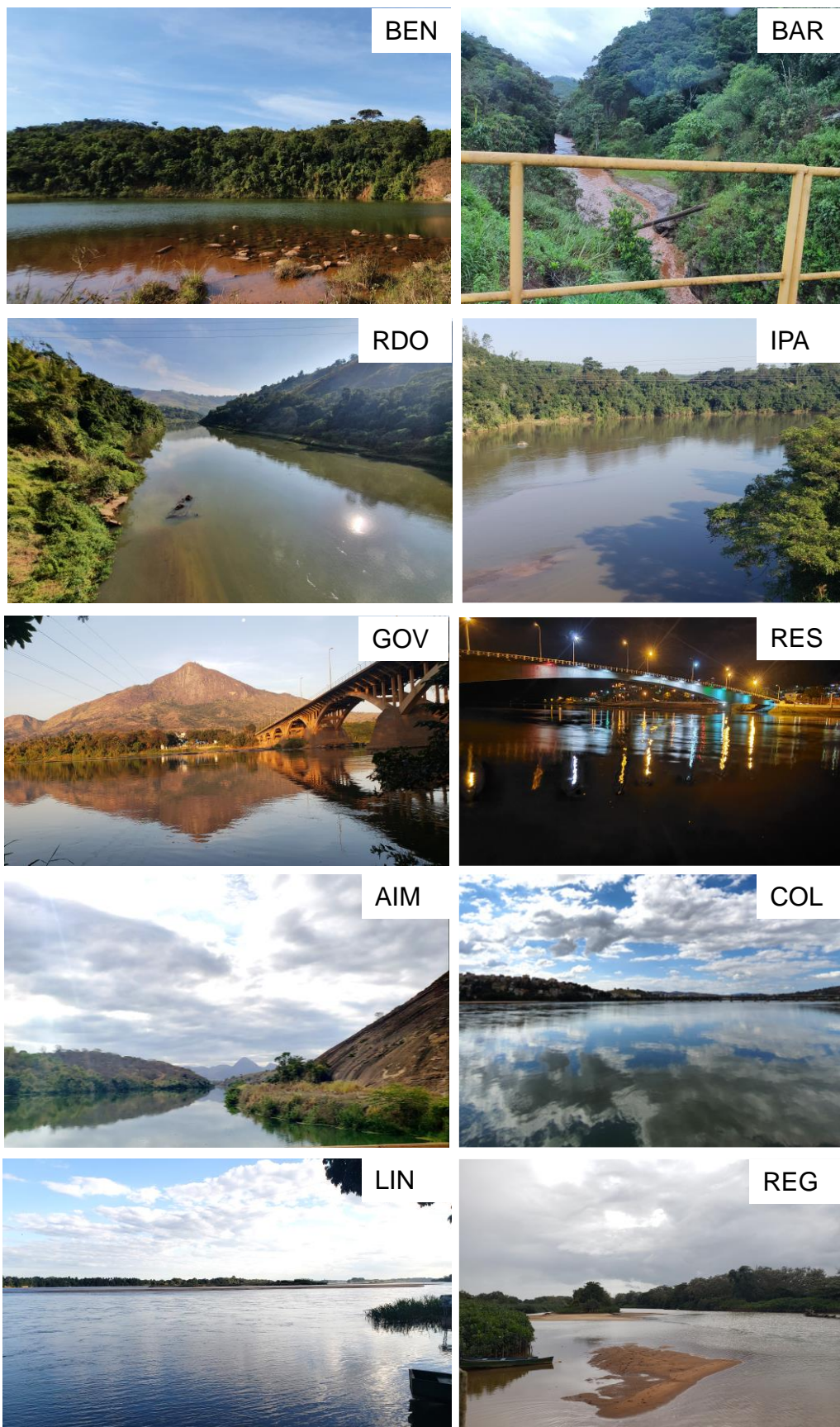


Figura 2. Pontos de coleta do ambiente dulcícola/estuarino do presente estudo. BEN: Bento Rodrigues, BAR: Barra Longa, RDO: Rio Doce, IPA: Ipatinga, GOV: Governador Valadares, RES: Resplendor, AIM: Aimorés, COL: Colatina, LIN: Linhares, REG: Regência.

Em cada local de amostragem foram medidos os parâmetros físico-químicos pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido, salinidade e turbidez. As amostras de água superficial (primeiros 30 cm da lâmina d'água) foram coletadas com auxílio de balde de aço inox. Alíquotas de água bruta foram fracionadas para (1) determinação dos elementos-traço (2) filtração para obtenção do material particulado em suspensão e do material dissolvido (3) avaliação da comunidade microbiana e (4) ensaios ecotoxicológicos.

Para determinação dos elementos na água bruta, uma alíquota de água (250 mL) foi acidificada até pH 2 e armazenamento em recipientes de polietileno a 4°C. Para obtenção do material particulado e dissolvido, uma alíquota (entre 1 a 3 L) de água foi filtrada no dia da amostragem, com filtros de fibra de vidro pré-pesados (0,70 µm). Após a filtração, os filtros de fibra de vidro que continham MPS foram armazenados a -20°C para posterior análise. O filtrado foi acidificado até pH 2 e armazenamento em recipientes de polietileno a 4°C para análise dos metais dissolvidos. Para avaliação da comunidade microbiana, amostras de água (5 L) de cada ponto de amostragem foram filtradas em filtros tipo *sterivex* em triplicata. Os filtros foram congelados em nitrogênio até o instante das análises. Enquanto que para os ensaios ecotoxicológicos, uma alíquota de água superficial (10 L) foi coletada e armazenada em recipientes de polietileno a 4°C até o instante de realização dos ensaios.

As amostras de sedimento superficial (camada superficial de sedimento de 2 a 6 cm) foram coletadas com auxílio de um amostrador de fundo do tipo Van Veen, sendo armazenadas em sacos plásticos e mantidos sob refrigeração a -4 °C até as análises. Aliquotas de sedimento foram coletadas para as análises granulométricas, mineralógicas e ensaios ecotoxicológicos.

A coleta dos exemplares de peixes ocorreu apenas na região da foz do Rio Doce através de arrastos de fundo. A amostragem foi realizada através de dois arrastos de 20 minutos a 4 km/h com rede de cabo de fundo de 12 m, 1,2 m de altura e 15 mm de malha extensível na cauda rebocada por um cabo único, totalizando 40 minutos (0,67 h) de coleta. A embarcação pesqueira foi alugada especificamente para a coleta das amostras.

As amostras de peixes foram identificadas e acondicionadas em sacos plásticos e imediatamente armazenadas no gelo em caixa de isopor para o transporte até o laboratório, sendo mantidas congeladas (-20°C) até o momento das análises. Após o descongelamento, no Laboratório de Ecotoxicologia - LABTOX da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) Campus Alegre, todos os indivíduos foram identificados ao nível de espécie a partir da literatura específica e foram mensurados o comprimento total (CT, mm) e peso total (PT, g) de cada exemplar, sendo em seguida retiradas as amostras de tecido muscular para as

análises subsequentes. Amostras do músculo dorsal foram liofilizadas (L10, *Liotop*) e homogeneizadas para as análises de elementos-traço e isótopos estáveis no Laboratório de Ciências Ambientais (LCA) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro Darcy Ribeiro (UENF). A coleta e transporte das amostras biológicas foi autorizada pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade – ICMBio (SISBIO: 79191-1).

5.2. Caracterização físico-química da água e do sedimento

5.2.1. Material particulado em suspensão

Amostras de água bruta (entre 1 a 3 L) foram filtradas em membranas GF/F de fibra de vidro (porosidade 0,70 µm), sendo identificado o volume de amostra filtrado. Os filtros utilizados foram previamente foram calcinados em mufla a 400°C por 4 h, resfriados em dessecador e pesados. Após a filtração em campo, os filtros foram congelados, secos em estufa a 60° C por 48 h, sendo novamente pesados após resfriamento. O material particulado em suspensão (MPS) foi obtido por gravimetria, considerando $MPS = \frac{\text{peso final do filtro} - \text{peso inicial do filtro}}{\text{volume filtrado da amostra}}$.

5.2.2. Matéria orgânica particulada (MOP)

Os filtros contendo o material particulado em suspensão (MPS) foram pesados em cápsulas de prata, descarbonatadas em atmosfera ácida com HCl 65% por 48 horas e secas em mufla a 110 °C por 4 horas, sendo em seguida encaminhadas para determinação da composição elementar e isotópica de carbono e nitrogênio do material particulado em suspensão na fração particulada.

5.2.3. Matéria orgânica dissolvida (MOD)

Para obter a matéria orgânica dissolvida (MOD) foi utilizado o método de extração de fase sólida (Dittmar et al., 2008). As amostras filtradas (porosidade 0,70 µm) foram passadas por gravidade nos cartuchos de extração de fase sólida (1g PPL, Agilent). No caso de apresentar salinidade, as amostras passam por uma etapa de dessalinização. Nesse processo, as amostras foram lavadas duas vezes com HCl pH 2, secos em fluxo de nitrogênio (N₂) e eluído com metanol (grau HPLC). Um volume de 1 mL de cada amostra foi colocado em frasco de vidro e seco em estufa a 60°C, ressuspensão com 1 µL de metanol,

transferido para uma cápsula de prata e seco em estufa a 60°C. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para determinação da composição elementar e isotópica de carbono e nitrogênio do material particulado em suspensão na fração dissolvida.

5.2.4. Determinação da composição elementar e isotópica de carbono e nitrogênio na MOP e MOD

A análise foi realizada utilizando um analisador elementar (Flash 2000) com interface CONFLO IV acoplado a um espectrômetro de massas (Delta V Advantage, Thermo Scientific). A quantificação foi realizada utilizando curvas analíticas de acetanilida para padrões de composição elementar (Elemental Microanalysis), com precisão inter-replicada próxima a 97%. Os teores de carbono e nitrogênio foram expressos em porcentagem. Os limites de detecção foram 0,05% para C e 0,02% para N. As razões de isótopos de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) foram expressas como ‰ em relação ao padrão Pee Dee Belemnite (PDB) e nitrogênio atmosférico, respectivamente, com precisão analítica de 0,1‰.

5.2.5. Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD)

As concentrações de COD e NTD foram determinados simultaneamente pela oxidação catalítica de alta temperatura (680 °C), sendo detectado pelo detector dispersivo de infravermelho, no equipamento Shimadzu TOC-VCPH. As determinações foram realizadas nas amostras de água filtrada (0,70 μm) e acidificadas com HCl 2N, sendo posteriormente purgadas com ar sintético ultra-puro 5.0, durante 5 minutos para retirada da fração inorgânica do carbono (convertida a CO_2 pela acidificação), e então injetada no equipamento. Os valores do COD e NTD são expressos em mg/L e o coeficiente de variação analítico foi inferior a 5%.

5.2.6. Determinação de pigmentos da coluna d'água

Para a determinação da concentração de clorofila a e feopigmentos, as amostras de água foram filtradas em filtros de fibra de vidro (GF/F) com porosidade de 0,70 μm ainda em campo, o material retido nos filtros foi armazenado a -20 °C até o momento das análises.

No laboratório, os filtros foram adicionados em tubos cônicos de polietileno com uma solução de 10 mL de acetona (90%) e macerados. Os extratos foram mantidos em temperatura ambiente durante a noite, posteriormente foram centrifugados por 30 minutos a 5000 rpm, as etapas supracitadas foram realizadas na ausência de luz.

A determinação da clorofila a e feofitina foram realizadas através de espectrometria óptica (UV-VIS 2600/2700, Shimadzu) espectrofotometricamente, por meio das leituras nas densidades ópticas obtidas em comprimentos de onda definidos (664, 647, 664 e 750 nm). O método fornece resultados em termos de peso dos referidos pigmentos por unidade de volume ($\mu\text{g/L}$).

5.2.7. Granulometria do sedimento

A granulometria foi realizada para a fração menor do que 2 mm, sem a remoção de carbonatos e matéria orgânica. Cabe ressaltar que este procedimento é adotado de forma que a distribuição dos grãos represente a realidade de campo para os organismos que estão em contato com os sedimentos. As frações acima de 2 mm foram separadas por peneiração em intervalos sucessivos, enquanto as frações menores do que 2 mm foram determinadas através do analisador de partícula por difração a laser (Shimadzu modelo SALD-3101) em várias frações conforme escala do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) (Wentworth, 1992) (Tabela 1).

Tabela 1. Distribuição das frações granulométricas adotadas no presente estudo (Wentworth).

Escala Wentworth	mm
Areia muito grossa	2 - 1
Areia grossa	1 - 0,500
Areia média	0,500 - 0,250
Areia fina	0,250 - 0,125
Areia muito fina	0,125 - 0,062
Silte Grosso	0,062 - 0,031
Silte médio	0,031 - 0,016
Silte fino	0,016 - 0,008
Silte muito fino	0,008 - 0,004
Argila	0,004 < 0,00049

No equipamento, uma alíquota de amostra úmida é colocada sob agitação em banho com ultrassom por 10 minutos para desagregação das partículas. Após essa etapa, é realizada a determinação da distribuição granulométrica por difração a laser, causada por interação do feixe de laser com as partículas.

Para controle analítico de precisão foi medido a variação analítica entre triplicatas analíticas a cada 20 amostras com resultados de coeficiente de variação aceitáveis inferior a 10%. A exatidão foi determinada através de três amostras certificadas fornecidas pelo fabricante do equipamento com faixa de tamanho de partículas diferenciadas (JISS 11, Licopodium e glass beads – Tabela 2). O limite de detecção do método foi de 0,1%.

Tabela 2. Materiais de referência para granulômetro SALD 3101.

Nome	75% diâmetro (μm)	50% diâmetro (μm)	25% diâmetro (μm)
JISS 11	4,18 \pm 0,99	2,17 \pm 0,41	0,95 \pm 0,27
Licopodium	34,09 \pm 1,74	31,58 \pm 1,56	28,82 \pm 1,41
Glassbeads	1490,00 \pm 94,00	1355,00 \pm 90,00	1221,00 \pm 84,00

5.2.8. Determinação da composição elementar e isotópica de carbono e nitrogênio na fração total e orgânica do sedimento

Para obter carbono total (CT) e nitrogênio total (TN) no sedimento, 10 mg de sedimento liofilizado e homogeneizado da fração < 2 mm foram pesados usando uma cápsula de estanho. Para determinação do carbono orgânico, foram pesados 10 mg usando uma cápsula de prata, seguida de decarbonatação com cinco adições de 25 μL de HCl 2 M, intercalados com aquecimento em estufa a 60 °C por 30 min. Após esses procedimentos, as amostras foram aquecidas a 110 °C em mufla por 4 horas para evaporar o HCl.

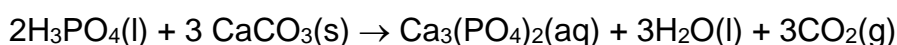
A análise foi realizada utilizando um analisador elementar (Flash 2000) com interface CONFLO IV acoplado a um espectrômetro de massas (Delta V Advantage, Thermo Scientific), conforme descrito para o MPS. A quantificação foi realizada utilizando curvas analíticas de acetanilida para padrões de composição elementar (Elemental Microanalysis), com precisão inter-replicada próxima a 97%. Os teores de carbono e nitrogênio foram expressos em porcentagem. Os limites de detecção foram 0,05% para C e 0,02% para N. As razões de isótopos de carbono e nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) foram expressas como ‰ em relação ao padrão Pee Dee Belemnite (PDB) e nitrogênio atmosférico, respectivamente, com precisão analítica de 0,1‰.

5.2.9. Determinação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em carbonato do sedimento

A Espectrometria de Massa de Razão Isotópica, do inglês Isotopic Ratio Mass Spectrometry (IRMS), é a técnica utilizada para análise isotópica de carbonatos, sendo as

análises realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas - Instituto LAMIR da Universidade Federal do Paraná. O IRMS Thermo® Delta V Plus é um espectrômetro de massa de fluxo contínuo e fonte gasosa com setor magnético. A ionização ocorre por impacto eletrônico – passa-se um feixe de elétrons por uma determinada quantidade de gás (amostra) – que em seguida é acelerado por placas de alta voltagem. Após a ionização e aceleração das moléculas do gás, estas então são defletidas em uma trajetória circular por um campo magnético e em seguida se chocam com coletores do tipo Faraday gerando pulsos elétricos que são medidos e interpretados pelo software do computador.

Utilizando-se o acessório Thermo® GasBench II insere-se 400 µg de amostra em frascos de vidro limpos com tampas de septo de borracha acondicionados em um bloco com temperatura controlada de 72°C. Em seguida, utiliza-se uma agulha de cromatografia gasosa para realizar o processo chamado de preenchimento, que consiste na troca do ar atmosférico do frasco por meio de uma injeção de um fluxo contínuo de hélio por 8 min para tornar o meio reacional livre de interferentes. Utilizando-se uma bomba dosadora, insere-se 10 gotas de H₃PO₄ 100% dentro dos frascos, para que ocorra a reação de extração do CO₂ que dura 2 horas.



Após a extração do CO₂, uma segunda agulha cromatográfica faz a coleta do gás nos frascos e o envia para uma coluna cromatográfica por meio de um fluxo contínuo de hélio. Após a separação da coluna, o gás é injetado na fonte de íons para que seja realizada a leitura. Os valores de δ¹³C e δ¹⁸O são apresentados em per mil (‰) com base nos padrões *Vienna Pee Dee Belemnite*.

5.2.10. Mineralogia do sedimento

A determinação mineralógica do sedimento através da técnica de difração de raios X, sendo as análises realizadas no Instituto LAMIR da Universidade Federal do Paraná. A difração de raios X é uma técnica analítica que se utiliza da interação das ondas eletromagnéticas com a amostra a ser analisada. Um feixe de raios X é incidido na amostra e a interação resultante produz o fenômeno da difração de raios X.

A amostra original é moída até um pó fino e compactada em porta-amostra. Quando o feixe monocromático de raios X atinge o pó, todas as difrações possíveis ocorrem simultaneamente, contudo o detector de raios X mantém a relação geométrica apropriada

para receber cada máxima de difração separadamente. Essas difrações são a representação da distância “d” entre os planos atômicos da estrutura cristalina de um determinado mineral (Gomes, 1988). O resultado da análise é obtido sob a forma de um difratograma, relacionando a intensidade (número de contagens) em função do ângulo 2θ , que corresponde ao ângulo de incidência do feixe de raios X na amostra. É importante lembrar que essa é uma técnica analítica qualitativa, ou seja, são determinadas quais fases minerais estão presentes na amostra e não a sua quantidade (Klein e Dutrow, 2012). O espalhamento coerente dos raios X por um conjunto de planos cristalográficos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado de ângulo de Bragg. Essa condição é estabelecida pela Lei de Bragg (Klug e Alexander, 1974). Os valores de $d(hkl)$ para compostos padrões estão tabelados e encontram-se disponíveis no Sistema ICDD, da *International Union of Crystallography*.

Foram apenas analisadas as amostras com granulometria $<63 \mu\text{m}$, sendo que as amostras $<2\text{mm}$ não foram analisadas pois os testes realizados previamente demonstraram que o tamanho da partícula interferiu na qualidade dos resultados. Para análise em pó total, foram preparadas seguindo a rotina de secagem e confecção da lâmina flat com pó não orientado. Estas análises foram realizadas no difratômetro de raios X, marca PANalytical modelo EMPYREAN com detector X'Celerator; o software para interpretação utilizado foi o *X'Pert High Score Plus*, banco de dados *Powder Diffraction File*, com ânodo de Cu ($\text{CuK}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), voltagem e corrente, respectivamente, ajustados para 40kV e 30mA e com faixa de varredura de $3,0 - 70^\circ 2\theta$ (stepsize: $0,01^\circ$; time per step: 10,1s). Foram identificados argilominerais, os quais não foram diferenciados, necessitando mais material e preparação especial para quantificação precisa dos mesmos.

5.2.11. Determinação dos elementos-traço na água e no sedimento

A determinação dos elementos (metais e metalóides) na água (fração total) foi realizada de acordo com o método 3015a da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2007). Para a avaliação dos metais na água (fração total), um volume de 22,5 mL de amostra foi adicionado em tubos de teflon, seguido da adição de 2,5 mL de HNO_3 65%. Os extratos foram mantidos em repouso *overnight* em temperatura ambiente e em seguida, levados ao micro-ondas (Mars X-press, CEM) por 25 minutos, a uma temperatura de 175°C e potência de 1600W. Os extratos foram filtrados em papel Whatman 40 e aferidos a um volume final de 25 mL com HNO_3 0,5 N.

Os elementos Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Zn para determinação através de Espectrometria de massa acoplada ao plasma induzido (ICP MS, Agilent 7800). As concentrações totais dos elementos traços nas amostras de água foram expressas em µg/L e foram comparadas com a Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005), respeitando-se o tipo (água doce, salobra ou marinha) e a respectiva classe.

A determinação dos elementos (metais e metalóides) no sedimento foi realizada de acordo com o método 3052 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1996). A extração dos metais totais nos sedimentos foi realizada a partir de alíquotas de 0,5 g (liofilizadas e homogeneizadas) da fração menor do que 2,0 mm. Para a pré-digestão das amostras, foram adicionados ácidos concentrados (9 mL de HNO₃ + 4 mL de HF + 2 mL de HCl) em tubos de teflon, os extratos foram mantidos em repouso *overnight* em temperatura ambiente. Posteriormente, os extratos foram digeridos em micro-ondas (Mars X-press, CEM) por 25 minutos a uma temperatura de 175 °C e potência de 1600W. Após a digestão, foram adicionados 25 mL de ácido bórico (H₃BO₃) para neutralização do HF e os tubos foram levados novamente ao micro-ondas por 10 minutos a 170 °C. O extrato final foi filtrado em papel Whatman 40 e aferido a um volume final de 50 mL com HNO₃ 0,5 N e mantidas sob refrigeração (5 °C) até as análises.

A determinação dos elementos-traço (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Sr, Ti, V e Zn) no sedimento foi realizada através de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado (ICP-OES, Varian 720-ES). As concentrações dos elementos traços no sedimento serão expressas em mg/kg foram comparadas com a Resolução CONAMA 454/2012 (CONAMA, 2012), respeitando-se a classificação da área (água doce ou água salobra/marinha).

Para controle analítico de precisão foram realizadas triplicatas analíticas a cada grupo de 5 amostras, sendo considerados os resultados de coeficiente de variação inferiores a 10%. Também foram analisados brancos analíticos a cada grupo de 10 amostras, onde todos os procedimentos para a preparação e análise das amostras foram igualmente realizados, porém na ausência da amostra. A exatidão analítica foi verificada através do uso do material de referência 1646a - sedimento estuarino - NIST (*National Institute of Standards & Technology*).

5.2.12. Determinação do mercúrio (Hg) nas amostras de água e sedimento

A determinação das concentrações de Hg na água foi realizada de acordo com metodologia adaptada do método 1631 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados

Unidos (USEPA) (USEPA, 1999). Para determinação do Hg total na água foram adicionadas alíquotas de 30 mL de água bruta em frascos de borossilicato com tampa de rosca e septo de teflon, em seguida foram adicionados 150 µL de cloreto de bromo (BrCl) para a pré digestão, as soluções permaneceram em temperatura ambiente *overnight*. Posteriormente, os extratos foram titulados com a adição de 60 µL de hidroxilamina (NH₂OH), em seguida foram adicionados 150 µL de cloreto estanhoso (SnCl₂) para a redução do mercúrio em Hg⁰.

Para a determinação de Hg sedimento (fração < 2,0 mm), alíquotas de 0,3 g de sedimento liofilizado e homogeneizado foram digeridas em uma solução de 8 mL de água régia (3 HCL:1 HNO₃). Os extratos foram digeridos em tubos de teflon utilizando micro-ondas (Mas Xpress, CEM), por 15 minutos a uma temperatura de 95 °C e potência de 1600 W. Os extratos foram filtrados em papel Whatman 40 e aferidos ao volume final de 30 mL com água desmineralizada (Milli-Q). Posteriormente, os extratos foram diluídos em uma proporção de 1:30 em frascos de borossilicato e foram titulados com a adição de 60 µL de hidroxilamina (NH₂OH). Por fim, foram adicionados 150 µL de cloreto estanhoso (SnCl₂) para a redução do mercúrio em Hg⁰.

As concentrações de mercúrio foram determinadas através de espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio no equipamento Tekran 2600 (CV-AFS com dupla armadilha de ouro), com limite detecção 0,02 ng/L e curva de calibração entre 0,5 a 32 ng/L.

Para controle analítico de precisão foram realizadas triplicatas analíticas a cada grupo de 5 amostras, sendo considerados os resultados de coeficiente de variação inferiores a 10%. Também foram analisados brancos analíticos a cada grupo de 10 amostras, onde foram empregadas as mesmas etapas realizadas para as amostras.

5.3. Avaliação ecotoxicológica da água e do sedimento

5.3.1 Ensaio de toxicidade aguda da água com *Daphnia similis* (ambiente dulcícola / estuarino)

Os organismos utilizados no ensaio foram obtidos através do cultivo realizado no Laboratório de Ecotoxicologia (LABTOX) da Universidade Federal do Espírito Santo. O cultivo inicial de *Daphnia similis* do LABTOX foi obtido a partir da CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. A manutenção dos organismos e os ensaios foram utilizados segundo metodologia descrita na ABNT NBR 12713:2016. A qualidade dos lotes

dos organismos foi atestada por meio de ensaios regulares com substância de referência. Para os ensaios, neonatos com idade entre 6 e 24 horas foram expostos por um período de 48 horas a um volume de 10 mL de diferentes amostras do Rio Doce. Para cada uma das amostras testadas serão realizadas quatro réplicas experimentais, contendo cinco organismos por réplica, totalizando 20 organismos expostos para cada tratamento. No controle utilizou-se o meio MS, o mesmo utilizado no cultivo e manutenção das culturas. O ensaio foi mantido em estufa incubadora BOD a uma temperatura controlada entre 19 a 22°C, em ausência de luz e alimentação durante o período de exposição.

Após o tempo de exposição foi avaliada a mortalidade/imobilidade dos organismos presentes em cada réplica e os resultados só foram considerados válidos se a porcentagem de organismos imóveis no controle foi inferior ou igual a 10% (ABNT, 2016). Para comparação dos resultados, os dados quantitativos foram convertidos em percentual de imobilidade/letalidade em relação ao controle. Os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade e oxigênio dissolvido) foram aferidos no início e no final do ensaio.

3.5.2 Ensaio de toxicidade crônica da água com *Ceriodaphnia dubia* (ambiente dulcícola / estuarino)

Os organismos utilizados no ensaio foram obtidos através do cultivo realizado no Laboratório de Ecotoxicologia (LABTOX) da Universidade Federal do Espírito Santo. O cultivo inicial de *Ceriodaphnia dubia* do LABTOX foi obtido a partir da CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. A manutenção dos organismos e os ensaios foram utilizados segundo metodologia descrita na ABNT NBR 13373:2017. A qualidade dos lotes dos organismos foi atestada por meio de ensaios regulares com substância de referência.

Para os ensaios, neonatos de até 24 h de idade foram expostos a um volume de 15 mL de amostra por um período de 8 dias. No ensaio foram preparadas dez réplicas experimentais, contendo um organismo por réplica, totalizando dez organismos expostos por amostra, para o grupo controle utilizou o meio MS, o mesmo utilizado no cultivo e manutenção das culturas. Ao longo do tempo de exposição, os organismos foram mantidos na estufa incubadora BOD sob luz fluorescente branca contínua a uma temperatura controlada em 20 a 24°C e alimentação diária através de um concentrado de algas e ração de peixe solubilizada (alimento R). A cada dois dias foi realizada a troca da solução em teste. Em cada troca e ao final do tempo de exposição foram contabilizados o número de fêmeas e os neonatos produzidos por fêmea.

Os resultados foram considerados válidos caso o controle apresente uma letalidade inferior ou igual a 20% e se for produzido o número médio de organismos jovens igual ou maior que 15 no controle (ABNT, 2017). Para comparação dos resultados, os dados quantitativos foram convertidos em percentual de sobrevivência dos adultos e da prole produzida em relação ao controle.

3.5.3 Ensaio de toxicidade crônica da água com algas (ambiente dulcícola / estuarino)

O teste de toxicidade crônica utilizando a microalga de água doce *R. subcapitata* foi realizado de acordo com a metodologia proposta pela ABNT NBR 12648:2018, com adaptações para realização em tubos de ensaio. A qualidade das culturas foi atestada por meio de ensaios regulares com substância de referência. A cultura axênica de *Raphidocelis subcapitata* (também conhecida como *Pseudokirchneriella subcapitata*) foi adquirida da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo).

As culturas iniciais foram preparadas semanalmente inoculando uma alça de células de algas (de uma placa de ágar) em 100 mL de meio LC Oligo em frascos Erlenmeyer para obter culturas exponenciais. Para os ensaios, dez repetições foram preparadas em tubos estéreis, contendo somente com meio LC Oligo (no grupo controle) ou 10 mL de água de cada um dos pontos amostrais.

Em seguida, a concentração de células de 1×10^4 células / mL proveniente de uma cultura em fase exponencial foi adicionada a cada réplica. As amostras foram mantidas a temperatura de 23 °C a 27 ° durante 96 h, com iluminação contínua (aproximadamente 4.500 luxes) e submetidas a agitação manual (2 vezes por dia). Ao final do teste, alíquotas das amostras foram contadas ao microscópio óptico com uma câmara Neubauer com um aumento de 400x. Os dados quantitativos foram convertidos em percentual de crescimento algáceo em relação ao controle.

3.5.4. Ensaio de toxicidade crônica com microalgas marinhas (ambiente marinho)

O ensaio de toxicidade crônica com microalgas marinhas foi realizado com a espécie *Thalassiosira pseudonana*. A manutenção da cultura e os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia da Universidade Federal Espírito Santo (UFES), Campus Alegre, conforme as recomendações da ABNT NBR 16181:2013 (ABNT, 2013a). A cepa da

microalga marinha *Thalassiosira pseudonana* foi adquirida no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo - USP através do banco de microrganismos Aidar & Kutner (BMAK). As culturas foram preparadas semanalmente através de transferência de alíquota obtida a partir da cultura em fase exponencial.

Inicialmente foi realizado o preparo das amostras marinhas para o ensaio, através do ajuste de salinidade para as amostras com valores inferiores a 30 e a suplementação dos nutrientes em todas as amostras. Em seguida, dez repetições foram preparadas em tubos estéreis, contendo somente meio Guillard F/2 (no grupo controle) ou 10 mL de água de cada um dos pontos amostrais. Alíquotas de 1×10^4 células / mL proveniente de uma cultura em fase exponencial foi adicionada a cada réplica. As amostras foram mantidas a temperatura de 20 °C a 24 ° durante 96 h, com iluminação contínua (aproximadamente 6.000 lux) e submetidas a agitação manual (2 vezes por dia). Ao final do teste, alíquotas das amostras foram contadas ao microscópio óptico com uma câmara Neubauer com um aumento de 400x. Os dados quantitativos foram convertidos em percentual de crescimento algáceo em relação ao controle.

5.3.5. Ensaio de toxicidade aguda do sedimento com *Hyalella azteca* (ambiente dulcícola/ estuarino)

Os ensaios ecotoxicológicos para avaliação da toxicidade do sedimento dulcícola/estuarino foram realizados com o anfípoda *Hyalella azteca* de acordo com a metodologia proposta pela ABN NBR 15.470:2013 (ABNT, 2013b). O cultivo inicial do LABTOX/UFES foi obtido a partir de organismos cedidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. A qualidade dos lotes dos organismos foi atestada por meio de ensaios regulares com substância de referência. Os ensaios de toxicidade foram realizados com organismos entre 7 e 14 dias de desenvolvimento.

Para cada amostra foram preparadas oito réplicas, onde 100 g de amostras de sedimento foram solubilizadas em 200 mL de meio de cultura (meio MS). Após o período de decantação de 24 horas de decantação foram adicionados dez organismos de idade entre 7 e 14 dias de desenvolvimento. Os organismos foram expostos por dez dias em incubadora BOD, a uma temperatura a 24 ± 2 °C e fotoperíodo de 16:8 horas claro/escuro. A alimentação foi fornecida a cada dois dias, juntamente com a troca de 1/3 de água de cada recipiente-teste. Para o grupo controle foram preparados recipientes-teste sem sedimento, contendo apenas a planta aquática *Eulogea* em 200 mL de meio MS. A

alimentação foi realizada através do fornecimento de 1,5 mL de ração líquida (RLO), composta por um solubilizado de ração de peixe fermentada com adição de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) e óleo de prímula. Os parâmetros físico-químicos (pH, condutividade e oxigênio dissolvido) foram medidos no início, durante as trocas e no final do experimento. As amostras foram aeradas em caso de níveis de oxigênio dissolvido menores que 2,5 mg/L. Ao final do tempo de exposição de 10 dias foi avaliada a sobrevivência dos organismos em cada uma das amostras para avaliação do efeito tóxico. Os dados quantitativos foram convertidos em percentual de letalidade em relação ao controle.

5.3.6. Ensaio de toxicidade crônica do sedimento com *Nitokra* sp. (ambiente marinho)

Os copépodes *Nitokra* sp. utilizados para os ensaios ecotoxicológicos foram provenientes do cultivo do Laboratório de Ecotoxicologia da UFES Campus de Alegre. Esses organismos foram obtidos a partir do cultivo inicial do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Os organismos foram cultivados de acordo com o método proposto por Lotufo & Abessa (2002) com pequenas modificações.

Os testes de toxicidade com sedimento com o organismo-teste *Nitokra* sp. foram realizados de acordo com os métodos propostos por Lotufo & Abessa (2002). Para cada amostra foram preparados recipientes-teste com 0,5 cm de sedimento (equivalente aproximadamente 2,5 g) solubilizado em 10 mL de água marinha (Red Sea Salt®) com salinidade 35. Os testes foram realizados com 4 réplicas por amostra e no sedimento controle, utilizou-se o sedimento da Praia dos Cações em Marataízes, Espírito Santo, que tem demonstrado ausência de toxicidade crônica e aguda em estudos prévios realizados no LABTOX. Para minimizar possíveis fontes de contaminação no sedimento do controle, as amostras foram peneiradas em malha 1 mm e lavadas em água do mar reconstituída a 35 e em seguida secas em estufa a 60°C por 48 h.

Após 24 h de decantação foram adicionadas dez fêmeas ovadas em cada frasco, sendo fornecido 0,1 mL de suspensão algácea contendo 1×10^5 células/mL apenas no início do ensaio. Os organismos foram expostos por um período de 96 h, em incubadora BOD a uma temperatura a 24 ± 2 °C e fotoperíodo de 16:8 horas claro/escuro. Os parâmetros físico-químicos (oxigênio dissolvido, pH, temperatura, salinidade e condutividade) foram medidos no início e fim do experimento. Ao final do teste, foi adicionado 1 mL de uma mistura de formaldeído 10% + rosa de bengala em cada tubo por 48 horas. Em seguida, os

as amostras foram peneiradas (malha 0,45 mm) para recuperação e contagem dos organismos. Na contagem foi avaliada a fecundidade das fêmeas expostas, sendo contados os estágios de náuplios, copepoditos, fêmeas ovadas e adultos. Para comparação dos resultados, os dados quantitativos foram convertidos em percentual de sobrevivência dos adultos e da prole produzida em relação ao controle.

5.4. Metagenômica microbiana

Amostras de água (5 L) do período seco e chuvoso de cada ponto de amostragem foram filtradas em filtros tipo *sterivex* (0,22 µm). Os filtros foram congelados em nitrogênio líquido para o transporte até o Laboratório de Microbiologia da UFRJ onde foram realizadas a quantificação e a identificação microbiana conforme descrito anteriormente Cordeiro *et al.* (2019). O DNA total foi extraído usando o kit NucleoSpin® Tissue XS (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG) com a adição de uma etapa anterior de incubação de lisozima (concentração final 20 µg/µL) a 36°C, por 1h. Depois, o kit foi seguido de acordo com as instruções do manual. As amostras de DNA foram preparadas usando o kit de preparação “Nextera Sample Preparation Kit” (Illumina, San Diego, CA, Estados Unidos). O tamanho das sequências de DNA foi avaliado usando os kits “2100 Bioanalyzer” e “High Sensitivity DNA Kit” Agilent, Santa Clara, CA, United States). A quantificação do DNA através de 7500 Real Time PCR system (Applied Biosystems, Foster City, CA, United States) e do kit “KAPA Library Quantification” (Kapa Biosystems, Wilmington, MA, United States). Os bancos de DNA foram sequenciados através de Illumina MiSeq (paired-end sequenciamento, 2 × 300 pares de base) (Silva *et al.*, 2017).

As sequências metagenômicas foram pré-processadas usando programa Prinseq para remover leituras menores que 35 pb e sequências com score de qualidade Phred inferior a 20 (Tschoeke *et al.*, 2017). A seguir, o programa PEAR foi usado para mesclar e estender as leituras correspondentes usando parâmetros de referência com sobreposição máxima de 580 pb (Tschoeke *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2014). As leituras resultantes foram analisadas usando o banco de dados de proteínas GenBank nr e o programa Diamond com parâmetros padrão, limitados as cinco sequências mais semelhantes e valor $e = 1e^{-5}$ (Buchfink *et al.*, 2014). A pesquisa dos resultados foi processada utilizando a versão acadêmica do software MEGAN 6. A atribuição taxonômica das sequências foi realizada usando o último método ancestral comum com os parâmetros padrão (Huson *et al.*, 2007, 2011).

5.5. Avaliação da ictiofauna da foz do Rio Doce

5.5.1. Determinação da composição elementar e isotópica nos peixes

As amostras de tecido muscular foram liofilizadas e homogeneizadas com auxílio de almofariz e pilão. Aproximadamente 0,4 mg de tecido muscular de peixe foi pesado para cada indivíduo em cápsulas de estanho para a análise. As composições elementares e isotópicas de carbono e nitrogênio de todas as amostras foram determinadas usando um analisador elementar (*Flash 2000*) com uma interface *CONFLO IV* acoplada a um espectrômetro de massa de razão isotópica *Delta V Advantage* (*Thermo Scientific*, Alemanha). O controle analítico foi realizado para cada 10 amostras usando padrões isotópicos certificados (Elemental Microanalysis Protein Standard OAS: 46,5 ± 0,78% para C; 13,32 ± 0,40% para N; - 26,98 ± 0,13 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$; + 5,94 ± 0,08 ‰ para $\delta^{15}\text{N}$).

Os teores de carbono e nitrogênio foram expressos como elementos percentuais (%) e os limites de detecção foram 0,05% e 0,02%, respectivamente. As razões de isótopos de carbono e nitrogênio foram expressas em notação δ como ‰ em relação a Pee Dee Belemnite (PDB) e nitrogênio atmosférico, respectivamente, e foram calculadas usando a equação $\delta = (R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}) \times 10^3$, onde $\delta = \delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ e $R = \delta^{13}\text{C}: \delta^{12}\text{C}$ ou $\delta^{15}\text{N}: \delta^{14}\text{N}$. A reprodutibilidade analítica foi baseada em triplicatas para cada 10 amostras: ± 0,3 ‰ para $\delta^{15}\text{N}$ e ± 0,2 ‰ para $\delta^{13}\text{C}$.

Não houve extração prévia de lipídios dos tecidos musculares dos peixes. As razões (C:N)_a de todas as espécies foram >3,5, indicando viés lipídico na análise, em particular nos resultados e interpretação dos isótopos de carbono (Post et al., 2007). Assim, para garantir uma interpretação confiável, a correção matemática desenvolvida por Logan et al. (2008) foi aplicada para $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}' = 0,967 \times \delta^{13}\text{C}_{\text{bruto}} + 0,861$), onde $\delta^{13}\text{C}'$ corresponde a assinatura isotópica de carbono com extração de lipídios.

5.5.2. Determinação de elementos traço nas amostras de peixes

As amostras de tecido muscular foram liofilizadas e homogeneizadas em pó fino em almofariz e pilão. Em seguida, uma alíquota de 0,5 g de amostra seca foi solubilizada em 10 mL de HNO₃ 65% por 24 h em temperatura ambiente, sendo em seguida aquecidas em bloco digestor a 150 °C até completa solubilização das amostras e concentração do extrato. Em seguida, as amostras foram ressuspensas com 10 mL de HNO₃ 0,5% a 60°C em bloco

digestor, posteriormente filtradas em papel de filtro (Whatman 40) e sendo o volume aferido a 20 mL com HNO₃ a 0,5%.

Os controles analíticos das soluções utilizadas ao longo do processo de solubilização das amostras foram preparados em intervalos de 20 amostras para verificar a contaminação. Material de referência certificado (Material de Referência Padrão DORM 4 – músculo de peixe) foi analisado e seus coeficientes de variação foram inferiores a 10%. A determinação dos elementos (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Sr, Ti, V, Zn) foi realizada em espectrômetro de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES 720 ES, Varian). As concentrações foram expressas em µg . g⁻¹ de peso seco.

Os resultados das amostras de músculo de crustáceos e peixes foram comparados com os limites máximos tolerados para consumo humano estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (Instrução Normativa 88/2021) (ANVISA, 2021).

5.6. Avaliação das comunidades bentônicas dos ambientes recifais (Recifes Esquecidos e Abrolhos)

Devido a inexistência de dados quantitativos sobre comunidades bentônicas recifais antes do rompimento da barragem, não foi possível aplicar a abordagem BACI (Before-After-Control-Impact) (Francini-Filho & Moura 2008b). Portanto, foi realizada uma comparação temporal considerando dois anos de amostragem após o rompimento da barragem (2021 e 2022). A área de estudo contempla três áreas distintas localizadas em distâncias crescentes a partir da foz do Rio Doce, respectivamente: Recifes Esquecidos sul (Impacto 1), Recifes Esquecidos norte (impacto 2) e Arquipélago/Parcel dos Abrolhos (controle).

Os Recifes Esquecidos não estão protegidos por nenhum tipo de Unidade de Conservação, apresentam estrutura típica de chapeirões com topos entre 6-10 m e base entre 10-18 m de profundidade. Enquanto que o Parque Nacional Marinho (PARNAMAR) dos Abrolhos é uma unidade de conservação de proteção integral criada em 1983 com o intuito de conservar a maior biodiversidade marinha do Brasil (Dutra et al., 2006, Francini-Filho et al., 2013). A Unidade de Conservação é dividida em duas áreas, uma mais próxima à costa formada por bancos recifais (Recife de Timbebas) e outra que inclui o Arquipélago de Abrolhos e o Parcel dos Abrolhos (Leão et al., 2019). O Arquipélago de Abrolhos é formado por cinco ilhas rochosas rodeadas por recifes em franja e o Parcel dos Abrolhos é

formado por pináculos biogênicos conhecidos como chapeirões (Leão et al., 2019; Francini-Filho et al., 2013).

As amostragens foram realizadas em duas campanhas, uma entre junho de 2021 e outra em fevereiro de 2022. A metodologia utilizada para a amostragem da cobertura bentônica foi o foto-quadrado. O método consiste em posicionar ao acaso uma estrutura de PVC com 0,5 m² dividida em 15 segmentos (cf. Francini-Filho et al., 2013). Foram tomadas fotos digitais de cada um dos 15 segmentos, totalizando 15 imagens por amostra. Entre 2021 e 2022, foram obtidas 2-10 amostras por habitat (parede e topo).

A orientação e enquadramento das fotos foram inicialmente ajustadas utilizando o software PanaVue Image Assembler. Posteriormente, foram alocados aleatoriamente 20 pontos em cada imagem e os organismos bentônicos abaixo de cada um deles foram identificados automaticamente através de redes neurais disponíveis no sítio CoralNet (<https://coralnet.ucsd.edu>). Essa plataforma é gratuita e de livre acesso, possibilita a criação de bancos de dados públicos ou privados, e permite a criação de projetos com múltiplos colaboradores para o processo de identificação. Foram respeitados os limites de 2,5% de margem superior/inferior e direita/esquerda, a fim de minimizar as chances de um ponto estar posicionado em cima da estrutura do foto-quadrado (e.g. tubo de PVC). A partir das anotações feitas nas imagens, o CoralNet utiliza ferramentas de inteligência artificial para a automação das identificações, sugerindo categorias para pontos ainda não identificados, que devem ser confirmadas pelo pesquisador.

O upload das imagens foi realizado, e os metadados, como número da campanha (1 ou 2), site (RD_Sul, RD_Norte, PAB4 e PortinhoN), habitat (TP ou WALL) e sample (1-10) foram inseridos por meio de um arquivo de texto .csv. A identificação dos organismos bentônicos foi feita com o auxílio de guias de identificação (Francini-Filho, 2005; Hadju et al., 2011) e buscas na internet e no banco de dados do CoralNet, buscando o menor nível taxonômico possível.

5.7. Análise de dados

Os parâmetros físico-químicos, níveis de carbono, nitrogênio, seus isótopos, e dos elementos-traço na água e no sedimento foram comparadas entre os pontos coleta e setores (ambiente dulcícola/estuarino, foz do Rio Doce e área recifal) e estações (seca e chuvosa) da análise de variância ANOVA two-way (aov, pacote base, R Core Team 2023), seguido do teste de comparações múltiplas de Tukey, assumindo o nível de confiança de 95%.

Para avaliar as associações entre as concentrações dos elementos químicos com as características físicas e da matéria orgânica dos sedimentos (Silte + Argila, $\delta^{13}\text{C}$ e carbono orgânico), foram realizadas análises de correlação de Spearman (cor, pacote básico, R Core Team, 2022).

