

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

1. EQUIPE TÉCNICA – COORDENADORES DOS SUB-PROJETOS

Nome	Função	Instituição
Fabian Sá	Coordenador	UFES
Alex Cardoso Bastos	Pesquisador	UFES
Renato Rodrigues Neto	Pesquisador	UFES
Valeria da Silva Quaresma	Pesquisador	UFES
Luiz Fernando Loureiro	Pesquisador	UFES
Camilo Dias Jr	Pesquisador	UFES
Renato David Ghisolfi	Pesquisador	UFES
Ana Bonecker	Pesquisador	UFRJ
Leila Longo	Pesquisador	UFRB
Rodrigo Leão de Moura	Pesquisador	UFRJ
Gilberto Amado Filho	Pesquisador	JBRJ

2. ESCOPO

Avaliação e Monitoramento biológico e da qualidade de água e sedimentos da área marinha/estuarina definida no Anexo 3 do TR 4. O estudo de avaliação envolve a análise dos habitats marinhos e o potencial impacto derivado do desastre. O monitoramento se refere ao acompanhamento de medidas específicas nos ambientes estuarino e marinho em periodicidades amostrais mensal, trimestral e semestral, sendo esta periodicidade adaptável ao longo do tempo.

O estudo engloba:

1) Monitoramento mensal de 11 estações na plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce. A malha amostral e os parâmetros a serem analisados aumentam com a diminuição da periodicidade, conforme o Anexo 3. O monitoramento trimestral engloba 34 estações (Vitória ao limite norte do estado do ES) e o monitoramento semestral envolve 41 estações entre Guarapari (ES) e Abrolhos (BA). As coordenadas destas estações estão em planilha em anexo.

2) Coleta e análise de água e sedimento para parâmetros sedimentológicos, físicos e geoquímicos (Material Particulado em Suspensão, Granulometria, Mineralogia, Metais, Nutrientes e Compostos Orgânicos, Temperatura, Salinidade, Turbidez, entre outros) em associação com parâmetros hidrobiológicos (e.g., composição, estrutura e dinâmica das comunidades planctônicas e bentônicas a partir de coletas periódicas). Estas coletas seguem a periodicidade e as análises definidas no Anexo 3 para os ambientes estuarino e marinho. Este Programa de Monitoramento tem por objetivo monitorar os índices de contaminação/poluição de metais para os ambientes afetados e para entender variações inter-anuais e o comportamento da pluma fluvial e seu impacto na comunidade biológica.

3) Monitoramento das condições oceanográficas através da instalação de um sistema de boias e linhas de fundeio na plataforma continental, distribuídas quanto a profundidade e distância da foz para que sejam medidos parâmetros de forçantes oceanográficas (e.g., correntes, ondas e estrutura da coluna de água), material particulado em suspensão, hidroquímica de material dissolvido, tamanho do material particulado em suspensão, temperatura e salinidade da água, fluorescência, etc. A posição dos pontos de fundeio segue o que está definido no Anexo 3 e na nota técnica da CTBio. Será um total de 4 pontos de fundeio. O objetivo desta ação é investigar/medir o padrão de dispersão da pluma do Rio Doce, possibilitando assim, uma amostragem contínua e que represente diversos cenários meteo-oceanográficos.

- 4) Mapeamento dos Habitats Marinhos a partir de imageamento acústico do fundo marinho, imageamento real por vídeo transects e testemunhagem para definição da espessura do material de rejeito depositado. Avaliar o impacto nos habitats marinhos com levantamentos trimestrais por vídeo.
- 5) Monitoramento e avaliação do impacto em fundos recifais, rodolitos e macroalgas a partir de análises trimestrais e instalação de sensores e placas de incrustação. Os pontos de monitoramento estão definidos no Anexo 3 (planilha em anexo) e poderão ser alterados de acordo com o resultado do mapeamento de habitats, seguindo a devida autorização dos responsáveis. O objetivo é avaliar ao longo do tempo o impacto nos fundos recifais, rodolitos e macroalgas na plataforma adjacente a foz do Rio Doce.
- 6) Modelagem numérica com o modelo ROMS (Regional Ocean Modeling System) associado ao módulo biogeoquímico PISCES para avaliar o impacto na porção biológica, geológica e química do ambiente marinho receptor final do rejeito.
- 7) Monitoramento por imagem de satélite a partir de sensores de Temperatura da Superfície do Mar, cor verdadeira do oceano e concentração de clorofila-a, visando acompanhar, sinoticamente, a evolução temporal das feições térmicas, da pluma de sedimentos e dos efeitos na porção fitoplanctônica da cadeia trófica.
- 8) Ação emergencial para registrar eventos extremos na foz do Rio Doce. Em casos e eventos extremos como grandes picos de cheia deverá haver coleta e de dados dentro da malha mensal de pontos ou em outros pontos caso seja necessário. Esta definição deverá estar de comum acordo com os envolvidos, Fundação Renova e Órgãos Ambientais.

