

Nota Técnica nº 47 da Câmara Técnica de Segurança Hídrica e Qualidade de Água instituída pelo Comitê Interfederativo – Termo de Transação e Ajustamento de Conduta do Rio Doce.

Belo Horizonte, 02 de julho de 2019.

Assunto: Plano de amostragem para o Monitoramento da Qualidade da Água, Sedimentos e Material Inconsolidado nos diques S3, S4, barragem de Nova Santarém e rio Gualaxo do Norte

Técnicos envolvidos na análise: Ana Paula Fernandez (IBAMA), Maria Dulce Chicayban (IBAMA), Emilia Brito (IEMA) e Thales Altoó (IEMA)

1. INTRODUÇÃO

Na 29ª Reunião Ordinária da Câmara Técnica de Segurança Hídrica e Qualidade da Água (CT SHQA) foi apresentado o Relatório Técnico Conjunto nº05 IBAMA-IEMA (RT n.º05) (IBAMA-IEMA,2018), que trata da análise do Relatório de Investigação de Qualidade de Água, Material Particulado, Fração Coloidal, Sedimentos e Material Inconsolidado (Golder, 2018). **Como encaminhamento, além daqueles propostos no RT n.º05, a CT SHQA determinou que fosse realizada coleta com análises similares no estuário do rio Doce e que o Plano de Amostragem fosse elaborado por este grupo técnico, ao invés da Fundação Renova.** Isto posto, este relatório técnico apresenta o Plano de Amostragem, levando em consideração os encaminhamentos já elencados pelo RT Conjunto n.º05 IBAMA-IEMA e outras informações publicadas sobre os rejeitos provenientes da barragem de Fundão.

O presente estudo foi solicitado inicialmente no âmbito do processo MMA/IBAMA N° 02015.002417/2015-68 que trata da notificação 9671 E de 11.11.2015, do ofício 02001.004880/2016-84 DBFLO/IBAMA, que trata do Relatório de Vistoria realizada pelo Ibama nas áreas afetadas pelo rompimento da barragem da Samarco e Mariana/MG, e do parecer 02022.000443/2016-43 CPROD/IBAMA., O mesmo foi solicitado evido a observação da presença de um material inconsolidado, que tanto se localiza próximo ao fundo, como se apresenta em alguns locais como sobrenadante, de aspecto coloidal, nos diques S3, S4 e ao longo do rio Gualaxo do Norte, rio do Carmo e rio Doce.

Considerando a importância da fração coloidal para o conhecimento da mobilidade e disponibilidade de elementos traço (Worms *et al.*, 2010; Honeyman & Santschi,1992) e que

somente o estudo das frações particulada e dissolvida não retratam todo o fracionamento geoquímico do rejeito proveniente da barragem de Fundão. Desta forma considerou-se necessário o conhecimento da composição de cada uma das frações presentes no ambiente aquático em questão. A princípio foi solicitado que a Fundação Renova utilizasse uma metodologia de filtração comprovadamente reconhecida, como o sistema de ultrafiltração tangencial (UF) que tem sido amplamente utilizado pela comunidade científica (Souza *et al.*, 2014; Guo *et al.*, 1994). Neste a retenção ou rejeição de compostos ocorre em função de fatores como o tamanho molecular, forma, força iônica, pH e concentração dos componentes (Zhao *et al.*, 2000). Este método é o mais indicado para as análises da fração coloidal presente nos corpos hídricos. A Fundação Renova encontrou dificuldade em encontrar laboratórios para realizar o estudo conforme solicitado.

É considerado colóide por diversos autores os sólidos que vão desde 0.001 μm a 1 μm (Guo *et al.*, 2001; Stumm and Morgan, 1996), porém para fins operacionais foi utilizado pela Fundação Renova o termo “fração coloidal” para a fração que passa pela membrana de 0,45 μm ficando retida no filtro de 0,2 μm .

Neste estudo denominamos o material retido na membrana de 0,45 μm como material particulado em suspensão (MPS) e como “fração 01” o material retido no filtro de 0,2 μm .

2. PLANO DE AMOSTRAGEM

Para a elaboração do presente Plano de Amostragem levou-se em consideração:

- Encaminhamentos elencados no RELATÓRIO TÉCNICO CONJUNTO N.º05 IBAMA-IEMA (IBAMA-IEMA, 2018);
- Documento produzido pelo Instituto Lactec, como parte do Diagnóstico socioambiental dos danos decorrentes do rompimento da barragem de Fundão na bacia do rio Doce, intitulado a *Caracterização do Rejeito de Mineração do Complexo de Germano* (LacTec, 2018);
- Plano de Manejo de Rejeitos dos Trechos de 1 a 4 (CH2M, 2018) e do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático (Golder, 2017) em execução pela Fundação Renova.