Para os ensaios ecotoxicológicos, diferenças entre os efeitos observados entre os setores de cada estação foram acessados através da ANOVA de medidas repetidas (lmer, Bates et al., 2015, Kuznetsova et al., 2017, R Core Team 2023), seguido do teste de comparações múltiplas de Tukey, assumindo o nível de confiança de 95%.

Para verificar relações entre o $\delta^{13}\text{C}$ (‰) da fração particulada e dissolvida e a concentração de clorofila a (mg/L) e entre o crescimento da microalga marinha *Thalassiosira pseudonana* e o carbono orgânico particulado (COP) e carbono orgânico dissolvido (COD) foram realizadas regressões (lm, pacote base, R Core Team 2023).

Quando necessário, as variáveis foram transformadas para atender às premissas da análise de variância (normalidade, linearidade e homoscedasticidade dos resíduos) utilizando a função de máximo-verossimilhança (boxcox, pacote MASS, Venables & Ripley, 2002). Todas as análises foram realizadas no software R Core Team (R Core Team 2023).

Os dados do presente estudo (APQ-00183-19) foram comparados com as medições históricas (pré-rompimento) do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) e com a série de dados pós-rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS). Para a comparação foram utilizados os dados dos respectivos programas de monitoramento dos pontos de coleta com maior proximidade geográfica com os pontos amostrados no presente estudo. No caso do IGAM foram utilizados os dados dos pontos RD019, RD023, RD033, RD035, RD044, RD045, RD053, RD058, RD059, RD067, RD071, RD072, RD083. Enquanto que para o PMQQS foram utilizados os dados dos pontos RVD04, RGN08, RDO01, RDO04, RDO08, RDO10, UHEAIM, RDO13, RDO15, RDO16. Para ambos programas de monitoramento foram calculados os percentis 50 para cada ponto amostral, que possibilitaram a comparação com o ponto de coleta de maior proximidade espacial do presente estudo.

Peixes

Para avaliar a representatividade das espécies coletadas foram calculados número de indivíduos e peso total percentuais. Médias e desvios padrão das assinaturas isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}'$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) foram calculados por espécie para entender a dinâmica trófica dos peixes coletados na foz do Rio Doce.

A partir da literatura específica, todas as espécies de peixes foram classificadas quanto às seguintes categorias de classificação dos tipos de dieta: herbívoros, onívoros, onívoros-carnívoros (onívoros com tendência à carnivoría) e carnívoros. O nível trófico que as espécies de peixes ocupam também foi classificado considerando as seguintes categorias de consumidores: primário (animais que comem os produtores primários); secundário (animais que comem os consumidores primários); terciário (animais que predam os consumidores primários e secundários); e topo (predadores de topo de cadeia).

Regressões lineares foram realizadas para verificar possíveis relações entre $\delta^{15}\text{N}$ e os metais Ag, Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Sr, Ti, V e Zn em escala logarítmica na base 10 (\log_{10}) com os organismos que compõem as teias alimentares. Os outliers foram identificados e removidos das regressões a partir da distância de Cook (Cook, 1982). Os resultados foram considerados significativos quando $p < 0,05$.

Comunidades Bentônicas

Variações espaciais e temporais na estrutura das comunidades bentônicas foram avaliadas através de abordagens uni e multivariadas. Foram utilizadas análises de variância (ANOVA) de dois fatores considerando o ano de amostragem (2021 e 2022) e a região (impacto 1, impacto 2 e controle) para cada grupo de organismo bentônico (algas calcárias, algas epilíticas ou turf, cianobactérias, corais vivos, esponjas, hidrozoários, macroalgas frondosas, octocorais e zoantídeos).

Foram consideradas evidências de impacto no caso de interações significativas, i.e. trajetórias diferentes na cobertura bentônica ao longo do tempo entre áreas impactadas e controle. Além disso, foi utilizada a análise de coordenadas principais (PCA) para resumir os padrões multivariados espaço-temporais na estrutura das comunidades bentônicas com base em matrizes de similaridade (Bray-Curtis). Os dados de cobertura bentônica foram previamente transformados para raiz quadrada. O impacto foi avaliado através da comparação na similaridade das amostras entre anos para cada área (impacto 1, impacto 2 e controle). Menores valores médios de similaridade ao longo do tempo para as áreas impactadas em comparação com as áreas controle foram consideradas como evidência de impacto.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Água

6.1.1. Caracterização físico-química da água

pH

O pH na porção dulcícola/estuarina (média: 7,1) apresentou pouca variação espacial ($CV < 10\%$), sendo o valor médio da estação seca (média seca: 6,6) inferior ao observado na estação chuvosa (média chuvosa: 7,5). Os valores de pH na porção dulcícola/estuarina se mantiveram dentro da faixa estabelecida para água doce tipo II (CONAMA, 2005) (Tabela 3, Figura 3). No ambiente marinho, os valores foram superiores aos observados no sistema fluvial, tanto na região costeira da foz (média pH: 7,9, $CV: 4\%$), quanto na área recifal (Recifes Esquecidos - média pH: 7,9, $CV: 3\%$ e Abrolhos – média pH: 8,1, $CV: 4\%$), sendo observado pouca variação entre os pontos de coleta e entre as estações (seca e cheia) (Tabela 4, Figura 3). Os valores de pH na área costeira e marinha se mantiveram dentro da faixa estabelecida para água salina tipo I (CONAMA, 2005) (Tabela 4, Figura 3).

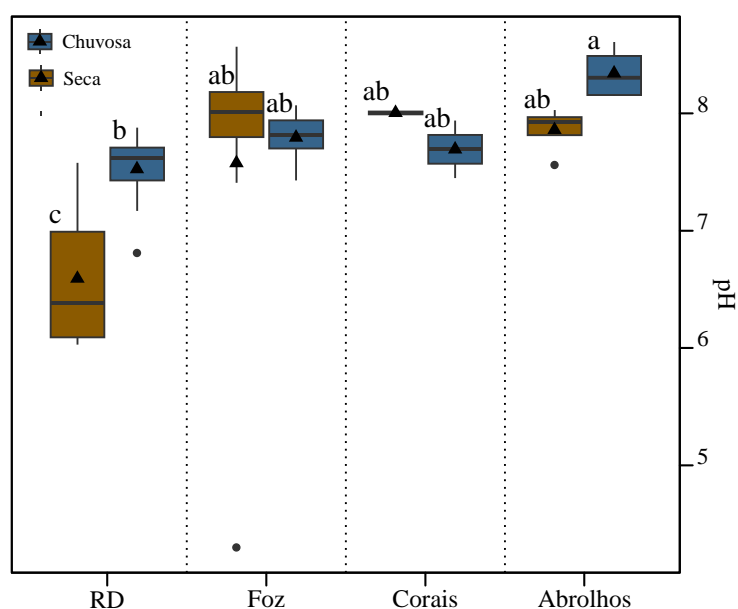


Figura 3. Valores de pH na água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

Condutividade elétrica

A condutividade da porção fluvial apresentou valores médios de 74 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com grande variação entre os pontos de coleta (CV: 48%). Além disso, existe a tendência de menores valores durante a estação chuvosa (média da estação seca: 99 $\mu\text{S}/\text{cm}$ / média da estação chuvosa: 49,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Tabela 3, Figura 4). A resolução CONAMA 357/2005 não estabelece limites para o parâmetro condutividade elétrica, contudo, em geral, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados, indicando a necessidade de monitoramentos mais frequentes principalmente se forem águas destinadas para abastecimento humano ou uso agrícola. Valores acima de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ foram observados nos pontos de Rio Doce, Ipatinga, Resplendor e Colatina durante a estação seca.

Na região costeira da foz Rio Doce, os valores médios de condutividade foram de 30.159 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com a tendência de menores valores durante a estação chuvosa. Também foi observado grande variação entre os pontos de coleta (CV: 56%), em função da influência fluvial, onde foi observada a tendência de menores valores de condutividade, nos pontos com maior proximidade da foz do Rio Doce, especialmente durante a estação chuvosa (Ex. FC1 Chuvosa: 4.710 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Tabela 4, Figura 4).

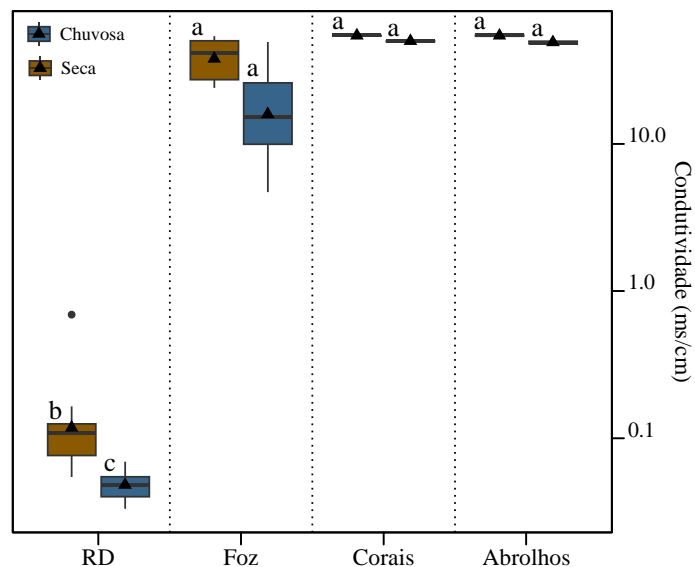


Figura 4. Valores de condutividade na água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

Na área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos), a condutividade apresentou valores médios de 51.942 $\mu\text{S}/\text{cm}$, com menor variação entre os pontos de coleta (CV: 5%), e tendência de menores valores durante a estação chuvosa (média seca: 54.483 $\mu\text{S}/\text{cm}$ / média chuvosa: 49.400 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Tabela 5, Figura 4).

Oxigênio Dissolvido

Na porção dulcícola/estuarina, a concentração média de oxigênio dissolvido foi de 5,4 mg/L, com uma variação espacial abaixo de 15% entre os pontos, sendo a média do período seco inferior (5,0 mg/L) a observada no período chuvoso (5,8 mg/L) (Tabela 3, Figura 5). No ambiente marinho, tanto na região costeira da foz (6,1 mg/L), como na área recifal dos Recifes Esquecidos e Abrolhos (6,5 mg/L) há um aumento da concentração média de oxigênio dissolvido (Tabelas 4 e 5, Figura 5). Estes valores indicam diferenças metabólicas, representada pelo percentual de saturação do oxigênio dissolvido, entres as regiões estudadas assim como o consumo de oxigênio na parte continental devido ao aumento de carga orgânica na região.

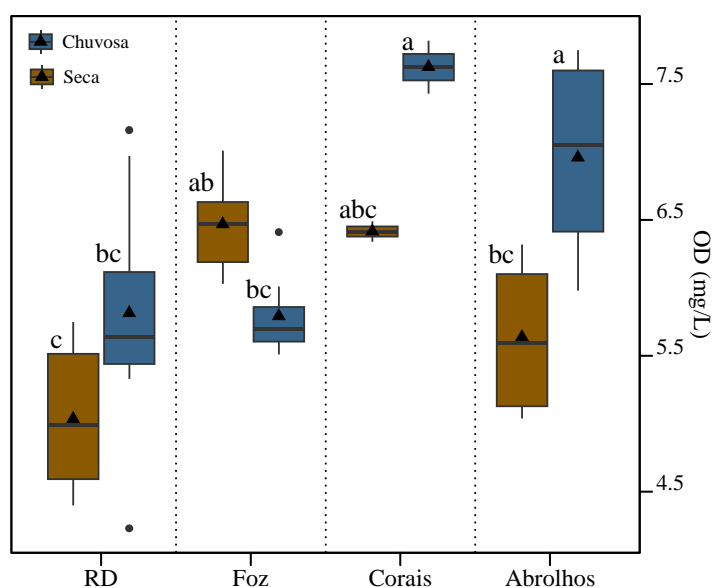


Figura 5. Valores de oxigênio dissolvido na água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

As concentrações de oxigênio dissolvido na região fluvial estiveram abaixo do padrão exigido para classe II de água doce (inferior de 5,0 mg/L) nos pontos de Ipatinga, Governador Valadares, Aimorés, Colatina, em especial durante a estação seca (CONAMA, 2005). No ambiente marinho, foram observados valores de oxigênio dissolvido inferiores ao estabelecido para de água salina classe I (inferior de 6 mg/L) (CONAMA, 2005) na região da foz (FN1, FN2, FN3, FC1, FC2 e FS3 durante a estação chuvosa) e em Abrolhos (Parede 5 e Parede 6) durante a estação seca.

Turbidez

A porção dulcícola/estuarina apresentou valor médio de turbidez de 31,4 NTU com grande variação (CV = 110 %) entre as estações, sendo observada uma menor turbidez durante a estação seca (média: 5,1 NTU) e um aumento de até 10x nos níveis de turbidez durante a estação chuvosa (média: 57,6 NTU), principalmente em função do aumento de material particulado em suspensão que é carregado durante o período chuvoso (Figura 6).

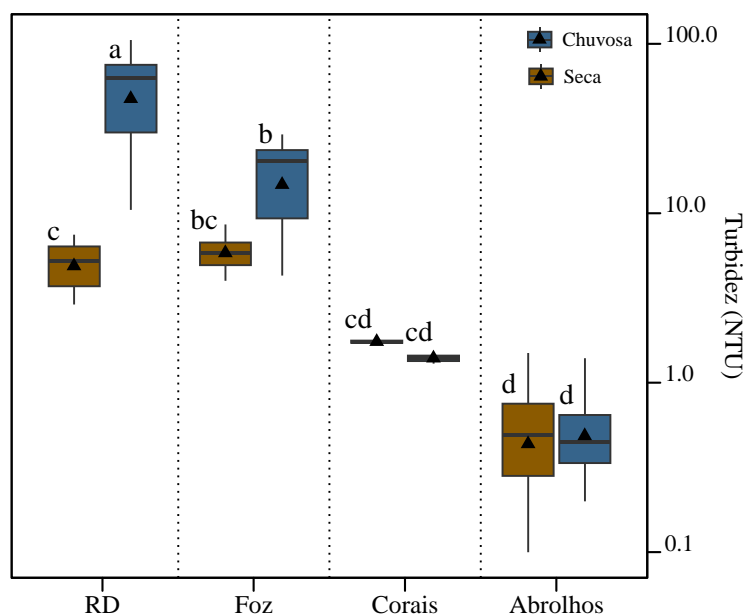


Figura 6. Valores de turbidez da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

Diferenças no nível de turbidez entre as estações seca e chuvosa também foram observadas na foz do Rio Doce, em função da influência do transporte de partículas do Rio

Doce em direção ao mar. Na região recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) não foram observadas diferenças significativas entre as estações seca e chuvosa (Figura 6).

Material particulado em suspensão

A porção dulcícola/estuarina apresentou os maiores valores médios de material particulado em suspensão (MPS) (média: 224,6 mg/L), seguida da foz do Rio Doce (média: 55,9 mg/L) (Figura 7, Tabela 3). Ambas as regiões apresentaram grande variação nos valores influenciado pelo aumento de material particulado em suspensão que é carregado durante o período chuvoso. Conforme observado para a turbidez, na área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) não foram observadas diferenças nos níveis de MPS entre as estações seca e chuvosa (Figura 7, Tabelas 4 e 5).

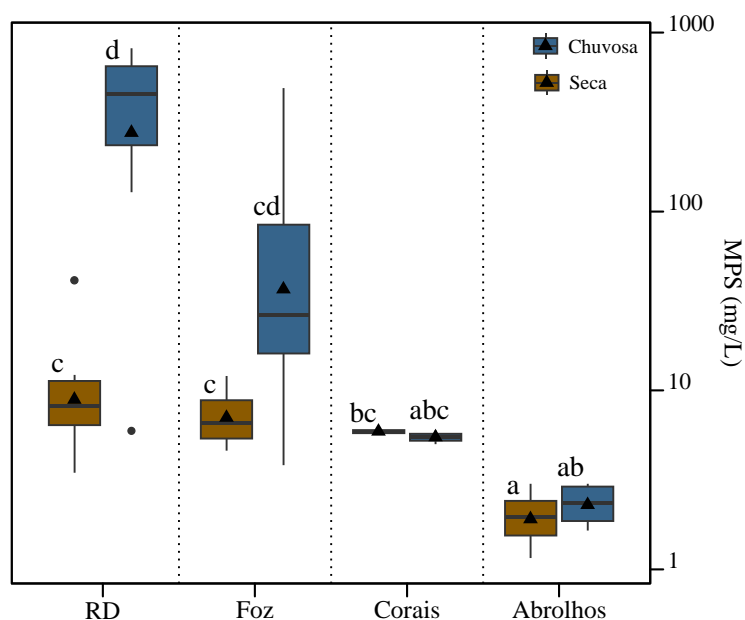


Figura 7. Material Particulado em Suspensão (MPS) da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

Clorofila a e Feopigmentos

Na porção dulcícola/estuarina foram observadas as maiores concentrações de clorofila-a e feopimentos (média: 14,7 e 39,2 µg/L, respectivamente) durante a estação seca. Durante a estação chuvosa, não foi possível a detecção da concentração de clorofila e feopigmentos em função da maior quantidade de material particulado em suspensão na coluna d'água (Figura 8A, B). As concentrações de clorofila-a observadas no trecho fluvial do Rio Doce estão dentro dos níveis estabelecidos para água classe II (até 30 µg/L) (CONAMA, 2005) (Tabela 3). Esta faixa de concentração indica condições mesotróficas durante a estação seca (Clorofila-a: 10 – 30 µg/L) e oligotróficas durante a estação chuvosa (clorofila a menor do que 10,0 µg/L) (Dodds & Smith, 2016).

Enquanto no ambiente marinho, as concentrações de clorofila-a e feopimentos foram superiores na foz do Rio Doce na estação seca (média: 0,9 e 2,0 µg/L, respectivamente), com grande decréscimo no período chuvoso (média: 0,2 e 0,4 µg/L, respectivamente). Na área recifal (Recifes Esquecidos ES e Abrolhos) não foram observadas diferenças significativas nos teores de clorofila-a e feopimentos entre as estações. No entanto destaca-se que região de Abrolhos apresentou os maiores níveis de clorofila e feopigmentos (média: 1,0 e 1,8 µg/L, respectivamente) durante a estação chuvosa (Figura 8B).

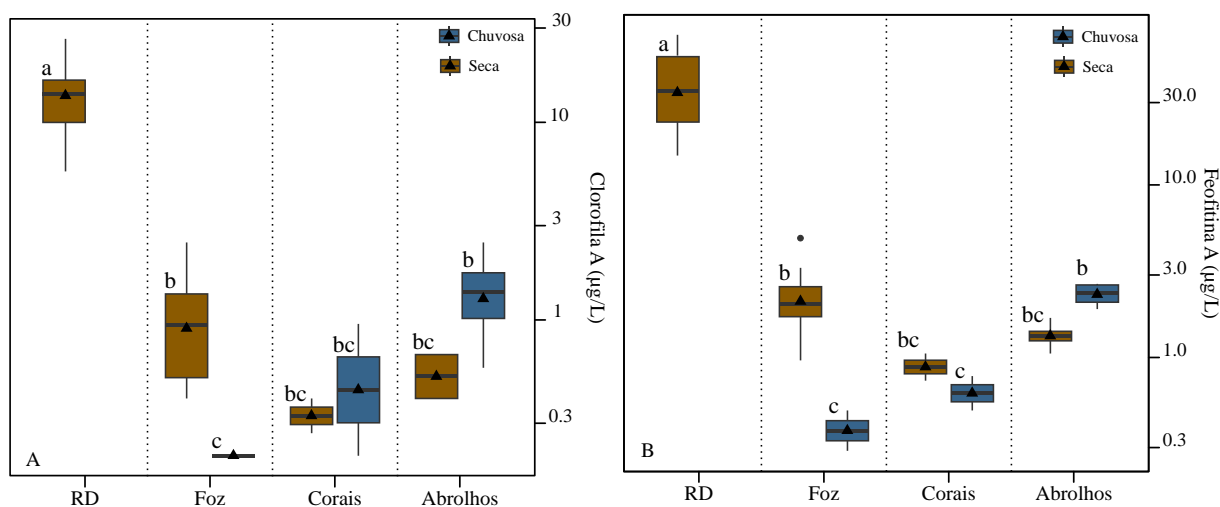


Figura 8 (A) Teores de clorofila-a (µg/L) e (B) Feofitina (µg/L) da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

Comparação com dados pré e pós rompimento da barragem de Fundão

Diversos parâmetros podem ser utilizados para avaliação da qualidade de água. Os dados do presente estudo (APQ-00183-19) foram comparados com as medições históricas (pré-rompimento) do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) e com a série de dados pós-rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) para fornecer um indicativo de recuperação da água na área dulcícola/estuarina afetada.

Apenas os valores medianos de pH observados no presente estudo (APQ-00183-19) estão dentro da faixa observada na série histórica pré-rompimento (Figura 9). De acordo com Wild et al. (2024), o pH não demonstrou influência com o rompimento da barragem de Fundão.

Os parâmetros condutividade elétrica e turbidez (no trecho do alto Rio Doce) apresentaram níveis acima da média histórica pré-rompimento. Particularmente, em relação à condutividade elétrica foram observados valores superiores a série pós-rompimento (PMQQS), o que pode ser um indicativo de impacto relacionado ao rompimento da barragem de Fundão (Figura 9). A turbidez vem sendo considerada um parâmetro eficiente para avaliação da qualidade da água após o rompimento da barragem de Fundão, com aferições consistentes pelo IGAM, IEMA e PMQQS (Wild et al., 2024). Wild et al. (2024) descreve que esse parâmetro demonstra um maior tempo de recuperação para os níveis de base das áreas afetadas. Apesar da tendência de decréscimo ao longo dos anos (IGAM, 2020b), valores de turbidez acima da série histórica ainda são observados, em especial durante a estação chuvosa.

Enquanto os níveis de oxigênio dissolvido e MPS do presente estudo apresentaram grandes diferenças aos valores medianos das séries pré e pós rompimento, que pode ser atribuído, a problemas na sonda do oxigênio dissolvido, em função disso foram observados os baixos valores no presente estudo. No caso do material particulado em suspensão foram observadas diferenças na metodologia para obtenção do MPS (diferença na porosidade do filtro utilizado), com isso, os valores do presente estudo não foram comparados com os dados de sólidos suspensos totais do IGAM e do PMQQS.

Os níveis de clorofila-a e feofitina-a do presente estudo apresentaram níveis superiores aos observados pré e pós rompimento. Para clorofila a e feofinina-a destaca-se que grande parte dos valores medianos do PMQQS representam valores do limite detecção do método (linha reta), sendo que essa condição foi observada no presente estudo apenas nas amostras da estação chuvosa (Figura 9).

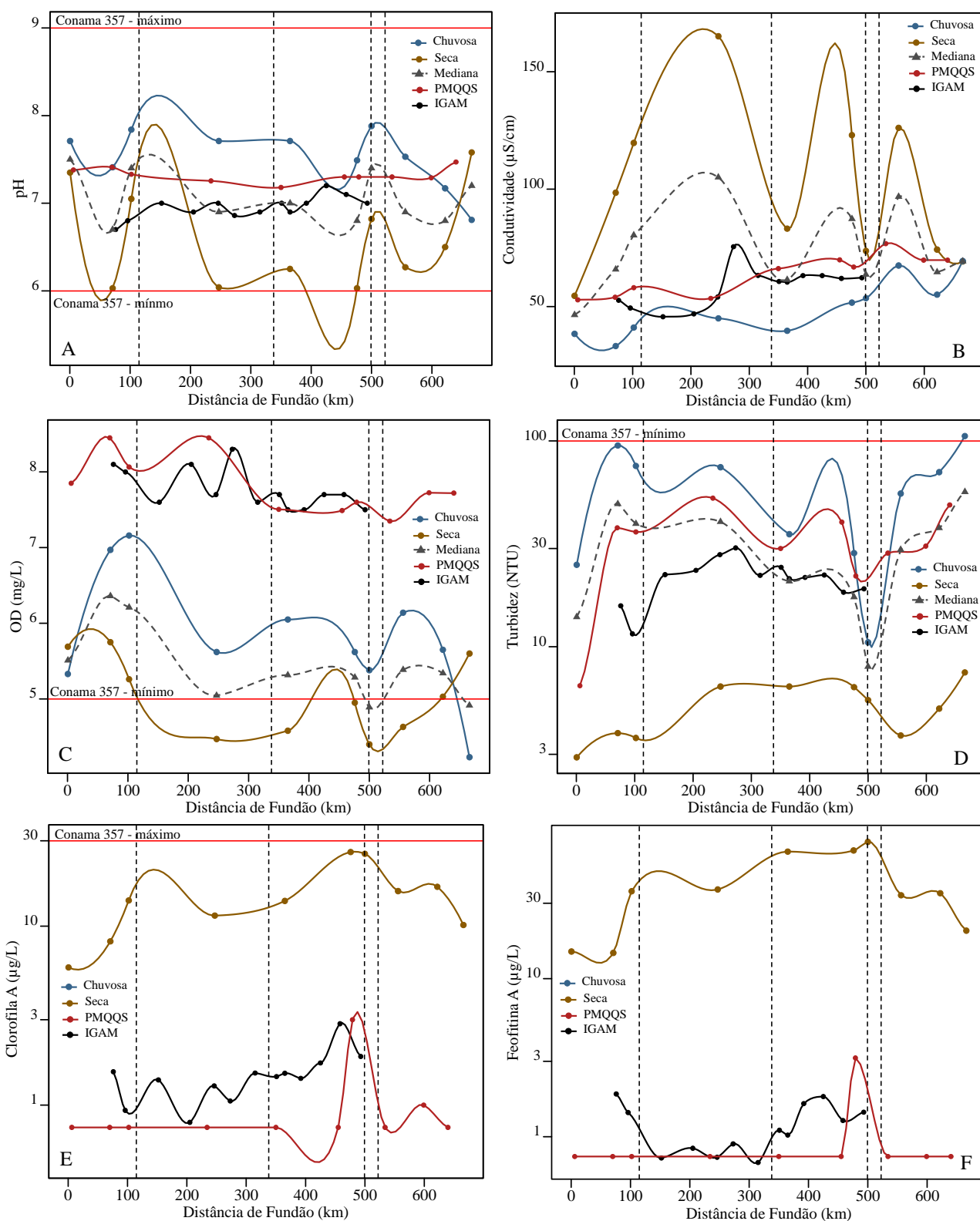


Figura 9. Valores de (A) pH, (B) Condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$), (C) Oxigênio dissolvido (mg/L), (D) Turbidez (NTu), (E) Clorofila-a ($\mu\text{g/L}$), (F) Feofitina-a ($\mu\text{g/L}$) na água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo analisado nas estações seca (linha marrom), chuvosa (linha azul) e mediana (linha tracejada) e comparação com os valores da série histórica do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) com dados pré rompimento (linha preta) e com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQSQS) (linha vermelha).

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos e biológicos avaliados nas amostras de água da porção dulcícola/estuarina do Rio Doce. OD: oxigênio dissolvido, pH, Temp: temperatura, Cond: Condutividade elétrica, turbidez, MPS: material particulado em suspensão, clorofila-a e feofitina-a.

Ambiente	Local	Estação	OD (mg/L)	pH	Temp (°C)	Cond (µS/cm)	Turbidez	MPS (mg/L)	Clorofila a (µg/L)	Feofitina a (µg/L)
Ambiente dulcícola / estuarino	Bento Rodrigues	Seca	5,7	7,4	20,8	54,6	2,9	3,5	5,9	14,8
		Chuvosa	5,3	7,7	25,5	38,4	25	5,9	NA	NA
	Barra Longa	Seca	5,8	6,0	19,3	98,5	3,8	41,2	8,2	14,5
		Chuvosa	7,0	7,4	23,4	33,2	95	128,2	NA	NA
	Rio Doce	Seca	5,3	7,1	19,5	119,7	3,6	7,1	13,9	35,7
		Chuvosa	7,2	7,8	22,8	41,1	75,6	819,2	NA	NA
	Ipatinga	Seca	4,5	6,0	22,2	165,1	6,4	11,7	11,5	36,6
		Chuvosa	5,6	7,7	25,0	45,0	74,5	658,6	NA	NA
	Governador Valadares	Seca	4,6	6,3	23,0	83,2	6,4	5,3	13,8	63,6
		Chuvosa	6,1	7,7	26,3	39,7	35,2	659,0	NA	NA
	Resplendor	Seca	5,0	6,0	22,7	123,0	6,4	6,3	26,0	64,7
		Chuvosa	5,6	7,5	25,5	51,7	28,5	624,6	NA	NA
	Aimorés	Seca	4,4	6,8	22,5	73,7	5,5	6,7	25,4	73,3
		Chuvosa	5,4	7,9	26,4	53,6	10,5	383,5	NA	NA
	Colatina	Seca	4,6	6,3	23,9	126,1	3,7	9,4	15,7	33,7
		Chuvosa	6,1	7,5	26,6	67,5	55,5	530,6	NA	NA
	Linhares	Seca	5,0	6,5	23,9	74,3	5,0	10,1	16,6	34,7
		Chuvosa	5,7	7,2	28,3	55,1	70,5	367,6	NA	NA
	Regência	Seca	5,6	7,6	22,1	69,2	7,5	12,2	10,2	20,1
		Chuvosa	4,2	6,8	27,9	69,4	105,6	202,2	NA	NA
Média (Estação Seca)			5,0	6,6	22,0	98,7	5,1	11,4	14,7	39,2
Desvio Padrão (Estação Seca)			0,5	0,6	1,6	34,1	1,6	10,9	6,7	21,2
Mediana (Estação Seca)			5,0	6,4	22,4	90,9	5,3	8,2	13,9	35,2
Média (Estação Chuvosa)			5,8	7,5	25,8	49,5	57,6	437,9	NA	NA
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			0,8	0,3	1,7	12,2	31,8	265,1	NA	NA
Mediana (Estação Chuvosa)			5,6	7,6	25,9	48,4	63,0	457,1	NA	NA
Média (Geral)			5,4	7,1	23,9	74,1	31,4	224,6	NA	NA
Desvio Padrão (Geral)			0,8	0,7	2,5	35,5	34,7	285,0	NA	NA
Mediana (Geral)			5,5	7,3	23,7	68,4	9,0	26,7	NA	NA
CV % (Geral)			14,5	9,4	10,7	47,9	110,7	126,9	NA	NA
CONAMA 357 - Classe II - Água doce			< 5	6 a 9	-	-	100	-	30	-
Não-conformidade - CONAMA 357(%)			25	0	-	-	5	-	0	-

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos e biológicos avaliados nas amostras de água da foz do Rio Doce. OD: oxigênio dissolvido, pH, Temp: temperatura, Cond: Condutividade elétrica, turbidez, MPS: material particulado em suspensão, clorofila-a e feofitina-a.

Ambiente	Local	Estação	OD (mg/L)	pH	Temp (°C)	Cond (µS/cm)	Turbidez	MPS (mg/L)	Clorofila a (µg/L)	Feofitina a (µg/L)	
Costeiro (Foz do Rio Doce)	Mar (Foz Norte) P1	Seca	6,2	8,6	23,2	54.000	4,0	11,2	0,9	2,0	
		Chuvosa	5,6	7,9	26,6	10.580	20,5	18,1	NA	NA	
	Mar (Foz Norte) P2	Seca	6,1	7,4	23,7	27.400	8,6	12,1	1,0	2,1	
		Chuvosa	5,6	8,0	26,7	16.760	22,3	26,5	NA	NA	
	Mar (Foz Norte) P3	Seca	6,5	8,0	23,4	24.100	8,2	8,2	1,2	2,4	
		Chuvosa	5,8	7,9	28,5	8.400	20,4	26,2	NA	NA	
	Mar (Foz central) P1	Seca	6,9	8,0	22,3	27.300	5,2	7,2	2,5	4,9	
		Chuvosa	5,7	7,7	26,1	4.710	29,3	489,6	NA	NA	
	Mar (Foz central) P2	Seca	6,4	8,2	23,0	35.400	4,3	5,5	1,7	3,3	
		Chuvosa	5,5	7,8	28,1	49.300	28,4	195,5	NA	NA	
	Mar (Foz Sul) P1	Seca	6,0	7,4	22,5	51.100	5,8	4,6	0,4	1,0	
		Chuvosa	6,4	7,6	27,1	37.500	4,3	3,8	NA	NA	
	Mar (Foz Sul) P2	Seca	6,5	7,9	22,8	50.100	6,3	6,0	0,5	1,4	
		Chuvosa	6,0	7,4	26,7	13.800	6,4	11,3	0,2	0,3	
	Mar (Foz Sul) P3	Seca	7,0	8,2	22,5	49.000	5,9	5,0	0,4	1,8	
		Chuvosa	5,8	8,1	27,5	23.100	10,6	63,9	0,2	0,5	
	Média (Estação Seca)			6,5	8,0	22,9	39.800	6,0	7,5	1,1	2,4
	Desvio Padrão (Estação Seca)			0,4	0,4	0,5	12.512	1,7	2,8	NA	NA
Mediana (Estação Seca)			6,5	8,0	22,9	42.200	5,9	6,6	NA	NA	
Média (Estação Chuvosa)			5,8	7,8	27,2	20.519	17,8	104,4	0,2	0,4	
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			0,3	0,2	0,8	15.484	9,6	167,6	NA	NA	
Mediana (Estação Chuvosa)			5,7	7,8	26,9	15.280	20,5	26,3	NA	NA	
Média (Geral)			6,1	7,9	25,0	30.159	11,9	55,9	NA	NA	
Desvio Padrão (Geral)			0,5	0,3	2,3	16.855	9,0	125,0	NA	NA	
Mediana (Geral)			6,1	7,9	24,9	27.350	7,3	11,2	NA	NA	
CV % (Geral)			7,7	4,0	9,1	56	75,5	223,5	NA	NA	
CONAMA 357 - Classe I - Água salina			< 6	6,5 - 8,5	-	-	-	-	-	-	
Não-conformidade - CONAMA 357 (%)			38	0	-	-	-	-	-	-	

Tabela 5. Parâmetros físico-químicos e biológicos avaliados nas amostras de água da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos). OD: oxigênio dissolvido, pH, Temp: temperatura, Cond: Condutividade elétrica, turbidez, MPS: material particulado em suspensão, clorofila-a e feofitina-a.

Ambiente	Local	Estação	OD (mg/L)	pH	Temp (°C)	Cond (µS/cm)	Turbidez	MPS (mg/L)	Clorofila a (µg/L)	Feofitina a (µg/L)	
aÁrea recifal	Recifes Esquecidos	CORAIS ES NORTE	Seca	6,3	8,0	23,4	54.100,0	1,7	5,7	0,3	0,7
			Chuvosa	7,8	7,5	29,3	49.600,0	1,5	5,0	0,2	0,5
		CORAIS ES SUL	Seca	6,5	8,0	23,9	55.000,0	1,8	6,1	0,4	1,1
			Chuvosa	7,4	7,9	28,4	50.400,0	1,3	6,0	1,0	0,8
	PAB 4	Seca	6,0	8,0	23,9	55.200,0	0,4	1,7	0,7	1,7	
		Chuvosa	7,8	8,2	28,9	50.900,0	0,4	1,6	0,6	2,2	
	Abrolhos	PORTO NORTE	Seca	6,3	7,6	24,4	54.900,0	0,1	3,0	0,4	1,3
			Chuvosa	7,6	8,2	26,7	49.600,0	0,2	2,9	1,2	1,9
		PAREDE P5	Seca	5,0	8,0	24,4	54.300,0	1,5	1,2	0,7	1,3
			Chuvosa	6,6	8,5	26,3	47.600,0	1,4	1,9	1,5	2,7
		PAREDE P6	Seca	5,2	7,9	23,8	53.400,0	0,6	2,2	0,4	1,1
			Chuvosa	6,0	8,6	28,2	48.300,0	0,5	3,0	2,5	2,6
	Média (Estação Seca)			5,9	7,9	24,0	54.483,3	1,0	3,3	0,5	1,2
	Desvio Padrão (Estação Seca)			0,6	0,2	0,4	679,5	0,7	2,1	0,2	0,3
Mediana (Estação Seca)			6,2	8,0	23,9	54600,0	1,1	2,6	0,4	1,2	
Média (Estação Chuvosa)			7,2	8,1	28,0	49.400,0	0,9	3,4	1,2	1,8	
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			0,7	0,4	1,2	1247,4	0,6	1,7	0,8	0,9	
Mediana (Estação Chuvosa)			7,5	8,2	28,3	49600,0	0,9	2,9	1,1	2,0	
Média (Geral)			6,5	8,0	26,0	51.941,7	1,0	3,4	0,8	1,5	
Desvio Padrão (Geral)			0,9	0,3	2,3	2.822,1	0,6	1,8	0,7	0,7	
Mediana (Geral)			6,4	8,0	25,4	52.150,0	1,0	2,9	0,6	1,3	
CV % (Geral)			14,4	4,0	8,7	5,4	66,8	54,4	80,5	49,0	
CONAMA 357 - Classe I - Água salina			< 6	6,5 - 8,5	-	-	-	-	-	-	
Não-conformidade - CONAMA 357 (%)			17	0	-	-	-	-	-	-	

6.1.2. Caracterização da matéria orgânica (dissolvida e particulada)

Os materiais geogênicos e antropogênicos transportados pelos rios determinam o fluxo de sedimentos, a decomposição e acumulação de nutrientes e o funcionamento do sistema aquático (Venkatesh, 2020). A matéria orgânica para os rios é geralmente derivada de fontes alóctones, que incluem o tanto o escoamento direto de solo e materiais vegetais da bacia de drenagem, como também despejo doméstico e industrial na água dos rios (Middelburg & Nieuwenhuize, 1998). Enquanto as fontes autóctones incluem a produção de matéria orgânica pelo fitoplâncton, microfítobentos e plantas superiores, que são fortemente influenciadas pela vegetação e pelo clima regional (Lobbés et al., 2000). No entanto, a produção autóctone nos rios e lagoas marginais está diretamente relacionado as concentrações de material particulado em suspensão que limitam a penetração da luminosidade.

Os rios também são considerados importantes fontes dominantes de matéria orgânica para o oceano (Bird et al., 2008, Ovalle et al, 1999). As substâncias orgânicas e os nutrientes nos rios fornecem informações importantes sobre os processos nas bacias de drenagem e as contribuições de materiais inorgânicos e orgânicos terrestres para os oceanos (Lobbés et al., 2000). Ao longo do gradiente continente-oceano, o material particulado em suspensão está sujeito a deposição e ciclos de ressuspensão e processos de remineralização da matéria orgânica que podem alterar os teores de matéria orgânica transportada na coluna d'água, depositada no sedimento de fundo e que chega até os oceanos (Aller et al., 2004).

Carbono e nitrogênio são dois dos principais componentes da matéria orgânica. A relação carbono-nitrogênio (C/N) e os seus isótopos estáveis são ferramentas biogeoquímicas úteis para distinguir entre fontes autóctones e alóctones, identificar o transporte de matéria orgânica e retratam a influência das mudanças no uso e cobertura o solo da bacia de drenagem dos rios (Middelburg & Nieuwenhuize, 1998). Com isso, o estudo da dinâmica da matéria orgânica, utilizando as ferramentas biogeoquímicas da composição elementar e isotópica de carbono e nitrogênio pode agregar importantes informações sobre a dinâmica de transporte de materiais e contaminantes em um sistema hídrico.

A análise dos níveis de carbono e nitrogênio nas frações particulada (COP – Carbono orgânico particulado e NTP – nitrogênio total particulado) e dissolvida (COD – carbono orgânico dissolvido e NTD – nitrogênio total dissolvido) demonstram que grande parte da matéria orgânica está sendo transportada na fração particulada durante a estação chuvosa

e na fração dissolvida durante a estação seca na porção dulcícola/estuarina do Rio Doce. Isso foi demonstrado através dos maiores níveis de COP e NTP durante a estação chuvosa (Figura 10A, B) e do COD e NTD observados durante a estação seca (Figura 11A, B e Figura 10A, B). O entendimento dessa dinâmica será importante para a compreensão da dinâmica dos metais na coluna d'água.

Na fração particulada, os valores de COP e NTP apresentaram pouca oscilação entre os pontos de coleta (intervalo COP: 0,4 – 2,3 mg/L / NTP: 0,04 – 0,13 mg/L) na porção dulcícola/estuarina durante a estação seca, enquanto que na estação chuvosa ocorre um aumento da ordem de 10 vezes nos níveis de COP e NTP, com grande oscilação entre os pontos de coleta (intervalo COP: 0,5 – 18,1 mg/L / NTP: 0,05 – 1,81 mg/L) (Figura 10A, B). Esse aumento no transporte de matéria orgânica durante a estação chuvosa reflete o incremento de fontes de matéria orgânica alóctones presentes nos solos da bacia hidrográfica para o sistema fluvial.

As concentrações de COP e NTP tiveram uma tendência de decréscimo em relação ao gradiente continente-oceano (Rio Doce > Foz > CoraisES > Abrolhos) em ambas as estações (Figura 10D, E). Na fração particulada, a razão C:N variou entre 11 – 24 na porção dulcícola/estuarina, entre 5 – 59 na foz, e entre 5 – 73 na área recifal (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos) (Figura 10C, F), indicando uma mudança progressiva e refratariedade nas fontes de matéria orgânica e no ambiente de deposição. A elevada razão C:N no período seco em áreas mais distantes do continente indicam a presença de um material humificado e de lenta decomposição de matéria orgânica continental (Venkatesh, 2020).

Na fração dissolvida, os valores de COD e NTD foram superiores durante a estação seca (intervalo COD: 3,7 – 8,8 mg/L / NTD: 0,56 – 1,79 mg/L) na porção dulcícola/estuarina, enquanto na estação chuvosa, uma menor flutuação dos valores de COD e NTD foi observada entre os pontos de coleta, em especial para o NTD (intervalo COD: 2,3 – 4,8 mg/L / NTD: 0,30 – 0,56 mg/L) (Figura 11A, B). Os maiores níveis de matéria orgânica dissolvida observado durante a estação seca podem estar relacionado a fontes autóctones (fitoplâncton) do sistema fluvial.

No caso do COD e NTD também foi observada uma redução das concentrações em relação ao gradiente continente-oceano (Rio Doce > Foz > CoraisES > Abrolhos) especialmente durante a estação seca. No período chuvoso, não foram observadas diferenças estatísticas nas concentrações de COD e NTD entre o Rio Doce e da foz, o que demonstra uma menor importância da fração dissolvida no aporte de matéria orgânica direção continente-oceano, em função do aumento do MPS que ocorre no período chuvoso (Figura 11D, E). A razão C:N da matéria orgânica dissolvida demonstra que não existem

diferenças estatísticas ao longo do gradiente continente-oceano (Figura 11C, F), o que pode indicar uma homogeneidade no processo de escoamento superficial da bacia assim como na estabilidade da matéria orgânica dissolvida presente nas áreas estudadas.