3. METAS

META 1 – Levantamento Mensal: Coleta em 11 estações na plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce para caracterização da variabilidade interanual do sistema dulcícola-costeiro-marinho. Nestas estações deverão ser medidos os parâmetros físicos, químicos (metais, nutrientes), biomassa de plâncton (ictio, fito e zooplâncton), e sedimento de fundo (química e sedimentologia);

META 2 - Levantamento Trimestral: As coletas serão realizadas em 34 estações com análises de parâmetros físicos, químicos (metais, nutrientes), quali-quantitativo de plâncton, macroalgas e rodolitos e sedimento de fundo (bentos, química e sedimentologia);

META 3- Levantamento Semestral: As medições semestrais deverão ocorrer nos mesmos pontos mensais e trimestrais, adicionando-se as estações em Abrolhos e em Guarapari. Nessas estações deverão ser medidos os mesmos parâmetros físicos, químicos (metais, nutrientes), quali-quantitativo de plâncton, e sedimento de fundo (bentos, química e sedimentologia) acrescidos dos parâmetros de ecotoxicidade descritos no Anexo 1;

META 4 - Medições contínuas: Fundeios em 4 (quatro) pontos, com medições de parâmetros físicos como ondas e correntes, turbidez, temperatura, salinidade e fluorescência ao longo da coluna d'água;

META 5 – Mapeamento e Monitoramento de Habitats e de Acúmulo do Rejeito: Mapeamento geológico e biológico de 3 principais habitats da plataforma adjacente à foz do Rio Doce (recifes, lama e rodolitos) com um monitoramento por vídeo em frequência trimestral. Levantamento geofísico e coleta de testemunhos para determinação da espessura dos depósitos de rejeito e sua extensão;

META 6 - Fundos de Rodolitos e Recifais: Monitorar os fundos recifais e as áreas de rodolitos e macroalgas. Instalação de sensores de temperatura e turbidez nos fundos de rodolitos da APA Costa das Algas, instalação de placas do tipo CAU para monitoramento e evolução de organismos incrustantes. Fundos recifais serão monitorados trimestralmente com imageamento por foto quadrado, medição de temperatura e turbidez, instalação de armadilhas de sedimento;

META 7 - Levantamentos Emergenciais – Levantamento emergencial em função de eventos episódicos importantes, como cheia do rio Doce (pode ser definido pelo controle de cheias ou nível d'água na Bacia), outro desastre e eventos meteorológicos de significância (a ser definido). Serão coletados os parâmetros previstos nos levantamentos mensais.

4. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
<p align="center">Planilhas com laudos de todos os parâmetros a serem coletados e medidos. O detalhamento dos dados brutos é apresentado no plano de trabalho de cada sub-projeto</p>	<p align="center">Toda Equipe</p>

5.2. ANÁLISE DE DADOS	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
<p>O projeto do Anexo 3-Marinho terá uma análise individual descritiva para cada sub-projeto e uma análise integrada discutindo a influência dos parâmetros abióticos nos parâmetros bióticos e como esta relação pode indicar os efeitos do impacto da lama de rejeito no ambiente e na biodiversidade marinha. O mapeamento de habitats permitirá uma caracterização da paisagem submarina, o que permite uma análise espacial do impacto.</p>	<p align="center">Toda Equipe</p>

5. METODOLOGIA

As metodologias de coleta e análise dos dados está descrita em cada plano de trabalho individual.