2.1. Objetivo

Considerando os resultados das investigações anteriores e as solicitações provenientes da Câmara Técnica de Segurança Hídrica e Qualidade da Água (CT SHQA), foi verificada a necessidade de dar continuidade aos estudos. O objetivo deste projeto se constitui de:

- Avaliar a composição química na água, sedimentos e sólidos em suas diferentes frações;
- Conhecer como o transporte dos rejeitos provenientes da barragem de Fundão podem afetar a qualidade de água e dos sedimentos a partir dos barramentos Nova Santarém e Diques S3 e S4 além do rio Gualaxo do Norte (inserção do ponto no Gualaxo por solicitação da FRE em reunião realizada 06/06); Investigar adicionalmente a presença de produtos de degradação dos produtos químicos do processo industrial
- Verificar os efeitos ecotoxicológicos na água e nos sedimentos destes locais supracitados, além de possíveis correlações com outros parâmetros de interesse;
- Complementar análises realizadas preteritamente, conforme Ofício conjunto Ibama e Iema “Considerações sobre o documento Análise de colóides, Qualidade de Água e Sedimentos no Dique S3 e no rio do Carmo – Plano de Trabalho” e item 1 da Deliberação N° 33 de 24 de novembro de 2016 do Comitê Interfederativo (CIF) Acrescenta-se ainda que análise anterior (RELATÓRIO TÉCNICO CONJUNTO N.º 05 IBAMA-IEMA), apesar dos indícios de compostos orgânicos carbonílicos nos sedimentos dos diques e informações da investigação primária, no estudo cromatográfico exploratório da investigação secundária não se observou correlações entre os produtos utilizados pelo processo industrial e os picos (sinais) observados nas amostras ambientais. Todavia, as análises nitrogênio orgânico demonstram valores moderados, mesmo na ausência de urbanização que justifique esses níveis a partir de lançamento de esgotos sanitário, assim fazendo se necessário a uma investigação adicional.

2.2. Malha amostral

Na elaboração da malha amostral levou-se em consideração que a avaliação da qualidade dos sedimentos geralmente produz melhores resultados quando realizada na área de deposição de finos, tal qual descrito por CETESB (2018), além das batimetrias do dique S3 e os pontos de monitoramentos já realizados em campanhas anteriores (Golder, 2018). Isto posto, segue nas figuras abaixo uma expectativa da localização dos pontos de coleta.

Em reunião realizada com a Fundação Renova e o LacTec foi realocado um ponto, a pedido da Fundação Renova, do Dique S3 para o rio Gualaxo e a localização do ponto no Mirandinha foi também fornecida pela Fundação Renova. Por e-mail, a Fundação Renova ressaltou que eram dois pontos no Gualaxo do Norte, sendo um imediatamente a jusante do Dique S4, que também foi acatado pela equipe do GT. Em consenso, os técnicos reunidos definiram neste primeiro momento restringir as coletas no Complexo de Germano.

Deve ser observado que pode haver alterações em campo, de acordo com recomendações do GT Coloides, sendo que integrantes do mesmo estarão presentes durante a coleta do material. Na Tabela 01 estão descritas as características dos pontos de amostragem, de forma simplificada.



Figura 1. Localização aproximada dos pontos de coleta no Dique S3, S4, Nova Santarém e Mirandinha – Complexo Germano – proposição e o ponto no representativo no rio Gualaxo do Norte (proposto pela Fundação Renova em reunião). O Ponto 10 não se encontra no mapa. Adaptado de Google Earth (2019).

Tabela 1. Descrição simplificada dos pontos de coleta - proposta

PONTO	LOCALIZAÇÃO	REFERÊNCIA
Complexo Germano – Minas Gerais		
1	Nova Santarém	Ponto a Montante
2	Nova Santarém	Ponto a Jusante
3	Dique S3	Próximo ao ponto 3
4	Dique S3	Próximo aos pontos 4 e 6
5	Dique S3	Próximo ao ponto 5
6	Dique S3	Braço sul do reservatório de S3
7	Dique S4	Próximo aos pontos 7 e 9
8	Córrego Mirandinha	Próximo a nascente
9	Rio Gualaxo do Norte	A jusante do Dique S4
10	Rio Gualaxo do Norte	RGN01 (PMQQS)

As coletas deverão ser acompanhadas por técnicos do GT Coloides e os pontos amostrais propostos poderão ser ajustados em campo, uma vez que a região pode ter sofrido intervenções, fazendo com que os pontos propostos não sejam adequados para a investigação.