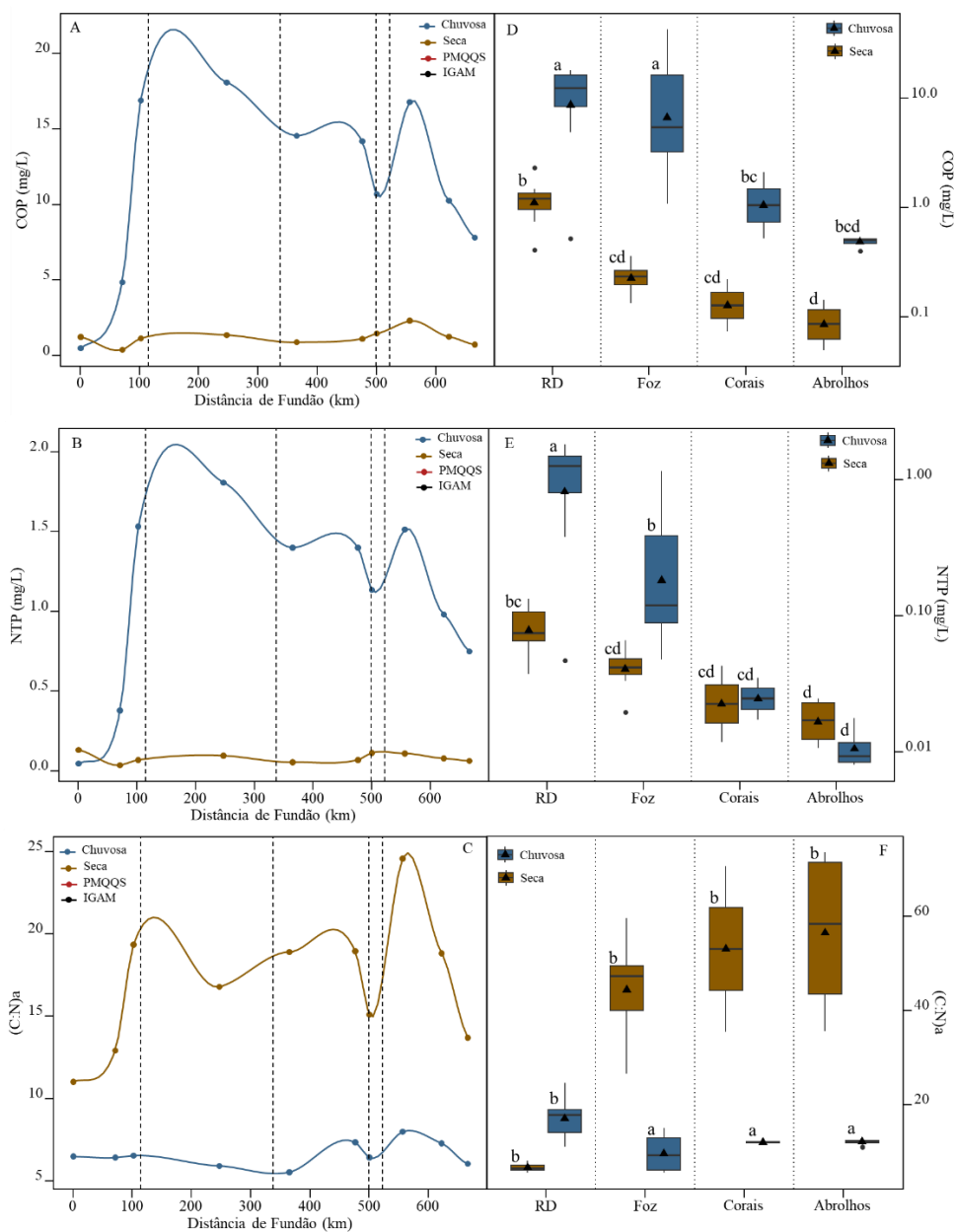


Figura 10. (A) Carbono orgânico particulado (mg/L), (B) Nitrogênio total particulado (mg/L) e (C) razão C:N da fração particulada da água dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul). (D) Carbono orgânico particulado (mg/L), (E) Nitrogênio total particulado (mg/L) e (F) razão C:N da fração particulada da água da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

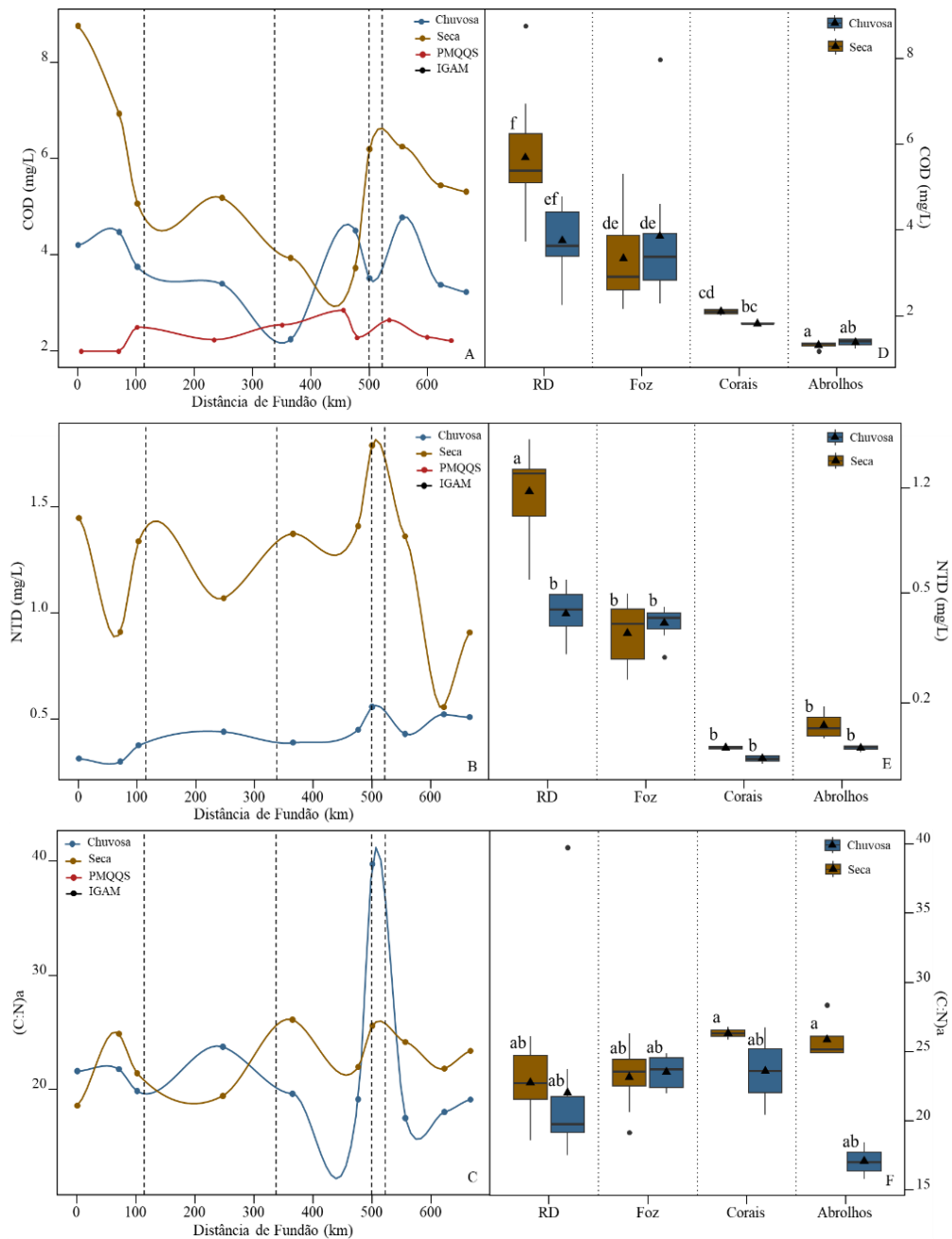


Figura 11. (A) Carbono orgânico dissolvido (mg/L), (B) Nitrogênio total dissolvido (mg/L), (C) razão C:N da fração dissolvida da água dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul) e comparação com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha). (D) Carbono orgânico dissolvido (mg/L), (E) Nitrogênio total dissolvido (mg/L) e (F) razão C:N da fração dissolvida da água da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

Em relação a composição isotópica de carbono e nitrogênio na fração particulada foram observados valores mais empobrecidos em $\delta^{13}\text{C}$ durante a estação seca (média $\delta^{13}\text{C}$: -41,9 / $\delta^{15}\text{N}$: 2,5), em relação ao observado na estação chuvosa: (média $\delta^{13}\text{C}$: -24,3 / $\delta^{15}\text{N}$: 3,8). A maior flutuação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ entre os pontos de coleta ocorreu durante a estação seca, mesmo sem grandes oscilações nos valores de COP e NTP. Sendo observado nos primeiros pontos do sistema fluvial, Bento Rodrigues (Córrego Santarém) e Barra Longa (Rio Gualaxo do Norte), uma composição média para o $\delta^{13}\text{C}$ de -27,5 ‰ e $\delta^{15}\text{N}$ 4,4 ‰, enquanto que nos pontos amostrais seguintes ao longo do Rio Doce, os valores foram extremamente empobrecidos em $\delta^{13}\text{C}$ (-52,4 ‰ a -40,0 ‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (0,5 ‰ a 4,4 ‰) (Figura 12 A, B Tabela 6). Enquanto que durante a estação chuvosa, não foram observadas grandes flutuações nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (Figura 12A, B Tabela 6).

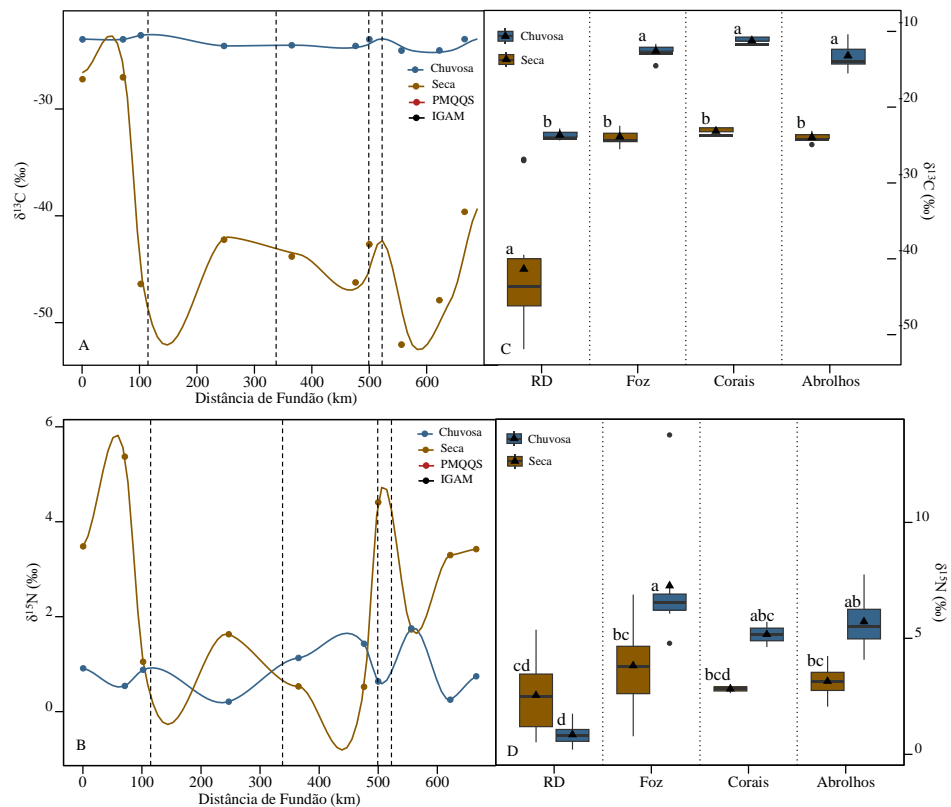


Figura 12. (A) $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e (B) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) na fração particulada da água dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul). (C) $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e (D) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) da fração particulada da água da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

Comparado com o valor médio de -27‰ para plantas terrestres C3 (Brenner et al., 1997), os pontos ao longo da calha do Rio Doce apresentam um empobrecimento acentuado de ^{13}C , em especial durante a estação seca. Nesse sentido, uma possível influência da produção autóctone fitoplanctônica foi avaliada.

Durante a estação seca, as altas concentrações de clorofila a foram associadas com valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}$ ($-27,4$ a $-52,4 \text{‰}$) (Figura 13), o que juntamente com o maior percentual de carbono total (C%), nitrogênio total (%) e razão C/N (11 - 24) podem indicar um alto desenvolvimento do fitoplâncton ribeirinho autóctone (principalmente diatomáceas e clorófitas). Por outro lado, estes valores da composição isotópica de carbono quando comparado com a vegetação terrestre chama atenção (Harmelin-Vivien et al., 2010). Assim, estes resultados empobrecidos em ^{13}C em um ambiente com baixa concentração de oxigênio dissolvidos, geram as condições necessárias para a metanogênese, sendo o metano oxidado na superfície e as formas de carbono inorgânico incorporadas ao fitoplâncton gerando, portanto, estes menores valores no trecho entre Ipatinga até próximo a foz. Durante a estação chuvosa, valores mais elevados de $\delta^{13}\text{C}$ ($-23,0$ - $26,1 \text{‰}$) e da C/N (11 - 15), expressam a mistura de fontes da vegetação terrestre e seus solos. As menores concentrações de carbono e nitrogênio no material particulado em suspensão assim como a concentrações de clorofila e feofitina durante o período chuvoso reforçam a baixa participação da produção autóctone.

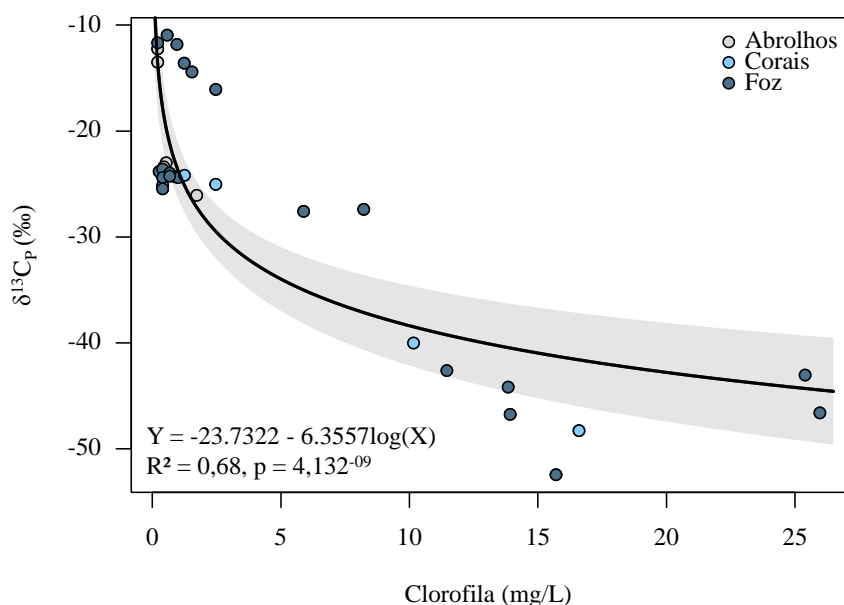


Figura 13. Regressão linear entre $\delta^{13}\text{C}$ (‰) da fração particulada e a concentração de clorofila a (mg/L) nas amostras de água do presente estudo. A área em cinza se refere ao intervalo de confiança 95 %.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ também sofreram alterações em relação ao gradiente continente-oceano na fração particulada, sendo observados valores mais empobrecidos na porção dulcícola/estuarina ($\delta^{13}\text{C}$: -52,4 a -23,0 ‰). Na região marinha, próxima a foz do Rio Doce, os valores apresentaram uma faixa mais estreita de variação (-24,9 a -12,2 ‰, assim como na região recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos (-25,0 a -11,0 ‰), caracterizando uma mistura de diferentes fontes orgânicas de origem marinha e continental (Figura 12C, Tabelas 7 e 8).

Em relação a fração dissolvida, na porção dulcícola/estuarina também foram observados valores mais empobrecidos em ^{13}C durante a estação seca (média $\delta^{13}\text{C}$: - 26,1 ‰), em relação ao observado na estação chuvosa: (média $\delta^{13}\text{C}$: - 25,6 ‰), sendo a variação entre as estações menores do que as observadas para a fração particulada (Figura 14A, B). Conforme observado para a fração particulada, uma associação foi observada entre as concentrações de clorofila com valores mais baixos de $\delta^{13}\text{C}$, o que pode indicar influência da produção autóctone fitoplanctônica (Figura 15).

Mudanças na composição isotópica de carbono da fração dissolvida também foram observadas no gradiente continente-oceano, sendo observados valores mais empobrecidos em ^{13}C na região dulcícola/estuarina (média ^{13}C : -25,8 ‰), seguidos da foz (média ^{13}C : - 24,2 ‰) e da área recifal (Recifes Esquecidos ES e Abrolhos) (média ^{13}C : -23,4 ‰) (Figura 14C, D, Tabelas 6 - 8). O sistema fluvial apresentou os valores mais empobrecidos em ^{13}C durante a estação seca, enquanto a foz do Rio Doce apresentou níveis inferiores de ^{13}C durante a estação chuvosa (Figura 14C, D, Tabelas 6 - 8).

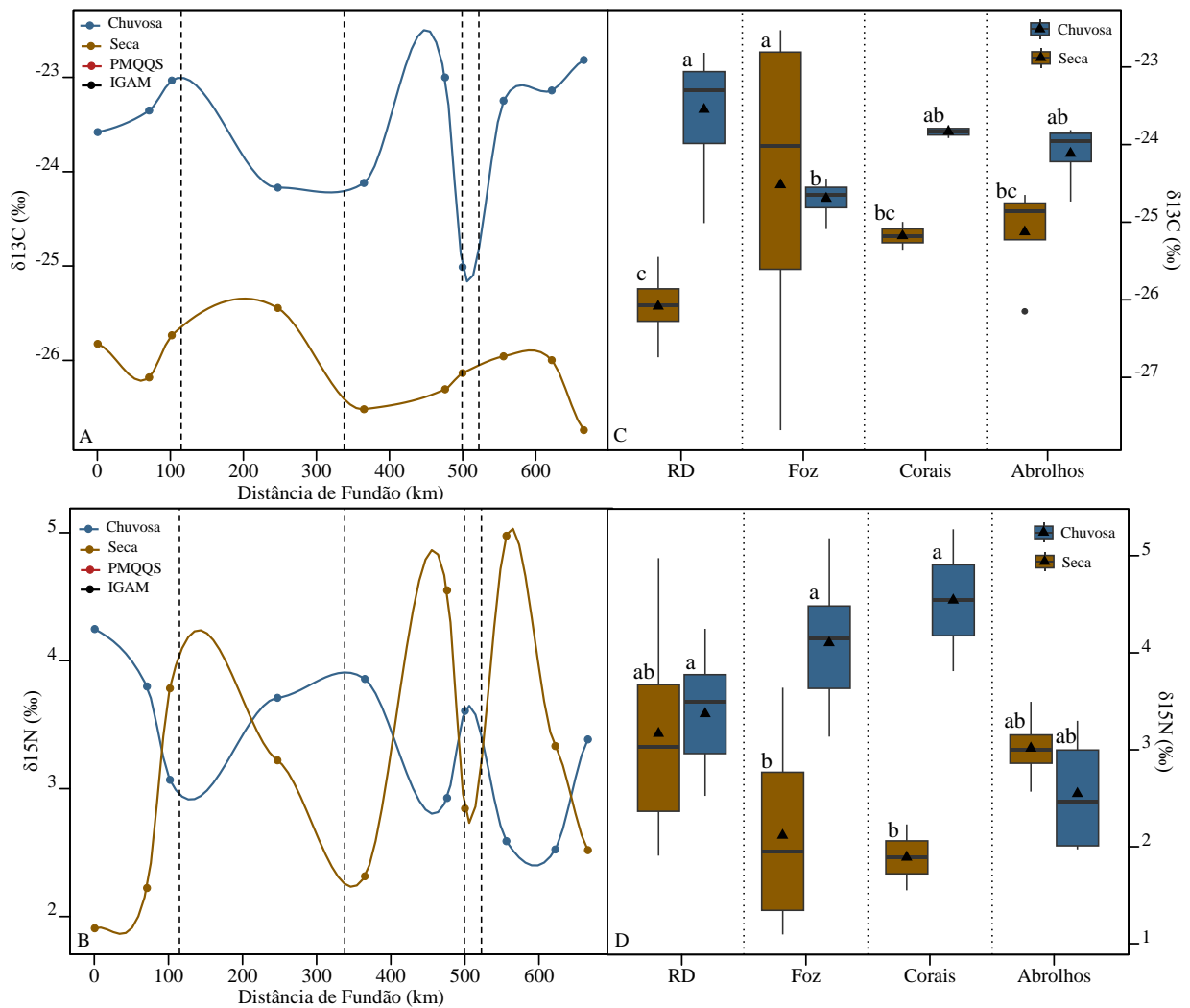


Figura 14. (A) $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e (B) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) na fração dissolvida da água dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul). (C) $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e (D) $\delta^{15}\text{N}$ (‰) da fração dissolvida da água da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

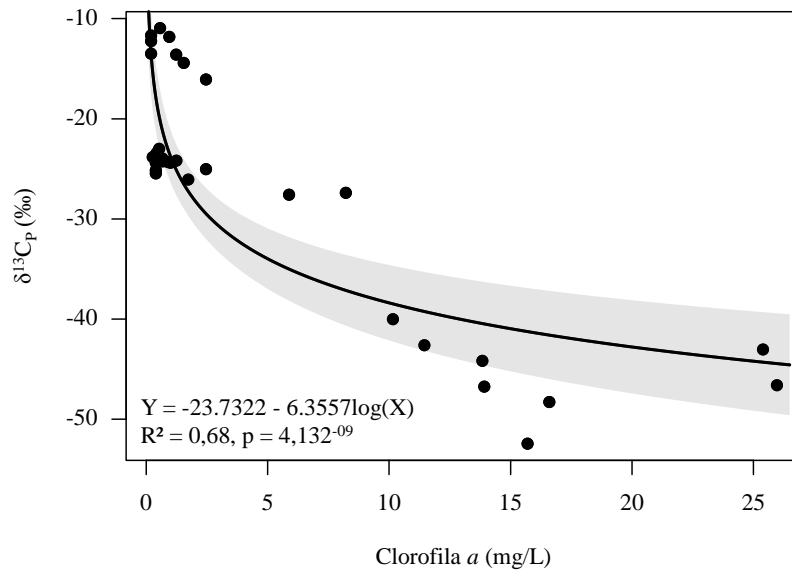


Figura 15. Regressão linear entre $\delta^{13}\text{C}$ (‰) da fração dissolvida e a concentração de clorofila *a* (mg/L) nas amostras de água do presente estudo. A área em cinza se refere ao intervalo de confiança 95 %.

A avaliação da dispersão entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ da fração particulada (MOP) e dissolvida (MOD) demonstra as mudanças da matéria orgânica no gradiente continente-oceano, com valores mais empobrecidos no sistema fluvial e mais enriquecidos nas áreas recifais, mais distantes do continente (Figura 16).

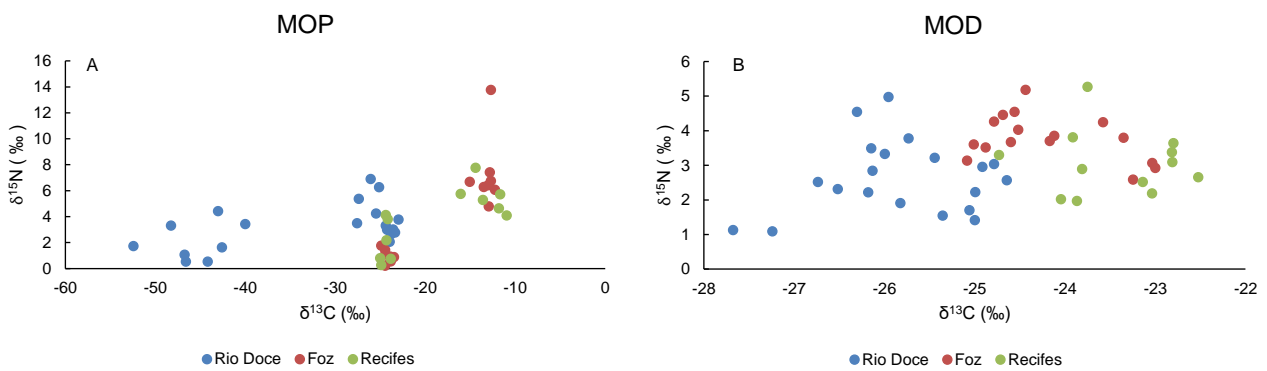


Figura 16. Gráfico de dispersão entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) na fração particulada (A) e dissolvida (B) da água das amostras do presente estudo.

Tabela 6. Matéria orgânica das frações particulada e dissolvida nas amostras de água da porção dulcícola/estuarina do Rio Doce. COP: Carbono orgânico particulado, C(%): percentual de carbono, $\delta^{13}\text{C}$: Composição isotópica de carbono, N(%): percentual de nitrogênio, $\delta^{15}\text{N}$: Composição isotópica de nitrogênio, (C/N): razão carbono/nitrogênio, COD: carbono orgânico dissolvido. As letras subscritas p e d estão relacionadas com as frações particulada e dissolvida, respectivamente.

Ambiente	Local	Estação	COP (mg/L)	C(%) _p	$\delta^{13}\text{C}_p$	NTP (mg/L)	N(%) _p	$\delta^{15}\text{N}_p$	(C/N) _p	COD (mg/L)	C(%) _d	$\delta^{13}\text{C}_d$	NTD (mg/L)	N(%) _d	$\delta^{15}\text{N}_d$	(C/N) _d
Ambiente dulcícola / estuarino	Bento Rodrigues	Seca	1,2	36,0	-27,6	0,1	3,8	3,5	11,0	8,8	38,4	-25,8	1,4	2,4	1,9	18,6
		Chuvosa	0,5	8,8	-26,1	0,0	0,8	6,9	13,0	4,2	47,5	-27,2	0,3	2,3	1,1	24,4
	Barra Longa	Seca	0,4	1,0	-27,4	0,0	0,1	5,4	12,9	6,9	52,0	-26,2	0,9	2,4	2,2	24,9
		Chuvosa	4,9	3,8	-25,2	0,4	0,3	6,3	15,0	4,5	45,1	-27,7	0,3	2,3	1,1	23,1
	Rio Doce	Seca	1,2	16,3	-46,8	0,1	1,0	1,1	19,4	5,1	43,5	-25,7	1,3	2,4	3,8	21,4
		Chuvosa	16,9	2,1	-23,0	1,5	0,2	3,8	12,9	3,8	34,3	-25,0	0,4	1,6	1,4	24,5
	Ipatinga	Seca	1,4	11,8	-42,6	0,1	0,8	1,6	16,8	5,2	44,5	-25,4	1,1	2,7	3,2	19,5
		Chuvosa	18,1	2,7	-23,4	1,8	0,3	2,8	11,7	3,4	46,8	-25,1	0,4	2,3	1,7	23,7
	Governador Valadares	Seca	0,9	17,1	-44,2	0,1	1,1	0,5	18,9	3,9	51,3	-26,5	1,4	2,3	2,3	26,1
		Chuvosa	14,6	2,2	-23,8	1,4	0,2	2,6	12,1	2,3	47,3	-25,4	0,4	2,1	1,6	25,9
	Resplendor	Seca	1,1	18,1	-46,6	0,1	1,1	0,5	19,0	3,7	47,6	-26,3	1,4	2,5	4,5	22,0
		Chuvosa	14,2	2,3	-23,6	1,4	0,2	3,0	11,8	4,5	47,9	-25,0	0,5	2,1	2,2	26,8
	Aimorés	Seca	1,5	26,2	-43,0	0,1	2,0	4,4	15,1	6,2	50,6	-26,1	1,8	2,3	2,8	25,6
		Chuvosa	10,7	2,8	-24,0	1,1	0,3	2,1	11,0	3,5	39,5	-24,6	0,6	1,8	2,6	25,4
	Colatina	Seca	2,3	24,8	-52,4	0,1	1,2	1,7	24,6	6,3	54,2	-26,0	1,4	2,6	5,0	24,2
		Chuvosa	16,8	3,2	-24,4	1,5	0,3	3,3	12,9	4,8	47,3	-24,9	0,4	2,2	3,0	25,0
	Linhares	Seca	1,3	14,2	-48,3	0,1	0,9	3,3	18,8	5,5	52,6	-26,0	0,6	2,8	3,3	21,9
		Chuvosa	10,3	2,8	-24,2	1,0	0,3	3,0	12,2	3,4	48,1	-24,8	0,5	2,3	3,0	24,9
	Regência	Seca	0,7	6,1	-40,0	0,1	0,5	3,4	13,7	5,3	34,8	-26,7	0,9	1,7	2,5	23,4
		Chuvosa	7,8	3,9	-25,5	0,7	0,4	4,2	12,2	3,2	47,5	-26,1	0,5	2,0	3,5	28,4
Média (Estação Seca)			1,2	17,2	-41,9	0,1	1,2	2,5	17,0	5,7	46,9	-26,1	1,2	2,4	3,2	22,8
Desvio Padrão (Estação Seca)			0,5	10,1	8,3	0,0	1,0	1,7	4,0	1,5	6,5	0,4	0,4	0,3	1,0	2,5
Mediana (Estação Seca)			1,2	16,7	-43,6	0,1	1,0	2,5	17,8	5,4	49,1	-26,1	1,4	2,4	3,0	22,7
Média (Estação Chuvosa)			11,5	3,5	-24,3	1,1	0,3	3,8	12,5	3,8	45,1	-25,6	0,4	2,1	2,1	25,2
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			5,7	2,0	1,0	0,6	0,2	1,6	1,1	0,8	4,6	1,1	0,1	0,2	0,9	1,5
Mediana (Estação Chuvosa)			12,4	2,8	-24,1	1,3	0,3	3,2	12,2	3,6	47,3	-25,0	0,4	2,2	2,0	24,9
Média (Geral)			6,3	10,3	-33,1	0,6	0,8	3,2	14,8	4,7	46,0	-25,8	0,8	2,3	2,6	24,0
Desvio Padrão (Geral)			6,6	10,0	10,7	0,6	0,9	1,7	3,7	1,5	5,6	0,8	0,5	0,3	1,1	2,4
Mediana (Geral)			1,9	5,0	-26,7	0,1	0,4	3,1	13,0	4,5	47,4	-25,9	0,6	2,3	2,5	24,4
CV % (Geral)			104,0	96,8	-32,3	109,7	109,7	54,2	24,8	31,9	12,1	-3,2	57,8	13,4	40,2	10,0

Tabela 7. Matéria orgânica das frações particulada e dissolvida nas amostras de água da foz do Rio Doce. COP: Carbono orgânico particulado, C(%): percentual de carbono, $\delta^{13}\text{C}$: Composição isotópica de carbono, N(%): percentual de nitrogênio, $\delta^{15}\text{N}$: Composição isotópica de nitrogênio, (C/N): razão carbono/nitrogênio, COD: carbono orgânico dissolvido. As letras subscritas p e d estão relacionadas com as frações particulada e dissolvida, respectivamente.

Ambiente	Local	Estação	COP (mg/L)	C(%) _p	$\delta^{13}\text{C}_p$	NTP (mg/L)	N(%) _p	$\delta^{15}\text{N}_p$	(C/N) _p	COD (mg/L)	C(%) _d	$\delta^{13}\text{C}_d$	NTD (mg/L)	N(%) _d	$\delta^{15}\text{N}_d$	(C/N) _d	
Costeiro (Foz do Rio Doce)	Mar (Foz Norte) P1	Seca	0,3	2,7	-23,9	0,05	0,5	0,9	6,5	2,6	45,5	-23,6	0,5	2,5	4,2	21,6	
		Chuvosa	4,0	22,1	-13,0	0,10	0,5	6,4	47,3	3,6	47,5	-24,6	0,4	2,3	3,7	24,0	
	Mar (Foz Norte) P2	Seca	0,4	3,0	-23,9	0,07	0,5	0,5	6,4	2,2	36,7	-23,4	0,4	2,0	3,8	21,8	
		Chuvosa	5,2	19,6	-15,1	0,13	0,5	6,7	47,2	2,3	47,2	-24,5	0,4	2,3	4,0	23,5	
	Mar (Foz Norte) P3	Seca	0,2	2,6	-23,5	0,04	0,5	0,9	6,5	2,9	45,2	-23,0	0,5	2,7	3,1	19,9	
		Chuvosa	5,6	21,4	-12,8	0,11	0,4	7,4	59,6	3,7	49,0	-24,9	0,4	2,3	3,5	24,9	
	Mar (Foz central) P1	Seca	0,2	3,3	-24,5	0,05	0,6	0,2	5,9	5,3	47,6	-24,2	0,4	2,3	3,7	23,8	
		Chuvosa	42,4	8,7	-12,7	1,15	0,2	6,7	42,9	4,6	45,9	-24,6	0,4	2,4	4,6	22,3	
	Mar (Foz central) P2	Seca	0,2	2,8	-24,4	0,03	0,6	1,1	5,5	4,6	44,6	-24,1	0,3	2,6	3,9	19,7	
		Chuvosa	33,4	17,1	-12,9	0,76	0,4	4,8	51,3	8,0	47,6	-24,7	0,4	2,3	4,5	24,5	
	Mar (Foz Sul) P1	Seca	0,3	5,6	-24,5	0,04	0,9	1,4	7,4	3,6	48,7	-23,0	0,2	3,0	2,9	19,2	
		Chuvosa	1,1	28,5	-12,7	0,05	1,3	13,8	26,6	2,7	46,8	-24,8	0,3	2,4	4,3	22,4	
	Mar (Foz Sul) P2	Seca	0,2	3,9	-23,9	0,04	0,7	0,6	6,4	2,9	48,2	-25,0	0,2	1,4	3,6	39,7	
		Chuvosa	1,7	15,3	-13,5	0,07	0,6	6,3	31,1	2,9	47,8	-25,1	0,4	2,3	3,1	24,7	
	Mar (Foz Sul) P3	Seca	0,1	2,7	-24,9	0,02	0,4	1,8	8,0	2,6	33,9	-23,2	0,3	2,3	2,6	17,5	
		Chuvosa	12,8	20,1	-12,2	0,31	0,5	6,1	48,8	3,1	49,4	-24,4	0,4	2,6	5,2	22,0	
	Média (Estação Seca)			0,2	3,3	-24,2	0,04	0,6	0,9	6,6	3,3	43,8	-23,7	0,4	2,3	3,5	22,9
	Desvio Padrão (Estação Seca)			0,1	1,0	0,5	0,01	0,2	0,5	0,8	1,1	5,5	0,7	0,1	0,5	0,6	7,1
Mediana (Estação Seca)			0,2	2,9	-24,1	0,04	0,6	0,9	6,5	2,9	45,4	-23,5	0,4	2,4	3,7	20,8	
Média (Estação Chuvosa)			13,3	19,1	-13,1	0,33	0,5	7,3	44,3	3,9	47,6	-24,7	0,4	2,4	4,1	23,5	
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			15,8	5,7	0,9	0,41	0,3	2,7	10,8	1,8	1,1	0,2	0,1	0,1	0,7	1,2	
Mediana (Estação Chuvosa)			5,4	19,8	-12,9	0,12	0,5	6,5	47,2	3,4	47,5	-24,6	0,4	2,3	4,1	23,7	
Média (Geral)			6,8	11,2	-18,6	0,19	0,6	4,1	25,5	3,6	45,7	-24,2	0,4	2,4	3,8	23,2	
Desvio Padrão (Geral)			12,7	9,1	5,7	0,32	0,2	3,8	20,8	1,5	4,3	0,7	0,1	0,3	0,7	4,9	
Mediana (Geral)			0,7	7,1	-19,3	0,06	0,5	3,3	17,3	3,0	47,3	-24,5	0,4	2,3	3,8	22,4	
CV % (Geral)			188,2	80,9	-30,8	168,0	41,2	92,1	81,9	40,9	9,4	-3,0	20,0	14,3	17,7	21,1	

Tabela 8. Matéria orgânica das frações particulada e dissolvida nas amostras de água da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos). COP: Carbono orgânico particulado, C(%): percentual de carbono, $\delta^{13}\text{C}$: Composição isotópica de carbono, N(%): percentual de nitrogênio, $\delta^{15}\text{N}$: Composição isotópica de nitrogênio, (C/N): razão carbono/nitrogênio, COD: carbono orgânico dissolvido. As letras subscritas p e d estão relacionadas com as frações particulada e dissolvida, respectivamente.

Ambiente	Local	Estação	COP (mg/L)	C(%) _p	$\delta^{13}\text{C}_p$	NTP (mg/L)	N(%) _p	$\delta^{15}\text{N}_p$	(C/N) _p	COD (mg/L)	C(%) _d	$\delta^{13}\text{C}_d$	NTD (mg/L)	N(%) _d	$\delta^{15}\text{N}_d$	(C/N) _d		
Área recifal	Recifes Esquecidos	CORAIS ES NORTE	Seca	0,1	1,3	-24,9	0,01	0,2	0,3	7,3	2,0	39,6	-23,1	0,1	2,6	2,5	18,1	
			Chuvosa	0,5	10,4	-11,7	0,02	0,3	5,7	35,5	1,8	46,0	-23,8	0,1	2,6	5,3	20,5	
		CORAIS ES SUL	Seca	0,2	3,6	-23,8	0,04	0,7	0,7	6,0	2,2	44,3	-22,8	0,1	2,7	3,4	19,2	
			Chuvosa	2,1	35,3	-11,8	0,03	0,6	4,6	70,6	1,8	48,2	-23,9	0,1	2,1	3,8	26,8	
	Abrolhos	PAB 4	Seca	0,0	2,9	-24,3	0,01	0,6	2,2	5,5	1,3	30,5	-23,0	0,2	1,5	2,2	23,4	
			Chuvosa	0,5	30,4	-11,0	0,01	0,5	4,1	73,6	1,4	45,5	-24,0	0,1	3,4	2,0	15,8	
		PORTO NORTE	Seca	0,1	4,8	-24,4	0,02	0,8	4,1	6,8	1,2	43,8	-22,8	0,1	2,5	3,6	20,6	
			Chuvosa	0,5	17,9	-13,6	0,01	0,3	5,3	70,7	1,4	41,1	-23,8	0,1	2,7	2,9	17,5	
		PAREDE P5	Seca	0,1	5,9	-24,2	0,01	1,1	3,8	6,1	1,4	36,1	-22,8	0,2	1,6	3,1	26,3	
			Chuvosa	0,5	27,8	-14,4	0,02	0,9	7,8	35,5	1,5	44,5	-24,7	0,1	2,8	3,3	18,4	
		PAREDE P6	Seca	0,1	4,9	-25,0	0,02	1,0	0,8	5,8	1,4	43,0	-22,5	0,2	2,6	2,7	19,2	
			Chuvosa	0,4	13,3	-16,1	0,01	0,3	5,8	46,0	1,2	47,3	-23,9	0,1	3,3	2,0	16,6	
		Média (Estação Seca)			0,1	3,9	-24,4	0,02	0,7	2,0	6,3	1,6	39,5	-22,9	0,2	2,2	2,9	21,1
		Desvio Padrão (Estação Seca)			0,1	1,6	0,4	0,01	0,3	1,7	0,7	0,4	5,4	0,2	0,0	0,5	0,6	3,2
Mediana (Estação Seca)			0,1	4,2	-24,4	0,02	0,8	1,5	6,1	1,4	41,3	-22,8	0,2	2,5	2,9	19,9		
Média (Estação Chuvosa)			0,8	22,5	-13,1	0,02	0,5	5,5	55,3	1,5	45,4	-24,0	0,1	2,8	3,2	19,3		
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			0,7	10,1	1,9	0,01	0,2	1,3	18,3	0,2	2,5	0,4	0,0	0,5	1,2	4,0		
Mediana (Estação Chuvosa)			0,5	22,8	-12,7	0,01	0,4	5,5	58,3	1,5	45,7	-23,9	0,1	2,8	3,1	18,0		
Média (Geral)			0,4	13,2	-18,8	0,02	0,6	3,8	30,8	1,6	42,5	-23,4	0,1	2,5	3,1	20,2		
Desvio Padrão (Geral)			0,6	11,9	6,1	0,01	0,3	2,3	28,4	0,3	5,1	0,7	0,0	0,6	0,9	3,6		
Mediana (Geral)			0,3	8,2	-20,0	0,02	0,6	4,1	21,4	1,4	44,0	-23,4	0,1	2,6	3,0	19,2		
CV % (Geral)			128,8	90,2	-32,4	59,60	48,0	62,1	92,4	21,0	11,9	-2,9	13,7	22,5	30,3	17,7		

6.1.3. Determinação dos elementos-traço na água

As concentrações dos elementos na água bruta (fração total) foram superiores durante a estação chuvosa para todos os pontos de coleta (Figura 17). Os elementos Mn (25%), Pb (17%) e Zn (4%) apresentaram níveis acima do máximo estabelecido pela legislação brasileira (resolução CONAMA 357/2005) durante a estação chuvosa, nos pontos de coleta mais próximos à barragem de Fundão (Tabela 9).

Na porção dulcícola/estuarina, os elementos As, Ba, Mn e Se apresentaram valores medianos superiores, enquanto Al, Cr, Cu, Hg e Ni apresentaram valores medianos inferiores da série histórica do IGAM (pré-rompimento) (Figura 17). Pb e Zn apresentaram valores próximos aos observados na série histórica pré-rompimento. Destaca-se que os valores da série histórica do IGAM para parte dos valores de As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Se representam os valores do limite de detecção (Figura 17), enquanto no presente estudo foi possível a determinação de tais elementos, em função do menor limite de detecção do equipamento utilizado.

Após o rompimento da barragem de mineração de ferro foi observado um aumento na concentração de diversos elementos na água (IGAM, 2016, 2017, 2018, 2020a, 2020b), sendo esperado uma redução das concentrações com o tempo, em função dos processos de decantação do material liberado para o sedimento de fundo e transporte em direção ao oceano. No entanto, observa-se que os elementos Ba, As, Mn e Zn ainda estão apresentando concentrações acima da série histórica do IGAM, que estar relacionado ao rompimento da barragem.

A comparação dos valores do presente estudo com dados do PMQQS (pós-rompimento) demonstra que os elementos Ba, Cu, Hg e Mn apresentam valores medianos superiores a série pós-rompimento. Enquanto que foram observados níveis de As, Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb e Se inferiores aos valores medianos pós-rompimento. Zn apresentou valores medianos próximos aos observados na série do PMQQS.

O fato de grande parte dos elementos apresentar concentrações abaixo da série histórica pré (IGAM) e pós-rompimento (PMQQS) no presente estudo pode indicar uma tendência de recuperação da qualidade da água do Rio Doce cinco anos após o rompimento da barragem. No entanto, diversos elementos apresentaram aumento das concentrações no período chuvoso, em níveis acima do máximo permitido pela legislação brasileira (resolução CONAMA 357/2005), o que ainda desperta preocupação e ressalta a necessidade do monitoramento ambiental na área afetada.

Em relação as regiões avaliadas para maior parte dos elementos (Al, Mn, Ba, Cr, Cu, Co, Cd, Pb, Mi e Se) foi observada a tendência de maiores concentrações na porção dulcícola/estuarina, com redução dos níveis em direção ao oceano. Fe, Hg e As que apresentaram os maiores valores no sistema fluvial apenas na estação chuvosa, enquanto na estação seca, as maiores concentrações foram observadas na foz do Rio Doce. Um padrão distinto foi observado para o Mo e Sr que apresentaram os maiores valores na região marinha (foz, Recifes Esquecidos ES e Abrolhos).

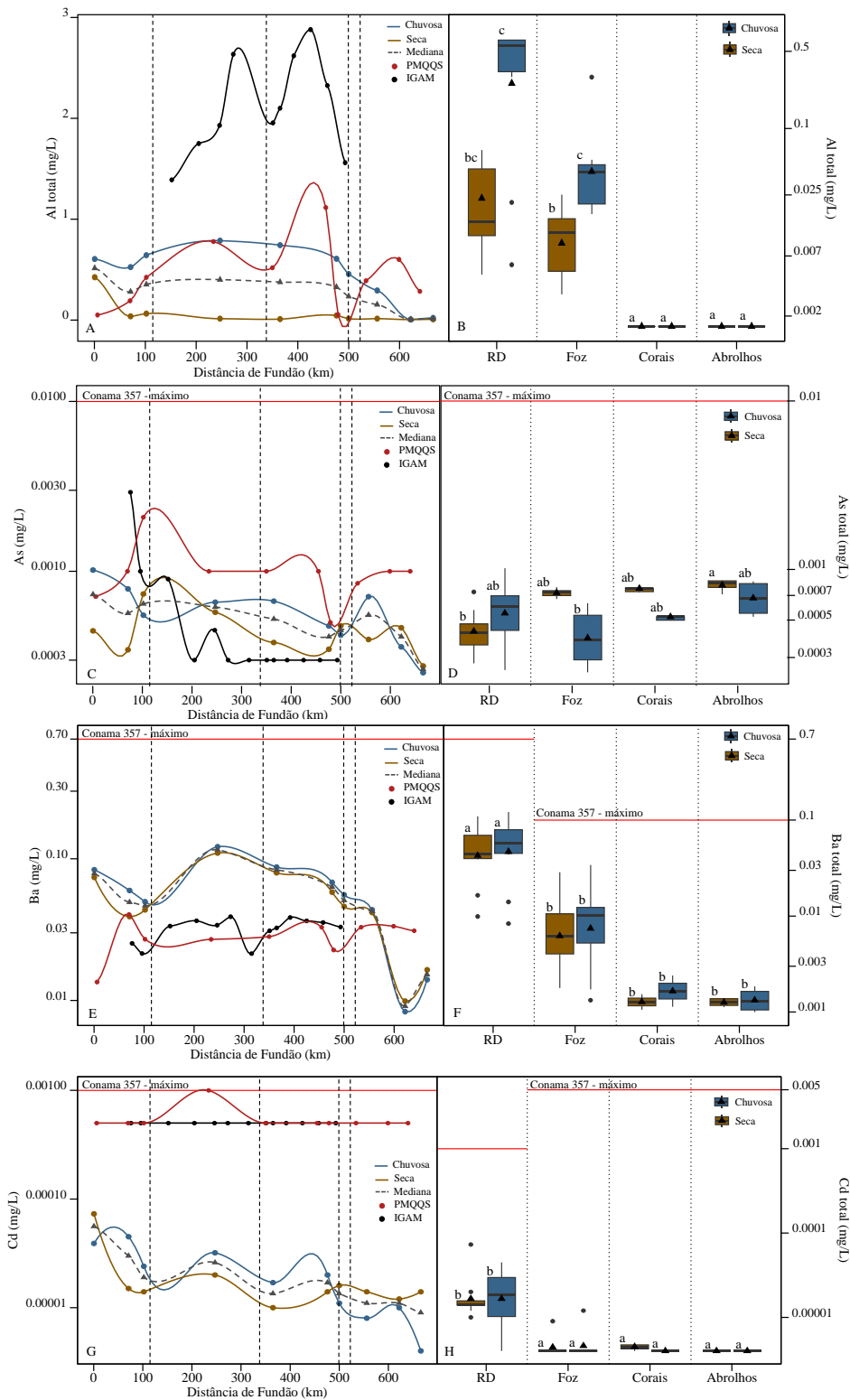


Figura 17. Concentração ($\mu\text{g/L}$) de Al (A, B), As (C, D), Ba (E, F), Cd (G, H), Co (I, J), Cr (K, L), Cu (M, N), Fe (O, P), Hg (Q, R), Mn (S, T), Mo (U, V), Ni (X, Z), Pb (AA, AB), Se (AC, AD), Sr (AE, AF), Zn (AG, AH) na fração total da água dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo analisado nas estações seca (linha marrom), chuvosa (linha azul) e mediana (linha tracejada) e comparação com os valores da série histórica do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM) com dados pré rompimento (linha preta) e com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha).