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

SUB-PROJETO: HIDROGEOQUÍMICA MARINHA

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Renato Rodrigues Neto	Coordenador	UFES
Fabian Sá	Pesquisador	UFES
Rubens Figueira	Pesquisador	USP
Marco Grassi	Pesquisador	UFPR
Cesar de Castro Martins	Pesquisador	UFPR
Profissional Doutor II	Pesquisador	UFES
Pós-Doutorado	Pesquisador	UFES
Pós-Doutorado	Pesquisador	UFES
Pós-Doutorado	Pesquisador	UFPR
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFPR
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFPR
Profissional Júnior	Pesquisador	UFPR
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFES
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFES
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFES

2. ESCOPO

Este subprojeto tem como escopo monitorar componentes químicos que são possíveis poluidores ou indicadores ecológicos no estuário do Rio Doce e região adjacente, na APA Costa das Algas, Costa Norte e Sul do ES e Parque Nacional de Abrolhos.

Anteriormente, foi elaborado uma proposta de eliminação de algumas análises químicas, uma vez que não contribuiriam de forma significativa para o monitoramento marinho, tanto como parâmetro indicador como acessório do impacto. Esta justificativa elaborada está no Anexo I deste plano de trabalho.

3. OBJETIVO

Proposta é do monitoramento marinho da foz do rio Doce e zonas adjacentes (Plataforma continental e talude) para os efeitos crônicos dos rejeitos de minério e materiais carreados pela bacia hidrográfica. Isto com base em análises químicas em matrizes sedimentares e aquosas, para avaliar a qualidade ambiental da região.

4. METAS E JUSTIFICATIVAS

Meta 1- Análises de Nutrientes

Determinar a concentração de nutrientes em amostras de água e sedimentos a serem coletados na foz do rio Doce e áreas adjacentes coletadas neste projeto conforme malha amostra do anexo 3, visando a sua variação espaço-temporal no sistema.

Meta 2- Análise de Metais

Realizar as análises de metais em amostras de água e sedimentos, em suas diferentes frações, a serem coletados na foz do rio Doce e áreas adjacentes coletadas neste projeto conforme malha amostra do anexo 3. Esta meta busca verificar alterações no aporte dos elementos analisados e sua dinâmica no sistema, relacionando com processos bióticos e abióticos.

Meta 3- Análises de Orgânicos

Realizar as análises de orgânicos em amostras de água e sedimentos a serem coletados na foz do rio Doce e áreas adjacentes coletadas neste projeto conforme malha amostra do anexo 3,

relacionando os resultados obtidos com o aporte destes compostos através da descarga fluvial, seja diretamente associado ao rejeito de minério ou impactos secundários, ou por alterações em suas fontes marinhas.

Meta 4- Integração de dados

Esta meta tem como objetivo a integração dos resultados adquiridos nas análises de orgânicos, metais e nutrientes das amostras de água e sedimentos, buscando compreender a distribuição, a variação espaço-temporal e avaliar o potencial impacto causado nas comunidades biológicas.

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Nutrientes	Renato Neto
Metais	Fabian Sá
Orgânicos	Renato Neto
Datação de testemunhos	Rubens Figueira
Especiação de metais, mercúrio e emergentes	Marco Grassi
Pesticidas e PCB	Cesar de Castro Martins

5.2. ANÁLISE DE DADOS <i>(Relacionar as análises que serão feitas e entregues até o 15º mês de vigência do Projeto)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Análise espaço-temporal da variação das concentrações de nutrientes, metais e orgânicos nas diferentes matrizes e frações ambientais analisadas na foz do Rio Doce e regiões adjacentes - Análise dos resultados obtidos em comparação com dados pretéritos existentes.	Renato Neto Fabian Sá

6. METODOLOGIA

6.1 Procedimentos para coleta de água e de sedimentos

Procedimento para água marinha

A coleta de água ao longo da coluna d'água deverá ser feita com garrafa horizontal e seguir a denominação de superfície (0 a 15cm) e fundo (cerca de 50cm acima do fundo). As análises que devem ser realizadas nestas amostras são: hidroquímica de metais, orgânicos e nutrientes.