2.2. Orientações para Coleta

Deverão ser realizadas duas coletas nos mesmos pontos amostrais, caracterizando o período seco e período chuvoso; Deverão ser seguidas as metodologias de coleta já definidas no Relatório Técnico “ Investigação de Qualidade de Água, Material Particulado, Fração Coloidal, Sedimentos e Material Inconsolidado, abril, 2018” As coletas assim como a preparação e preservação das amostras foram elaboradas com base nas orientações descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA/AWWA/WEF, 2005) e no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011). Deve-se realizar as coletas para um mesmo ponto em conjunto, seguindo a ordem pré-definida na metodologia. De preferência todos os pontos da região do complexo de Germano deverão ser amostrados no mesmo dia, assim como todos os pontos da região estuarina. Deve-se realizar a coleta de período seco até setembro de 2019.

Em todos os pontos descritos na malha serão amostradas as seguintes matrizes:

Amostras de água

- Água não filtrada;
- Água filtrada na membrana de 0,45 μm ;
- Água filtrada na membrana de 0,22 μm (após ter sido filtrada na membrana de 0,45 μm).

Amostras de sólidos

- Material particulado -sólidos retidos na membrana de 0,45 μm após filtração da água bruta;
- Fração 01: sólidos retidos na membrana de 0,22 μm após filtração da água que passou na membrana de 0,45 μm ;

Sedimentos

- Superficial: amostras de sedimento superficial coletadas na interface sedimento-água usando uma draga;

- Profundo: amostras de sedimento profundo coletadas usando um equipamento *Vibracore* nos diques (Nova Santarém, S3 e S4).

Nos pontos amostrais que terão coleta de sedimento por *Vibracore* não há necessidade de coleta superficial.

As amostras deverão ser coletadas conforme segue:

Amostras de água:

- Coluna d'água < 1,5 m: uma amostra coletada (i.e. superficial);
- Coluna d'água entre 1,5 m e 2,1 m: amostras coletadas em duas profundidades (i.e. superficial e profunda);
- Coluna d'água > 2,1 m: amostras coletadas em três profundidades (isto é, superficial, meia-coluna e profunda).

Amostras de sedimento:

- Amostras de sedimento profundo coletadas usando um equipamento de *Vibracore*. Os testemunhos de sedimento, de até 100 cm, serão seccionados em duas partes, de 50 cm cada

Cascalhos, galhos, pedras e pedregulhos devem ser removidos manualmente, antes da homogeneização da amostra. **As frações de menor granulometria (“finos”), não consolidadas, não devem ser desprezadas em nenhuma das amostras coletadas.**

2.3. Análises Laboratoriais

Para as análises definidas abaixo deverão ser adotadas as metodologias já previstas no âmbito do Relatório Técnico “ Investigação de Qualidade de Água, Material Particulado, Fração Coloidal, Sedimentos e Material Inconsolidado, abril, 2018, complementadas com as metodologias descritas neste relatório. Da mesma forma deverá ser adotado o programa de Garantia de Qualidade e Controle de Qualidade (QA/QC).

2.3.1 Parâmetros e matrizes

Para cada ponto da malha amostral deve-se realizar as seguintes análises, em cada uma das matrizes assinaladas, conforme listado na Tabela 2. No caso na amostragem para sedimento e MPS a amostra deverá ser totalmente homogeneizada, incluindo os “finos” anteriormente citados.

Tabela 2. Relação de parâmetros a serem analisados conforme matriz.

Parâmetros	Água			Sedimento		
	Água Bruta	Água Fração 01	Água Fração 02	Sedimento	MPS	Sed Fração 01
Alcalinidade total						
Alumínio dissolvido						
Alumínio total						
Antimônio dissolvido						
Antimônio total						
Arsênio dissolvido						
Arsênio total						
Bário dissolvido						
Bário total						
Berílio dissolvido						
Berílio total						
Boro dissolvido						
Boro total						
Cádmio dissolvido						
Cádmio total						
Cálcio dissolvido						
Cálcio total						
Carbono inorgânico total						
Carbono orgânico dissolvido						
Carbono orgânico total						
Chumbo dissolvido						
Chumbo total						
Cobalto dissolvido						
Cobalto total						
Cobre dissolvido						
Cobre total						
Condutividade elétrica						
Cor verdadeira						
Cromo dissolvido						
Cromo total						
DBO						
Dureza total						
Enxofre total						
Estrôncio						
Ferro dissolvido						
Ferro total						
Fósforo dissolvido						
Fósforo total						