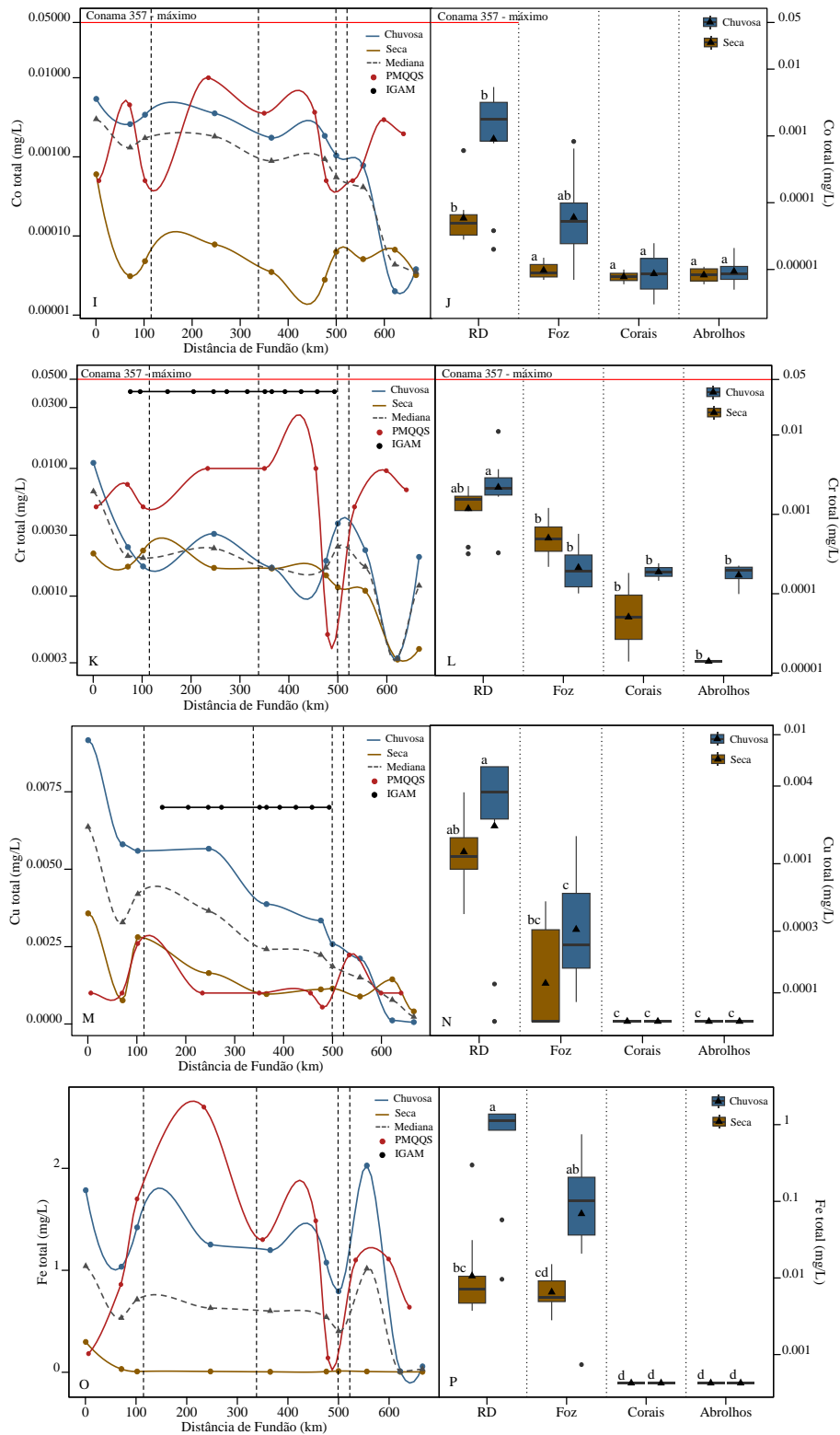


Figura 17. Continuação: Comparação das concentrações dos elementos na fração total da água pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

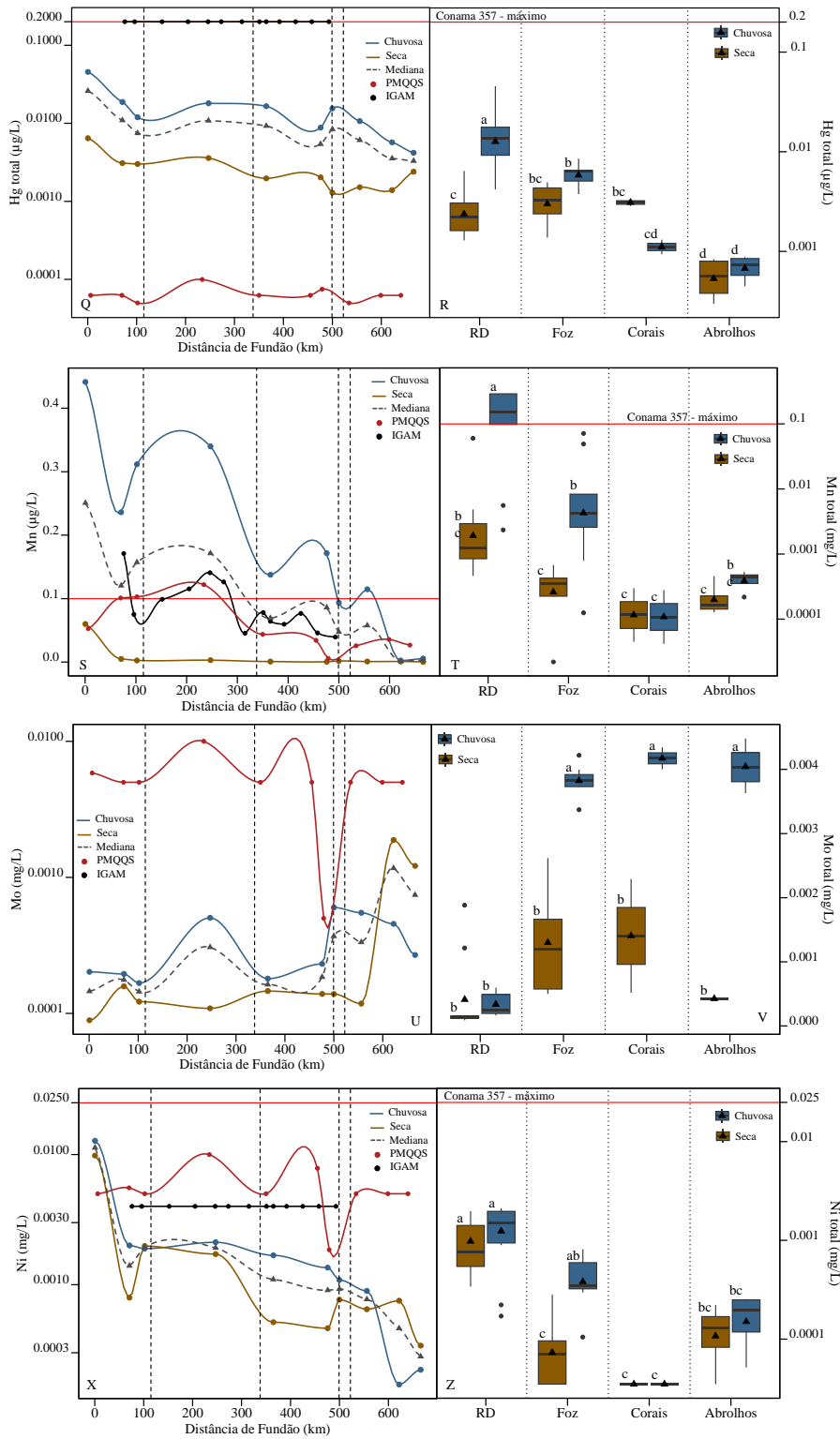


Figura 17. Continuação

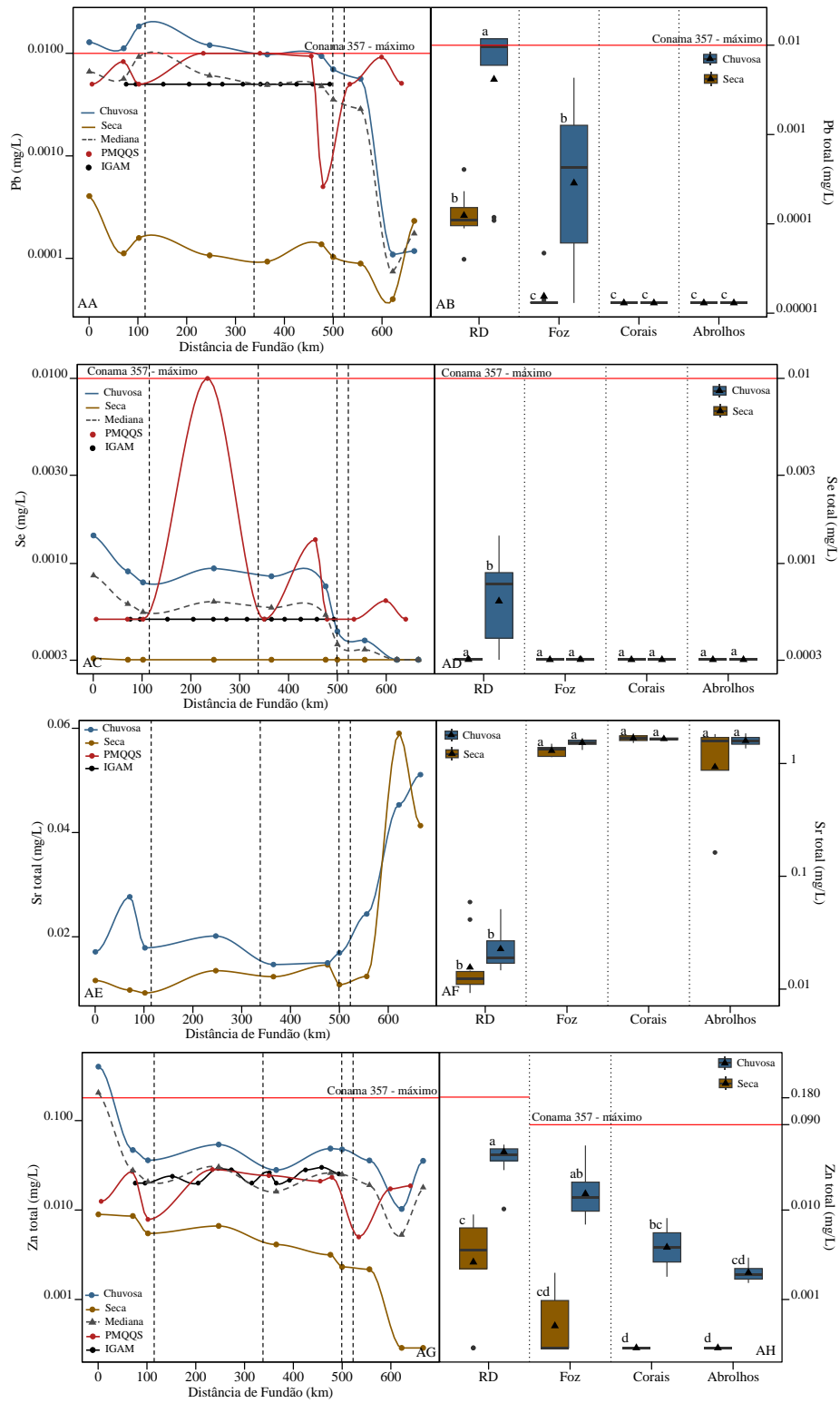


Figura 17. Continuação

Tabela 9. Concentração dos elementos ($\mu\text{g/L}$) na fração total da água dos pontos amostrais das áreas dulcícolas/estuarinos, foz do Rio Doce (costeiro) e recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) avaliados no presente estudo. Os valores marcados em cinza demonstram os níveis de não-conformidade em relação a resolução CONAMA 357/2005.

Ponto de Coleta	Al		As		Ba		Cd		Co		Cr		Cu		Fe		Hg($\mu\text{g/L}$)		Mn		Mo		Ni		Pb		Se		Sr		Zn	
	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)	2021 (Seca)	2022 (Chuvosa)
Bento Rodrigues	425,0	604,8	0,4	1,0	73,9	83,8	0,073	0,039	0,60	5,40	2,16	11,07	3,57	9,17	297,3	1785,0	6,4	45,5	60,0	441,4	0,4	0,4	9,82	12,76	0,41	12,85	0,3	1,4	11,6	17,1	8,9	401,4
Barra Longa	36,7	524,9	0,3	0,8	39,1	59,7	0,015	0,045	0,03	2,59	1,70	2,42	0,76	5,81	31,2	1034,9	3,1	18,7	4,8	236,1	0,4	0,4	0,80	2,00	0,11	11,20	0,3	0,9	9,8	27,7	8,6	46,9
Rio Doce	63,9	642,9	0,7	0,6	43,6	49,7	0,014	0,024	0,05	3,40	2,27	1,71	2,81	5,59	7,4	1420,2	3,0	11,9	2,7	311,7	0,4	0,4	1,98	1,89	0,16	18,33	0,3	0,8	9,2	17,9	5,5	36,0
Ipatinga	13,8	787,3	0,6	0,7	109,8	121,7	0,020	0,032	0,08	3,54	1,66	3,07	1,65	5,66	7,9	1252,0	3,6	18,0	3,0	339,8	0,4	0,5	1,72	2,12	0,11	12,02	0,3	0,9	13,5	20,2	6,6	54,0
Governador Valadares	9,8	743,1	0,4	0,7	79,7	87,5	0,010	0,025	0,04	1,74	1,64	1,67	0,97	3,87	4,2	1197,3	2,0	16,5	0,8	137,5	0,4	0,4	0,52	1,68	0,09	9,74	0,3	0,9	12,4	14,7	4,1	28,0
Resplendor	45,4	607,9	0,3	0,5	58,1	68,2	0,014	0,020	0,03	1,84	1,45	1,89	1,12	3,65	6,6	1075,7	2,0	8,8	0,5	171,5	0,4	0,4	0,46	1,35	0,14	9,40	0,3	0,8	14,6	15,0	3,2	48,7
Aimorés	14,6	456,1	0,5	0,4	46,1	55,6	0,016	0,011	0,06	1,04	1,17	3,71	1,15	2,58	11,6	794,0	1,3	15,5	1,7	93,5	0,4	0,6	0,77	1,09	0,10	6,98	0,3	0,4	10,8	16,9	2,3	47,6
Colatina	14,3	293,0	0,4	0,7	41,7	43,6	0,014	0,008	0,05	0,78	1,10	2,29	0,89	2,12	7,1	2026,5	1,5	10,7	0,9	114,7	0,4	0,5	0,65	0,90	0,09	5,65	0,3	0,4	12,4	24,4	2,2	35,8
Linhares	4,8	5,8	0,5	0,4	9,9	8,3	0,012	0,010	0,07	0,02	0,32	0,33	1,44	0,12	3,8	10,0	1,4	5,7	0,9	2,3	1,9	0,5	0,75	0,17	0,04	0,47	0,3	0,3	59,0	45,3	0,3	10,3
Regência	7,9	21,4	0,3	0,3	16,5	14,0	0,014	0,004	0,03	0,04	0,39	2,03	0,41	0,06	4,0	57,3	2,4	4,2	0,5	5,6	1,2	0,4	0,34	0,22	0,23	0,20	0,3	0,3	41,3	51,1	0,3	35,5
Mar (Foz Norte) P1	15,5	36,2	0,8	0,2	5,1	8,5	0,004	0,004	0,01	0,05	0,51	0,13	0,06	0,19	5,9	137,4	4,6	6,4	0,0	3,8	0,5	4,0	0,04	0,34	0,01	0,90	0,3	0,3	1140,5	1617,4	1,2	7,1
Mar (Foz Norte) P2	13,2	45,0	0,7	0,3	10,7	12,8	0,004	0,004	0,01	0,05	0,60	0,17	0,31	0,09	4,9	99,4	3,8	8,5	0,3	4,3	1,3	3,4	0,07	0,36	0,05	0,39	0,3	0,3	1427,3	1319,0	0,3	52,8
Mar (Foz Norte) P3	25,2	45,4	0,7	0,3	5,6	12,1	0,004	0,004	0,02	0,05	0,48	0,25	0,31	0,12	12,9	103,2	2,9	4,6	0,4	4,3	1,1	3,7	0,17	0,30	0,01	0,47	0,3	0,3	1375,5	1483,0	0,3	11,1
Mar (Foz central) P1	15,2	19,4	0,8	0,6	2,0	1,3	0,004	0,004	0,02	0,01	0,26	0,57	0,06	0,48	15,2	20,8	1,4	5,2	0,2	0,1	2,6	4,2	0,08	0,11	0,01	0,01	0,3	0,3	1312,4	1676,3	0,3	18,6
Mar (Foz central) P2	5,8	21,2	0,7	0,5	1,8	1,7	0,004	0,004	0,01	0,01	0,22	0,22	0,51	0,30	2,8	0,9	2,7	6,5	0,6	0,8	2,3	3,7	0,28	0,82	0,01	0,01	0,3	0,3	1370,9	1475,7	0,3	17,6
Mar (Foz Sul) P1	10,1	16,8	0,7	0,3	10,5	12,0	0,009	0,004	0,01	0,03	0,38	0,55	0,06	0,17	5,2	43,7	4,9	6,5	0,4	4,6	1,5	3,8	0,07	0,33	0,01	0,14	0,3	0,3	1498,9	1482,1	0,3	10,8
Mar (Foz Sul) P2	3,4	52,2	0,7	0,5	28,6	34,1	0,004	0,012	0,01	0,82	1,21	0,10	0,06	1,64	8,2	750,0	4,2	6,4	0,2	71,3	0,5	3,9	0,04	0,80	0,01	4,32	0,3	0,3	1157,6	1611,3	2,0	6,9
Mar (Foz Sul) P3	3,2	292,0	0,7	0,6	6,9	7,6	0,004	0,004	0,01	0,65	1,08	0,11	0,06	1,10	4,9	700,3	1,7	3,8	0,7	49,1	0,6	3,8	0,04	0,54	0,01	3,61	0,3	0,3	1156,9	1581,6	0,9	28,0
CORAIS ES NORTE	1,6	1,6	0,8	0,5	1,1	1,1	0,004	0,004	0,01	0,01	0,18	0,15	0,06	0,06	0,4	0,4	3,4	0,9	0,0	0,0	2,3	4,3	0,04	0,04	0,01	0,01	0,3	0,3	1847,3	1713,7	0,3	8,1
CORAIS ES SUL	1,6	1,6	0,8	0,5	1,5	2,4	0,005	0,004	0,01	0,02	0,01	0,24	0,06	0,06	0,4	0,4	2,9	1,4	0,3	0,3	0,5	4,0	0,04	0,04	0,01	0,01	0,3	0,3	1523,2	1593,8	0,3	1,8
PAB 4	1,6	1,6	0,9	0,6	1,4	1,9	0,004	0,004	0,01	0,01	0,01	0,21	0,06	0,06	0,4	0,4	0,8	0,8	0,2	0,2	0,4	4,2	0,11	0,16	0,01	0,01	0,3	0,3	162,5	1652,8	0,3	1,5
PORTO NORTE	1,6	1,6	0,8	0,5	1,2	1,6	0,004	0,004	0,01	0,01	0,01	0,23	0,06	0,06	0,4	0,4	0,8	0,9	0,1	0,5	0,4	3,9	0,16	0,25	0,01	0,01	0,3	0,3	1658,8	1524,4	0,3	1,7
PAREDE P5	1,6	1,6	0,7	0,8	1,1	1,0	0,004	0,004	0,01	0,01	0,01	0,18	0,06	0,06	0,4	0,4	0,3	0,6	0,5	0,4	0,4	3,6	0,22	0,25	0,01	0,01	0,3	0,3	1523,5	1360,2	0,3	2,9
PAREDE P6	1,6	1,6	0,9	0,8	1,4	1,1	0,004	0,004	0,01	0,02	0,01	0,16	0,06	0,06	0,4	0,4	0,4	0,1	0,5	0,4	4,5	0,04	0,05	0,01	0,01	0,3	0,3	1823,6	1849,2	0,3	2,0	
Água Doce - Tipo II (Conama 357/2005)	-	-	10	10	700	700	1,000	1,000	50	50	50	50	-	-	-	-	200	200	100	100	-	-	25	25	10	10	10	10	-	-	180	180
Água Salina - Tipo I (Conama 357/2005)	-	-	10	10	1000	1000	5,000	5,000	-	-	50	50	-	-	-	-	200	200	100	100	-	-	25	25	10	10	10	10	-	-	90	90
Não conformidade (%) - CONAMA 357	-	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	0	0	29	-	-	0	0	0	17	0	0	-	-	0	4
Média (Dulcícola/estuarino)	63,6	468,7	0,4	0,6	51,8	59,2	0,0	0,0	0,1	2,0	1,4	3,0	1,5	3,9	38,1	1065,3	2,7	15,6	7,6	185,4	0,6	0,5	1,8	2,4	0,1	8,7	0,3	0,7	19,5	25,0	4,2	74,4
Desvio Padrão (Dulcícola/estuarino)	128,4	277,6	0,1	0,2	29,9	33,9	0,0	0,0	0,2	1,7	0,7	3,0	1,0	2,8	91,4	651,9	1,5	11,7	18,5	145,2	0,5	0,1	2,9	3,7	0,1	5,6	0,0	0,4	16,8	13,0	3,1	115,6
Mediana (Dulcícola/estuarino)	14,4	564,8	0,4	0,6	44,9	57,7	0,0	0,0	0,0	1,8	1,5	2,2	1,1	3,8	7,2	1136,5	2,2	13,7	1,3	154,5	0,4	0,4	0,8	1,5	0,1	9,6	0,3	0,8	12,4	19,0	3,6	41,4
Média (Geral) (Dulcícola/estuarino)	266,2		0,5		55,5		0,0		1,1		2,2		2,7		551,7		9,1		96,5		0,6		2,1		4,4		0,5		22,2		39,3	
Desvio Padrão (Geral) (Dulcícola/estuarino)	295,8		0,2		31,3		0,0		1,5		2,3		2,4		694,9		10,4		135,9		0,4		3,2		5,8		0,3		14,9		87,3	
Mediana (Geral) (Dulcícola/estuarino)	54,6		0,5		52,7		0,0		0,1		1,7		1,9		44,3		4,9		5,2		0,4		1,0		0,3		0,3		16,0		9,6	
CV % (Geral) (Dulcícola/estuarino)	111,1		38,1		56,5		76,3		144,5		102,3		89,5		126,0		114,6		140,8		64,4		154,4		132,0		63,6		66,8		222,2	
Média (Foz)	11,4	66,0	0,7	0,4	8,9	11,3	0,0	0,0	0,0	0,2	0,6	0,3	0,2	0,5	7,5	232,0	3,3	6,0	0,4	17,3	1,3	3,8	0,1	0,4	0,0	1,2	0,3	0,3	1305,0	1530,8	0,7	19,1
Desvio Padrão (Foz)	7,5	92,3	0,0	0,2	8,6	10,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,4	0,2	0,2	0,6	4,3	308,0	1,3	1,5	0,2	27,2	0,8	0,2	0,1	0,3	0,0	1,7	0,0	0,0	137,6	113,6	0,6	15,3
Mediana (Foz)	11,6	40,6	0,7	0,4	6,2	10,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,2	0,1	0,2	5,5	101,3	3,3	6,4	0,4	4,3	1,2	3,8	0,1	0,4	0,0	0,4	0,3	0,3	1341,7	1532,3	0,3	14,4
Média (Geral) (Foz)	38,7		0,6		10,1		0,0		0,1		0,4		0,3		119,7		4,6		8,8		2,6		0,3		0,6		0,3		1417,9		9,9	
Desvio Padrão (Geral) (Foz)	69,2		0,2		9,2		0,0		0,2		0,3		0,4		240,3		1,9		20,5		1,4		0,3		1,3		0,0		168,7		14,1	
Mediana (Geral) (Foz)	18,1		0,6		8,0		0,0		0,0		0,3		0,2		14,1		4,6		0,6		3,0		0,2		0,0		0,3		1451,5		4,4	
CV % (Geral) (Foz)	178,8		33,7		91,7		47,5		223,1		77,1		126,7		200,7		42,0		232,7		55,6		93,8		213,4		0,4		11,9		142,9	
Média (Área recifal)	1,6	1,6	0,8	0,6	1,3	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,4	0																	

6.1.4. Avaliação ecotoxicológica da água

A avaliação ecotoxicológica pode ser empregada como uma ferramenta exploratória para investigar a toxicidade de poluentes através do uso de diferentes organismos bioindicadores. Os testes de toxicidade podem ser divididos em duas categorias principais: agudos e crônicos. Os testes de toxicidade agudos são realizados em um curto período de tempo, e procuram avaliar os efeitos imediatos da exposição a uma substância. Normalmente, o efeito observado nesses testes são letalidade e outras manifestações no organismo-teste, como a imobilidade. Os testes de toxicidade crônicos são realizados dentro de um período relativamente longo de exposição, abrangendo uma parte significativa do ciclo de vida do organismo-teste. Durante o teste, é possível observar algumas respostas e manifestações, como alterações no crescimento e reprodução (Magalhães e Filho, 2008).

O objetivo do deste estudo é avaliar temporalmente a qualidade da água do Rio Doce após o rompimento da barragem de Fundão. Para isso, foram realizados ensaios ecotoxicológicos com o microcrustáceo *Daphnia similis* para avaliação da toxicidade aguda e com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e com a microalga *Raphidocelis subcapitata* para avaliação da toxicidade crônica dos pontos amostrais dulcícolas/estuarino. Enquanto que para o ambiente marinho foram realizados apenas os ensaios de toxicidade crônica com microalga marinha (*Thalassiosira pseudonana*).

Porção dulcícola/estuarina

Inicialmente, o potencial de toxicidade aguda das amostras de água da porção dulcícola/estuarina foi avaliado através do ensaio agudo com *Daphnia similis*. No ensaio é observada a incidência de imobilidade/mortalidade dos neonatos expostos às amostras por 48 h, conforme a ABNT NBR 12713:2016.

As amostras de 2021 (período seco) e de 2022 (período chuvoso) não induziram toxicidade aguda para *D. similis*, com exceção da amostra de Linhares (600 km) que apresentou potencial tóxico no período chuvoso (Figura 18). De forma similar ao observado no presente estudo, Mendes et al. (2020) também não observou efeitos agudo em *D. similis* para as amostras coletadas em Mariana (MG), após o colapso da barragem entre novembro de 2015 e janeiro de 2017. Vanderlei (2022) também não observou toxicidade aguda para *Ceriodaphnia silvestrii* para amostras coletadas em Mariana (MG), um dia, um, dois e três meses após o rompimento da barragem de Fundão.

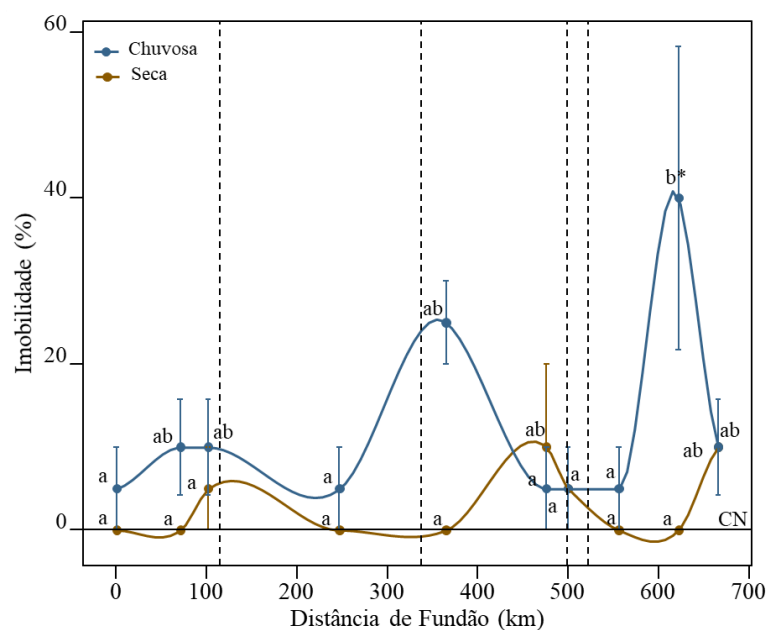


Figura 18. Percentual de imobilidade do microcrustáceo *Daphnia similis* exposta as amostras de água dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce após o rompimento da barragem de Mariana. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. * significa diferença estatística em relação ao controle.

Como não foi observado potencial de toxicidade aguda das amostras de água do Rio Doce foram conduzidos ensaios de toxicidade crônica com o microcrustáceo *Ceriodaphnia dubia* e alga *Raphidocelis subcapitata*.

No ensaio de toxicidade crônica com *C. dubia* é observado a sobrevivência e a reprodução dos neonatos expostos às amostras de água de cada ponto amostral, seguindo as diretrizes estabelecidas na ABNT NBR 13373:2017. Em relação à sobrevivência dos organismos expostos (efeito agudo), apenas a amostra do ponto de Resplendor apresentou toxicidade durante o período chuvoso. Em relação aos efeitos na reprodução (efeito crônico), uma redução significativa da prole foi observada após a exposição aos pontos de BEN, BAR, GOV, RES, AIM, COL e REG em 2021 (estação seca) e nos pontos de RDO, IPA, GOV, RESP em 2022 (estação chuvosa) (Figura 19).

Apesar do maior número de pontos amostrais com potencial tóxico ter sido observado durante a estação seca, destaca-se que a exposição às amostras da estação chuvosa induziu uma redução mais acentuada da prole em relação à estação seca.

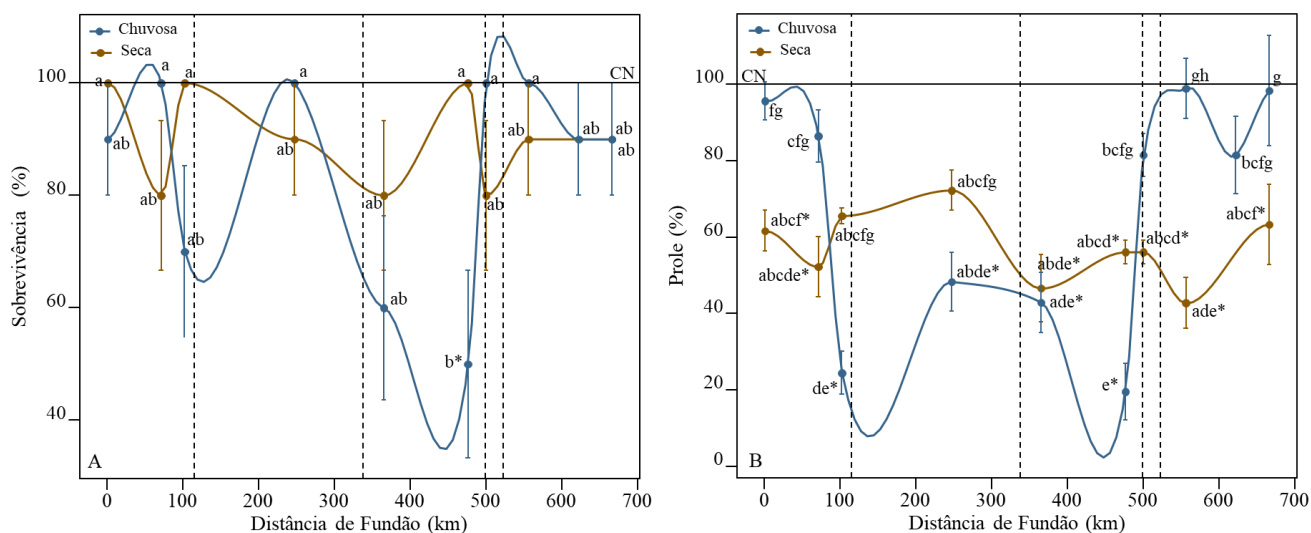


Figura 19. A. Percentual de sobrevivência de *Ceriodaphnia dubia* expostas às amostras de água dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce. B. Percentual de neonatos produzidos por fêmea do ensaio crônico de *Ceriodaphnia dubia* expostas às amostras de água dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. *significa diferença estatística em relação ao controle.

Mendes et al. (2020), também identificou efeitos de toxicidade crônica em *C. dubia* nos pontos de Barra Longa, Baixo Guandu (Próximo a Aimorés), Linhares, Rio Doce e Ipatinga durante o monitoramento realizado entre 2015 a 2017 após o rompimento da barragem. Esses efeitos demonstraram um padrão de maior toxicidade inicial, seguido por uma redução ao longo dos períodos de monitoramento entre janeiro e fevereiro de 2016, especialmente após o primeiro mês da passagem da onda de rejeitos.

Também foram observados efeitos significativos dos rejeitos na abundância total de eclosão de ovos de zooplânctons expostos a amostras de sedimento, resultando em uma redução de aproximadamente 50%. Além disso, as altas concentrações de metais presentes nos rejeitos, especialmente Al e Fe, mostraram ter impactos sobre algumas espécies de rotíferos e cladóceros no ensaio conduzido utilizando um banco de ovos em repouso de um lago natural. Esses metais foram associados à inibição da eclosão de ovos em espécie como *Lecane furcata*, *Lecane lunaris*, *Alona guttata*, *Alona ossiani* e *Chydorus sphaericus*, e em alguns casos, causaram efeitos letais em espécies como *Conochilus sp.*, *Filinia terminalis*, *Hexarthra mira*, *Bosmira longirostris* e *Ceriodaphnia silvestrii* (Santos et al., 2020).

No ensaio de toxicidade crônica com *R. subcapitata* foi avaliado o crescimento algáceo, seguindo as diretrizes estabelecidas na ABNT NBR 12648:2018. A inibição do

crescimento algáceo foi observada nos pontos de IPA, GOV, RES, AIM e REG em 2021 (estação seca) e nos pontos de RDO, RES, COL e REG em 2022 (estação chuvosa) (Figura 20). Similar ao observado no ensaio crônico com *C. dubia*, o maior número de amostras com potencial tóxico foi observado durante a estação seca.

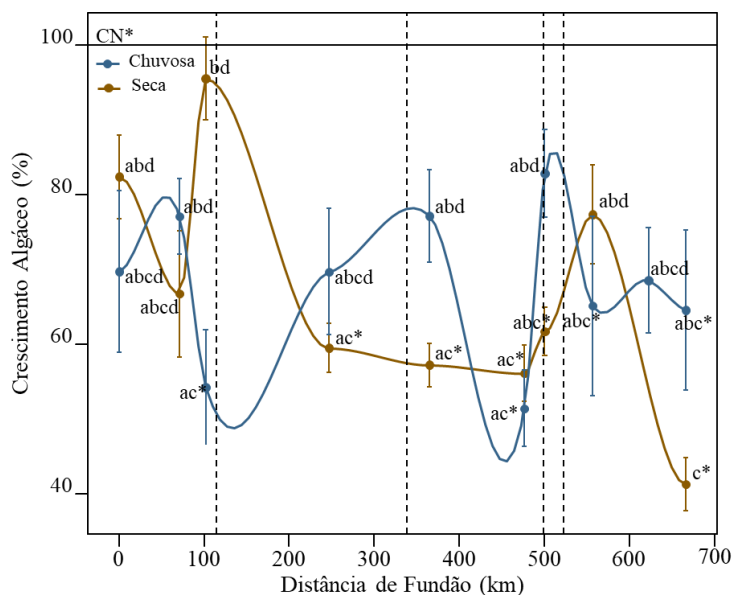


Figura 20. Percentual de *Raphidocelis subcapitata* exposta às amostras de água dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. * significa diferença estatística em relação ao controle.

Vanderlei (2022) em monitoramento realizado em Mariana, após 1 dia do rompimento da barragem e posteriormente após um, dois e três meses identificou que a densidade, o tamanho e a complexidade algácea foram afetadas nos experimentos realizados com a água logo após a contaminação com os rejeitos. O autor identificou ainda que os níveis de fluorescência da clorofila *a* apresentou diferença entre os tratamentos ao longo do tempo.

Porção costeira/marinha

A avaliação do potencial tóxico crônico das amostras de água da porção costeira e marinha foi realizada através do ensaio ecotoxicológico com a microalga *Thalassiosira pseudonana*, sendo avaliado o crescimento algáceo, seguindo as diretrizes estabelecidas ABNT NBR 16181:2013.

O ensaio ecotoxicológico com a microalga *Thalassiosira pseudonana* demonstrou um maior crescimento algáceo na região da foz do Rio Doce, em especial na durante a estação chuvosa. Com isso, similar ao observado na porção dulcícola/estuarina, a estação seca apresentou maior potencial tóxico crônico (maior inibição do crescimento algáceo) na foz do Rio Doce.

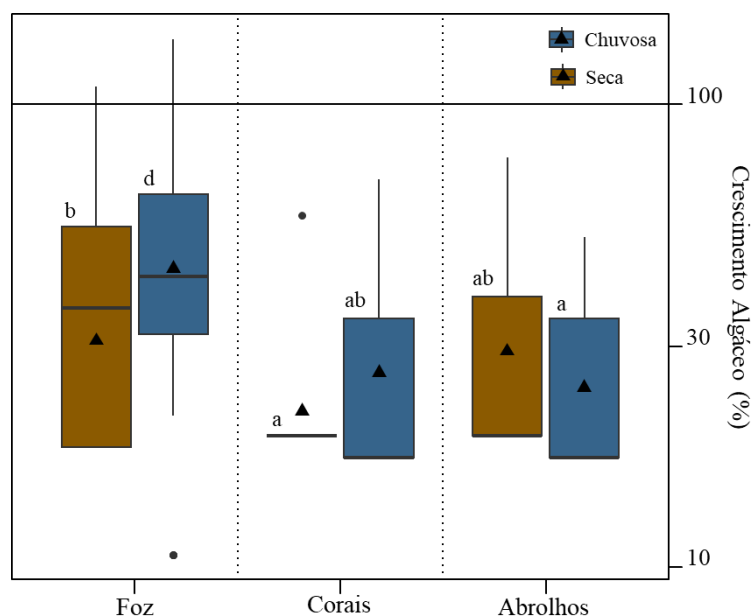


Figura 21. Percentual do crescimento das algas *Thalassiosira pseudonana* expostas às amostras de água da região costeira (foz do Rio Doce) e marinha (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

A região recifal (Recifes Esquecidos ES e Abrolhos) apresentaram um menor crescimento algáceo em relação à foz do Rio Doce, sem diferença entre as estações, o que poderia ser um indicativo de um maior potencial tóxico nessa região. No entanto, observou-se que essas regiões são mais empobrecidas em COP e COD, o que pode ter influenciado no resultado observado, o que inviabilizaria a comparação com a foz do Rio Doce (Figura 22).

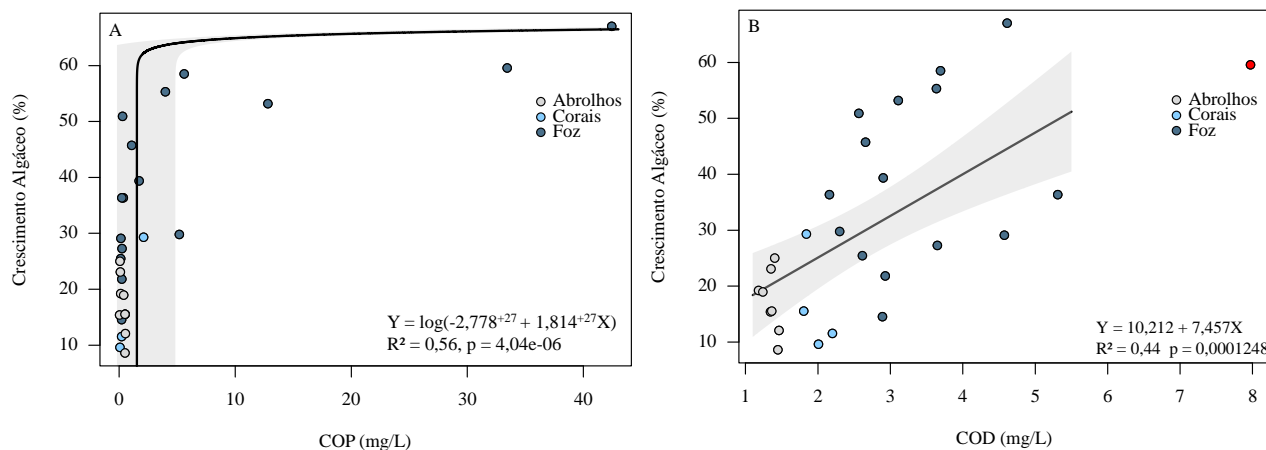


Figura 22. Regressão entre o percentual de crescimento algáceo e o carbono orgânico particulado (COP) e entre o carbono orgânico dissolvido (COD) das amostras de água coletadas nas estações seca e chuvosa em pontos amostrais de área de influência da foz do Rio Doce.

6.1.5. Microbioma

O microbioma compreende de conjunto de sequências de DNA de microrganismos (procariontes, eucariontes) e vírus. A abordagem para estudo do microbioma é a metagenômica shotgun ou eDNA (DNA ambiental). Consiste no sequenciamento de alta vazão e análise de bioinformática de todo o material genético obtido a partir de amostras ambientais. O objetivo deste estudo visou determinar o perfil microbiano do Rio Doce e da região marinha adjacente. A possível modulação sazonal do microbioma foi avaliada por meio da determinação dos perfis de junho de 2021 (estação seca) e fevereiro de 2022 (estação chuvosa).

Foram gerados 29 metagenomas (Rio: 15; Mar: 14). Foi empregado sequenciamento Illumina NextSeq 550, com um cartucho Mid Output para sequências de DNA de 300 pares de bases (2 x 150). Os metagenomas obtidos totalizam 106,2 milhões de sequências de DNA. As sequências geradas pelo sequenciamento foram analisadas por meio do MG-RAST para a anotação taxonômica e funcional dos grupos dominantes do microbioma. Após identificação taxonômica por meio do MG-RAST, cada metagenoma apresentou 2,94 milhões de sequências (desvpad ± 1,23 milhões) que identificadas: Archaea (0,02% ± 0,02%), Bacteria (91,3% ± 6,5%), Eukarya (3,3% ± 4,2%) e Virus (3,4% ± 2,5%).

Os gêneros bacterianos mais abundantes ao longo do Rio Doce foram Limonhabitans (12-52%) e Planktophila (5-36%) (Figura 23). Indicadores de contaminação por metais, tais como Sediminibacterium, também foram encontrados ao longo do Rio Doce. Já os gêneros mais abundantes na região marinha de Abrolhos foram Pelagibacter (20-

60%) e (5-48%) (Figura 24). A região da foz do Rio Doce apresentou comunidade microbiana típica de uma região de transição, tanto com presença de gêneros marinhos quanto de gêneros de água doce.

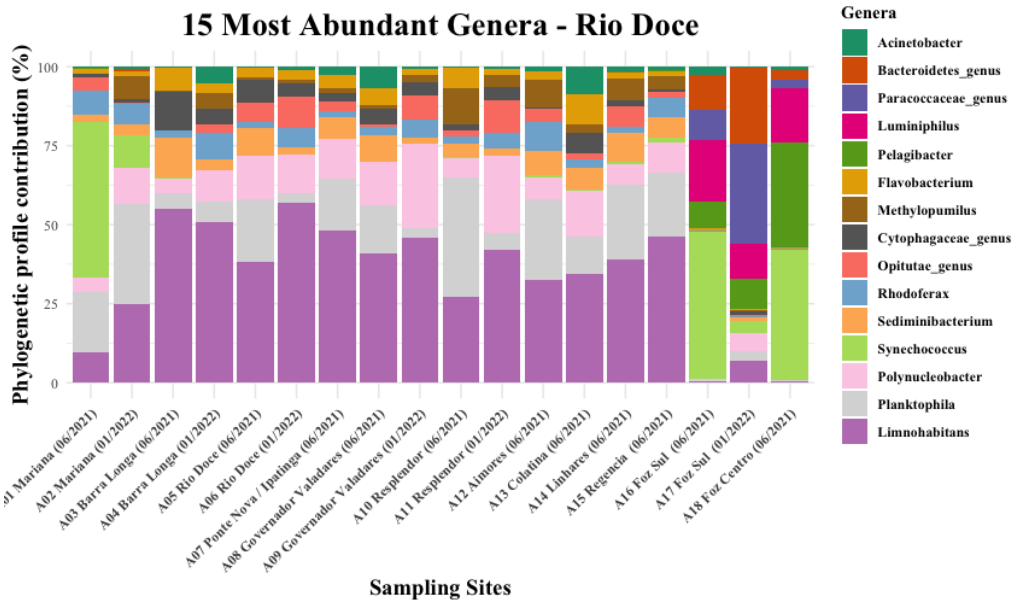


Figura 23. Percentual dos perfis filogenéticos identificado nas amostras de água da estação seca (junho de 2021 e estação chuvosa (janeiro de 2022) da região dulcícola/esturiana e costeira (foz) do Rio Doce no presente estudo.