Recipientes para armazenamento das amostras:

Utilizar frascos de polietileno (preferencialmente) ou de vidro, todos de primeiro uso, descontaminados, de boca estreita, com batoque de vedação (apenas frascos de Vidro) e tampa de rosca. Coletar, em frascos separados:

- 1000 ml de amostras para determinação de metais associado ao material particulado em suspensão e fração dissolvida;
- 1000 ml de amostras para determinação de mercúrio associado ao material particulado em suspensão e fração dissolvida;
- 500 mL de amostra para determinação de metais totais;
- 500mL para determinação de metais dissolvidos.
- 500 mL para determinação de mercúrio total;
- 500mL para determinação de mercúrio dissolvido;

Obs 1: As amostras para análise de mercúrio (Hg) devem ser coletadas separadamente.

Limpeza e descontaminação dos recipientes:

- Rinsar 2 vezes os frascos novos com solução 1:1 de ácido nítrico P.A.;
- Lavar 3 vezes com água desmineralizada;
- Rinsar com água milli-Q;
- Deixar secar antes de usar.

Critérios para aceitação das amostras:

Considera-se aceitável uma amostra de água de mar, aquela coletada nas seguintes condições:

- Pleno atendimento dos procedimentos de utilização das garrafas oceanográficas constantes neste manual;
- Certeza do correto funcionamento da garrafa amostradora;
- Descartar amostras onde a garrafa é recuperada parcialmente preenchida com água (reparar ou trocar a garrafa);
- Descartar amostras no caso de suspeita de contaminação da garrafa (descontaminar ou trocar a garrafa).

Processamento, preservação e conservação das amostras:

Amostras para metais totais:

Deverão ser preservadas pela adição de gotas de solução de ácido nítrico suprapur ou destilado até pH<2 e, em seguida, deverão ser refrigeradas. Em geral, acrescenta-se 1 ml de ácido nítrico PA (suprapur ou destilado) para cada litro de água coletado.

Posteriormente, a refrigeração deverá ser a 4°C e mantida até o momento da análise.

Obs1: A adição de ácido à amostra poderá ser suprimida caso os frascos enviados para coleta já contenham no seu interior o ácido necessário para acidificar a amostra a pH < 2.

Amostras para metais dissolvido e particulado:

Preservar a amostra apenas refrigerada a 4°C até o momento da análise. **NÃO DEVE SER ADICIONADO ÁCIDO NAS AMOSTRAS.**

Obs1: Não encher totalmente os frascos.

Obs2: Com este procedimento apenas de refrigeração das amostras, torna-se necessário que as amostras sejam entregues ao laboratório destinado a realização das análises em um período máximo de 24 horas, a partir do momento da coleta.

Procedimento para sedimento

Deve ser coletado a camada superficial do sedimento (~2cm) com auxílio de uma espátula plástica e acondicionados em potes ou sacos plásticos, sendo posteriormente refrigerados a 4°C até o momento de entrega no laboratório, desde que este período não ultrapasse 24 horas. Caso contrário, as amostras de sedimento devem ser congeladas.

Obs1: Todo o material utilizado na coleta deve ser previamente descontaminado.

6.2 Procedimentos para análise das amostras de água e de sedimentos

METAIS

Metais em água

- Metais totais

Para a extração dos metais totais nas amostras de água será utilizado o método EPA 3015A, o qual consiste em adicionar 4 ml de HNO₃ destilado (Sub-boiling) + 2ml de HCl em uma alíquota de 45ml da amostra (água), sendo em seguida aquecidas em forno micro-ondas. A quantificação dos elementos analisados foi realizada pelo método EPA 6020A e EPA 6010C, os quais empregam

técnicas de ICP-MS e ICP-OES, respectivamente. Mercúrio será analisado pela técnica de vapor frio associado ao ICP- MS.

- Metais dissolvidos

A amostra é filtrada em membrana de porosidade 0,45µm, sendo uma alíquota recolhida, acidificada (pH<2) com adição de HNO₃ destilado (Sub-boiling) e armazenada até análise. A amostra acidificada será neutralizada e passada em colunas contendo resina catiônica (Chelex®) para pré-concentração e a eliminação de sódio (Na), devido à quantificação ser realizada em ICP-MS, minimizando possíveis interferências durante a etapa de quantificação de metais. A quantificação dos elementos analisados foi realizada pelo método EPA 6020A e EPA 6010C, os quais empregam técnicas de ICP-MS e ICP-OES, respectivamente. Mercúrio será analisado pela técnica de vapor frio associado ao ICP- MS.