Lítio dissolvido						
Lítio total						
Magnésio dissolvido						
Magnésio total						
Manganês dissolvido						
Manganês total						
Mercurio dissolvido						
Mercurio total						
Molibdênio total						
Molibdênio dissolvido						
Níquel dissolvido						
Níquel total						
Nitrato						
Nitrito						
Nitrogênio amoniacal						
Nitrogênio kjeldahl total						
Nitrogênio orgânico						
Oxigênio dissolvido						
pH						
Potássio total						
Potencial redox						
Prata dissolvido						
Prata total						
Selênio dissolvido						
Selênio total						
Sódio dissolvido						
Sódio total						
Sólidos dissolvidos totais						
Sólidos sedimentáveis						
Sólidos suspensos totais						
Sólidos totais						
Sulfato						
Sulfetos (como H ₂ S não dissociado)						
Sulfetos totais						
Temperatura ambiente						
Temperatura da amostra						
Titânio dissolvido						
Titânio total						
Turbidez						

Vanádio dissolvido						
Vanádio total						
Zinco dissolvido						
Zinco total						
Urânio dissolvido						
Urânio total						

Além dos parâmetros e matrizes apresentados na Tabela acima, as seguintes análises deverão ser realizadas:

- Análise mineralógica para sedimentos, utilizando a mesma metodologia do Relatório Técnico “ Investigação de Qualidade de Água, Material Particulado, Fração Coloidal, Sedimentos e Material Inconsolidado, abril, 2018“
- Análise granulométrica nos sedimentos.
- Análises ecotoxicológicas

Para as análises ecotoxicológicas, devem-se priorizar as análises de ecotoxicidade crônica.

Em ambiente dulcícola deve-se realizar as seguintes análises:

- Para as matrizes **ÁGUA BRUTA** e **ELUTRIATO DE SEDIMENTO**
 Nível 1: algas verdes (ABNT NBR 12648:2018);
 Nível 2: *Ceriodaphnia spp* (ABNT 13373:2017);
- Para a matriz **SEDIMENTO BRUTO**
Hyalella spp (ABNT NBR 15470:2013) - realizar ensaio agudo e crônico.

- Análise de Fenol total em água e sedimento

De forma geral, classificam-se como fenóis os compostos orgânicos onde existe um grupamento hidroxila ligado diretamente a um anel aromático, sendo que na estrutura molecular podem estar ligados outros grupamentos funcionais. As propriedades e comportamentos destes compostos dependem da estrutura molecular dos mesmos, de acordo com os radicais incorporados a molécula. “Compostos fenólicos são classificados como poluentes perigosos devido a sua alta toxicidade e persistência no ambiente, sendo considerados como poluentes prioritários e listados como substâncias perigosas e nocivas pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. EPA, 2002)” e outras entidades.

O relatório produzido pelo Instituto Lactec, Caracterização do Rejeito de Mineração do Complexo de Germano (2018) informa que a determinação de compostos fenólicos pode ser realizada por

cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (EPA 8270E, 2014) a qual permite separar, identificar e quantificar os diversos tipos de fenóis. Adicionalmente, conforme o relatório citado, o “método EPA 9065 (1986) determina a concentração de fenóis totais pelo método espectrofotométrico, o qual não separa os diferentes tipos de fenóis presentes na amostra. O resultado expressa a soma de todos os compostos fenólicos presentes nas amostras, que reagem quimicamente com a 4-aminoantipirina na presença de ferrocianeto de potássio”.

A determinação de fenóis relativas aos pontos desta malha amostral deverão ser executadas utilizando-se o mesmo procedimento analítico utilizado para a mensuração do teor de fenóis totais, conforme citado acima (método EPA 9065 (1986), conforme realizado pelo Instituto Lactec.

4. ENCAMINHAMENTOS e CONCLUSÕES

Os sedimentos do Dique S3 e do Dique S4 são compostos por mistura de rejeitos, detritos, solos e vegetação provenientes do rompimento da barragem de Fundão, além de um percentual devido a contribuição do escoamento da bacia de drenagem (Golder, 2018). O inventário de contribuição destas misturas não foi realizado, mas de acordo com os estudos de granulometria, existe correlação destes com os rejeitos de Fundão.