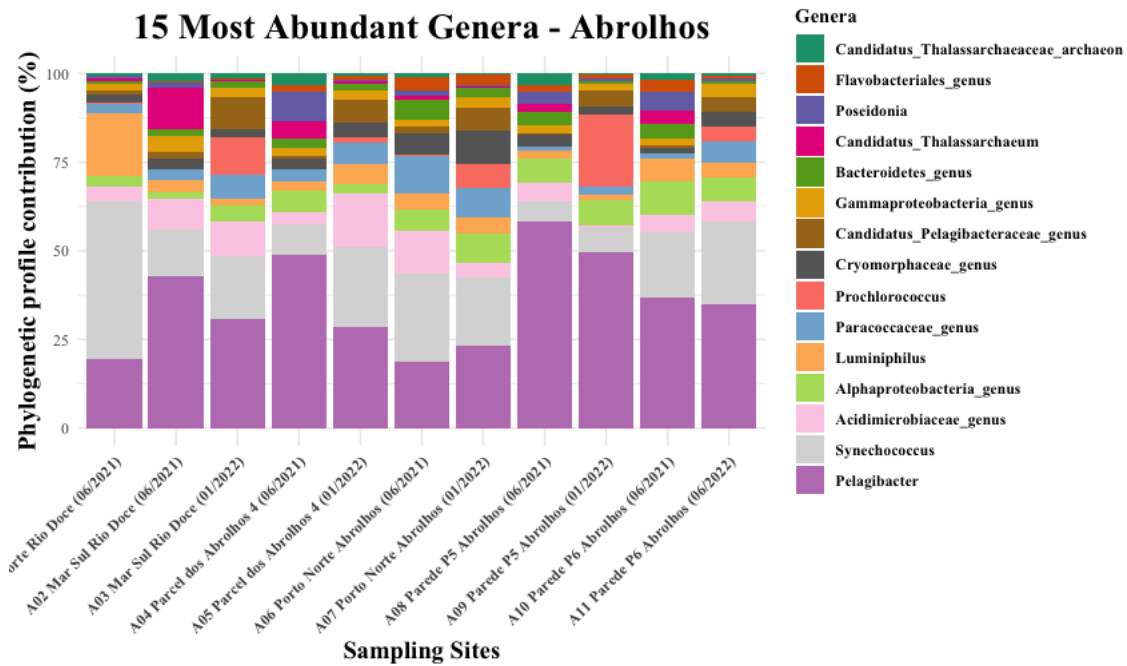


Figura 24. Percentual dos perfis filogenéticos identificado nas amostras de água da estação seca (junho de 2021 e estação chuvosa (janeiro de 2022) da região recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) no presente estudo.

6.2. Sedimento

6.2.1. Caracterização granulométrica

Em relação a composição granulométrica das amostras de sedimento da porção dulcícola/estuarina, apenas ponto de Bento Rodrigues apresentou o maior conteúdo de silte-argila (maior que 90 %) em ambas as estações, o que caracteriza a predominância de sedimento fino. Nos pontos seguintes, no rio Gualaxo do Norte (BAR - Barra Longa) e ao longo da calha do Rio Doce foi observada a predominância da fração areia na estação seca (média areia - seca: 84%) e um aumento da granulometria fina na estação chuvosa (média silte/argila – seca: 15,1% / chuvosa: 58,7%) (Tabela 10). O sedimento do Rio Doce é composto em sua maioria pela fração areia, porém, após o rompimento da barragem, ocorreram alterações na composição dos sedimentos, com o aumento das frações areia fina, silte e argila (Duarte et al., 2020). Apesar da predominância da fração arenosa em alguns pontos de coleta indicar a tendência de retorno as condições de antes do rompimento da barragem, destaca-se que o transporte de rejeito depositado nas margens ainda pode estar influenciando no aumento da granulometria fina durante o período chuvoso.

A maior parte da região da foz do Rio Doce apresentou predominância de sedimentos finos em ambas as estações (média silte-argila: 87,1 %), com exceção de um ponto na FN3 que apresentou sedimentos com característica mais arenosa (67,7% areia / 32,4% silte-argila) durante a estação seca e do ponto FN1 que apresentou um equilíbrio entre as frações durante a estação chuvosa (50,7 % areia / 49,3 % silte-argila) (Tabela 11).

Na região dos Recifes Esquecidos, a granulometria do sedimento foi predominantemente arenosa em ambas as estações (areia - média seca: 95,8 % / média chuvosa: 88,8 %). Enquanto que na região de Abrolhos apresentou predominância de sedimentos finos (99% silte-argila), com exceção do ponto Porte Norte que possui característica mais arenosa (99% areia) (Tabela 12).

Tabela 10. Granulometria e matéria orgânica do sedimento nas amostras de sedimento da porção dulcícola/estuarina do Rio Doce. C_{total} (%): Percentual de carbono total, $\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C_{org}(%): Percentual de carbono orgânico, C_{inorg}(%): Percentual de carbono inorgânico, N_{total}(%): Nitrogênio total, $\delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C/N: razão carbono-nitrogênio da fração orgânica do sedimento.

Ambiente	Local	Estação	Silte + Argila (%)		Ctotal (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ (‰)	Corg (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ (‰)	Cinorg (%)	Ntotal (%)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}$ (‰)	C/N
			Areia (%)	Silte + Argila (%)								
Ambiente dulcícola / estuarino	Bento Rodrigues	Seca	8,7	91,3	0,2	-21,6	0,2	-22,0	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	0,4	99,6	0,9	-18,8	0,6	-19,0	0,4	0,1	5,2	9,9
	Barra Longa	Seca	97,4	2,6	0,1	-23,1	0,1	-24,3	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	61,5	38,5	0,2	-23,8	0,2	-24,5	0,0	0,0	2,7	9,1
	Rio Doce	Seca	100,0	0,0	0,3	-18,2	0,2	-18,3	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	100,0	0,0	0,2	-23,6	0,2	-24,2	0,0	0,0	1,2	9,5
	Ipatinga	Seca	100,0	0,0	0,1	-24,1	0,1	-24,7	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	24,8	75,2	0,8	-25,1	0,7	-25,8	0,1	0,1	4,4	12,0
	Governador Valadares	Seca	94,2	5,8	0,2	-23,1	0,1	-24,4	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	76,8	23,2	0,4	-24,1	0,2	-25,1	0,2	0,0	3,2	9,6
	Resplendor	Seca	99,3	0,7	0,1	-22,6	0,1	-26,3	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	73,3	26,7	0,2	-23,4	0,2	-24,2	0,0	0,0	3,7	10,1
	Aimorés	Seca	67,7	32,3	0,1	-23,5	0,1	-25,1	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	55,5	44,5	0,5	-25,3	0,4	-25,6	0,1	0,0	5,1	10,8
	Colatina	Seca	90,7	9,3	0,1	-24,1	0,1	-24,4	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	9,8	90,2	1,9	-22,5	1,6	-23,4	0,3	0,2	6,6	12,1
	Linhares	Seca	90,9	9,1	0,5	-25,4	0,3	-25,8	0,2	0,0	7,1	10,1
		Chuvosa	2,8	97,2	2,2	-23,6	2,1	-24,8	0,1	0,2	6,7	12,7
	Regência	Seca	100,0	0,0	0,1	-25,6	0,1	-26,6	0,0	NA	NA	NA
		Chuvosa	8,1	91,9	1,4	-25,2	0,9	-25,5	0,4	0,1	6,5	10,2
Média (Estação Seca)			84,9	15,1	0,2	-23,1	0,1	-24,2	0,0	NA	NA	NA
Desvio Padrão (Estação Seca)			28,5	28,5	0,1	2,1	0,1	2,4	0,0	NA	NA	NA
Mediana (Estação Seca)			95,8	4,2	0,1	-23,3	0,1	-24,6	0,0	NA	NA	NA
Média (Estação Chuvosa)			41,3	58,7	0,9	-23,5	0,7	-24,2	0,2	0,1	4,5	10,6
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			36,8	36,8	0,6	2,0	0,5	2,2	0,1	0,0	1,7	1,1
Mediana (Estação Chuvosa)			40,2	59,8	0,7	-23,7	0,5	-24,7	0,1	0,1	4,7	10,1
Média (Geral)			63,1	36,9	0,5	-23,3	0,4	-24,2	0,1	0,1	4,8	10,6
Desvio Padrão (Geral)			38,8	38,8	0,6	2,0	0,6	2,2	0,1	0,1	1,9	1,2
Mediana (Geral)			75,1	24,9	0,2	-23,6	0,2	-24,6	0,0	0,0	5,1	10,1
CV % (Geral)			61,5	105,3	120,1	-8,4	130,6	-9,0	125,2	82,0	40,0	11,4

Tabela 11. Granulometria e matéria orgânica do sedimento nas amostras de sedimento da foz do Rio Doce. C_{total} (%): Percentual de carbono total, $\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C_{org}(%): Percentual de carbono orgânico, C_{inorg}(%): Percentual de carbono inorgânico, N_{total}(%): Nitrogênio total, $\delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C/N: razão carbono-nitrogênio da fração orgânica do sedimento.

Ambiente	Local	Estação	Areia (%)	Silte + Argila (%)	C _{total} (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Total}}$ (‰)	C _{org} (%)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$ (‰)	C _{inorg} (%)	N _{total} (%)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}$ (‰)	(C/N)		
Costeiro	Foz	Mar (Foz Norte) P1	Seca	36,2	63,8	0,9	-7,9	0,2	-22,7	0,6	NA	NA		
		Chuvosa	50,7	49,3	1,0	-24,5	0,9	-26,3	0,1	0,1	4,7	16,4		
		Mar (Foz Norte) P2	Seca	5,2	94,8	2,1	-10,3	1,1	-22,6	1,0	0,1	6,4	11,5	
		Chuvosa	0,6	99,4	1,6	-19,4	1,2	-22,7	0,4	0,1	6,2	10,6		
		Mar (Foz Norte) P3	Seca	67,6	32,4	0,2	-11,8	0,1	-24,1	0,1	NA	NA	NA	
		Chuvosa	7,5	92,5	2,4	-8,8	1,0	-22,9	1,4	0,1	5,8	12,2		
		Mar (Foz central) P1	Seca	28,7	71,3	0,9	-14,4	0,7	-23,2	0,3	0,1	6,0	14,2	
		Chuvosa	0,0	100,0	2,2	-8,7	0,8	-22,6	1,4	0,1	6,3	10,4		
		Mar (Foz central) P2	Seca	3,4	96,7	1,8	-14,8	1,2	-22,9	0,5	0,1	5,2	12,6	
		Chuvosa	3,9	96,1	1,1	-18,5	0,8	-22,8	0,3	0,1	6,1	10,4		
		Mar (Foz Sul) P1	Seca	0,0	100,0	2,0	-11,7	1,3	-22,7	0,7	0,1	6,7	10,4	
		Chuvosa	0,2	99,8	2,8	-11,3	1,4	-22,1	1,4	0,2	6,0	10,2		
		Mar (Foz Sul) P2	Seca	0,2	99,8	2,3	-11,5	1,5	-22,3	0,8	0,2	6,5	11,0	
		Chuvosa	2,1	97,9	2,6	-10,1	1,2	-22,5	1,4	0,1	6,0	11,8		
		Mar (Foz Sul) P3	Seca	0,5	99,5	2,2	-11,9	1,3	-22,8	0,9	0,1	6,0	10,9	
		Chuvosa	0,0	100,0	1,4	-21,4	1,1	-23,0	0,3	0,1	6,7	10,1		
		Média (Estação Seca)			17,7	82,3	1,6	-11,8	0,9	-22,9	0,6	0,1	6,1	11,8
		Desvio Padrão (Estação Seca)			24,6	24,6	0,8	2,2	0,5	0,5	0,3	0,0	0,5	1,4
Mediana (Estação Seca)			4,3	95,7	1,9	-11,8	1,2	-22,7	0,7	0,1	6,2	11,3		
Média (Estação Chuvosa)			8,1	91,9	1,9	-15,3	1,0	-23,1	0,8	0,1	6,0	11,5		
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			17,4	17,4	0,7	6,3	0,2	1,3	0,6	0,0	0,6	2,1		
Mediana (Estação Chuvosa)			1,3	98,7	1,9	-14,9	1,0	-22,7	0,9	0,1	6,1	10,5		
Média (Geral)			12,9	87,1	1,7	-13,6	1,0	-23,0	0,7	0,1	6,0	11,6		
Desvio Padrão (Geral)			21,2	21,2	0,7	4,9	0,4	NA	0,5	0,0	0,6	1,8		
Mediana (Geral)			2,7	97,3	1,9	-11,8	1,1	NA	0,7	0,1	6,1	11,0		
CV % (Geral)			163,7	24,3	43,2	-36,1	39,9	NA	65,3	28,9	9,1	15,4		

Tabela 12. Granulometria e matéria orgânica do sedimento nas amostras de sedimento da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos). C_{total} (%): Percentual de carbono total, $\delta^{13}C_{Total}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C_{org} (%): Percentual de carbono orgânico, C_{inorg} (%): Percentual de carbono inorgânico, N_{total} (%): Nitrogênio total, $\delta^{15}N_{Total}$ (‰): Composição isotópica de carbono na fração total do sedimento, C/N: razão carbono-nitrogênio da fração orgânica do sedimento.

Ambiente	Local	Estação	Areia (%)	Silte + Argila (%)	C_{total} (%)	$\delta^{13}C_{Total}$ (‰)	C_{org} (%)	$\delta^{13}C_{Org}$ (‰)	C_{inorg} (%)	N_{total} (%)	$\delta^{15}N_{Total}$ (‰)	(C/N)	
Área recifal	Recifes Esquecidos	CORAIS ES NORTE	Seca	100,0	0,0	4,6	-3,8	0,3	-18,4	4,3	0,04	4,5	9,5
			Chuvosa	77,8	22,2	8,3	-3,0	0,6	-28,0	7,6	0,05	3,9	15,6
		CORAIS ES SUL	Seca	91,6	8,4	3,9	-3,6	0,3	-18,2	3,6	0,03	3,0	12,4
			Chuvosa	99,8	0,2	10,3	-0,8	0,9	-24,4	9,4	0,05	3,7	19,0
	Abrolhos	PAB 4	Seca	0,0	100,0	5,3	-2,0	0,5	-17,9	4,8	0,07	4,7	9,1
			Chuvosa	18,0	82,0	12,2	-1,0	0,8	-23,9	11,4	0,06	3,9	16,8
		PORTO NORTE	Seca	100,0	0,0	3,3	-3,5	0,3	-18,2	3,0	0,03	3,1	13,6
			Chuvosa	99,1	0,9	10,2	-0,8	0,8	-21,0	9,4	0,05	3,4	17,9
		PAREDE P5	Seca	0,5	99,5	5,4	-1,4	0,7	-19,9	4,7	0,10	5,2	8,7
			Chuvosa	0,3	99,7	8,4	-0,5	0,9	-20,3	7,5	0,11	5,4	10,4
	PAREDE P6	Seca	0,0	100,0	4,4	-1,9	0,7	-20,2	3,7	0,09	5,4	9,2	
		Chuvosa	0,5	99,5	8,2	-0,5	1,0	-20,7	7,2	0,10	5,2	11,5	
	Média (Estação Seca)			48,7	51,3	4,5	-2,7	0,5	-18,8	4,0	0,06	4,3	10,4
	Desvio Padrão (Estação Seca)			53,2	53,2	0,8	1,0	0,2	1,0	0,7	0,03	1,0	2,1
Mediana (Estação Seca)			46,1	53,9	4,5	-2,8	0,4	-18,3	4,0	0,05	4,6	9,3	
Média (Estação Chuvosa)			49,2	50,8	9,6	-1,1	0,8	-23,1	8,7	0,07	4,2	15,2	
Desvio Padrão (Estação Chuvosa)			48,2	48,2	1,6	1,0	0,1	2,9	1,6	0,03	0,8	3,5	
Mediana (Estação Chuvosa)			47,9	52,1	9,3	-0,8	0,8	-22,5	8,5	0,05	3,9	16,2	
Média (Geral)			49,0	51,0	7,0	-1,9	0,7	NA	6,4	0,06	4,3	12,8	
Desvio Padrão (Geral)			48,4	48,4	2,9	1,3	0,2	NA	2,8	0,03	0,9	3,7	
Mediana (Geral)			47,9	52,1	6,8	-1,6	0,7	NA	6,0	0,05	4,2	12,0	
CV % (Geral)			98,9	94,8	41,6	-66,8	37,1	NA	43,2	44,43	21,0	28,8	

6.2.2. Matéria orgânica do sedimento

O sedimento de fundo dos sistemas fluviais e marinhos funcionam como um reservatório e fonte de matéria orgânica e contaminantes que são depositados a partir da coluna d'água (Chiaia-Hernández et al., 2022). O conteúdo de carbono orgânico nos sedimentos superficiais depende de uma série de fatores como características sedimentares, taxa da degradação microbiana, produtividade primária e insumos terrestres (Burone et al., 2003).

As substâncias orgânicas e os nutrientes nos rios fornecem informações importantes sobre os processos nas bacias de drenagem e as contribuições de materiais inorgânicos e orgânicos terrestres para os oceanos (Lobbés et al., 2000). A matéria orgânica dos rios é derivada principalmente do solo e de material vegetal (Hedges, 1992), com isso, a composição isotópica de carbono da matéria orgânica de rios e estuários pode ser usada para determinar a contribuição da vegetação terrestre para os sedimentos marinhos, usando a diferença nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre a vegetação terrestre e da produção autóctone do fitoplâncton ou algas marinhas (Weiguo et al., 2003).

Nesse contexto, a razão C/N, juntamente com os isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e a podem ser utilizados para a caracterização de origem e destino da matéria orgânica para ecossistemas aquáticos, além de auxiliar no entendimento do transporte de matéria orgânica para sedimentos marinhos (Ramaswamy et al., 2008).

No sistema dulcícola/estuarino, os níveis de carbono total apresentaram um aumento durante a estação chuvosa (carbono total - média seca: 0,2 % / média chuvosa: 0,9 %), sendo formado majoritariamente por carbono orgânico. Apenas os pontos de Bento Rodrigues e Governador Valadares que apresentaram uma redução nos níveis de carbono orgânico durante a estação chuvosa (Tabela 10).

Em direção ao oceano foi observada a tendência de aumento nos níveis do carbono total (Média CT – Rio Doce: 0,5 % / Foz: 1, 7% / Corais ES: 6,8% / Abrolhos: 7,2%), sendo influenciado pelo aumento dos níveis do carbono inorgânico (Média CInorg - Rio Doce: 0,1 % / Foz: 0,7% / Corais ES: 6,2 % / Abrolhos: 6,5 %), o que implica em uma redução no percentual no carbono orgânico no gradiente continente-oceano (média do percentual de carbono orgânico - Rio Doce: 80 % / Foz: 60 % / Recifes Esquecidos: 7,8 % / Abrolhos: 10 %) (Tabela 10 – 12), Figura 25).

O nitrogênio total (NT) não foi determinado apenas no ponto de Linhares durante a estação seca, em função de por estarem abaixo do limite de detecção do equipamento. Durante a estação chuvosa há um aumento nos níveis de NT em todos os pontos do

sistema fluvial. Similar ao observado para o carbono orgânico, os maiores níveis de nitrogênio total foram observados na Foz do Rio Doce (0,12%), seguido de Abrolhos (0,07%), Rio Doce (0,07%) e Recifes Esquecidos (0,04 %) (Tabela 10 – 12), Figura 26).

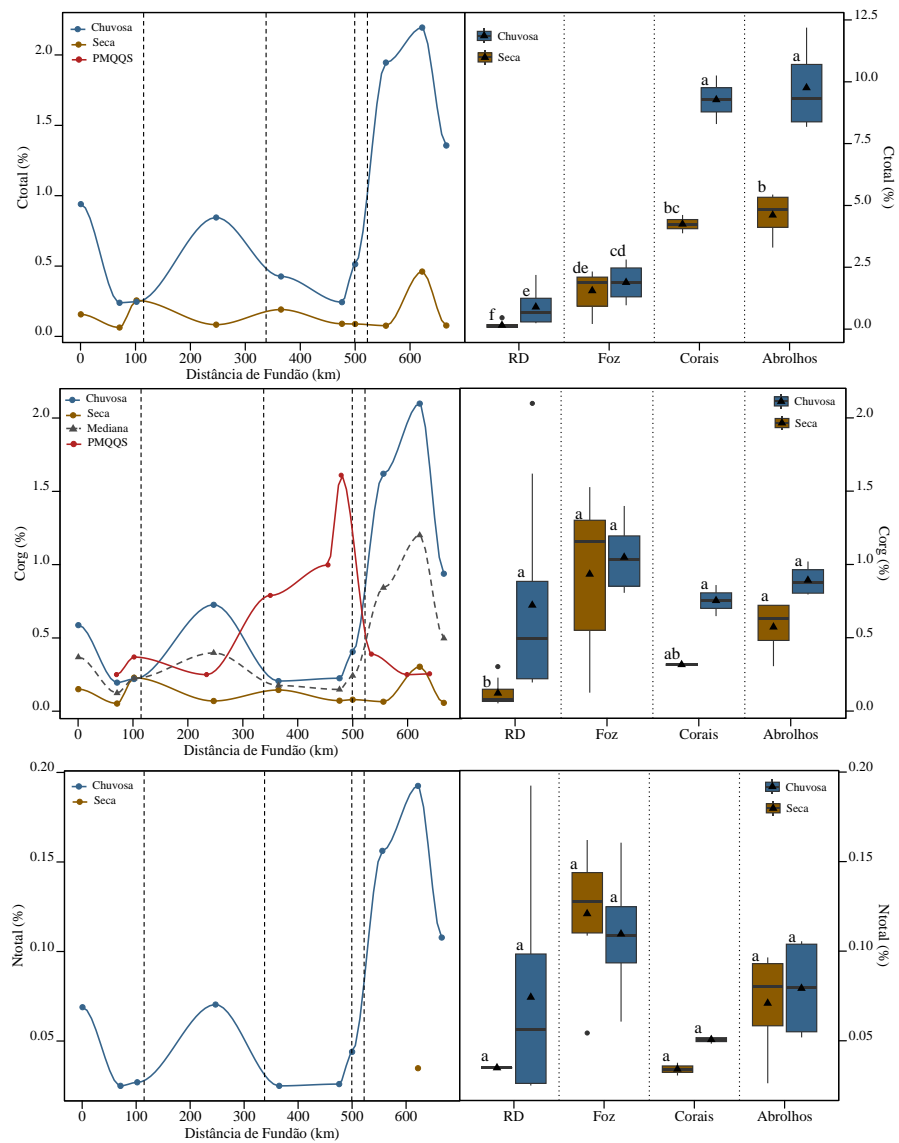


Figura 25. (A) Carbono total (%), (B) carbono orgânico total (%) e (C) nitrogênio total (%) em amostras do sedimento dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul) e comparação com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha). (D) Carbono total (%), (E) carbono orgânico total (%) e (F) nitrogênio total (%) do sedimento dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

A relação C/N tem sido usada há décadas como um parâmetro para a avaliação da influência relativa da matéria orgânica terrestre e marinha em vários ecossistemas (Ramasmamy et al., 2008). Os valores de razão C/N inferiores do que 7 indicam que a origem da matéria orgânica é de fonte estrita marinha, enquanto que valores em torno de 10 representam uma contribuição de componentes marinhos e terrestres para o sedimento (Emerson & Hedges, 1988). Isso por que as proteínas, que são os principais compostos de nitrogênio do fitoplâncton e do zooplâncton, têm proporções C/N de 5 a 6, enquanto que plantas vasculares terrestres possuem razões C/N de 15 ou superiores (Hedges, 1992).

Os menores valores médios da razão C/N foram observados no sistema fluvial (média: 10,6), seguido de um aumento nos valores em direção ao oceano (média Foz: 11,6 / Área Recifal: 12,8), o que indica uma mistura de fontes marinha e terrestre (Tabela 10 – 12, Figura 27). Nesse sentido, a composição isotópica de carbono e nitrogênio podem auxiliar na discriminação de fontes de matéria orgânica do continente para o oceano.

Para evitar a influência do carbono inorgânico na avaliação da fonte da matéria orgânica foram avaliados os valores do ^{13}C orgânico. Na porção Fluvial (média $\delta^{13}\text{C}$: -24,2‰) e da Foz (média $\delta^{13}\text{C}$: -23,0 ‰) existe uma fonte de matéria orgânica de plantas C3, que possuem um sinal de $\delta^{13}\text{C}$ entre -30 a -23‰ (Brenner et al., 1987). Enquanto que a matéria orgânica de origem marinha tende a ter valores mais positivos de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -22 a -18‰ (Middelburg & Nieuwenhuize, 1998). Com isso, observamos que na área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) existe uma forte contribuição majoritária de origem autóctone (média $\delta^{13}\text{C}$: -22,3 ‰ e -20,3 ‰, respectivamente). Enquanto que a composição isotópica do NT foi enriquecida de ^{15}N na Foz (6,1 ‰), seguido de menores valores nas regiões de do Rio Doce (4,8 ‰), seguido da área recifal de Abrolhos (4,5 ‰) e dos Recifes Esquecidos do ES (3,8 ‰) (Tabela 10 – 12, Figura 27).

Uma associação entre o $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{15}\text{N}$ demonstra as mudanças da matéria orgânica no gradiente continente-oceano, com valores mais empobrecidos no sistema fluvial e mais enriquecidos nas áreas recifais, mais distantes do continente (Figura 28).

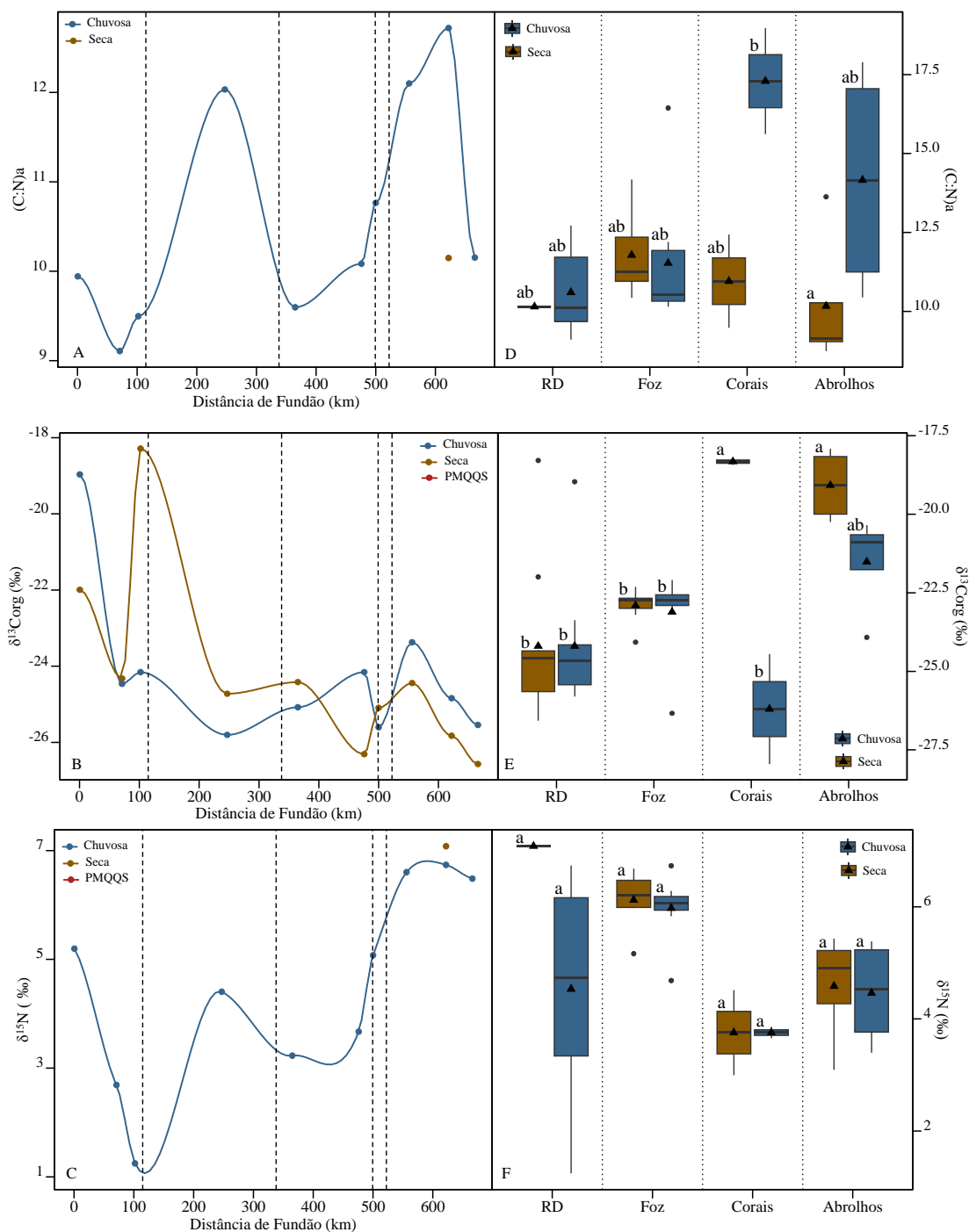


Figura 26. (A) Razão C/N, (B) $\delta^{13}C$ e (C) $\delta^{15}N$ em amostras do sedimento dos ambientes dulcícola/estuarino do presente estudo, analisado nas estações seca (linha marrom) e chuvosa (linha azul). (D) Razão C/N, (E) $\delta^{13}C$ e (F) $\delta^{15}N$ do sedimento dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos do ES e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

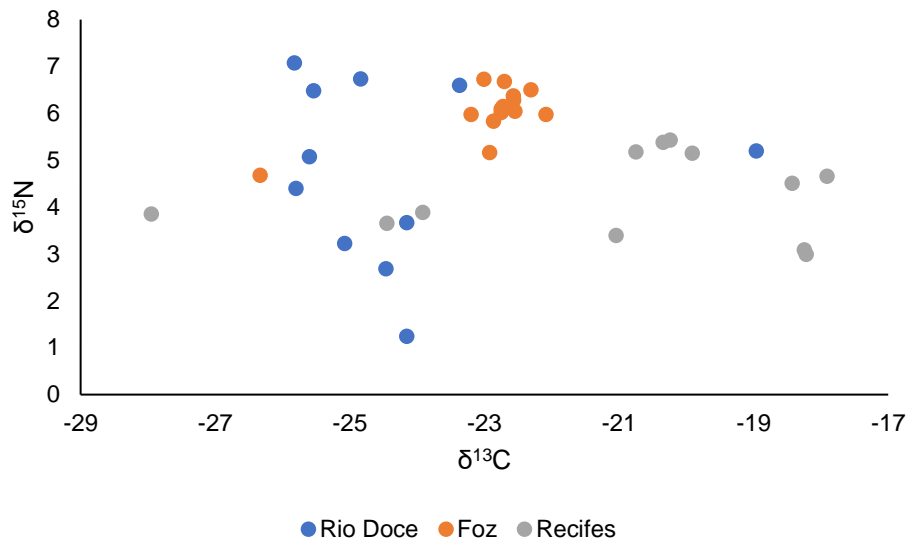


Figura 27. Gráfico de dispersão entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) na fração particulada (A) e dissolvida (B) da água das amostras do presente estudo.

Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em sedimentos (fração <63 μm)

A composição isotópica de oxigênio e carbono foi realizada na fração menor do que 63 micrometros do sedimento para um melhor entendimento das fontes de matéria orgânica e processos geoquímicos nas regiões estudadas.

Os valores de oxigênio se mantiveram entre $\delta^{18}\text{O}$ -1.5 e 1.0 (‰V-PDB) para as regiões amostradas (Figura 28). Os valores próximos de $\delta^{18}\text{O}$ 0.0 (‰V-PDB) são esperados para ambientes marinhos equatoriais, com valores mais negativos relacionados ao aporte de água meteórica e valores positivos indicativos de processo evaporítico.

Os valores de carbono mostram uma depleção em ^{12}C para sedimentos de Abrolhos e Corais $\delta^{13}\text{C}$ -1.0 a 1.0 (‰V-PDB), em comparação aos sedimentos da Foz $\delta^{13}\text{C}$ 1.0 a 2.0 (‰V-PDB) (Figura 28). Para valores de $\delta^{13}\text{C}$, a tendência positiva dos sedimentos de Abrolhos em relação a Foz do Rio Doce também confirma tendências evaporíticas, podendo haver influência biológica na depleção de $\delta^{12}\text{C}$ por presença de biominerais (Aragonita - esqueleto calcáreo em corais).

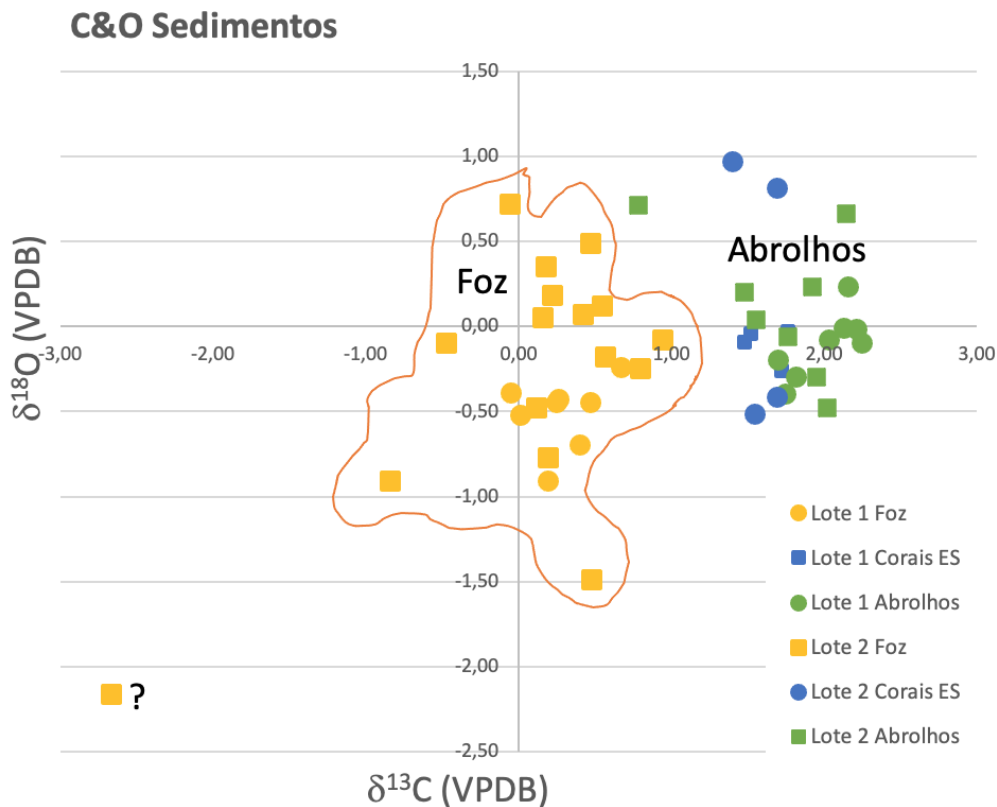


Figura 28. Distribuição das razões isotópicas de carbono e oxigênio em sedimentos. Ênfase para depleção em carbono 12 nas amostras de Abrolhos e Corais, comparada aos sedimentos da foz do Rio Doce.

6.2.3. Mineralogia do sedimento

Para caracterização mineralógica foram realizados inicialmente testes com as amostras de sedimento com fração granulométrica menor do que 2 mm e do que 63 μm , como foi observado influência do tamanho da partícula na qualidade dos resultados, as análises foram realizadas apenas com a fração menor do que 63 μm .

Dentre dos minerais destacam-se as seguintes características: (1) Silicatos - Quartzo, Feldspato alcalino microclínio [Tectosilicatos] e Muscovita [Filossilicatos], que representam minerais primários formadores de rochas, abundantes na crosta continental. (2) Carbonatos - Aragonita, Calcita e Calcita magnesiânica; que são minerais carbonáticos estão presentes em ambientes com alcalinidade favorável, podendo ser químicos ou bioquímicos (organominerais e biominerais). Sendo minerais comumente presentes em recifes. (3) Evaporitos – Anidrita e Halita, que são produto de evaporação de água do mar. (4) Argilominerais, hidróxidos de ferro e alumínio – Caolinita (Silicato hidratado de alumínio), Goetita (Óxido de Ferro), Ilita (Filossilicato – Argilomineral), Gibbsita (Hidróxido

de alumínio), que ocorrem como minerais secundários formados por processos de intemperismo. Em especial a Gibbsita (Hidróxido de alumínio) consistem de uma fase mineralógica formada em condições de extremo intemperismo (alta umidade e temperatura) que permanecem nos mantos de alteração (Regolito), sendo que a ocorrência e abundância desse mineral no ambiente em questão provavelmente deve-se a transportes de movimento de massa.

A composição mineralógica (XRD - qualitativa/semiquantitativa) das amostras de sedimento do presente estudo ocorre em proporções variáveis em acordo com a localização da amostragem (Figura 29 e 30). Sendo notável maior presença de silicatos (quartzo, microclínio e muscovita) nas regiões de Foz e Rio Doce. Em contrapartida, na região de corais destaca-se a presença de carbonatos e evaporitos, com ênfase para a presença de aragonita (biomineral). No entanto, a presença e abundância de argilominerais (a definir) e hidróxidos de Ferro e Alumínio no ambiente não é esperada.

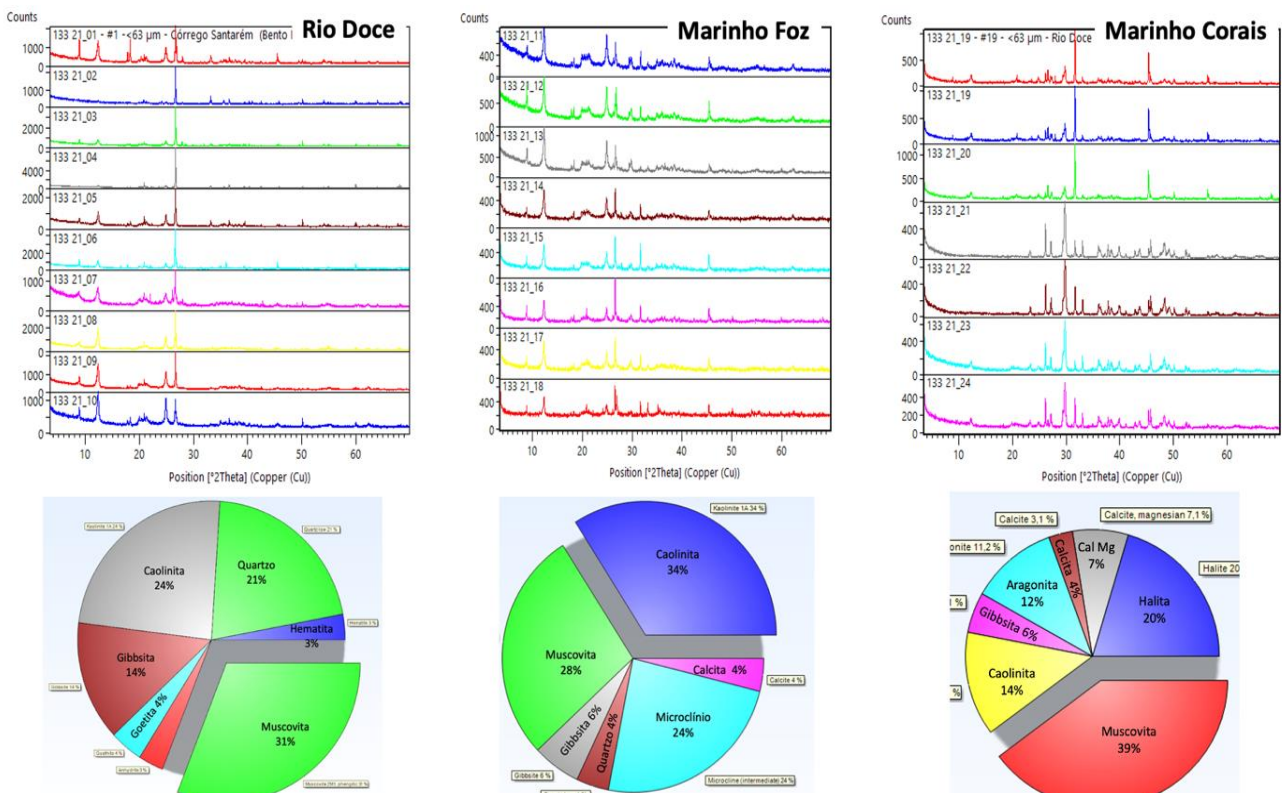


Figura 29. Composição mineralógica em proporção semiquantitativa e espectro da difratometria de raios das amostras de sedimento (fração <63 µm) coletadas no ambiente dulcícola/estuarino (Rio Doce), costeiro (marinho foz) e área recifal (marinho Corais) durante a estação seca.

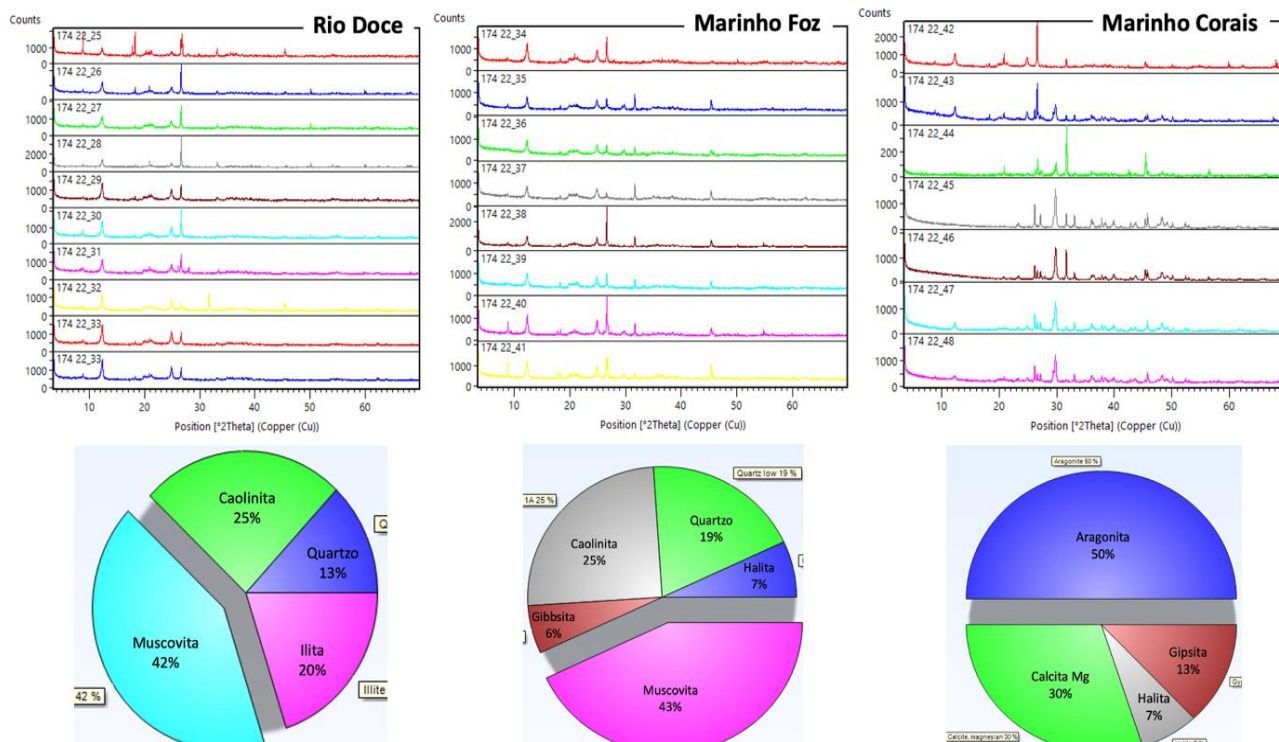


Figura 30. Composição mineralógica em proporção semiquantitativa e espectro da difratometria de raios das amostras de sedimento (fração <63 µm) coletadas no ambiente dulcícola/estuarino (Rio Doce), costeiro (marinho foz) e área recifal (marinho Corais) durante a estação chuvosa.

6.2.4. Determinação dos elementos-traço no sedimento

A concentração da maior parte dos elementos no sedimento foi superior durante a estação chuvosa nas regiões do dulcícola/estuarina, foz do Rio Doce e área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) (Figura 31, Tabela 13).

As concentrações dos elementos foram comparadas com os níveis máximos estabelecidos para os elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn em material a ser dragado em águas, conforme a resolução CONAMA 454/2012. Não foram observados valores acima da legislação CONAMA 454/2012 para os elementos Cu, Hg, Pb e Zn. Os elementos As, Cd, Cr e Ni apresentaram níveis acima do máximo permitido pela legislação nas regiões dulcícola/estuarina (sistema fluvial) e na foz do Rio Doce. Na região recifal, os níveis de As apresentaram ultrapassaram os níveis estabelecidos pela legislação brasileira apenas nos pontos de coleta dos Recifes Esquecidos, enquanto que em Abrolhos não foram observados níveis acima do máximo estabelecido pela CONAMA 454/2012.

Em relação as estações observam-se um aumento no percentual das violações no período chuvoso para os elementos Cd, Cr e Ni, enquanto que o As manteve o mesmo percentual (58 %) de violações nos períodos seco e chuvoso (Tabela 13).