- Especificação de metais

A técnica denominada DGT é relativamente recente, tendo sido desenvolvida por Davison e Zhang (1994) para medir quantitativamente espécies metálicas lábeis em sistemas aquáticos naturais, de maneira *in situ*. Nos dias atuais estes dispositivos estão sendo utilizados também em como sedimentos, água intersticial e solos (Davison e Zhang, 1994; Zhang e Davison, 1995, 1999, 2000, 2001).

Os dispositivos DGT permitem a separação das espécies lábeis no local de estudo, a partir do emprego de um hidrogel que age como uma camada difusiva, e da posterior acumulação dos analitos em uma fase ligante. A teoria na qual o DGT se baseia é decorrente das características difusionais das espécies metálicas e de semimetais em um hidrogel e nas propriedades sortivas de uma resina.

No sistema DGT uma camada contendo uma resina de troca iônica (Chelex-100), ou ainda outro material trocador, é separada da solução da amostra de água por um filme fino de uma matriz porosa (hidrogel) de espessura rigorosamente conhecida. O hidrogel controla o fluxo, ou seja, o transporte de massa das espécies no dispositivo. As espécies que se difundem livremente no hidrogel são aquelas que apresentam tamanhos moleculares suficientemente menores que o tamanho de poro do hidrogel. Nesta fase, o transporte das espécies ocorre por difusão molecular, pois o gel polimérico apresenta cerca de 90% de água e permite o movimento livre em escala molecular. As espécies livres e aquelas capazes de se dissociar de complexos metálicos na fase difusiva são acumuladas, por meio da complexação ou troca iônica, em uma resina ou material adsorvente.

Na aplicação deste dispositivo em uma amostra de água, há uma camada de difusão entre sua superfície e a solução. Nestas condições ocorre o transporte dos analitos só por difusão molecular. Em poucos minutos de imersão, é estabelecido um gradiente de concentração linear entre a solução e o hidrogel devido à diferença de concentração dos metais presentes no meio e no sensor, de acordo com a Primeira Lei de Difusão de Fick. O meio de ligação adsorve as espécies que se difundiram no sensor. As espécies lábeis medidas são o íon livre presente na solução ou o íon livre oriundo da dissociação de complexos metálicos, dependendo da estabilidade e da cinética de dissociação destes complexos. Complexos grandes e estáveis tais como os formados entre íons metálicos e substâncias húmicas, assim como os metais associados ao material particulado e colóides, não são capazes de permear a camada difusiva e não contribuem na medida.

Portanto, o dispositivo DGT apresenta a capacidade de discriminar as espécies que sofrem difusão no hidrogel de acordo com a labilidade, com os coeficientes de difusão das espécies e com a cinética de dissociação dos complexos durante o tempo da medida (Gimpel *et al.*, 2003). A Figura que segue mostra a representação esquemática do dispositivo DGT evidenciando seus principais componentes.

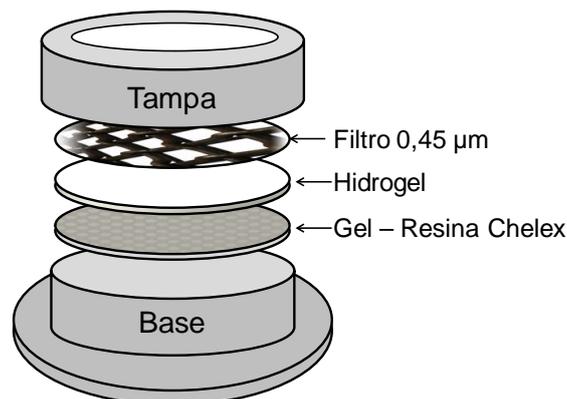


Figura 1. Esquema representativo do dispositivo DGT comercial.

A concentração da espécie metálica acumulada na resina em um tempo adequado pode ser determinada por uma técnica instrumental depois de uma etapa de eluição ácida (Zhang e Davison, 1995). Da maneira que ocorre a acumulação das espécies no DGT e o processo de extração dos analitos, que envolve a utilização de pequenos volumes de solução ácida, pode-se estabelecer um sistema de pré-concentração de espécies de interesse. De acordo com Zhang e Davison (1995), a aplicação do DGT durante um dia no ambiente aquático pode resultar em um fator de concentração de aproximadamente 300 vezes. Tal situação permite realizar medidas em concentrações bastante baixas, na ordem de pmol L^{-1} . Esse processo de pré-concentração apresenta duas vantagens. A primeira refere-se ao aumento de sensibilidade que proporciona a detecção de concentrações bastante reduzidas de espécies lábeis. O segundo aspecto está relacionado com o fato que ocorre a extração da espécie de interesse da matriz, minimizando interferências nas medidas.