Diante dos questionamentos e incertezas que tem se acumulado, tornou-se mandatário que se tenha uma análise da assinatura do rejeito para que se possa melhor entender a contribuição do mesmo ao longo da área impactada, incluindo a região costeira do Espírito Santo o que já foi repetidamente solicitado em pareceres técnicos e relatórios anteriores. Muitos estudos foram realizados com esta finalidade através da composição isotópica de determinados elementos reconhecidamente presentes no material investigado. O comportamento do potencial Zeta de sedimentos vem sendo utilizado como traçador e pode ser uma alternativa para a investigação da entrada de rejeitos de mineração no Rio Doce e região costeira. Solicita-se que a Fundação Renova proponha uma metodologia para alcançar este objetivo.

As coletas deverão ser realizadas preferencialmente no final do período seco e no período chuvoso. No final do período seco, buscando uma amostragem que favoreça a evidência e identificação dos compostos fenólicos, que são muito hidrossolúveis. E no período chuvoso, para analisar os efeitos da ressuspensão do material inconsolidado na coluna d’água. Desta forma, os meses preferenciais são agosto e janeiro (ou início de fevereiro).

Os laudos das coletas realizadas deverão ser encaminhados a CT SHQA assim que recebidos e conferidos pela Fundação Renova, num prazo máximo de 60 dias após a coleta. Após as coletas

em ambas campanhas, um relatório deverá ser elaborado e entregue a CT SHQA em até 120 dias após a última campanha amostral, sendo objetivo e contendo no máximo 100 páginas.

REFERÊNCIAS

ANDRADE Lima, L., BERNARDEZ, L., Isotope source signatures for a primary lead smelter located close to Todos os Santos Bay, Brazil. *Soil and Sediment Contamination* 20, 672-687, 2011
CETESB. Relatório de Qualidade das Águas Superficiais | Apêndice D - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. São Paulo, 2017.

CUNHA, B.C.A., Anthropogenic zinc sources in a highly contaminated tropical coastal system (sepetiba bay, rj) as revealed by stable isotopes and elementary geochemistry approaches. Dissertação de Mestrado em Geociências apresentado no Departamento de Geoquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2018

GOLDER ASSOCIATES. Investigação de Qualidade de Água, Material Particulado, Fração Coloidal, Sedimentos e Material Inconsolidado. 2018.

GRILO, C.F., QUARESMA, V.S., CHASSAGNE, Claire, KAN, Paul van, BASTOS, A. C., Zeta Potential as a tracer for iron ore tailing input. In: *XIII Encontro Nacional de Engenharia de Sedimentos - I Partículas nas Américas, Vitória-ES-Brasil, 2018*

GUO, L.; COLEMAN JR, C.H.; SANTOSCHI, P.H. The distribution of colloidal and dissolved organic carbon in the Gulf of Mexico, *Marine Chemistry*, 45:105-119., 1994. Disponível em: https://www.academia.edu/6950166/The_distribution_of_colloidal_and_dissolved_organic_carbon_in_the_Gulf_of_Mexico

GUO, L, HUNT, B, SANTOSCHI, P. Ultrafiltration behaviour of major ions in natural waters. *Water Resources*. 6: 1500-1508, 2001.

HONEYMAN, B.D.; SANTOSCHI, P.H. The role of particles and colloids in the transport of radionuclides and trace metals in the oceans. In: BUFFLE, J.; VAN LEEUWEN, H.P., editors. Environmental particles. IUPAC Environ Anal Chem Ser Lewis London 1: 379-423, 1992.

INSTITUTOS LATEC. *Diagnóstico socioambiental dos danos decorrentes do rompimento da barragem de Fundão na bacia do rio Doce - Caracterização do Rejeito de Mineração do Complexo de Germano, Curitiba-PR, 2018.*

Souza, M.D.C.; Neves, J.S. Gomes, O.V.O.; Sella, S.M.; Marques, E.D., SILVA FILHO, E.V. Fracionamento de cromo em águas superficiais por ultrafiltração tangencial. *Geochimica Brasiliensis* 28(1):2-12., 2014. Disponível em: http://www.incttmocean.com.br/pdfs/Produtos/Artigos_periodicos/264_silva-Filho-et-al.pdf

TRABER J., SIGG L., SLAVEYKOVA V.I. Colloidal organic matter from wastewater treatment plant effluents: Characterization and role in metal distribution. *Water Research*, 44:340-350., 2010.

Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409006204>

WORMS I.A.M., SZIGETI Z.A-Gorani, DUBASCOUX S., LESPE G.,
ZHAO Y.J., WU K.F., WANG Z.J., ZHAO L., LI S.S. Fouling and cleaning of membrane: a literature review. *Environmental Science*, 12(2):241-251, 2000.

WEISS D.J., Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment. *Environmental science and technology* 42, 655-664, 2008