A comparação dos valores do presente estudo com dados do PMQQS (pós-rompimento) demonstra que a maior parte dos elementos apresentaram concentrações medianas superiores da série histórica pós-rompimento) na porção dulcícola/estuarina. Enquanto que As, Hg, Mn e Se apresentaram níveis inferiores aos medianos pós-rompimento (Figura 31).

Ao chegar na foz do Rio Doce foram observadas as maiores concentrações medianas para grande parte dos elementos (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V e Zn). As maiores concentrações dos elementos na foz foram observadas em função de processos de transporte que atuaram no carregamento de material ao longo do Rio Doce e o seu depósito na foz. Um comportamento distinto foi observado para o Ba em função dos níveis superiores observados na porção dulcícola/estuarina (Figura 31, Tabela 13).

Com o aumento da distância da foz do Rio Doce, existe a tendência de redução dos níveis de grande parte dos elementos analisados nas regiões dos Recifes Esquecidos e Abrolhos. Uma particularidade foi observada para o Sr, uma vez que as maiores concentrações médias de Sr foram observados na região dos Recifes Esquecidos e Abrolhos (Figura 31 AH, AI) como provável resultado de processos de coprecipitação do Sr da coluna d'água para o sedimento com os carbonatos autigênicos nas regiões com corais e rodolitos. Esse processo também é evidenciado pelos elevados valores de carbonato aqui expressos pelas concentrações de C_{inorg}.

O nível dos elementos acima do máximo permitido pela legislação brasileira (CONAMA 454/2012), além do aumento das concentrações no período chuvoso despertam preocupação e ressaltam a necessidade do monitoramento ambiental à longo prazo da área afetada na área afetada.

A comparação dos valores obtidos no presente estudo com níveis de referência internacionais estabelecidos pela Administração Nacional Oceânica e Atmosférica (em inglês: National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA) que estabelece os níveis limiares (TEL) e de provável efeito (PEL) para a biota) (Buchman, 2008). A concentração dos elementos As, Cd, Cr, Cu e Ni no sedimento excederam os valores de TEL, enquanto que As e Cr apresentaram valores acima do PEL. Os valores acima do PEL para As foram observados em pontos próximos a barragem (Bento Rodrigues e Barra Longa) e em dois pontos da foz do Rio Doce (FS1 e FS2), enquanto que para Cr, os valores acima do PEL

foram observados em pontos próximos a foz (Colatina e Linhares) e em sete pontos da foz do Rio Doce (FS1, FS2, FS3, FC2, FN1, FN2, FN3) (Tabela 14).

Para todos os elementos foi observado um aumento do percentual de não conformidade no período chuvoso, atingido um percentual igual ou superior a 50% das amostras com concentrações acima do TEL ou PEL no período chuvoso (Não conformidade (%) TEL/PEL no período chuvoso: As – 79, Cd – 71, Cr – 58, Ni – 50) (Tabela 14). O limite estabelecido para o TEL alerta para uma possibilidade de indução de efeitos tóxicos, enquanto que valores acima do PEL indicam uma provável toxicidade para os organismos. Com isso, os dados despertam preocupação para possibilidade de indução de efeitos agudos ou crônicos para a biota local.

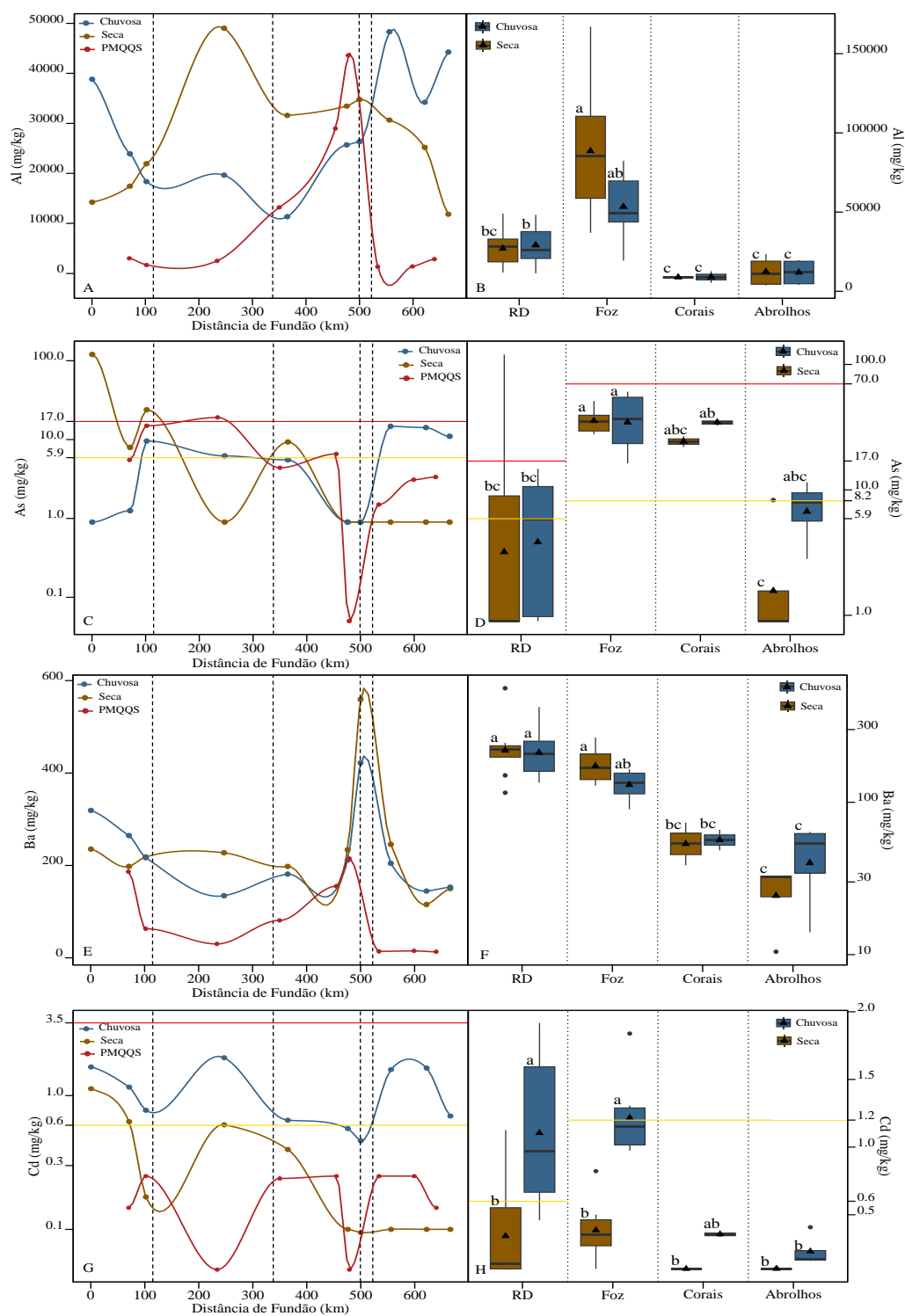


Figura 31. Concentração ($\mu\text{g/L}$) de Al (A, B), As (C, D), Ba (E, F), Cd (G, H), Co (I, J), Cr (K, L), Cu (M, N), Fe (O, P), Hg (Q, R), Mn (S, T), Mo (U, V), Ni (X, Z), Pb (AA, AB), Se (AC, AD), Sn (AE, AF), Sr (AG, AH), Ti (AI, AJ), V (AL, AM) e Zn (AN, AO) no sedimento dos pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo analisado nas estações seca (linha marrom), chuvosa (linha azul) e comparação com os dados pós rompimento do Programa de Monitoramento Quali-quantitativo Sistemático de Água e Sedimento (PMQQS) (linha vermelha).

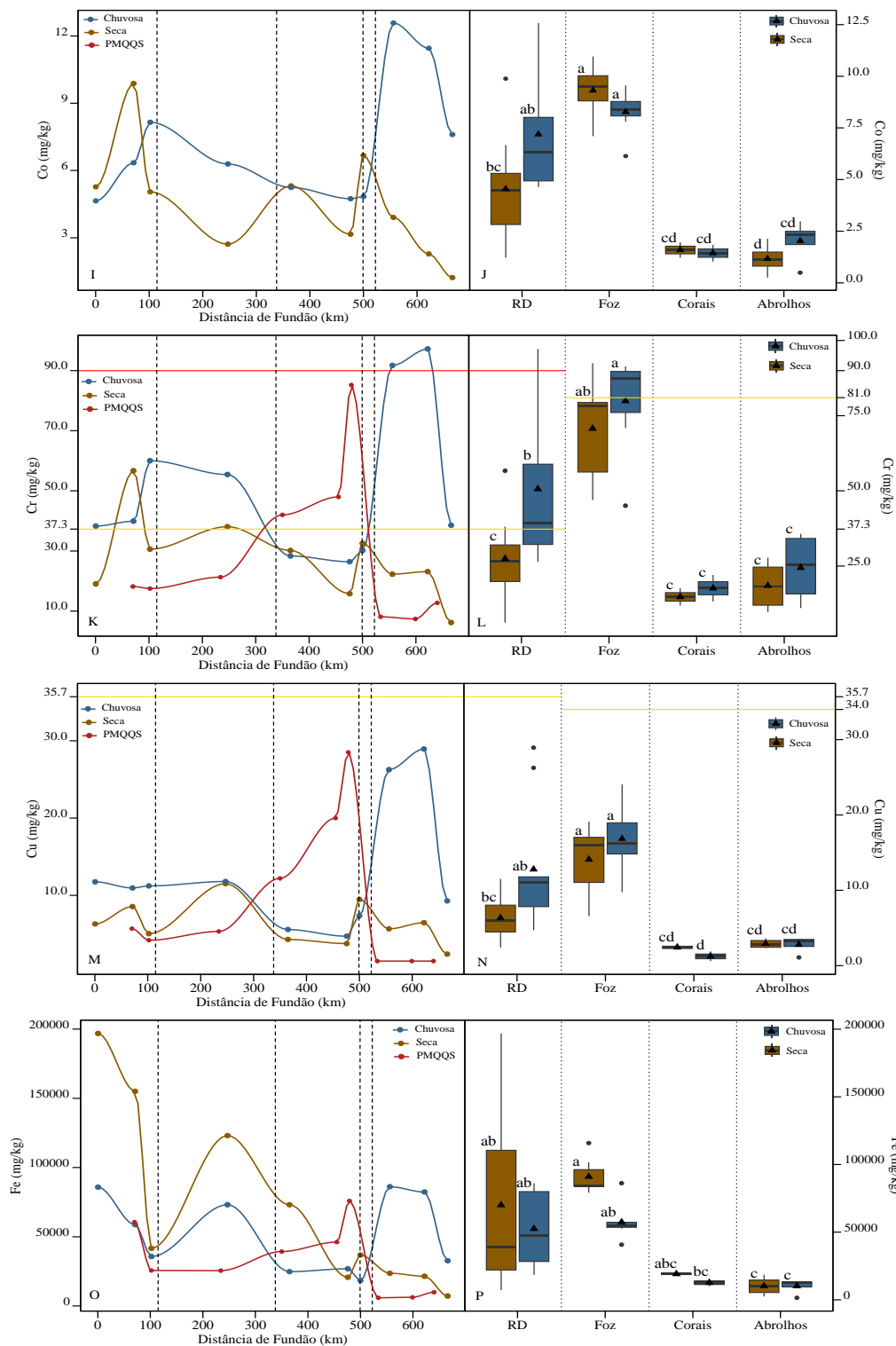


Figura 30. Continuação: Comparação das concentrações dos elementos do sedimento de pontos amostrais da porção dulcícola/estuarino do presente estudo (RD), na região costeira (foz do Rio Doce) e marinho (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Os valores em marrom se referem aos dados obtidos na estação seca (junho de 2021), enquanto os valores em azul se referem aos dados obtidos na estação chuvosa (fevereiro de 2022). A linha amarela (nível 1) e vermelha (nível 2) se referem as concentrações máximas permitidas em material a ser dragado em água doce ou salobra/marinha (Conama 454/2012). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$.

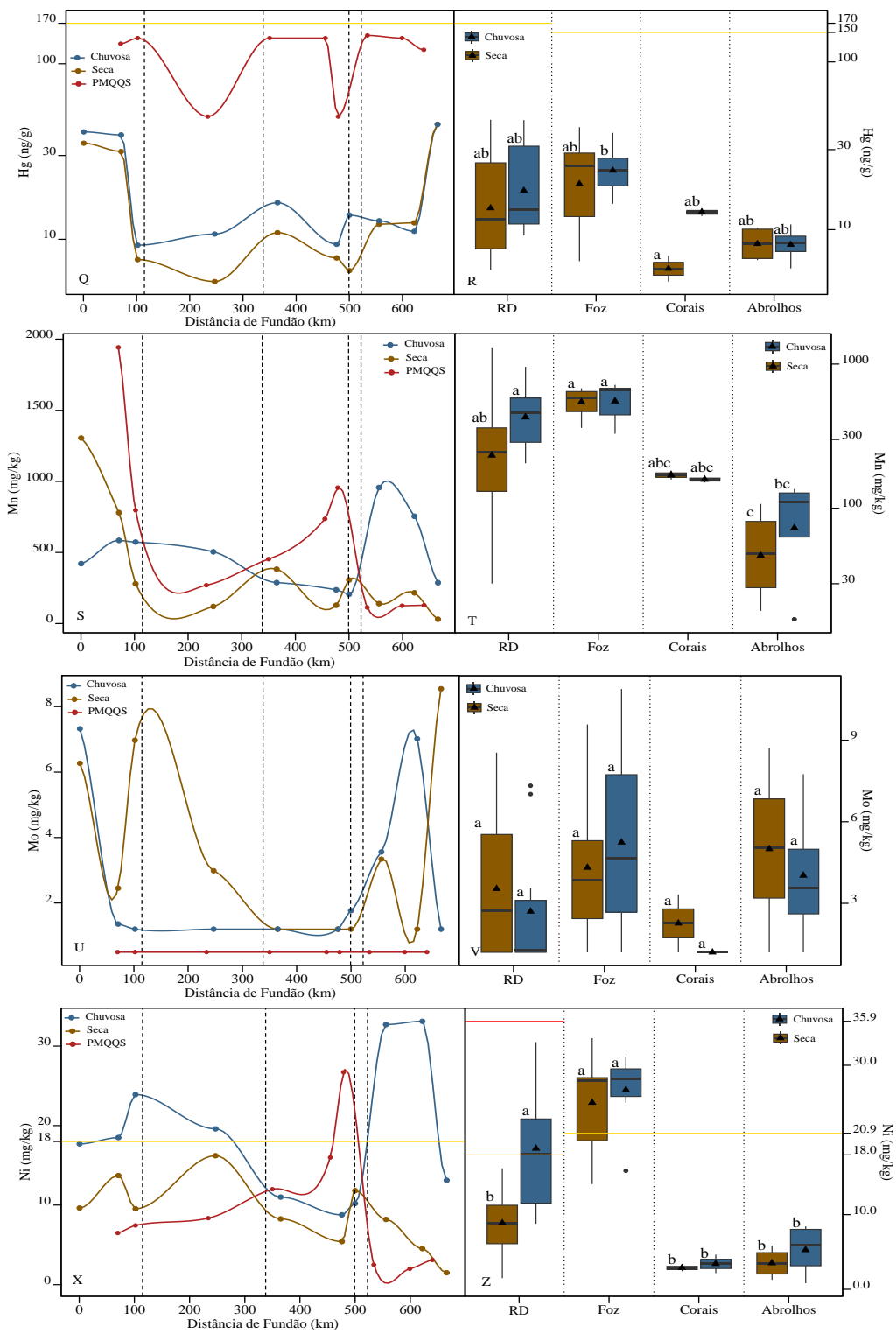


Figura 30. Continuação

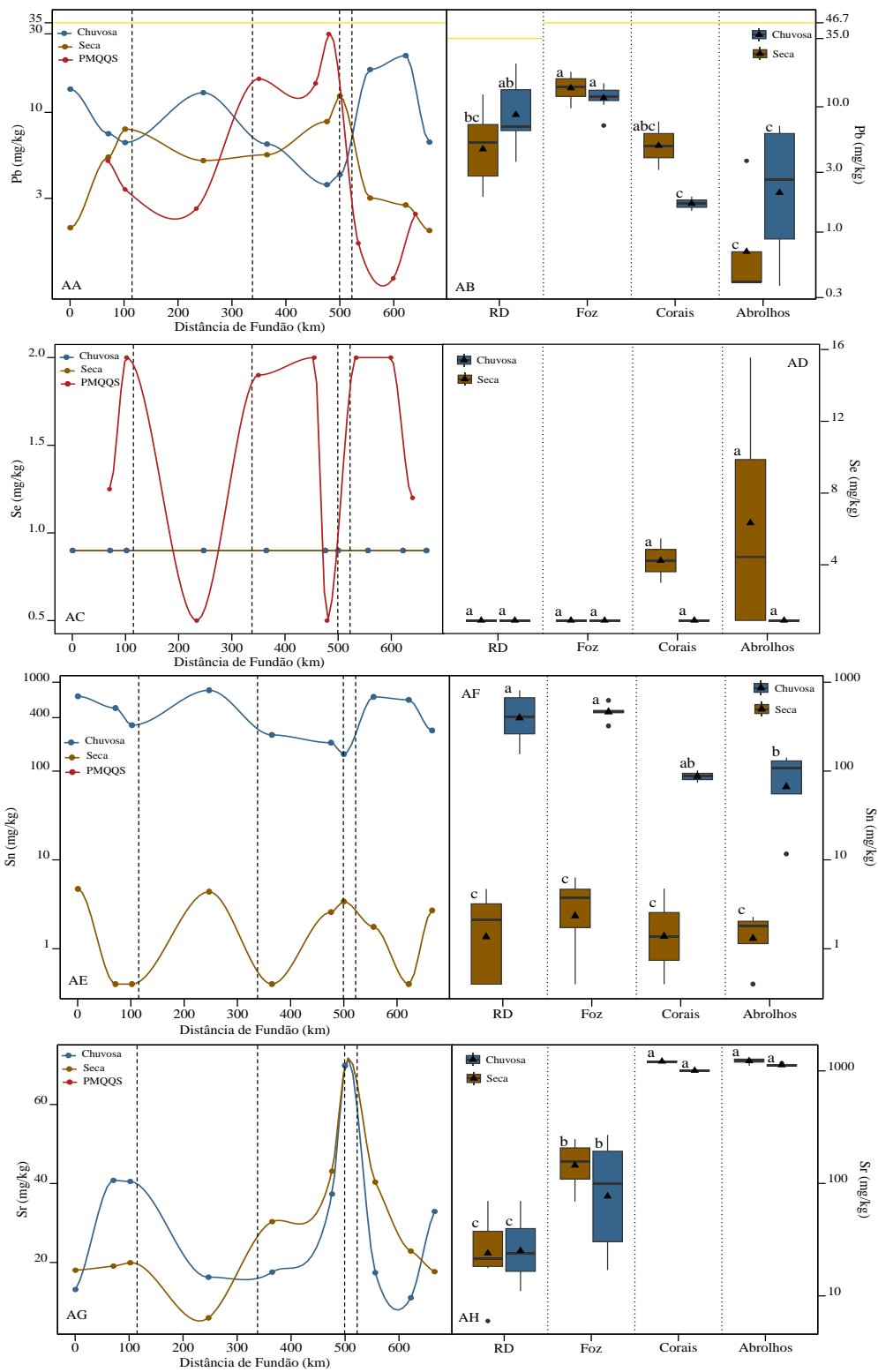


Figura 30. Continuação

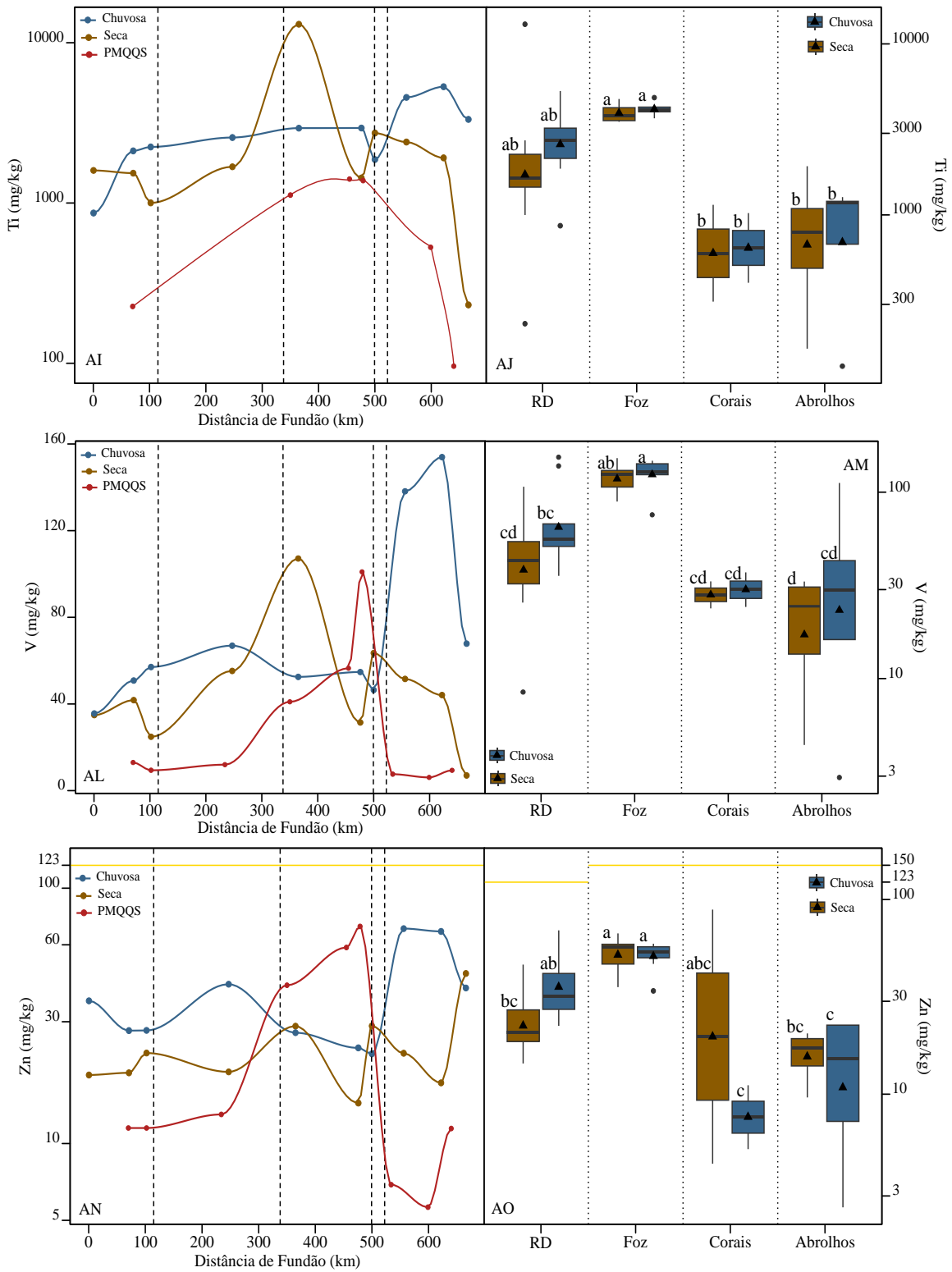


Figura 30. Continuação

Tabela 14. Concentração dos elementos (µg/L) na fração menor do que 2 mm do sedimento dos pontos amostrais das áreas dulcícolas/estuarinos, foz do Rio Doce (costeiro) e recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) avaliados no presente estudo. Os valores em cinza demonstram os níveis de não-conformidade em relação aos níveis do TEL (nível limiar de potencial efeito tóxico para os organismos) e PEL (Nível provável de indução de efeitos tóxicos para os organismos) de acordo com a NOAA (Agencia de Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos).

Ponto de Coleta	Al		As		Ba		Cd		Co		Cr		Cu		Fe		Hg(ng/g)		Mn		Mo		Ni		Pb		Se		Sn		Sr		Ti		V		Zn			
	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022	2021	2022		
	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)	(Seca)	(Chuvosa)
Bento Rodrigues	14.244,5	38.827,8	120,1	0,9	235,4	319,1	1,1	1,6	5,3	4,6	19,0	38,3	6,3	11,8	196.873,2	85.843,7	35,3	40,9	1.305,0	421,1	6,3	7,3	9,6	17,7	2,0	13,8	0,9	0,9	4,7	694,5	18,0	13,2	1596,1	865,1	34,8	35,6	18,6	36,2		
Barra Longa	17.445,3	23.932,6	8,0	1,3	197,8	264,6	0,6	1,2	9,9	6,3	56,7	39,9	8,6	11,0	155.082,9	58.658,6	31,7	39,3	780,0	585,0	2,5	1,4	13,7	18,5	5,3	7,4	0,9	0,9	0,4	512,1	19,1	40,8	1534,9	2112,2	41,8	50,8	18,9	27,7		
Rio Doce	21.931,7	18.362,4	23,9	9,6	218,6	216,8	0,2	0,8	5,0	8,2	30,6	60,0	5,0	11,2	41.689,5	35.730,2	7,7	9,3	279,7	572,7	7,0	1,2	9,5	23,9	7,9	6,6	0,9	0,9	0,4	328,2	19,9	40,5	1001,0	2236,0	24,9	57,0	22,6	27,7		
Ipatinga	49.032,2	19.663,7	0,9	6,2	227,4	134,4	0,6	1,9	2,7	6,3	38,1	55,4	11,5	11,8	123.066,9	73.152,0	5,8	10,7	119,6	504,7	3,0	1,2	16,2	19,6	5,1	13,2	0,9	0,9	4,4	812,4	6,0	16,3	1681,8	2559,6	55,3	66,9	19,1	42,1		
Governador Valadares	31.597,7	11.351,2	9,3	5,5	197,8	181,1	0,4	0,7	5,3	5,2	30,2	28,3	4,3	5,6	73.097,6	24.783,6	10,9	16,2	382,4	287,9	1,2	1,2	8,3	11,0	5,5	6,4	0,9	0,9	0,4	255,3	30,3	17,6	13040,9	2930,2	107,2	52,5	28,8	27,2		
Resplendor	33.454,4	25.711,1	0,9	0,9	233,9	211,3	0,1	0,6	3,2	4,7	15,8	26,4	3,8	4,7	20.710,2	26.859,8	7,8	9,4	128,3	237,2	1,2	1,2	5,4	8,8	8,8	3,6	0,9	0,9	2,6	208,7	43,1	37,3	1431,7	2934,0	31,4	54,7	14,4	23,7		
Aimorés	34.764,8	26.337,2	0,9	0,9	559,5	422,0	0,1	0,5	6,7	4,8	32,5	30,2	9,5	7,4	36.804,9	18.396,1	6,6	13,7	306,1	205,5	1,2	1,8	11,8	10,2	12,6	4,2	0,9	0,9	3,4	155,4	69,9	69,8	2731,0	1867,2	63,5	46,5	28,9	22,5		
Colatina	30.662,3	48.317,7	0,9	14,7	245,7	204,6	0,1	1,6	3,9	12,6	22,3	91,7	5,7	26,3	23.652,9	86.135,4	12,2	12,8	140,2	956,7	3,3	3,6	8,2	32,7	3,0	18,2	0,9	0,9	1,8	684,5	40,3	17,4	2399,0	4555,7	51,6	138,2	22,6	69,5		
Linhares	25.207,0	34.217,9	0,9	14,2	115,4	144,6	0,1	1,6	2,3	11,5	23,1	97,2	6,5	28,9	21.460,2	82.321,7	12,4	11,1	215,9	754,7	1,2	7,0	4,5	33,1	2,7	22,1	0,9	0,9	0,4	633,6	22,9	11,1	1911,8	5311,1	44,1	154,0	17,3	67,7		
Regência	11.841,7	44.251,8	0,9	11,0	150,1	152,9	0,1	0,7	1,2	7,6	6,2	38,5	2,4	9,3	7.185,7	32.666,0	45,2	45,1	30,1	286,8	8,5	1,2	1,5	13,1	1,9	6,6	0,9	0,9	2,7	286,4	17,7	32,9	231,0	3323,6	7,0	67,8	46,3	40,7		
Mar (Foz Norte) P1	36.928,1	46.518,5	28,9	60,7	207,4	158,2	0,5	1,2	7,6	9,1	57,2	89,6	8,9	14,9	83.781,0	56.684,5	14,5	19,1	469,2	717,7	2,9	1,2	19,2	29,8	9,7	10,3	0,9	0,9	2,8	482,0	114,9	204,1	3508,0	4042,7	89,1	124,4	39,2	59,3		
Mar (Foz Norte) P2	69.852,5	51.568,1	37,7	54,0	136,9	165,1	0,5	1,3	9,7	8,7	78,9	85,1	15,7	14,7	84.336,9	59.298,1	6,8	15,9	659,0	675,6	7,4	4,3	27,9	27,7	15,6	11,5	0,9	0,9	4,6	486,8	176,4	189,2	3689,9	4250,9	122,7	126,0	56,9	55,0		
Mar (Foz Norte) P3	47.866,7	35.450,6	33,2	24,9	265,4	114,6	0,8	1,3	7,1	7,8	46,9	70,9	6,6	17,1	115.853,4	55.507,8	6,5	20,9	361,1	466,7	3,5	2,9	14,1	25,0	11,7	13,4	0,9	0,9	0,4	470,5	69,0	35,3	4536,6	4104,8	92,4	123,4	35,5	46,8		
Mar (Foz central) P1	62.303,6	19.409,0	27,9	19,5	209,4	154,5	0,3	1,0	9,5	6,1	53,4	45,1	11,8	9,8	79.141,8	40.721,6	23,2	14,3	465,2	329,1	1,2	1,9	20,2	15,9	12,2	7,1	0,9	0,9	0,4	322,3	94,5	19,5	4767,1	3679,6	111,8	75,5	49,5	34,0		
Mar (Foz central) P2	100.748,9	76.549,5	29,7	27,9	164,8	116,9	0,3	1,8	11,0	9,6	77,8	89,7	17,7	24,0	94.435,8	86.142,9	38,7	31,3	588,4	691,2	4,2	7,6	28,2	31,1	16,7	15,4	0,9	0,9	3,9	624,4	136,1	52,4	3964,1	4343,4	132,1	143,6	60,8	57,0		
Mar (Foz Sul) P1	109.075,1	67.420,0	45,0	57,9	128,5	110,7	0,2	1,0	9,6	8,2	79,7	91,4	16,8	18,5	84.068,4	53.943,5	40,9	37,8	579,3	664,2	4,6	5,0	28,8	29,4	16,8	14,1	0,9	0,9	5,0	456,0	206,8	190,0	3528,4	4118,0	130,2	141,4	57,1	52,8		
Mar (Foz Sul) P2	167.092,1	82.473,9	51,1	49,1	172,4	152,7	0,1	1,0	10,9	8,4	92,5	89,9	19,1	15,3	101.669,1	54.089,0	25,9	25,3	679,6	666,0	9,6	10,9	33,6	28,5	19,0	11,5	0,9	0,9	6,4	468,9	247,6	270,1	4152,3	3933,5	152,2	130,4	67,0	51,5		
Mar (Foz Sul) P3	114.923,9	47.482,4	36,9	16,3	142,3	90,0	0,4	1,2	9,2	8,3	79,3	77,8	16,2	20,4	84.492,6	52.583,5	24,9	24,2	641,0	384,4	1,2	8,1	28,0	26,1	13,5	12,7	0,9	0,9	3,5	450,4	208,6	17,0	3578,3	4854,7	127,4	147,4	58,3	58,1		
CORAIS ES NORTE	8.093,9	12.647,5	26,8	32,6	38,6	66,1	0,1	0,4	1,2	1,8	11,9	22,0	2,1	1,9	18.252,7	15.370,1	7,0	13,4	158,4	165,9	1,2	1,2	2,4	4,7	3,1	1,9	5,5	0,9	0,4	102,6	1238,5	995,8	311,1	1025,2	23,8	37,1	4,4	11,1		
CORAIS ES SUL	9.580,1	5.320,8	22,0	36,5	73,7	48,4	0,1	0,3	2,0	1,0	17,6	13,2	2,7	0,6	19.961,2	9.949,9	4,9	12,1	182,5	151,1	3,3	1,2	3,3	2,2	7,6	1,5	3,0	0,9	4,8	74,0	1190,2	1017,6	1146,6	401,3	33,3	24,3	88,9	5,2		
PAB 4	4.788,1	4.101,1	0,9	2,8	10,4	14,0	0,1	0,2	0,3	0,5	12,7	11,0	2,3	1,1	2.558,4	1.445,8	6,8	5,9	19,4	17,0	8,7	4,1	1,3	0,8	0,4	1,2	0,9	0,9	0,4	11,7	1229,2	1170,7	165,3	130,4	4,4	2,9	20,6	2,6		
PORTO NORTE	3.685,9	4.946,0	0,9	7,1	32,8	46,1	0,1	0,4	1,0	3,0	9,7	17,4	2,5	3,6	6.392,0	12.370,4	6,6	8,0	31,8	98,0	1,2	1,2	2,3	3,9	0,4	0,4	15,6	0,9	2,0	93,1	1265,8	1119,1	1930,9	1166,8	33,2	112,2	9,6	10,2		
PAREDE P5	23.502,6	19.604,0	8,3	11,5	31,6	61,9	0,1	0,2	1,3	2,3	23,7	33,7	3,3	3,5	13.319,5	13.188,0	10,2	8,7	73,9	125,1	6,2	7,7	4,6	7,9	0,4	5,8	0,9	0,9	1,6	126,8	1303,1	1094,4	699,7	1180,3	19,7	28,6	15,8	22,6		
PAREDE P6	17.568,2	18.811,1	0,9	8,9	32,8	64,0	0,1	0,2	2,1	2,3	27,8	35,7	3,6	3,0	18.481,7	13.500,9	10,0	10,7	107,3	136,0	3,9	3,1	5,9	8,4	3,7	7,1	8,0	0,9	2,3	142,3	1112,6	1123,7	902,2	1272,8	30,3	31,2	18,9	22,7		
TEL - Água Doce	-	-	5,9	5,9	-	-	0,6	0,60	-	-	37,3	37,3	35,7	35,7	-	-	174	174	-	-	-	-	18	18	35	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	123	123	
PEL - Água Doce	-	-	17,0	17,0	-	-	3,5	3,5	-	-	90	90	197	197	-	-	486	486	-	-	-	-	36	36	91,3	91,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	315	315
TEL - Água Marinha	-	-	7,2	19,0	-	-	0,7	0,7	-	-	52,3	52,3	18,7	18,7	-	-	130	130	-	-	-	-	15,9	15,9	30,2	30,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	124	124	
PEL - Água Marinha	-	-	41,6	70,0	-	-	4,2	4,2	-	-	160	160	108	108	-	-	700	700	-	-	-	-	42,8	42,8	112	112	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	271	271	
Não conformidade (%) - TEL (Água Doce)	-	-	20	70	-	-	30	90	-	-	20	50	0	0	-	-	0	0	-																					

No intuito de avaliar as possíveis fontes dos elementos detectados no sedimento, foram realizadas correlações de Pearson entre suas respectivas concentrações com os possíveis suportes geoquímicos, incluindo a porcentagem de partículas finas (silte + argila), o conteúdo de carbono orgânico (Corg) e a assinatura isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$). Coeficientes de correlação positivamente elevados são forte indício de que os elementos químicos possuem mesma fonte (Vergilio et al., 2021). Com essa perspectiva, os dados obtidos pelo grupo de pesquisa em campanhas amostrais realizadas nos anos de 2015 e 2016 foram comparados com os dados de 2021 e 2022 do presente estudo.

As amostras de sedimento coletadas 15 dias após o rompimento da barragem de Fundão apresentaram elevadas correlações ($r > 0,60$) para todos os elementos analisados, indicando que naquele momento todos os metais presentes no sedimento superficial estavam relacionados com os rejeitos liberados pelo rompimento da barragem de Fundão. No ano de 2016 (maio) ainda era possível observar elevada correlação entre a maioria dos elementos analisados, contudo, alguns elementos incluindo Ba, Mn, Ce, Y, Er, Nd, Sm e La já não estavam fortemente associados com os demais, demonstrando a atuação de processos geoquímicos que alteraram a mobilidade destes elementos ao longo do rio (Vergilio et al., 2021).

No presente estudo (amostras de sedimento coletadas em 2021 e 2022), é possível observar ainda alguns elementos ainda estão correlacionados positivamente, formando grupos que apresentam o mesmo padrão de distribuição ao longo das áreas avaliadas. Os grupos observados para a bacia do Rio Doce são: Grupo 1: Fe, Mn e Cd, Grupo 2: Ni, Cr, Ti, Co e V, Grupo 3, Al e SilteArgila, Grupo 4: As e $\delta^{13}\text{C}$; Grupo 5: Zn, Cu e Corg. O mercúrio foi o único elemento que não foi associado com nenhum outro. Assim como, os demais elementos não foram observadas fortes correlações para o conteúdo de carbono orgânico e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ (Tabela 15, Figura 32).

Comparativamente, entre os anos de 2015, 2016 e 2021 e 2022 houve um aumento do número de grupos de elementos fortemente correlacionados ao longo do Rio Doce, como mencionado anteriormente, estes resultados indicam a atuação de processos geoquímicos que impactam na mobilidade dos elementos de maneira diferente, bem como a existência de possíveis novas fontes de metais para o sedimento, tais como o escoamento superficial da bacia de drenagem e fontes pontuais como esgotos domésticos e industriais.

Na região da foz é possível observar fortes correlações para a maioria dos elementos, o maior grupo de elementos inclui Al, V, Zn, Ni, Cr, Sr, Cu, Hg, Pb e Mo. O

segundo grupo inclui Silte e Argila, $\delta^{13}\text{C}$ e Mo, $\delta^{13}\text{C}$ e o terceiro As, Co, Mn e Ba (Tabela 16, Figura 32). As fortes correlações dos elementos químicos nos pontos avaliados (que variam de uma distância de aproximadamente 1,3 a 7 km do estuário do Rio Doce) estão associadas com as elevadas concentrações para a maioria dos elementos na foz do Rio Doce, o que pode ser um forte indicativo da presença dos rejeitos de mineração em toda a área avaliada. Outro indicativo da presença dos rejeitos está na falta de associação entre o conteúdo de carbono orgânico, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e a quantidade de partículas finas (silte + argila), que naturalmente atuam como suportes geoquímicos, com nenhum dos grupos de elementos (Figura 32).

Na área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) é possível observar que dois grupos agrupam a maioria dos elementos, sendo o primeiro formado por: Al, Hg, As, Cd, Ba, Mn, Co, Fe e Zn, e o segundo grupo com Cr, Ni, Cu, Ti, V, Mo e Pb. Mas ainda é observado um terceiro grupo com Corg, $\delta^{13}\text{C}$ e SilteArgila e um quarto com o Sr (Tabela 17, Figura 32). O conteúdo de carbono orgânico e a fração silte e argila foram fortemente correlacionados entre si. Apesar da região recifal ter apresentado as menores concentrações para a maior parte dos elementos, a formação de um grupo com vários elementos fortemente associados leva preocupação sobre a possível fonte das partículas que estão sendo depositadas nessa região.

Tabela 15. Matriz de correlação de Pearson entre os elementos determinados no sedimento (fração menor do que 2 mm) coletado no presente estudo, nos anos de 2021 e 2022 ao longo do Rio Doce com os possíveis suportes geoquímicos.

<i>Rio Doce</i>	<i>SilteArgila</i>	<i>Corg</i>	$\delta^{13}C$	<i>Al</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Hg</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sr</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Zn</i>	
<i>SilteArgila</i>	1.00																				
<i>Corg</i>	0.60	1.00																			
$\delta^{13}C$	-0.08	-0.46	1.00																		
<i>Al</i>	0.79	0.51	-0.16	1.00																	
<i>As</i>	0.25	-0.24	0.84	-0.02	1.00																
<i>Ba</i>	-0.04	-0.36	0.12	0.09	0.07	1.00															
<i>Cd</i>	0.08	-0.32	0.51	-0.04	0.34	-0.36	1.00														
<i>Co</i>	-0.49	0.21	-0.23	-0.21	-0.58	0.11	-0.38	1.00													
<i>Cr</i>	-0.45	0.05	-0.19	-0.07	-0.49	-0.25	0.05	0.66	1.00												
<i>Cu</i>	0.19	0.61	-0.27	0.37	-0.40	0.12	-0.17	0.69	0.54	1.00											
<i>Fe</i>	-0.05	-0.61	0.64	-0.21	0.49	0.01	0.89	-0.44	-0.14	-0.33	1.00										
<i>Hg</i>	0.36	-0.27	0.45	-0.01	0.48	0.14	0.38	-0.55	-0.74	-0.49	0.50	1.00									
<i>Mn</i>	-0.11	-0.43	0.65	-0.31	0.38	-0.05	0.84	-0.08	0.03	-0.04	0.87	0.49	1.00								
<i>Mo</i>	-0.47	0.09	0.07	-0.47	0.14	-0.37	-0.39	0.26	0.27	-0.13	-0.43	-0.47	-0.34	1.00							
<i>Ni</i>	-0.37	-0.16	0.03	0.00	-0.31	0.02	0.28	0.51	0.89	0.54	0.20	-0.56	0.28	-0.04	1.00						
<i>Pb</i>	-0.04	-0.08	-0.27	0.10	-0.23	-0.48	0.05	-0.35	0.02	-0.49	-0.10	-0.01	-0.36	0.12	-0.13	1.00					
<i>Sr</i>	-0.14	0.01	-0.36	0.16	-0.44	0.63	-0.80	0.45	0.08	0.23	-0.64	-0.19	-0.57	0.00	0.01	-0.01	1.00				
<i>Ti</i>	-0.47	0.28	-0.34	-0.22	-0.56	-0.44	-0.22	0.65	0.52	0.27	-0.46	-0.60	-0.23	0.44	0.19	0.04	0.03	1.00			
<i>V</i>	-0.10	0.62	-0.47	0.17	-0.60	-0.16	-0.46	0.80	0.58	0.73	-0.70	-0.68	-0.38	0.27	0.30	-0.24	0.33	0.78	1.00		
<i>Zn</i>	0.37	0.73	-0.73	0.64	-0.58	-0.13	-0.45	0.24	0.28	0.55	-0.67	-0.61	-0.72	-0.04	0.13	0.23	0.31	0.32	0.61	1.00	

Tabela 16. Matriz de correlação de Pearson entre os elementos determinados no sedimento (fração menor do que 2 mm) coletado no presente estudo, nos anos de 2021 e 2022 ao longo da foz do Rio Doce com os possíveis suportes geoquímicos.

<i>Foz</i>	<i>SilteArgila</i>	<i>Corg</i>	$\delta^{13}C$	<i>Al</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Hg</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sr</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Zn</i>	
<i>SilteArgila</i>	1.00																				
<i>Corg</i>	0.44	1.00																			
$\delta^{13}C$	0.81	0.59	1.00																		
<i>Al</i>	0.47	0.74	0.57	1.00																	
<i>As</i>	0.01	0.48	0.50	0.38	1.00																
<i>Ba</i>	-0.41	-0.47	-0.33	-0.10	0.09	1.00															
<i>Cd</i>	-0.30	-0.76	-0.14	-0.59	-0.06	0.20	1.00														
<i>Co</i>	0.48	0.35	0.52	0.75	0.41	0.14	-0.20	1.00													
<i>Cr</i>	0.43	0.46	0.65	0.64	0.63	-0.19	-0.02	0.86	1.00												
<i>Cu</i>	0.64	0.12	0.68	0.38	0.06	-0.39	0.31	0.55	0.67	1.00											
<i>Fe</i>	-0.03	-0.49	0.21	-0.13	0.11	0.19	0.87	0.21	0.32	0.64	1.00										
<i>Hg</i>	-0.09	0.73	0.22	0.62	0.54	-0.19	-0.58	0.09	0.20	-0.20	-0.39	1.00									
<i>Mn</i>	0.01	0.08	0.23	0.45	0.67	0.41	0.06	0.80	0.75	0.22	0.30	0.15	1.00								
<i>Mo</i>	0.81	0.56	0.63	0.57	-0.06	-0.45	-0.37	0.59	0.54	0.64	-0.08	-0.09	0.02	1.00							
<i>Ni</i>	0.53	0.25	0.71	0.47	0.49	-0.22	0.24	0.77	0.94	0.86	0.57	-0.04	0.62	0.56	1.00						
<i>Pb</i>	0.11	-0.43	0.27	-0.42	-0.03	-0.20	0.86	-0.13	0.14	0.61	0.82	-0.53	-0.12	0.03	0.45	1.00					
<i>Sr</i>	0.02	0.66	0.27	0.76	0.70	0.25	-0.61	0.59	0.50	-0.16	-0.33	0.74	0.64	0.11	0.20	-0.66	1.00				
<i>Ti</i>	0.20	-0.38	0.28	-0.33	-0.15	0.12	0.68	-0.05	0.00	0.48	0.70	-0.64	-0.19	0.20	0.30	0.82	-0.55	1.00			
<i>V</i>	0.46	0.35	0.70	0.52	0.45	-0.34	0.22	0.68	0.90	0.89	0.57	0.08	0.48	0.58	0.96	0.47	0.19	0.32	1.00		
<i>Zn</i>	0.49	0.14	0.62	0.39	0.30	-0.17	0.32	0.73	0.85	0.89	0.64	-0.23	0.50	0.63	0.96	0.53	0.06	0.48	0.94	1.00	

Tabela 17. Matriz de correlação de Pearson entre os elementos determinados no sedimento (fração menor do que 2 mm) coletado no presente estudo, nos anos de 2021 e 2022 ao longo da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) com os possíveis suportes geoquímicos.