Para realização das medidas, os dispositivos são montados em laboratório, transportados para o campo, onde são aplicados por um período de tempo adequado. Em seguida são recolhidos, desmontados e a camada adsorviva é submetida a uma eluição com solução ácida, sendo em seguida realizada a determinação das espécies por uma técnica analítica instrumental adequada, como por exemplo a espectrometria de emissão ótica em plasma acoplado indutivamente (Chostak et al, 2015).

Metais no material particulado em suspensão

O material particulado em suspensão (MPS) será obtido através da filtração de uma alíquota de amostra da água marinha através de membrana filtrante de acetato de celulose com porosidade de $0,45\mu\text{m}$. O material retido pela membrana será caracterizado quanto a sua composição geoquímica através das análises descritas abaixo. Mercúrio será analisado pela técnica de vapor frio associado ao ICP- MS.

- **Metais parciais**

Na membrana saturada pelo MPS será adicionado 10ml de HNO_3 destilado (sub-boiling) e aquecidas em forno micro-ondas (EPA 3051A). Após o término do período de digestão ácida, as amostras serão filtradas em filtro qualitativo e a quantificação dos elementos presentes no extrato será realizada em ICP MS (Método EPA 6020A).

- **Terras Raras**

A decomposição das amostras de MPS para análise de elementos terras raras será realizada pela abertura total proposta no método EPA 3052, utilizando HF destilado (sub-boiling), HNO_3 destilado (sub-boiling) e H_2O_2 (Merck). Na membrana saturada pelo MPS será adicionado 10ml desta mistura de reagentes e aquecidas em forno micro-ondas. Após o término do período de digestão ácida, as amostras serão filtradas em filtro qualitativo e a quantificação dos elementos presentes no extrato será realizada em ICP MS (Método EPA 6020A).

Metais em sedimentos

- **Metais totais**

A decomposição das amostras de sedimentos para análise metais totais será realizada pela abertura total proposta no método EPA 3052, utilizando HF destilado (sub-boiling), HNO_3 destilado (sub-boiling) e H_2O_2 (Merck). Em 0,25g de sedimento, previamente liofilizado e macerado, será adicionado 10ml desta mistura de reagentes e aquecidas em forno micro-ondas. Após o término do período de digestão ácida, as amostras serão filtradas em filtro qualitativo e a quantificação dos elementos presentes no extrato será realizada em ICP MS (Método EPA 6020A). Mercúrio será analisado pela técnica de vapor frio associado ao ICP- MS.

- **Metais parciais**

Para análise de metais parciais será utilizado o método EPA 3051A (Extração parcial). 0,25g de sedimento será liofilizado e macerado (gral e pistilo de ágata), sendo adicionado 10ml de HNO_3 destilado (sub-boiling) e aquecidas em forno micro-ondas. Após o término do período de digestão ácida, as amostras serão filtradas em filtro qualitativo e a quantificação dos elementos presentes no extrato será realizada em ICP MS (Método EPA 6020A).

- Extração sequencial de metais

Análise de metais nas diferentes frações presentes nos sedimentos será realizada através da extração sequencial proposta por Tessier et al., (1979) ou o proposto no método BCR (Tabela 1). Este método propõe a quantificação de metais presentes em 4 a 5 frações distintas obtidas pela eluição sequencial de uma mesma amostra sedimentar (Tabela 4). Os metais nos diferentes extratos obtidos serão quantificados em ICP-MS (EPA 6020A). Mercúrio será analisado pela técnica de vapor frio associado ao ICP- MS. Ressalta-se que as frações F1 e F2 são obtidas (suprimidas) em um único extrato no método BCR, sendo, portanto, 4 frações ao final.

Tabela 4 - Comparação entre as diferentes frações obtidas pelo método de extração sequencial proposto por Tessier *et. al.* (1979) e método BCR.