<i>Corais Es + Abrolhos</i>	<i>SilteArgila</i>	<i>Corg</i>	$\delta^{13}\text{C}$	<i>Al</i>	<i>As</i>	<i>Ba</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Hg</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Sr</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Zn</i>	
<i>SilteArgila</i>	1.00																				
<i>Corg</i>	0.63	1.00																			
$\delta^{13}\text{C}$	0.63	0.76	1.00																		
<i>Al</i>	0.27	0.41	-0.21	1.00																	
<i>As</i>	-0.59	-0.43	-0.83	0.52	1.00																
<i>Ba</i>	-0.43	-0.06	-0.59	0.73	0.91	1.00															
<i>Cd</i>	-0.71	-0.42	-0.74	0.39	0.95	0.90	1.00														
<i>Co</i>	-0.31	0.13	-0.48	0.82	0.80	0.97	0.79	1.00													
<i>Cr</i>	-0.57	-0.01	-0.43	0.46	0.62	0.79	0.74	0.85	1.00												
<i>Cu</i>	-0.63	-0.03	-0.15	-0.01	0.24	0.40	0.46	0.46	0.86	1.00											
<i>Fe</i>	-0.24	0.11	-0.49	0.86	0.84	0.98	0.80	0.98	0.74	0.30	1.00										
<i>Hg</i>	-0.18	0.29	-0.38	0.79	0.65	0.81	0.55	0.88	0.63	0.23	0.87	1.00									
<i>Mn</i>	-0.35	-0.13	-0.67	0.76	0.95	0.97	0.87	0.91	0.64	0.18	0.96	0.80	1.00								
<i>Mo</i>	-0.65	-0.25	-0.03	-0.52	-0.08	-0.05	0.17	-0.04	0.49	0.86	-0.20	-0.24	-0.25	1.00							
<i>Ni</i>	-0.70	-0.23	-0.55	0.33	0.68	0.77	0.81	0.78	0.97	0.86	0.67	0.50	0.62	0.57	1.00						
<i>Pb</i>	-0.83	-0.27	-0.23	-0.33	0.23	0.26	0.46	0.24	0.68	0.91	0.10	0.06	0.07	0.93	0.75	1.00					
<i>Sr</i>	0.32	0.05	0.50	-0.56	-0.81	-0.78	-0.70	-0.68	-0.31	0.10	-0.77	-0.77	-0.86	0.42	-0.29	0.06	1.00				
<i>Ti</i>	-0.57	0.16	-0.16	0.23	0.35	0.57	0.52	0.66	0.92	0.95	0.51	0.51	0.36	0.68	0.87	0.82	-0.14	1.00			
<i>V</i>	-0.70	-0.04	-0.37	0.27	0.56	0.71	0.72	0.75	0.97	0.92	0.62	0.55	0.53	0.63	0.95	0.82	-0.30	0.97	1.00		
<i>Zn</i>	-0.38	0.05	-0.35	0.48	0.74	0.77	0.71	0.67	0.38	0.05	0.75	0.73	0.80	-0.26	0.34	0.09	-0.96	0.28	0.41	1.00	

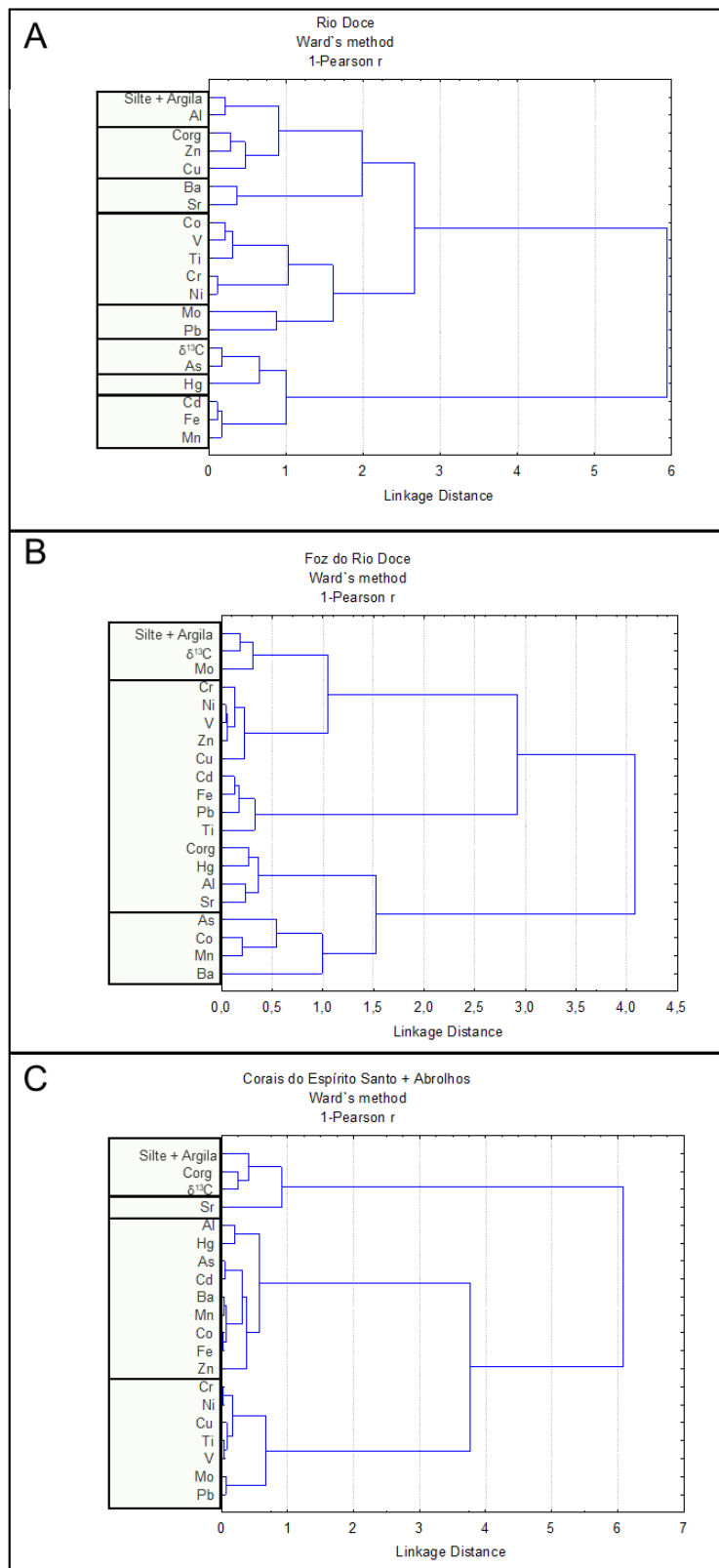


Figura 32. Análise de agrupamento baseada em correlações de Pearson entre os elementos determinados no sedimento (fração menor do que 2 mm) coletado no presente estudo, nos anos de 2021 e 2022. A – Rio Doce; B – Foz e C – Corais do ES e Abrólhos.

6.2.4. Avaliação ecotoxicológica do sedimento

Apenas a concentração absoluta de metais nos sedimentos não indica o seu grau de potencial tóxico para os organismos. Os testes de ecotoxicidade são instrumentos que podem ser utilizados para avaliação do grau de toxicidade de corpos hídricos. Esses testes permitem avaliar a contaminação ambiental decorrentes de diferentes fontes de poluição, e podem ser utilizados como ferramentas de monitoramento ambiental à longo prazo (Magalhães & Ferrão Filho, 2008).

Ensaio ecotoxicológicos com o anfípoda *Hyaella azteca* foram realizados para avaliação do potencial tóxico do sedimento do ambiente dulcícola/estuarino. Apenas as amostras de sedimento Barra Longa (estação seca) e de Aimorés (estação chuvosa) apresentaram toxicidade aguda (indução de letalidade) para *Hyaella azteca* (Figura 33). A ausência de toxicidade crônica e aguda em ensaios ecotoxicológicos com larvas de mosquito *Chironomus sanctiparoli* expostas ao sedimento de pontos amostrais no reservatório da UHE Baguari e a montante de Governador Valadares após cinco anos do rompimento da barragem (Abessa *et al.*, 2022).

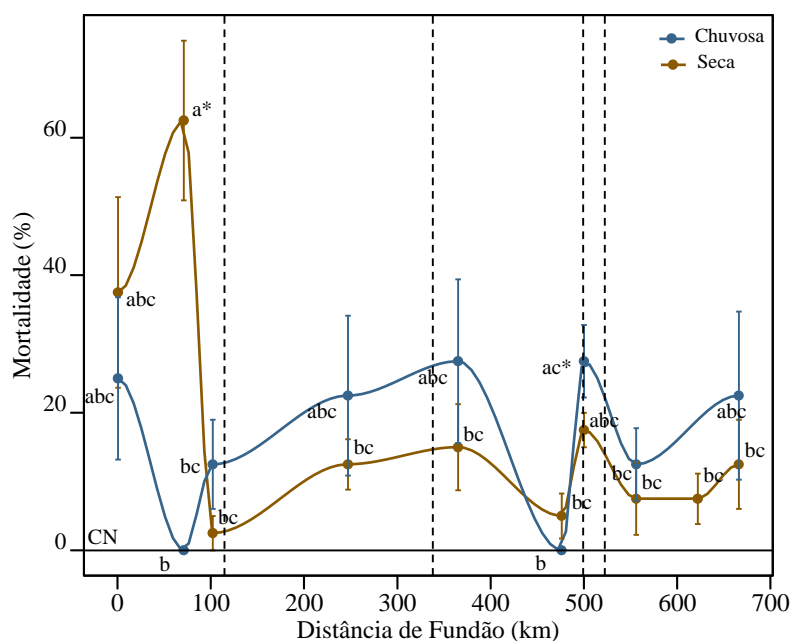


Figura 33. Percentual de letalidade de *Hyaella azteca* expostas às amostras dos diferentes pontos amostrais do Rio Doce após o rompimento da barragem de Mariana. Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. * significa diferença estatística em relação ao controle.

Ensaio ecotoxicológicos com o copépode *Nitokra sp.* foram utilizados para avaliação da toxicidade do sedimento no ambiente costeiro e marinho. As sedimento foz do Rio Doce apresentaram toxicidade aguda (indução de letalidade) durante a estação seca (2021) e toxicidade crônica durante a estação chuvosa (redução da prole). As amostras da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos) não apresentaram potencial tóxico (Figura 34).

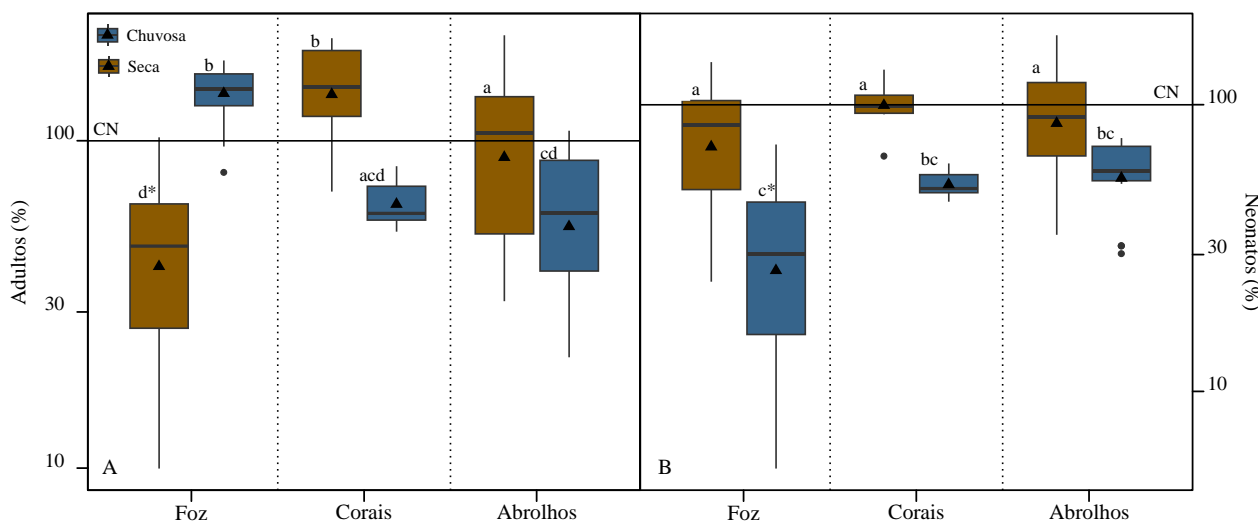


Figura 34. Percentual de adultos e de neonatos obtidos após a exposição às amostras de sedimento da foz do Rio Doce e da área recifal (Recifes Esquecidos e Abrolhos). Letras minúsculas iguais indicam não haver diferenças estatísticas significativas enquanto letras minúsculas diferentes representam diferenças significativas $p < 0,05$. * significa diferença estatística em relação ao controle.

Ainda não foram publicados estudos com a aplicação de ensaios ecotoxicológicos na área marinha sob influência da foz do Rio Doce. No entanto, o volume de rejeitos de mineração que se depositou na região da foz do Rio Doce área pode afetar diretamente a comunidade bentônica. Nascimento et al. (2022) demonstram que mesmo após quatro anos do rompimento da barragem de Fundão, a comunidade bentônica sofre mudanças, principalmente em locais costeiros e de baixa profundidade na foz do Rio Doce e em suas proximidades, fazendo com que houvesse a diminuição das espécies em decorrer dos anos, por conta do acúmulo de rejeito. Isso ocorre porque a maioria dos grupos e espécies bentônicas passa a maioria do tempo em contato direto com o sedimento, apresentando diferentes respostas as concentrações de metais.

Nesse sentido, mesmo após cinco anos do rompimento da barragem de rejeitos é importante que seja realizado o monitoramento biológico da qualidade da água e sedimento, visto que o material depositado no sedimento de fundo pode induzir efeitos tóxicos para biota local.

6.2.5. Avaliação da ictiofauna da foz do Rio Doce

Composição de espécies e isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$)

Foi coletado um total de 192 peixes, representados por 24 espécies, distribuídos nos hábitos alimentares de herbívoros (n = 4; n% = 2,1), carnívoros (n = 147; n% = 76,6) e onívoros-carnívoros (n = 41; n% = 21,4) e nos níveis tróficos primário (n = 4; n% = 2,1), secundário (n = 92; n% = 47,9), terciário (n = 95; n% = 49,5) e topo de cadeia (n = 1; n% = 0,5) (Tabela 18).

Em junho de 2021, foi coletado um total de 118 indivíduos de peixes, representados por 14 espécies, distribuídos em carnívoros (n = 78; n% = 66,9) e onívoros-carnívoros (n = 39; n% = 33,1) e nos níveis tróficos de consumidores secundários (n = 71; n% = 61,0) e terciários (n = 46; n% = 39,0) (Tabela 18). Os peixes mais abundantes em número de indivíduos (n = 96; n% = 81,4) foram representados por cinco espécies: *Genidens genidens* (n = 25; n% = 21,2), *Stellifer rastrifer* (n = 24; n% = 20,3); *Umbrina canosai* (n = 16; n% = 13,6); *Aspistor luniscutis* (n = 14; n% = 11,9); *Stellifer brasiliensis* (n = 10; n% = 8,5); e *Nebris microps* (n = 7; n% = 5,9). Já entre os peixes mais abundantes em peso total (PT = 8561,3 g; PT% = 91,3) se destacaram seis espécies: *G. genidens* (PT = 3373,2 g; PT% = 36,0), *Micropogonias furnieri* (PT = 1506,0 g; PT% = 16,1), *N. microps* (PT = 1139,9 g; PT% = 12,2), *A. luniscutis* (PT = 1006,6 g; PT% = 10,7), *S. rastrifer* (PT = 780,7 g; PT% = 8,3) e *U. canosai* (PT = 754,9 g; PT% = 8,1). Cinco espécies representaram os maiores indivíduos em comprimento total (CT). A espécie *M. furnieri* teve o maior CT (512 mm), seguida por *A. luniscutis* (CT = 330 mm), *N. microps* (CT = 318 mm), *G. genidens* (CT = 294 mm) e *U. canosai* (CT = 222 mm).

Em fevereiro de 2022, foi coletado um total de 75 indivíduos de peixes, representados por 13 espécies, distribuídos em herbívoros (n = 4; n% = 5,3), carnívoros (n = 69; n% = 92,0) e onívoros-carnívoros (n = 2; n% = 2,7) e nos níveis tróficos de consumidores primários (n = 4; n% = 2,1), secundários (n = 21; n% = 28,0), terciários (n = 49; n% = 65,3) e de topo de cadeia (n = 1; n% = 1,3). Os peixes mais abundantes em número de indivíduos (n = 64; n% = 85,3) foram representados por cinco espécies: *S. rastrifer* (n = 38; n% = 50,7); *T. paulistanus* (n = 10; n% = 13,3); *U. coroides* (n = 8; n% = 10,7), *Cathorops spixii* (n = 4; n% = 5,3) e *Cetengraulis edentulus* (n = 4; n% = 5,3). Já entre os peixes mais abundantes em peso total (PT = 2378,7 g; PT% = 92,4) seis espécies se destacaram: *S. rastrifer* (PT = 633,8 g; PT% = 24,6); *C. spixii* (PT = 554,3 g; PT% = 21,5);

A. luniscutis (PT = 379,2 g; PT% = 14,7); *U. coroides* (PT = 324,2 g; PT% = 12,6); *T. paulistanus* (PT = 254,0; PT% = 9,9); e *N. microps* (PT = 233,3 g; PT% = 9,1). Cinco espécies representaram os maiores indivíduos em CT. A espécie *Trichiurus lepturus* teve o maior CT (360,0 mm), seguida por *A. luniscutis* (CT = 345 mm); *C. spixii* (CT = 300 mm), *N. microps* (CT = 281 mm) e *Symphurus tessellatus* (CT = 202 mm).

Em junho de 2021, os resultados dos isótopos estáveis nos peixes revelaram diferenças nas posições tróficas entre algumas espécies e que estes organismos habitam no mesmo habitat e, portanto, participam da mesma teia alimentar. Em relação ao $\delta^{15}\text{N}$ foi possível distinguir claramente dois níveis tróficos com base no enriquecimento de ^{15}N de 2 a 4 ‰ por nível trófico (Minagawa & Wada, 1984; Peterson & Fry, 1987). As seis espécies *Stellifer stellifer* ($\delta^{15}\text{N} = 14,3\text{‰}$), *S. rastrifer* ($\delta^{15}\text{N} = 13,9\text{‰}$), *S. brasiliensis* ($\delta^{15}\text{N} = 13,8\text{‰}$), *G. genidens* ($\delta^{15}\text{N} = 13,6\text{‰}$), *A. luniscutis* ($\delta^{15}\text{N} = 13,6\text{‰}$) e *N. microps* ($\delta^{15}\text{N} = 13,5\text{‰}$) apresentaram os valores mais elevados de $\delta^{15}\text{N}$ e, portanto, são classificados nesta teia alimentar como organismos de nível terciário. Estas seis espécies possuem $\delta^{15}\text{N}$ enriquecidos de 2,4 a 4,5‰ em relação as cinco espécies de peixes de nível trófico secundário e com os menores valores de $\delta^{15}\text{N}$ (*Citharichthys spilopterus* – $\delta^{15}\text{N} = 11,1\text{‰}$, *T. paulistanus* – $\delta^{15}\text{N} = 10,5\text{‰}$, *Sphoeroides testudineus* – $\delta^{15}\text{N} = 10,1\text{‰}$ e *Prionotus punctatus* – $\delta^{15}\text{N} = 10,0\text{‰}$, *Trinectes microphthalmus* – $\delta^{15}\text{N} = 9,8\text{‰}$) (Tabela 18, Figura 34).

Em geral, o $\delta^{13}\text{C}'$ das espécies de peixes coletadas estiveram entre -16,5 e -15,5‰, mostrando que elas habitam este ambiente estuarino e se alimentam de fontes basais da teia alimentar com assinaturas isotópicas similares. Entretanto, três espécies apresentaram menores valores de $\delta^{13}\text{C}'$, sendo elas *T. microphthalmus* (-24,2‰), *T. paulistanus* (-19,4‰) e *P. punctatus* (-17,7‰). Estes valores mais negativos diferiram em pelo menos 7,7, 2,9 e 1,2‰, respectivamente, das demais assinaturas encontradas nos peixes coletados. Portanto, podem indicar a deposição de matéria orgânica proveniente do Rio Doce na foz e/ou a busca destas três espécies de peixes por fontes de alimento na parte mais interna do estuário, ou até mesmo em águas continentais do próprio Rio Doce, em especial *T. microphthalmus* (Tabela 18, Figura 35).

Em fevereiro de 2022, tanto os valores de $\delta^{13}\text{C}'$ quanto os valores de $\delta^{15}\text{N}$ foram similares entre as espécies de peixes, com amplitudes iguais a 2,4 e 1,2‰, respectivamente, independente do tipo de dieta e posição trófica. Exceções foram observadas para as duas espécies *Cathorops spixii* e *T. paulistanus* em relação ao $\delta^{13}\text{C}'$, que corresponderam aos menores valores deste período (-17,8 e -17,6‰, respectivamente)

(Tabela 18, Figura 34). Nesta campanha de coleta foi identificado um indivíduo de topo de cadeia alimentar, o peixe-espada *Trichiurus lepturus* (Tabela 1). Entretanto, seu $\delta^{15}\text{N}$ não correspondeu a este status trófico, por se tratar de um indivíduo ainda em estágio juvenil (CT > 100 cm). Seu $\delta^{15}\text{N}$ (13,2‰) é corroborado por juvenis da mesma espécie de região mais ao sul da área coletada (São João da Barra – RJ, 21°18'–22°01'S), que possuem $\delta^{15}\text{N}$ iguais a $12,9 \pm 0,4\text{‰}$, enquanto adultos de *T. lepturus* possuem $\delta^{15}\text{N}$ mais elevados ($14,9 \pm 0,5\text{‰}$) e compatíveis com organismos de topo de cadeia (Di Benedetto et al., 2020).

De forma geral, a faixa do $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$: -26 a -16,8/ $\delta^{13}\text{C}$: -24 – 15,4) e do $\delta^{15}\text{N}$ (9,8 – 14,3) observada no presente estudo está dentro da faixa observada peixes estuarinos da região da foz do Rio Doce ($\delta^{13}\text{C}$: -28,2 a -15,0 e $\delta^{15}\text{N}$: 7,5 a 18) (Andrades et al., 2020). Essa faixa está dentro dos valores reportados para peixes estuarinos (Giarrizzo et al., 2011).

Tabela 18. Espécies de peixes, nome vulgar, número de indivíduos total (n) e percentual (n%), peso total (PT) e percentual (PT%), amplitude (mínimo – máximo) do comprimento total (CT), média ± desvio padrão de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}'$, $\delta^{15}\text{N}$ e (C:N)_a, tipo de dieta e nível trófico (NT) amostradas na foz do Rio Doce, Linhares – ES em junho de 2021 e fevereiro de 2022. HER: herbívoros; ONI-CAR: onívoros-carnívoros; CAR: carnívoros.

Espécie	Nome vulgar	n	n%	PT (g)	PT%	CT (mm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}'$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	(C:N) _a	Dieta	NT
Junho de 2021												
<i>Genidens genidens</i>	Bagre urutu	25	21,2	3373,2	36,0	115 – 294	-17,9 ± 0,8	-16,5 ± 0,8	13,6 ± 0,5	4,2 ± 0,4	ONI-CAR	Terciário
<i>Stellifer rastrifer</i>	Cangoá	24	20,3	780,7	8,3	119 – 165	-17,4 ± 0,2	-16,0 ± 0,2	13,9 ± 0,4	4,0 ± 0,1	CAR	Terciário
<i>Umbrina canosai</i>	Castanha	16	13,6	754,9	8,1	130 – 222	-17,1 ± 0,3	-15,7 ± 0,3	13,0 ± 0,6	3,0 ± 0,1	CAR	Secundário
<i>Aspistor luniscutis</i>	Caçari	14	11,9	1006,6	10,7	95 – 330	-17,4 ± 0,3	-16,0 ± 0,3	13,6 ± 0,3	3,9 ± 0,1	ONI-CAR	Terciário
<i>Stellifer brasiliensis</i>	Cangoá	10	8,5	294,3	3,1	112 – 172	-17,4 ± 0,3	-16,0 ± 0,3	13,8 ± 0,4	4,0 ± 0,1	CAR	Terciário
<i>Nebris microps</i>	Pescadinha	7	5,9	1139,9	12,2	206 – 318	-17,3 ± 0,1	-15,9 ± 0,1	13,5 ± 0,3	3,9 ± 0,1	CAR	Terciário
<i>Citharicthys spilopterus</i>	Linguado	5	4,2	95,7	1,0	99 – 160	-17,7 ± 0,9	-16,3 ± 0,9	11,1 ± 0,8	3,9 ± 0,1	CAR	Secundário
<i>Prionotus punctatus</i>	Cabrinha	4	3,4	16,5	0,2	52 – 85	-19,9 ± 1,2	-17,7 ± 1,2	10,0 ± 0,9	4,0 ± 0,1	CAR	Secundário
<i>Symphurus trewavasae</i>	Linguado	4	3,4	126,6	1,4	9 – 196	-17,4 ± 0,3	-15,7 ± 0,5	12,2 ± 0,3	3,9 ± 0,0	CAR	Secundário
<i>Trinectes paulistanus</i>	Linguado	4	3,4	42,5	0,5	6 – 10	-17,1 ± 0,5	-19,4 ± 1,9	10,5 ± 3,4	4,0 ± 0,1	CAR	Secundário
<i>Micropogonias furnieri</i>	Corvina	1	0,8	1506,0	16,1	512	-17,2	-15,7	12,8	3,9	CAR	Secundário
<i>Sphoeroides testudineus</i>	Baiacu bandeira	1	0,8	179,5	1,9	203	-17,7	-16,2	10,1	3,8	CAR	Secundário
<i>Sphoeroides tyleri</i>	Baiacu bandeira	1	0,8	8,1	0,1	80	-16,9	-15,5	12,2	3,9	CAR	Secundário
<i>Stellifer stellifer</i>	Cangoá	1	0,8	44,9	0,5	165	-17,6	-16,2	14,3	4,2	CAR	Terciário
<i>Trinectes microphthalmus</i>	Linguado	1	0,8	2,9	0,0	61	-26,0	-24,2	9,8	3,9	CAR	Secundário
Fevereiro de 2022												
<i>Stellifer rastrifer</i>	Cangoá	38	50,7	633,8	24,6	50 - 171	-17,7 ± 0,3	-16,3 ± 0,3	13,0 ± 0,4	3,7 ± 0,2	CAR	Terciário
<i>Trinectes paulistanus</i>	Linguado	10	13,3	254,0	9,9	70 - 145	-19,1 ± 1,8	-17,6 ± 1,7	12,5 ± 1,3	3,7 ± 0,3	CAR	Secundário
<i>Umbrina coroides</i>	Castanha	8	10,7	324,3	12,6	125 - 194	-18,1 ± 0,4	-16,6 ± 0,3	12,7 ± 0,3	4,0 ± 0,3	CAR	Secundário
<i>Cathorops spixii</i>	Bagre-amarelo	4	5,3	554,3	21,5	189 - 300	-19,3 ± 2,4	-17,8 ± 2,3	13,5 ± 1,0	3,7 ± 0,1	CAR	Terciário
<i>Cetengraulis edentulus</i>	Manjubinha	4	5,3	17,0	0,7	65 - 112	-18,3 ± 0,1	-16,8 ± 0,1	12,8 ± 0,3	3,8 ± 0,1	HER	Primário
<i>Macrondon ancyllodon</i>	Pescada	3	4,0	17,9	0,7	130 - 117	-17,8 ± 0,5	-16,4 ± 0,4	12,3 ± 0,4	3,7 ± 0,0	CAR	Terciário
<i>Nebris microps</i>	Pescadinha	2	2,7	233,3	9,1	127 - 281	-18,0 ± 1,0	-16,6 ± 0,9	12,8 ± 0,4	3,8 ± 0,1	CAR	Terciário
<i>Achirus lineatus</i>	Linguado	1	1,3	25,8	1,0	115	-16,8	-15,4	13,4	3,7	CAR	Secundário
<i>Aspistor luniscutis</i>	Caçari	1	1,3	379,2	14,7	345	-17,3	-15,9	13,4	3,8	ONI-CAR	Terciário
<i>Genidens barba</i>	Bagre	1	1,3	61,1	2,4	190	-17,6	-16,2	13,5	3,7	ONI-CAR	Terciário
<i>Symphurus diomedeanus</i>	Língua-de-mulata	1	1,3	4,4	0,2	89	-18,2	-16,7	12,5	3,7	CAR	Secundário
<i>Symphurus tessellatus</i>	Língua-de-mulata	1	1,3	40,9	1,6	202	-17,0	-15,5	12,8	3,8	CAR	Secundário
<i>Trichiurus lepturus</i>	Peixe espada	1	1,3	28,8	1,1	360	-17,6	-16,2	13,2	3,7	CAR	Topo
Total junho de 2021		118		9372,1								
Total fevereiro de 2022		75		2574,6								
Total		192		11946,7								

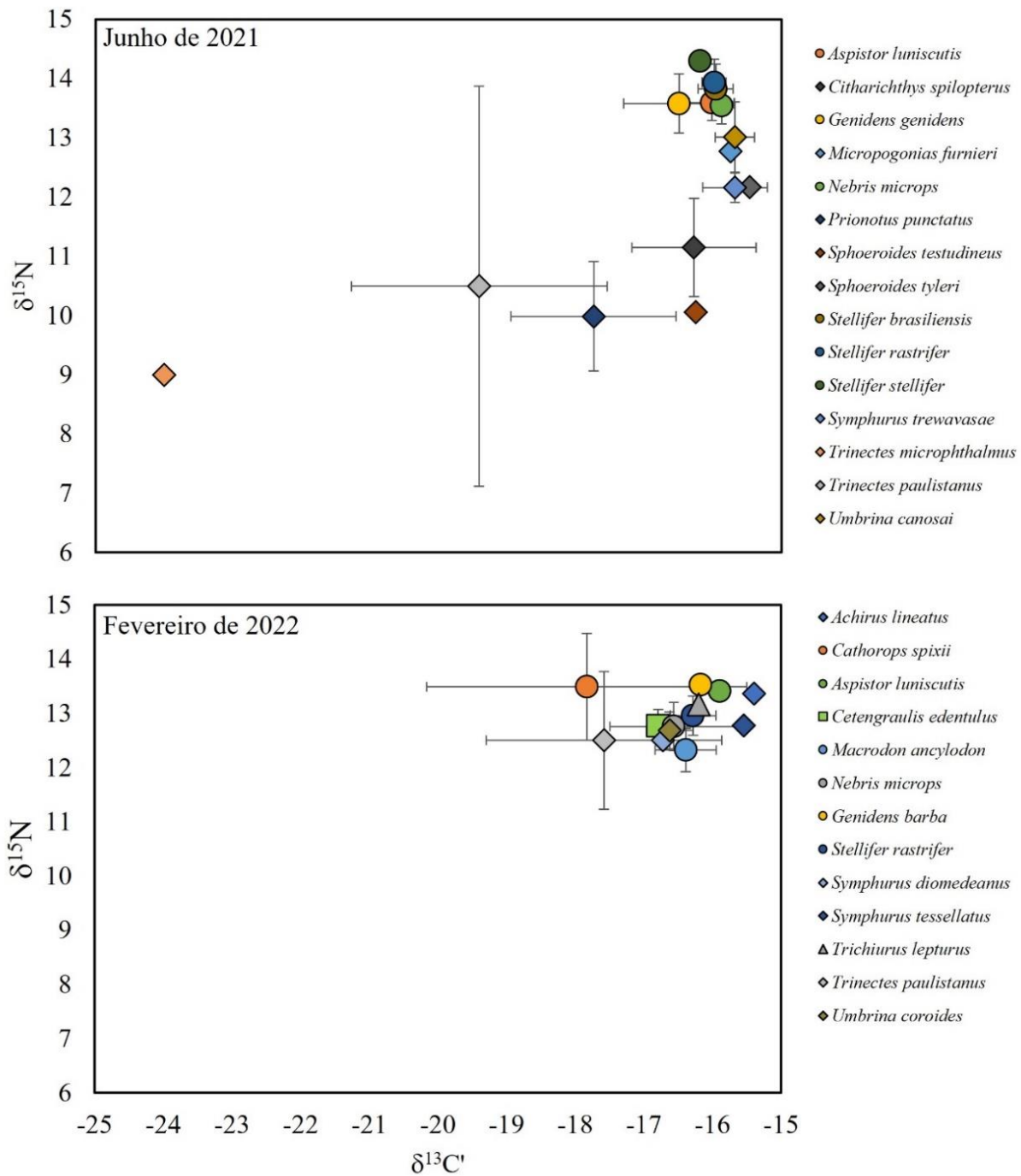


Figura 35. Média \pm desvio padrão de $\delta^{13}C'$ e $\delta^{15}N$ das espécies de peixes coletadas na foz do Rio Doce em junho de 2021 e fevereiro de 2022. Consumidores primários □; consumidores secundários ◆; consumidores terciários ○; consumidores topo de cadeia Δ.

Elementos- traço no pescado

Em junho de 2021, dos 118 peixes coletados, 58 indivíduos de 11 espécies foram analisados para metais até o momento. As concentrações totais dos metais analisados diminuíram na sequência de Fe > Al > As > Zn > Sr > Cr > Cu > Ni > Ti > Ba > Sn > Mn >

Se > Mo > Ag > Pb > V > Cd > Co. Os demais elementos analisados tiveram suas concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado (ICP- OES) (Tabela 19).

Os elementos Fe, Al, As e Zn, que apresentaram as maiores concentrações totais são mostrados na Tabela 19, de acordo com as concentrações médias para cada espécie. As médias mais altas de Fe e Zn foram observadas nos indivíduos das espécies *Aspistor luniscutis* (bagre), seguido de *Genidens genidens* (bagre) e *Symphurus trewavasae* (linguado). A concentração média de Al também foi mais alta em *A. luniscutis*, seguido de *S. trewavasae* e *G. genidens*. Já para As, as maiores concentrações médias foram em *G. genidens*, seguido de *Nebris microps* (pescadinha) e *A. luniscutis*.

Em fevereiro de 2022, dos 75 peixes coletados, 41 indivíduos de 11 espécies foram analisados para metais. Adicionalmente, 91 indivíduos de camarão também foram analisados da espécie *Xyphopenaeus kroyeri*. As concentrações totais dos metais analisados diminuíram na sequência de Fe > Al > Sr > As > Zn > Cu > Mn > Se > Mo > Ti > Cr > Sn > Ni > Pb > Ba > Cd > Co. Os demais elementos analisados tiveram suas concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado (ICP- OES) (Tabela 20).

Os elementos Fe, Al, Sr, As e Zn foram mais abundantes em relação aos demais tanto em concentrações totais como em concentrações médias (Tabela 20). O linguado *S. tessellatus* representou as maiores médias de Fe e Al, seguido pelas espécies *S. rastrifer* e *U. coroides*, respectivamente. O também linguado *A. lineatus* teve as maiores concentrações médias dos elementos As e Sr, seguido pelo linguado *T. paulistanus* e pelo camarão *Xyphopenaeus kroyeri*, respectivamente. O Zn, por sua vez, possuiu maiores concentrações no camarão *X. kroyeri* e no bagre *Genidens barbatus*. Portanto, nota-se claramente que as espécies que possuíram as maiores concentrações dos elementos acima destacados possuem hábito de vida demersal e/ou hábito alimentar associado ao sedimento do assoalho marinho.

Os elementos As e Pb apresentaram concentrações acima do limite máximo tolerado para consumo humano pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (IN 88/2021) para diversas espécies de peixes e na espécie de camarão *Xyphopenaeus kroyeri*, o que desperta uma preocupação em relação ao risco do consumo do pescado da região costeira da foz do Rio Doce.

Tabela 19. Número de indivíduos (N), média ± desvio padrão do comprimento total (CT), peso total (PT) e concentrações dos elementos-traço nas espécies de peixe coletadas na foz do Rio Doce em junho de 2021. ND: Não detectado. As concentrações de As, Cd e Pb foram comparadas com os limites máximos tolerados (LMT) em alimentos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (IN 88/2021).

Espécie	N	CT (mm)	PT (g)	Al (µg/g)	As (µg/g)	Ba (µg/g)	Cd (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Mo (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Se (µg/g)	Sn (µg/g)	Sr (µg/g)	Ti (µg/g)	V (µg/g)	Zn (µg/g)
<i>Micropogonias furnieri</i>	1	512	1506	3,8	12,1	ND	0,1	ND	0,6	0,6	15,4	0,3	ND	0,1	0,4	ND	0,7	1,2	0,1	0,2	16,4
<i>Stellifer stellifer</i>	1	165	44,9	3,7	7,7	0,2	ND	ND	0,8	0,8	15,8	0,2	0,2	0,1	0,3	ND	ND	14,0	ND	0,2	19,0
<i>Sphoeroides testudineus</i>	1	203	179,5	9,9	0,3	ND	0,1	ND	ND	0,7	1,3	ND	ND	17,46	ND	ND	0,7	1,3	ND	ND	17,5
<i>Aspistor luniscutis</i>	3	258 ± 68,3	194,9 ± 163,1	55,9 ± 65,6	11,1 ± 3,7	0,4 ± 0,2	ND	ND	1,9 ± 1,1	0,8 ± 0,4	64,2 ± 45,2	1,5 ± 0,6	0,9 ± 1,3	0,5 ± 0,6	0,3 ± 0,1	ND	ND	5,8 ± 2,1	2,6 ± 1,6	0,2 ± 0,1	20,9 ± 4,6
<i>Symphurus trewavasae</i>	3	185 ± 17,3	40,9 ± 12,5	31,1 ± 27,1	2,4 ± 1,1	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0	ND	3,5 ± 1,6	0,9 ± 0,1	28,4 ± 21,3	ND	ND	0,6 ± 0,3	ND	ND	2,1 ± 0,9	9,9 ± 6,5	1,6 ± 0,9	0,2 ± 0	16,8 ± 2,0
<i>Citharichthys spilopterus</i>	4	135 ± 20,4	22 ± 10,8	23,4 ± 10,4	6,9 ± 4,6	ND	0,5 ± 0,6	ND	0,7 ± 0,1	1,0 ± 0,8	9,4 ± 4,0	0,4 ± 0,5	ND	4,1 ± 7,5	0,4 ± 0,1	ND	1,2 ± 0,8	6,0 ± 3,8	0,8 ± 0,5	0,2 ± 0,1	12,8 ± 1,8
<i>Nebris microps</i>	5	273 ± 34,1	182,7 ± 86,3	15,8 ± 6,5	14,9 ± 3,6	ND	ND	ND	1,2 ± 1,0	0,6 ± 0,3	14,7 ± 7,6	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,6	0,2 ± 0,2	0,4 ± 0,2	ND	0,5 ± 0,4	3,9 ± 1,0	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0	11,4 ± 1,1
<i>Stellifer brasiliensis</i>	5	147,4 ± 23,1	34,4 ± 14,1	24,6 ± 29,2	4,9 ± 2,9	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0	ND	1,1 ± 0,9	0,9 ± 0,4	21,7 ± 12,7	0,5 ± 0,2	<0,012	0,6 ± 0,4	0,5 ± 0,2	1,6 ± 0,6	1,2 ± 0,8	9,7 ± 4,1	1,1 ± 0,6	0,2 ± 0	16,8 ± 3,9
<i>Stellifer rastrifer</i>	9	145 ± 7,3	34,8 ± 7,2	25,5 ± 27,0	3,7 ± 1,8	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0	ND	1,0 ± 0,5	1,0 ± 0,5	18,6 ± 9,8	0,3 ± 0,2	1,2 ± 0,8	0,3 ± 0,2	0,6 ± 0,1	ND	1,7 ± 0,9	13,4 ± 5,2	0,7 ± 0,9	0,2 ± 0	14,7 ± 1,9
<i>Umbrina canosai</i>	10	194,4 ± 24,4	58,4 ± 22,5	26,6 ± 28,5	5,3 ± 2,5	0,3 ± 0,3	0,1 ± 0	ND	1,6 ± 2,0	1,2 ± 0,6	21,7 ± 8,8	0,4 ± 0,5	0,8 ± 0,5	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,8	6,8 ± 3,8	0,9 ± 0,9	0,2 ± 0	12,7 ± 2,3
<i>Genidens genidens</i>	16	248,9 ± 31,4	152,2 ± 59,6	28,2 ± 22,8	45,3 ± 18,6	2,5 ± 2,2	ND	ND	1,7 ± 1,3	1,2 ± 1	37,5 ± 20,8	0,8 ± 0,5	0,8 ± 0,3	0,5 ± 0,6	0,4 ± 0,3	3,0 ± 0,7	1,1 ± 0,7	5,0 ± 2,4	1,6 ± 2,1	0,2 ± 0	17,8 ± 4,7
LMT (ANVISA IN N° 88/2021)					1,0		0,05 ou 0,10 (linguados)								0,3						

Tabela 20. Número de indivíduos (N), média ± desvio padrão do comprimento total (CT), peso total (PT) e concentrações dos elementos-traço nas espécies de peixe coletadas na foz do Rio Doce em junho de 2022. ND: Não detectado. As concentrações de As, Cd e Pb foram comparadas com os limites máximos tolerados (LMT) em alimentos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (IN 88/2021).

Espécies	n	CT (mm)	PT (g)	Al (µg/g)	As (µg/g)	Ba (µg/g)	Cd (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Mo (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Se (µg/g)	Sn (µg/g)	Sr (µg/g)	Ti (µg/g)	V (µg/g)	Zn (µg/g)
<i>Achirus lineatus</i>	1	115	25,8	54,56	48	1,0	ND	ND	1	2,6	43,5	9,3	ND	1	ND	2,9	1,2	32	2,3	0,4	14,2
<i>Cathorops spixii</i>	4	247 ± 58,7	138,6 ± 83,2	107,8 ± 93,2	31,3 ± 14,6	1,9 ± 1,0	0,03 ± 0,00	ND	1,5 ± 1,9	2,9 ± 1,4	70,0 ± 55,9	1,6 ± 1,2	0,8 ± 0,8	0,7 ± 0,7	0,3 ± 0,1	2,1 ± 2,1	0,5 ± 0,1	2,6 ± 0,5	3,0 ± 2,7	0,2 ± 0,1	11,4 ± 2,2
<i>Aspistor luniscutis</i>	1	345	379,2	50,2	1,26	0,14	0,02	ND	1,3	2,6	37,9	1	0,7	0,6	ND	ND	0,3	1,4	1,6	0,1	10,3
<i>Cetengraulis edentulus</i>	1	112	9,9	28,9	5,39	ND	ND	ND	0,4	1,8	19,6	1,2	1,4	0,5	ND	2,7	0,9	5,2	0,5	0,2	8,5
<i>Macrodon ancylodon</i>	1	117	6	60,4	2,73	0,26	0,05	ND	0,6	1,1	31,1	7,4	ND	0,4	ND	ND	0,9	15	0,8	0,2	7,4
<i>Nebris microps</i>	1	281	217,1	74,7	20,7	0,17	0,02	ND	0,9	1,1	45,9	0,9	0,7	0,5	0,3	0,9	0,6	1,3	2,2	0,1	11,8
<i>Genidens barbatus</i>	1	190	61,1	72	15	0,25	ND	0,11	10	3,9	84,6	1,6	1,8	4,5	ND	ND	0,3	2,8	1,8	0,1	16,2
<i>Stellifer rastrifer</i>	18	128 ± 26	27,6 ± 17,3	47,9 ± 41,9	3,0 ± 1,0	0,2 ± 0,1	0,05 ± 0,03	ND	1,5 ± 1,7	3,0 ± 2,5	196,2 ± 692,2	2,4 ± 5,5	2,3 ± 1,6	0,9 ± 0,7	0,4 ± 0,3	2,8 ± 1,7	0,8 ± 0,4	6,9 ± 5,5	1,6 ± 2,5	0,2 ± 0,1	9,2 ± 2,0
<i>Symphurus tessellatus</i>	1	202	40,9	149,9	3,3	0,3	0,03	ND	1,1	5,9	237,4	2,3	ND	0,6	0,4	0,6	0,6	17,8	5,5	0,4	13,1
<i>Trinectes paulistanus</i>	5	122 ± 22	38,0 ± 20,2	38,5 ± 18,0	34,6 ± 26,1	0,6 ± 0,8	0,05 ± 0,01	0,1	0,8 ± 0,3	1,9 ± 0,8	31,3 ± 9,4	3,4 ± 3,4	1,9 ± 1,9	0,9 ± 1,2	1,0 ± 1,0	4,5 ± 1,1	0,9 ± 0,9	10,5 ± 4,6	1,1 ± 1,1	0,2 ± 0,0	12,1 ± 3,4
<i>Umbrina coroides</i>	7	175 ± 23	42,9 ± 18,4	131,5 ± 161,8	5,9 ± 1,6	0,4 ± 0,6	0,04 ± 0,01	ND	0,9 ± 0,6	2,4 ± 1,8	81,7 ± 99,6	2,7 ± 3,9	1,4 ± 1,2	0,6 ± 0,3	0,3 ± 0,3	1,7 ± 1,7	0,4 ± 0,2	4,0 ± 1,4	3,9 ± 4,8	0,3 ± 0,3	6,9 ± 0,9
<i>X. kroyeri</i>	91			37,69 ± 37,2	17,6 ± 7,7	0,2 ± 0,4	0,19 ± 0,19	ND	0,8 ± 0,5	4,8 ± 1,6	35,3 ± 50,2	2,0 ± 4,3	4,4 ± 5,8	0,4 ± 0,3	2,3 ± 2,2	8,5 ± 10,2	1,2 ± 0,9	23,8 ± 10,0	0,9 ± 1,0	0,2 ± 0,1	16,4 ± 15,7
LMT (ANVISA IN N° 88/2021)					1,0 (crustáceos e peixes)		0,05 ou 0,10 (linguados)								Crustáceos - 0,5 Peixes - 0,3						

Em linhas gerais, os elementos Fe ($R^2 = 0,124$; $p = 0,008$), Mn ($R^2 = 0,103$; $p = 0,021$) e Sr ($R^2 = 0,18$; $p = 0,001$) se relacionaram positiva e significativamente com $\delta^{15}\text{N}$, indicando possível biomagnificação desses elementos nessa teia alimentar em junho de 2021 (Figura 35H, 35I e 35P). Para o Cd ($R^2 = 0,233$; $p = 0,005$), houve uma relação negativa e significativa com o $\delta^{15}\text{N}$, indicando o processo de biodiluição na teia alimentar (Figura 35E). Para os demais elementos, nenhuma relação foi observada com $\delta^{15}\text{N}$.