Frações	Método de extração sequencial Tessier <i>et al.</i> (1979)	Componentes sedimentares extraídos Tessier <i>et al.</i> (1979)	Frações	Método de extração sequencial BCR	Componentes sedimentares extraídos BCR
F1 - Trocável	1 M MgCl ₂ , pH 7, 1 h	Íons trocáveis			
F2 Adsorvida/Carbonática	– 1 M NaOAc, pH 5 (HOAc), 5 h	Íons adsorvidos, carbonatos	F1 - Solúvel em ácido	0,11 M HOAc, 16 h	Íons trocáveis e carbonatos
F3 - Redutível	0,04 M NH ₂ OHHCl in 25% (v/v) HOAc, 6 h, 96°C	Óxidos de ferro e manganês	F2 - Redutível	0,1 M NH ₂ OHHCl, pH 2 (HNO ₃), 16 h	Óxidos de ferro e manganês
F4 - Sulfídica/Orgânica	30% H ₂ O ₂ , pH 2 (HNO ₃), 5 h at 85°C, extracted with 3,2 M NH ₄ OAc em 20% HNO ₃ (v/v), 0,5 h	Sulfetos/Orgânicos	F3 - Oxidável	30% H ₂ O ₂ , pH 2 (HNO ₃), 2 h a 85°C, extraído com 1 M NH ₄ OAc pH 2 (HNO ₃), 16 h	Sulfetos/Orgânicos
F5 - Residual	HF – HNO ₃ – H ₂ O ₂	Metais ligados em minerais litogênicos	F4 - Residual	Aquecimento HF/HNO ₃ concentrado.	Metais ligados em minerais litogênicos

- Terras Raras

A decomposição das amostras de sedimentos para análise metais totais será realizada pela abertura total proposta no método EPA 3052, utilizando HF destilado (*sub-boiling*), HNO₃ destilado (*sub-boiling*) e H₂O₂ (Merck). Na membrana saturada pelo MPS será adicionado 10ml desta mistura de reagentes e aquecidas em forno micro-ondas. Após o término do período de digestão ácida, as amostras serão filtradas em filtro qualitativo e a quantificação dos elementos presentes no extrato será realizada em ICP MS (Método EPA 6020A).

ORGÂNICOS

Serão estudados todos os compostos orgânicos listados pelas normativas ambientais regidas pelo CONAMA para água e sedimento. Sendo assim, será avaliada a presença de Hidrocarbonetos, tanto os de origem biogênica quanto antrópica (HC) e Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) a fim de avaliar a entrada de material relacionado a atividade antrópica. Com o objetivo de melhor avaliar a geoquímica sedimentar e se os processos diagenéticos foram modificados em função do aporte do material de rejeito, serão determinados biomarcadores lipídicos tais como: triterpenóides, hopanóides, ácidos graxos, entre outros. A fim de avaliar o aporte de material oriundo de efluentes domésticos e industriais serão determinados esteróis, pesticidas, bifenilas policloradas (PCB), fenóis e contaminantes emergentes, tais como fármacos e outros. Também será verificada a presença de amins tanto éter amins graxas, quanto amins aromáticas a fim de serem utilizadas como marcadores moleculares do material oriundo da barragem de rejeito.

- **Hidrocarbonetos (Alifáticos, Hidrocarbonetos Totais de Petróleo, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e biomarcadores lipídicos)**