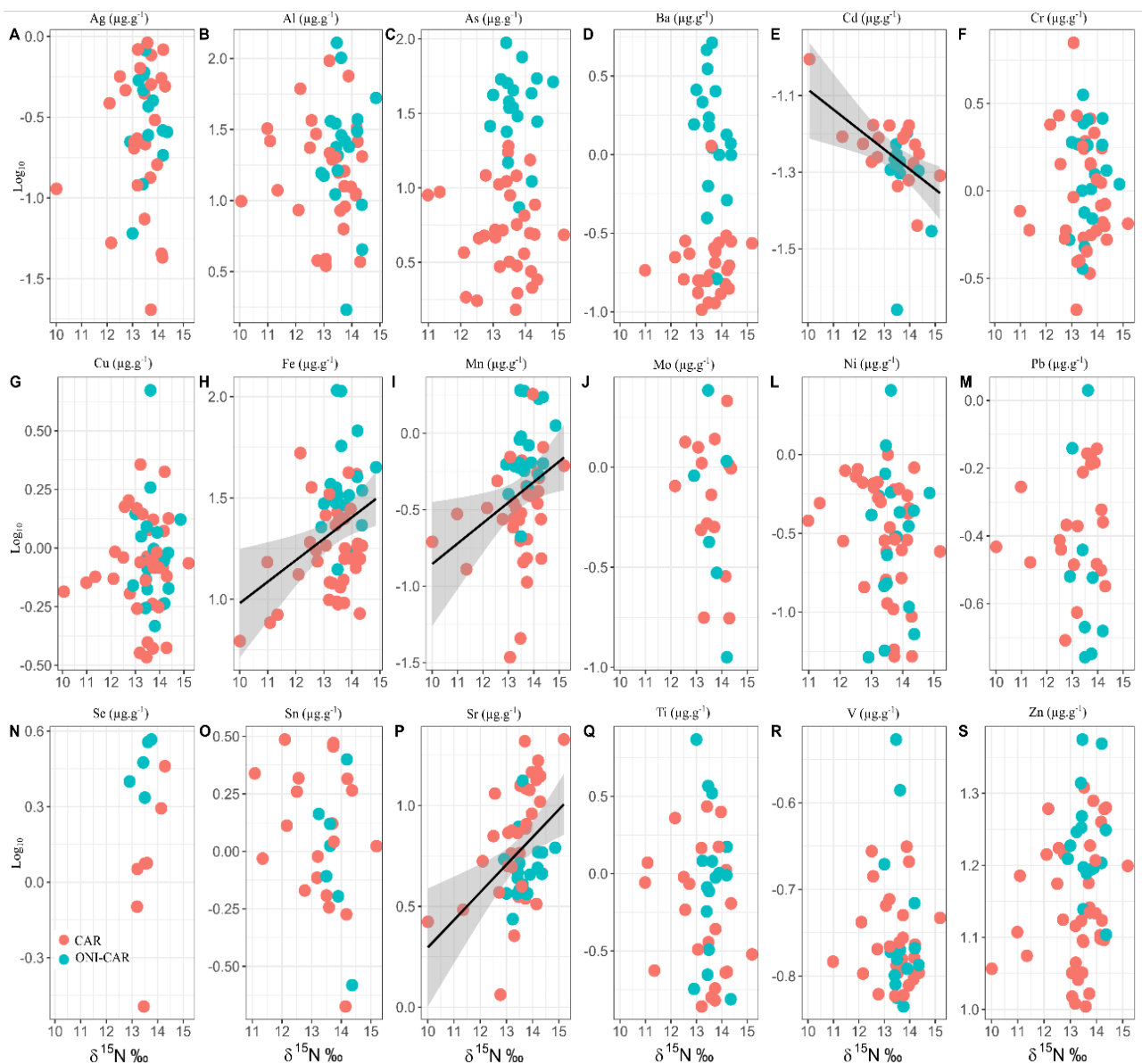


Figura 36. Regressões lineares entre $\delta^{15}\text{N}$ e os elementos Ag (A), Al (B), As (C), Ba (D), Cd (E), Cr (F), Cu (G), Fe (H), Mn (I), Mo (J), Ni (L), Pb (M), Se (N), Sn (O), Sr (P), Ti (Q), V (R) e Zn (S) em escala logarítmica na base 10 (Log_{10}) das espécies analisadas em junho de 2021.

Em fevereiro de 2022, os elementos Ba ($R^2 = 0,213$; $p = 0,010$) e Zn ($R^2 = 0,265$; $p = 0,001$) se relacionaram positiva e significativamente com $\delta^{15}\text{N}$, indicando possível biomagnificação desses elementos (Figura 36C, 36R). De forma oposta a junho de 2021, para o Sr ($R^2 = 0,112$; $p = 0,038$) uma relação negativa e significativa com o $\delta^{15}\text{N}$ foi observada, indicando o processo de biodiluição na teia alimentar (Figura 36R). Para os demais elementos, nenhuma relação foi observada com $\delta^{15}\text{N}$.

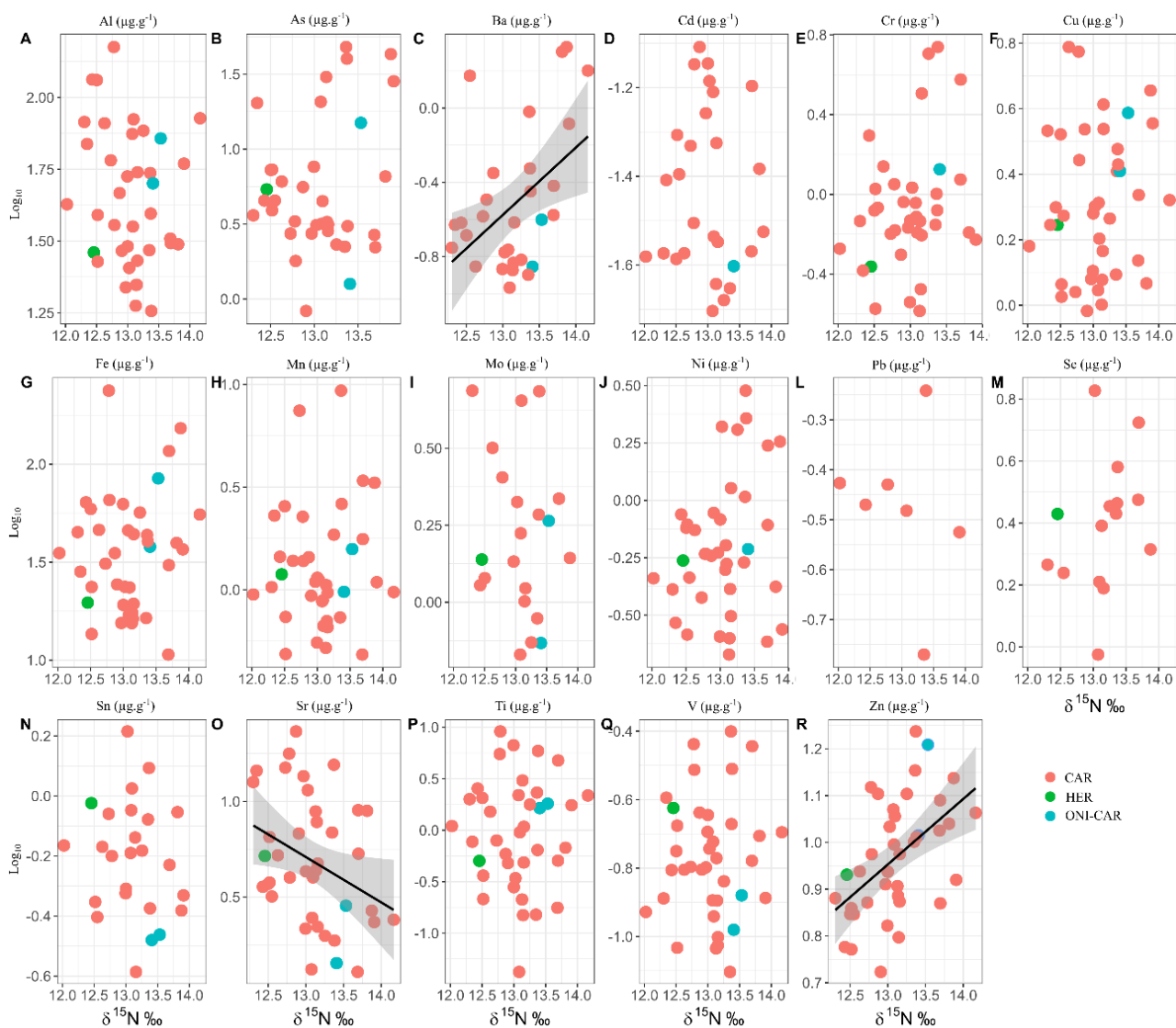


Figura 37. Regressões lineares entre $\delta^{15}\text{N}$ e os elementos Al (A), As (B), Ba (C), Cd (D), Cr (E), Cu (F), Fe (G), Mn (H), Mo (I), Ni (J), Pb (L), Se (M), Sn (N), Sr (O), Ti (P), V (Q) e Zn (R) em escala logarítmica na base 10 (Log_{10}) das espécies analisadas em fevereiro de 2022.

6.2.6. Avaliação das comunidades bentônicas dos ambientes recifais (Recifes Esquecidos e Abrolhos)

Os organismos bentônicos mais abundantes considerando todos os recifes e anos amostrais foram: algas turf (20,8% de cobertura relativa), algas calcárias (18,2%), zoantídeos (15,0%), corais vivos (14%), esponjas (8,1%), macroalgas (5,3%), cianobactérias (3,9%), octocorais (1,8%) e hidrozoários (0,5%). As ANOVA de dois fatores registraram interação significativas para cinco grupos: algas calcárias, cianobactérias, corais vivos, hidrozoários e octocorais (Tabela 21).

Tabela 21. Resultados de Análises de Variância (ANOVA) testando os efeitos do ano de amostragem (2021 e 2022) e da região (impacto 1, impacto 2 e controle) sobre a cobertura de diferentes grupos de organismos bentônicos. Valores significativos em negrito.

Grupo	Campanha		Região		Interação	
	F	<i>p</i>	F	<i>p</i>	F	<i>p</i>
Corais vivos	0,16	0,686	2,42	0,094	4,30	0,016
Zoantídeos	10,82	0,001	5,09	0,008	2,10	0,128
Octocorais	6,45	0,012	2,97	0,056	3,39	0,038
Hidrozoários	14,18	<0,001	3,67	0,029	5,40	0,006
Esponjas	2,38	0,126	68,91	<0,001	0,05	0,945
Algas calcárias	35,93	<0,001	5,32	0,006	11,18	<0,001
Algas <i>turf</i>	0,14	0,702	24,66	<0,001	0,52	0,593
Macroalgas	1,88	0,173	22,03	<0,001	1,79	0,173
Cianobactérias	24,99	<0,001	0,58	0,561	22,20	<0,001

Para todos estes grupos, foram registradas varrições temporais significativas apenas para os recifes impactados, mas não para os recifes controle, corroborando a hipótese de impacto significativo. Foram registrados declínios para algas calcárias e octocorais, principalmente nos recifes mais próximos a Foz do Rio Doce (impacto 1). Além disso, foram registrados aumentos na cobertura de cianobactérias e hidrozoários nos recifes impactados, corroborando assim nossa hipótese inicial (Figura 37). Os corais vivos

apresentaram respostas variadas, com aumento moderado nos recifes impacto 1 e declínio nos recifes impacto 2.

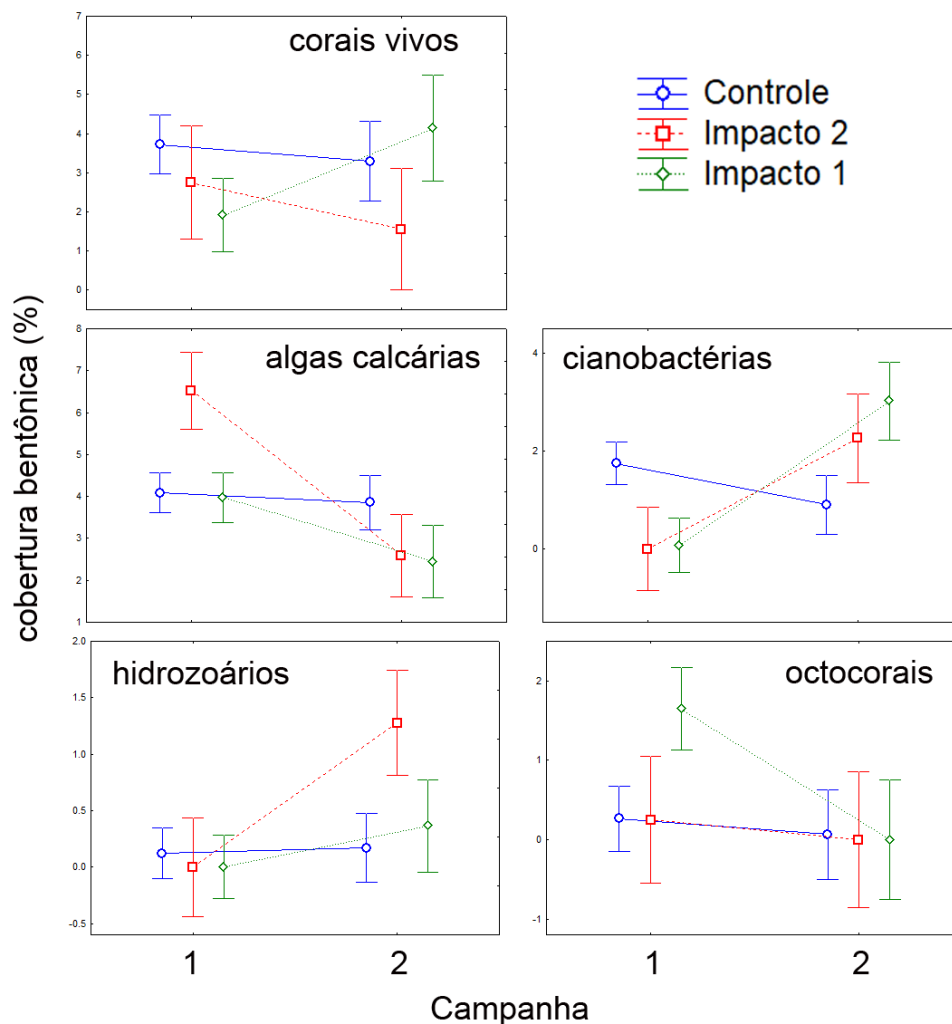


Figura 38. Variações temporais na cobertura de organismos bentônicos entre 2021 e 2022 (campanhas 1 e 2) em recifes impactados pela pluma de rejeitos de minério de ferro (impacto 1 e 2) e recifes controle (norte do Banco dos Abrolhos). São mostrados apenas os organismos para os quais foram registradas interações significativas nas Análises de Variância (ANOVA).

Nossos resultados apontam para a proliferação de cianobactérias, as quais podem se beneficiar com os aumentos dos níveis de ferro na água (Ford et al. 2018). Estudos anteriores demonstraram que a competição espacial com cianobactérias pode limitar o crescimento e saúde de corais e outros organismos bentônicos (Coni et al. 2017, Ribeiro et al. 2018). Análises mais detalhadas sobre o contato direto entre as cianobactérias e outros organismos bentônicos (e.g. Coni et al. 2017) permitirão conclusões mais aprofundadas sobre os processos responsáveis pelas variações temporais aqui registradas.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo (APQ-00183-19) demonstra que mesmo após cinco anos do rompimento da barragem de mineração de ferro, alguns elementos (metais e metalóides) na água (Mn, Pb e Zn) e no sedimento (As, Cd, Cr e Ni) apresentam concentrações acima do estabelecido pela legislação brasileira para água (CONAMA 357/2005) e sedimento (CONAMA 454/2012). Tanto para água como para o sedimento foi observado um aumento do percentual de não-conformidade no período chuvoso. A persistência de elementos acima dos limites legais após um período tão longo desde o rompimento ressalta a necessidade contínua de monitoramento do Rio Doce para avaliar as flutuações nos níveis dos elementos e seu impacto sobre o ambiente.

A análise dos níveis de carbono e nitrogênio nas frações particulada e dissolvida (e seus isótopos demonstram que grande parte da matéria orgânica está sendo transportada na fração particulada durante a estação chuvosa. Esta observação pode estar associada aos elevados níveis dos elementos-traço. Portanto, é necessário realizar uma investigação mais detalhada dos processos de transporte e acumulação, especialmente durante os períodos de maior precipitação para o entendimento dos possíveis efeitos dessa condição.

No ambiente dulcícola/estuarino (sistema fluvial), além da não-conformidade em relação a legislação brasileira, as amostras de água apresentaram potencial de toxicidade crônica, enquanto para o sedimento, apesar de não ter sido observado potencial tóxico agudo, foram observados valores que excederam os valores de efeito limiar (TEL) e provável (PEL) de efeito tóxico para a biota, estabelecidos por normativa internacional (NOAA). As, Cd, Cr, Cu e Ni apresentaram valores acima do TEL, o que alerta para uma possibilidade de indução de efeitos tóxicos, enquanto As e Cr apresentaram valores acima do PEL, que indica uma provável toxicidade para os organismos. Com isso, os dados despertam preocupação para possibilidade de indução de efeitos agudos ou crônicos para a biota local, ressaltando a importância contínua do monitoramento das comunidades biológicas para fornecer dados relevantes para a tomada de decisões por parte das autoridades ambientais.

Os níveis de carbono e nitrogênio nas frações particulada, dissolvida e no sedimento evidenciaram as mudanças da matéria orgânica no gradiente continente-oceano, demonstrando a importância do Rio Doce como fonte matéria orgânica para a foz, enquanto na área recifal existe uma contribuição majoritária de origem autóctone. A concentração

dos elementos-traço reflete a dinâmica transporte de matéria orgânica, uma vez que na água foi observada a tendência de maiores concentrações na porção dulcícola/estuarina para a maior parte dos elementos (Al, Mn, Ba, Cr, Cu, Co, Cd, Pb, Mi e Se), com redução dos níveis em direção ao oceano.

Para o sedimento, as maiores concentrações medianas para grande parte dos elementos (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V e Zn) foram observadas na foz do Rio Doce. As maiores concentrações dos elementos na foz foram observadas em função de processos de transporte que atuaram no carreamento de material ao longo do Rio Doce e o seu depósito na foz. Essa constatação desperta preocupação em relação à contaminação desta região de grande relevância ecológica, podendo comprometer não apenas a saúde dos ecossistemas locais, mas também a qualidade de vida das populações que dependem dos recursos naturais.

Na área recifal, em especial em Abrolhos foi observada contribuição majoritária de origem autóctone, juntamente com as menores concentrações para a maior parte dos elementos. No entanto, a presença de argilominerais e hidróxidos de ferro e alumínio no sedimento não é esperada, uma vez que estes locais estão distantes da influência continental. A presença destes minerais no sedimento requer uma investigação mais aprofundada sobre as fontes e implicações ambientais, especialmente considerando a importância ecológica da região.

Em relação aos recursos pesqueiros, os elementos As e Pb apresentaram concentrações acima do limite máximo tolerado para consumo humano pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (IN 88/2021) para diversas espécies de peixes e na espécie de camarão *Xyphopenaeus koryeri* (camarão-de-sete-barbas), o que desperta uma preocupação em relação ao risco do consumo do pescado da região costeira da foz do Rio Doce. Isso destaca a necessidade de medidas para proteger a saúde pública e a segurança alimentar das comunidades locais, além de estudos mais abrangentes para determinar uma possível associação da presença destes contaminantes acima dos limites permitidos no pescado e a contaminação causada pelos rejeitos provenientes do rompimento de Mariana.

Com isso, os resultados do presente estudo demonstram mesmo após cinco anos do rompimento da barragem de mineração de ferro, ainda se faz necessário a continuidade de programas de monitoramento do Rio Doce, em função da flutuação dos níveis dos elementos-traço na coluna d'água, e o seu transporte e acumulação do sedimento da foz

do Rio Doce. Os níveis dos elementos-traço em matrizes abióticas (água e sedimento) e bióticas (recursos pesqueiros) ainda apresentação não-conformidade em relação à legislação brasileira, o que alerta para possíveis riscos de efeitos tóxicos para os organismos e para a população humana.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abessa, D., Burton, G. A., Jr., Cervi, E. C., Simpson, S. L., Stubblefield, W., Ribeiro, C. C., Cruz, A. C. F., Kruger, G., Smith, R. (2024) Has the Rio Doce “time bomb” been defused? Using a weight-of-evidence approach to determine sediment quality. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 20 (1), 148-158. <https://doi.org/10.1002/ieam.4785>

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2013a) NBR 16181:2013 Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com microalgas marinhas, 27 p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2013b) NBR 15470:2013 Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda e crônica – Método de ensaio com *Hyaella* spp em sedimentos, 27p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2016) NBR 12713:2016. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustacea, Cladocera). 27p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2017) NBR 13373:2017. Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustacea, Cladocera). 27p.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2018) ABNT NBR 12648:2018. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica - Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). 27p.

Aires, U. R. V., Santos, B. S. M., Coelho, C. D., Silva, D. D., Calijuri, M. L. (2018) Changes in land use and land cover as a result of the failure of a tailings dam in Mariana, MG, Brazil. *Land Use Policy* 70, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.10.026>

Almeida, C. A., de Oliveira, A. F., Pacheco, A. A., Lopes, R. P., Neves, A. A., de Queiroz, M. E. L. R. (2018). Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine

waste after Samarco dam disaster in Doce River basin–Brazil. *Chemosphere* 209, 411–420.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.071>

Aller, R. C., Heilbrun, C., Panzeca, C., Zhu, Z., Baltzer, F. (2004) Coupling between sedimentary dynamics, early diagenetic processes, and biogeochemical cycling in the Amazon-Guianas mobile mud belt: coastal French Guiana. *Marine Geology*
<https://doi.org/10.1016/j.margeo.2004.04.027>

Almeida, P. I. N., Jesus, H. E., Pereira, P. H. F., Vieira C. E. D., Bianchini, A., Martins, C. M. G., Santos, H. F. (2023) The microbial profile of rivers and lagoons three years after the impact of the world's largest mining disaster (Fundão dam, Brazil). *Environmental Research* 216, 114710. doi: 10.1016/j.envres.2022.114710

ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. Revisão e Atualização do Plano Integrado de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Doce (PIRH Doce), Incluindo seus Respectivos Planos Diretores de Recursos Hídricos (PDRHs)/Planos de Ações de Recursos Hídricos (PARHs), e Proposta de Enquadramento dos Corpos de Água da Bacia em Classes segundo os Usos Preponderantes e Atualização do Enquadramento dos Cursos d'Água da Bacia do Rio Piracicaba. PP03 - Consolidação do estado da arte sobre a situação e a gestão de recursos hídricos na bacia. ENGECORPS ENGENHARIA S.A., 689p.

Andrades, R., Guabiroba, H. C., Hora, M. S. C., Martins, R. F., Vitor L.A. Rodrigues, V. L. A., Vilar, C. C., Giarrizzo, T., Joyeux, J. C. (2020) Early evidences of niche shifts in estuarine fishes following one of the world's largest mining dam disasters. *Marine Pollution Bulletin* 154,111073. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111073>

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Ministério da Saúde (2021) Instrução Normativa - IN nº 88, de 26 de março. Brasil. Estabelece os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-88-de-26-de-marco-de-2021-311655598>

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2020) NOTA TÉCNICA - Peixe do rio Doce: riscos do consumo. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/peixe-do-rio-doce-riscos-do-consumo> (Data de acesso: 20/10/2020).

Bates, D., Maechler, M., Bolker, B., Walker, S. (2015) Fitting Linear Mixed-Effects Models Using lme4. *Journal of Statistical Software*, 67(1), 1-48. doi:10.18637/jss.v067.i01

Bird, M. I., Robinson, R. A. J., Win Oo, N., Maung Aye, M., Lu, X. X., Higgitt, D. L., Swe, A., Tun, T., Lhaing Win, S., Sandar Aye, K., Mi Mi Win, K., & Hoey, T. B. (2008). A preliminary estimate of organic carbon transport by the Ayeyarwady (Irrawaddy) and Thanlwin (Salween) Rivers of Myanmar. *Quaternary International*, 186(1), 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2007.08.003>

Buchfink, B., Xie, C., Huson, D.H. (2014) Fast and sensitive protein alignment using DIAMOND. *Nat. Methods* 12, 59–60. <https://doi.org/10.1038/nmeth.3176>

Buchman, M. F. (2008) NOAA screening quick reference tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle, WA, Office of Response and Restoration Division, National, Oceanic and Atmospheric Administration, 34p.

Burone, L., Muniz, P., Pires-Vanin, A. M. S., Rodrigues, M. (2003) Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 75(1): 77-80. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652003000100009>

Burritt, R. L., Christ, K. L. (2018) Water risk in mining: analysis of the Samarco dam failure. *Journal of Cleaner Production*, 178, 196–205. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.042>

Carmo, F. F. do, Kamino, L. H. Y., Junior, R. T., Campos, I. C. de, Carmo, F. F. do, Silvino, G., Castro, K. J. da S. X. de, Mauro, M. L., Rodrigues, N. U. A., Miranda, M. P. de S., & Pinto, C. E. F. (2017). Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. *Perspectives in Ecology and Conservation*, 15(3), 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2017.06.002>

Chiaia-Hernández, A. C., Casado-Martinez, C., Lara-Martin, P., & Bucheli, T. D. (2022). Sediments: sink, archive, and source of contaminants. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(57), 85761–85765. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24041-1>

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2005) Resolução 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente (2012) Resolução n 454, de 1 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>

Coni, E. O. C., Ferreira, C. M., Meirelles, P. M., Menezes, R., Santana, E. F. C., Moreira, A. P. B., Amado-Filho, G. M., Ferreira, B. P., Pereira-Filho, G. H., Thompson, F. L., Moura, R. L., & Francini-Filho, R. B. (2017). Modeling abundance, growth, and health of the solitary coral *Scolymia wellsi* (Mussidae) in turbid SW Atlantic coral reefs. *Marine Biology*, 164(4). <https://doi.org/10.1007/s00227-017-3090-4>

Cordeiro, M. C., Garcia, G. D., Rocha, A. M., Tschoeke, D. A., Campeão, M. E., Appolinario, L., Ana Paula Soares, Leomil, L., Fróes, A. M., Bahiense, L., Eduardo, C., Gomes, M., Rangel, T. F., Nogueira, B., Diogo, Thompson, M. C., Thompson, C. C., & Thompson, F. L. (2019). Insights on the freshwater microbiomes metabolic changes associated with the world's largest mining disaster. *Science of the Total Environment*, 654, 1209–1217. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.112>

Cook, R. Dennis, Weisberg, Sanford. (1982). *Residuals and Influence in Regression*. New York: Chapman and Hall. Retrieved from the University of Minnesota Digital Conservancy, <https://hdl.handle.net/11299/37076>

Covich, A. P., Palmer, M. A., Crow, T. A. (1999) The Role of benthic invertebrate species in freshwater ecosystems. Zoobenthic species influence energy flows and nutrient cycling. *BioScience* 49 (2). 120-127. <https://academic.oup.com/bioscience/article/49/2/119/239602>

Di Benedetto, A. P. M., Gatts, P. V., Bittar, V. T. (2020). Investigating food assimilation in a carnivorous teleost by stable isotopes analysis: The case of ribbonfish off south-east Brazil. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 100, 445–451. <https://doi.org/10.1017/S0025315420000338>

Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., & Kattner, G. (2008). A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(6), 230–235. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.230>

Dodds, W. K., Smith, V. H. (2016) Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams, *Inland Waters*, 6:2, 155-164, DOI: 10.5268/IW-6.2.909

Duarte, E. B., Neves, M. A., de Oliveira, F. B., Martins, M. E., de Oliveira, C. H. R., Burak, D. L., Orlando, M. T. D., & Rangel, C. V. G. T. (2021). Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam, Southeastern Brazil. *Chemosphere*, 262, 127879. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127879>

Dutra, G. F., Allen, G. R., Werner, T., McKenna, S. A. (2006). A rapid marine biodiversity assessment of the Abrolhos Bank, Bahia, Brazil. Conservation International. Washington: Center for Applied Biodiversity Science, 160 p.

Eisenbarth, S., Zettler, M. L. (2016). Diversity of the benthic macrofauna off northern Namibia from the shelf to the deep sea. *Journal of Marine Systems*, 155, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2015.10.017>

Fernandes, L., Jesus, H., Almeida, P., Sandrini, J., Bianchini, A., & Santos, H. (2022). The influence of the Doce River mouth on the microbiome of nearby coastal areas three years after the Fundão Dam failure, Brazil. *Science of the Total Environment*, 807, 151777. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151777>

Ford, A. K., Bejarano, S., Nugues, M. M., Visser, P. M., Albert, S., & Ferse, S. C. A. (2018). Reefs under Siege—the Rise, Putative Drivers, and Consequences of Benthic Cyanobacterial Mats. *Frontiers in Marine Science*, 5. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00018>

Francini-Filho, R. B., de Moura, R. L. (2008a). Dynamics of fish assemblages on coral reefs subjected to different management regimes in the Abrolhos Bank, eastern Brazil. *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 18(7), 1166–1179. <https://doi.org/10.1002/aqc.966>

Francini-Filho, R. B., & Moura, R. L. (2008b). Evidence for spillover of reef fishes from a no-take marine reserve: An evaluation using the before-after control-impact (BACI) approach. *Fisheries Research*, 93(3), 346–356. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2008.06.011>

Francini-Filho, R. B., Coni, E. O. C., Meirelles, P. M., Amado-Filho, G. M., Thompson, F. L., Pereira-Filho, G. H., Bastos, A. C., Abrantes, D. P., Ferreira, C. M., Gibran, F. Z., Güth, A. Z., Sumida, P. Y. G., Oliveira, N. L., Kaufman, L., Minte-Vera, C. V., & Moura, R. L. (2013). Dynamics of Coral Reef Benthic Assemblages of the Abrolhos Bank, Eastern Brazil: Inferences on Natural and Anthropogenic Drivers. *PLoS ONE*, 8(1), e54260. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0054260>

Francini-Filho, R. B., Marcelle Candido Cordeiro, Omachi, C. Y., Rocha, A. M., Bahiense, L., Garcia, G. D., Tschoeke, D. A., Gomes, M., Rangel, T. F., Nogueira, B., Diogo, Rafael Pombo Menezes, Mazzei, E. F., Jean-Christophe Joyeux, Eduardo, C., Thompson, C. C., & Thompson, F. L. (2019). Remote sensing, isotopic composition and metagenomics analyses revealed Doce River ore plume reached the southern Abrolhos Bank Reefs. 697, 134038–134038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134038>

Gabriel, F. Â., Hauser-Davis, R. A., Soares, L., Mazzuco, A. C. A., Rocha, R. C. C., Saint Pierre, T. D., Saggiaro, E., Correia, F. V., Ferreira, T. O., & Bernardino, A. F. (2020). Contamination and oxidative stress biomarkers in estuarine fish following a mine tailing disaster. *PeerJ*, 8, e10266. <https://doi.org/10.7717/peerj.10266>

Giongo, A., dos Anjos Borges, L. G., Marconatto, L., de Lara Palhano, P., Serbent, M. P., Moreira-Silva, E., de Abreu Siqueira, T., Martinho, C. T., Barili, R., Paz, L. V., Moser, L. I., De Marco Veríssimo, C., Ketzer, J. M. M., & Medina-Silva, R. (2020). Adaption of microbial communities to the hostile environment in the Doce River after the collapse of two iron ore tailing dams. *Heliyon*, 6(8), e04778. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04778>

Gomes, L. E. O., Correa, L. B., Sá, F., Neto, R. R., & Bernardino, A. F. (2017). The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 120(1-2), 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.056>

Gomes, L. C., Chippari-Gomes, A. R., Miranda, T. O., Pereira, T. M., Merçon, J., Davel, V. C., Barbosa, B. V., Pereira, A. C. H., Frossard, A., & Ramos, J. P. L. (2019). Genotoxicity effects on *Geophagus brasiliensis* fish exposed to Doce River water after the environmental disaster in the city of Mariana, MG, Brazil. *Brazilian Journal of Biology*, 79(4), 659–664. <https://doi.org/10.1590/1519-6984.188086>

Giarrizzo, T., Schwamborn, R., Saint-Paul, U. (2011) Utilization of carbon sources in a northern Brazilian mangrove ecosystem. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 95, 447–457. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.10.018>

Harmelin-Vivien, M., Dierking, J., Bănar, D., Fontaine, M. F., & Arlhac, D. (2010). Seasonal variation in stable C and N isotope ratios of the Rhone River inputs to the Mediterranean Sea (2004–2005). *Biogeochemistry*, 100(1-3), 139–150. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9411-z>

Hatje, V., Pedreira, R. M. A., de Rezende, C. E., Schettini, C. A. F., de Souza, G. C., Marin, D. C., & Hackspacher, P. C. (2017). The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11143-x>

Hedges, J. I. (1992). Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry*, 39(1-3), 67–93. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(92\)90096-s](https://doi.org/10.1016/0304-4203(92)90096-s)

Huson, D. H., Auch, A. F., Qi, J., & Schuster, S. C. (2007). MEGAN analysis of metagenomic data. *Genome research*, 17(3), 377–386. <https://doi.org/10.1101/gr.5969107>

Huson, D. H., Mitra, S., Ruscheweyh, H. J., Weber, N., & Schuster, S. C. (2011). Integrative analysis of environmental sequences using MEGAN4. *Genome research*, 21(9), 1552–1560. <https://doi.org/10.1101/gr.120618.111>

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (2015) Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais. Brasília, 74p.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas (2016). Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 1 ano do rompimento de barragem de Fundão - 2015/2016. Instituto Mineiro de Gestão das Águas, BeloHorizonte, 21p.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas (2017). Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 2 anos do rompimento de barragem de Fundão - 2015/2017. Instituto Mineiro de Gestão das Águas, BeloHorizonte, 35 p.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM). Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 3 anos do rompimento da Barragem de Fundão: 2015-2018. Instituto Mineiro de Gestão das Águas, BeloHorizonte, 64p.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas (2020a). Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 4 anos de rompimento da barragem de fundão 2015-2019. Instituto Mineiro de Gestão das Águas, Belo Horizonte, 79 p.

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas (2020b). Encarte especial sobre a qualidade das águas do Rio Doce após 5 anos de rompimento da barragem de Fundão 2015-2020. Instituto Mineiro de Gestão das Águas, Belo Horizonte, 74 p.

Kuznetsova, A., Brockhoff, P. B., & Christensen, R. H. B. (2017). ImerTest Package: Tests in Linear Mixed Effects Models. *Journal of Statistical Software*, 82(13). <https://doi.org/10.18637/jss.v082.i13>

Leão, Z. M. A. N., Kikuchi, R. K. P., Oliveira, M. D. M. (2019). The Coral Reef Province of Brazil. Elsevier EBooks, 813–833. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-805068-2.00048-6>

Lobbes, J. M., Fitznar, H. P., & Kattner, G. (2000). Biogeochemical characteristics of dissolved and particulate organic matter in Russian rivers entering the Arctic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(17), 2973–2983. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(00\)00409-9](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(00)00409-9)

Lotufo, G. R., Abessa, D. M. S. (2002) Testes de toxicidade com sedimento total e água intersticial estuarinos utilizando copépodos bentônicos. IN: Métodos em Ecotoxicologia Marinha: Aplicações no Brasil. Nascimento, I. A., Sousa, E. C. P. M., Nipper, M. (Eds.). Editora Artes Gráficas e Indústria Ltda. São Paulo, 262p. Cap.13:151-162.

Magalhães, D. P.; Ferrão Filho, A. S. (2008). A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecologia Brasilensis*, 12 (3), p.355-381. Disponível em: <https://www.arca.fiocruz.br/handle/icict/27395>. Acesso em: DOI: <https://doi.org/10.4257/oeco.2008.1203.02>

Magris, R. A., Costa, M. D. P., Ferreira, C. E. L., Vilar, C. C., Joyeux, J., Creed, J. C., Copertino, M. S., Horta, P. A., Sumida, P. Y. G., Francini-Filho, R. B., & Floeter, S. R. (2020). A blueprint for securing Brazil's marine biodiversity and supporting the achievement of global conservation goals. *Diversity and Distributions*, 27(2), 198–215. <https://doi.org/10.1111/ddi.13183>

Marta-Almeida, M., Mendes, R., Amorim, F. N., Cirano, M., & Dias, J. M. (2016). Fundão Dam collapse: Oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1-2), 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.039>

Mazzei, E. F., Bertoncini, A. A., Pinheiro, H. T., Machado, L. F., Vilar, C. C., Guabiroba, H. C., Costa, T. J. F., Bueno, L. S., Santos, L. N., Francini-Filho, R. B., Hostim-Silva, M., & Joyeux, J.-C. (2017). Newly discovered reefs in the southern Abrolhos Bank, Brazil: Anthropogenic impacts and urgent conservation needs. *Marine Pollution Bulletin*, 114(1), 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.059>

Mendes, L. B., De Mello, F. A., Chagas, K. R., Campelo, R. P. M., Medeiros, L. C. C., Smith, R. E. W., Furley, T. H. (2020) Ecotoxicological Assessment of the Doce River Surface Water After the Fundão Dam Collapse. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 16: 608-614. <https://doi.org/10.1002/ieam.4291>

Middelburg, J. J., & Nieuwenhuize, J. (1998). Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Marine Chemistry*, 60(3-4), 217–225. [https://doi.org/10.1016/s0304-4203\(97\)00104-7](https://doi.org/10.1016/s0304-4203(97)00104-7)

Nascimento, R. L., Alves, P. R., Di Domenico, M., Braga, A. A., de Paiva, P. C., D'Azeredo Orlando, M. T., Sant'Ana Cavichini, A., Longhini, C. M., Martins, C. C., Neto, R. R., Grilo, C. F., Oliveira, K. S. S., da Silva Quaresma, V., Costa, E. S., Cagnin, R. C., da Silva, C. A., Sá, F., & de Lourdes Longo, L. (2022). The Fundão dam failure: Iron ore tailing impact on marine

benthic macrofauna. *Science of the Total Environment*, 838, 156205.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156205>

Omachì, C.Y., Siani, S.M., Chagas, F.M., Mascagni, M.L., Cordeiro, M., Garcia, G.D., Thompson, F.L. (2018). Atlantic Forest loss caused by the world's largest tailing dam collapse (Fundão Dam, Mariana, Brazil). *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, 12, 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.rsase.2018.08.003>

Quadra, G. R., Roland, F., Barros, N., Malm, O., Lino, A. S., Azevedo, G. M., Mendonça, R. F. (2019) Far-reaching cytogenotoxic effects of mine waste from the Fundão dam disaster in Brazil. *Chemosphere* 215, 753–757. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.104>

Queiroz, H. M., Nóbrega, G. N., Ferreira, T. M., Almeida, L. S., Romero, T. B., Santaella, S. T., Bernardino, A. F., Otero, X. L. (2018) The Samarco mine tailing disaster: a possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of the Total Environment* 637, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>

R Core Team (2023) R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>

Ramaswamy, V., Gaye, B., P.V. Shirodkar, Vasudeva, R., Chivas, A. R., Wheeler, D. A., & Swe Thwin. (2008). Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. 111(3-4), 137–150. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.04.006>

Ribeiro, F. V., Sá, J. A., Fistarol, G. O., Salomon, P. S., Pereira, R. C., Souza, M. L. A. M., Neves, L. M., Amado-Filho, G. M., Francini-Filho, R. B., Salgado, L. T., Bastos, A. C., Pereira-Filho, G. H., Moraes, F. C., & Moura, R. L. (2018). Long-term effects of competition and environmental drivers on the growth of the endangered coral *Mussismilia braziliensis* (Verrill, 1867). *PeerJ*, 6, e5419. <https://doi.org/10.7717/peerj.5419>

Santos, G. S., Silva, E. E. C., Balmant, F. M., Gomes, P. C. S., & Eskinazi-Sant'Anna, E. M. (2021). Impacts of exposure to mine tailings on zooplankton hatching from a resting egg bank. *Aquatic Ecology*, 55(2), 545–557. <https://doi.org/10.1007/s10452-021-09844-7>

Segura, F. R., Nunes, E. A., Paniz, F. P., Paulelli, A. C. C., Rodrigues, G. B., Braga, G. Ú. L., dos Reis Pedreira Filho, W., Barbosa, F., Cerchiaro, G., Silva, F. F., & Batista, B. L. (2016). Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). *Environmental Pollution*, 218, 813–825. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.005>

Silva, B. S. O., Coutinho, F.H., Gregoracci, G. B., Leomil, L., de Oliveira, L. S., Fróes, A., Tschoeke, D., Soares, A. C., Cabral, A. S., Ward, N. D., Richey, J. E., Krusche, A. V., Yager, P. L., de Rezende, C. E., Thompson, C. C., Thompson, F. L. (2017). Virioplankton Assemblage Structure in the Lower River and Ocean Continuum of the Amazon. *MSphere*, 2(5). <https://doi.org/10.1128/msphere.00366-17>

Tschoeke, D. A., de Oliveira, L. S., Leomil, L., Tanuri, A., & Thompson, F. L. (2017). Pregnant women carrying microcephaly fetuses and Zika virus contain potentially pathogenic microbes and parasites in their amniotic fluid. *BMC Medical Genomics*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/s12920-016-0242-1>

U. S. EPA Method 1631 (1999) Mercury in water by oxidation, purge and trap, and cold vapor atomic fluorescence spectrometry. U.S. EPA 821-R-95-027. Office of Water, Engineering and Analysis Division (4303).

U. S. EPA (2007). Method 3015A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts, Revision 1. Washington, DC

U. S. EPA (1996) Method 3052. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods.

Vanderlei, M. R. (2022). Contaminação aquática por rejeito de mineração: o caso do desastre ambiental de Mariana (MG). Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. doi:10.11606/T.18.2022.tde-30112022-145535. Recuperado em 2024-03-06, de www.teses.usp.br

Venables, W. N., & Ripley, B. D. (2002). *Modern Applied Statistics with S*. In *Statistics and Computing*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21706-2>

Venkatesh, M. A. (2020). Appraisal of the carbon to nitrogen (C/N) ratio in the bed sediment of the Betwa River, Peninsular India. *International Journal of Sediment Research*, 35(1), 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2019.07.003>

Vergilio, C. S., Lacerda, D., Souza, T. S., Oliveira, B. C. V., Fioresi, V. S., Souza, V. V., Rodrigues, G. R., Barbosa, M. K. A. M., Sartori, E., Rangel, T. P., Almeida, D. Q. R., Almeida, M. G., Thompson, F., Rezende, C. E. (2021) Immediate and long-term impacts of one of the worst mining tailing dam failure worldwide (Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil). *Science of the Total Environment*, 756, 143697. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143697>

Weiguo, L., Zisheng, A., Weijian, Z., Head, M. J., & Delin, C. (2003). Carbon isotope and C/N ratios of suspended matter in rivers. *Applied Geochemistry*, 18(8), 1241–1249. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(02\)00249-4](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(02)00249-4)

Wentworth, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377–392. <http://www.jstor.org/stable/30063207>

Wild, M., Rouhani, S., Oehrig, J., Henrique, P., Odle, W., & Diogo. (2023). Using spatiotemporal ratio analyses to quantitatively estimate water quality recovery of the Rio Doce. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 20(1), 74–86. <https://doi.org/10.1002/ieam.4813>

Zhang, J., Kobert, K., Flouri, T., & Stamatakis, A. (2013). PEAR: a fast and accurate Illumina Paired-End reAd mergeR. *Bioinformatics*, 30(5), 614–620. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btt593>