As amostras recebidas após as campanhas de coleta serão armazenadas refrigeradas (amostras de água) e em freezer (amostras de sedimento) até os procedimentos laboratoriais para a determinação de hidrocarbonetos. Amostras de sedimento recebida serão liofilizadas e posteriormente homogeneizadas por maceração com auxílio de grau e pistilo. As metodologias a serem utilizadas para a extração e determinação de hidrocarbonetos de petróleo, HPA e biomarcadores serão baseadas nos protocolos EPA 3510C - Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, EPA 3540c - Soxhlet Extraction (USEPA, 1996), EPA 8270d - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) (USEPA, 2007). Amostras de água (1 L) serão extraídas em funil de separação com hexano (50 mL x 3) e o extrato bruto submetido a fracionamento em coluna cromatográfica por adsorção com sílica gel e alumina conforme a ser descrito também para as amostras de sedimento. Aproximadamente 10 g de sedimento liofilizado e 2 g de cobre ativado para a remoção de enxofre molecular serão adicionados em cartuchos de celulose e extraídos em Soxhlet (12 h / 250 mL de diclorometano). A fim de verificar a eficiência de extração serão adicionados às amostras no início da extração, padrões *surrogates* deuterados (5 µg n-C_{20d}, 5 µg n-C_{24d} e 5 µg n-C_{30d} e 100 ng de p-terfenil-d14). Após a obtenção do extrato bruto, este será reduzido para o volume de aproximadamente 1 mL em evaporador rotatório e reservados para posterior fracionamento. Os processos de *clean up* e fracionamento dos extratos são realizados em coluna cromatográfica empacotada com 8 g de sílica (ativada a 160 °C / 16 h e desativada com 2 % m/v de água ultrapura tipo milli-Q[®]) e 1 g de alumina (calcinada a 450 °C / 4 h e desativada com 2 % m/v de ultra pura tipo milli-Q[®]). A fração dos hidrocarbonetos alifáticos (F1) será eluída com 50 mL de hexano, a fração rica em hidrocarbonetos aromáticos (F2) eluída com 70 mL da mistura diclorometano:hexano (1:1 v/v), a F3 contendo esteróis e álcoois será eluída com 50 mL de acetato de etila e por último a fração contendo ácidos carboxílicos (F4) será eluída com 50 mL de metanol. As frações eluídas são concentradas em evaporador rotativo e o solvente trocado por hexano ajustado a aproximadamente 1 mL. Em seguida são adicionados respectivamente na F1 e F2 os padrões internos n-C_{16d} (5 µg / mL) e um mix de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados (100 ng / mL) para a determinação dos hidrocarbonetos de petróleo e HPA, respectivamente. Aliquotas das frações F1 e F2 foram reunidas e injetadas para a determinação da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Para a quantificação de biomarcadores como terpanos, esteróis e ácidos presentes nas frações F3 e F4 será utilizado o alfa-colestano como padrão interno. A quantificação e identificação dos compostos será realizada através de um cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890 com detector por ionização em chama e por cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890 acoplado a espectrômetro de massas 5975c, ambos equipados com auto amostradores CTC Combi Pal, injetor *Split/splitless* e coluna capilar DB-5MS (30 m x 0.250 mm x 0.25 µm). A curva analítica para a determinação de alcanos e HTP será preparada a partir de um mix padrão de alcanos (n-C₈

– C₄₀) na faixa de concentração de 0,5 a 50,0 µg / mL com padronização interna (n-C_{16d} – 10 µg / mL). A determinação quantitativa de HTP será feita pela integração da área total dos cromatogramas, englobando toda a fração resolvida e não-resolvida através da determinação da linha de base, descontando-se as áreas dos picos dos padrões. A programação de temperatura é configurada com a temperatura inicial de 60 °C por 1 min, então 6 °C / min até 300 °C por 30 min. Para as determinações utilizando-se GC-MS, as condições são as mesmas citadas, com o acréscimo dos parâmetros de temperaturas do injetor, interface, fonte de íons e quadrupolo: 300 °C; 300 °C, 200 °C e 150 °C, respectivamente. A quantificação dos HPA também é realizada por curva analítica via padronização interna. As curvas analíticas são construídas na faixa de concentração de 5 a 1000 ng / mL utilizando como padrão interno uma solução contendo 5 HPA deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12) na concentração de 100 ng / mL. Os íons utilizados para a quantificação 16 HPA prioritários, assim como dos seus respectivos padrões internos, estão descritos na Tabela 02. Os HPA serão determinados através do monitoramento full scan (*m/z* 50-550) e do monitoramento de íons selecionados (SIM), seguindo as seguintes características: temperatura inicial de 40 °C por 2 min, com taxas de aquecimento de 25 °C / min até 100 °C, 5° C / min até 230 °C, 2 °C / min até 270 °C mantidos por 5 min e 5 °C / min até a temperatura final de 300 °C. Para a determinação dos biomarcadores lipídicos serão utilizadas curvas analíticas com padrões autênticos para esteróis e ácidos graxos. Os demais compostos identificados serão determinados em função do padrão interno adicionado, devido a inexistência de padrões comerciais referentes as classes a serem avaliadas. A identificação dos compostos é feita pela comparação com injeção de soluções contendo padrões autênticos e consulta à biblioteca de espectros de massas NIST do equipamento.

Tabela 5 - Íons de quantificação dos 16 HPA e padrões internos.

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

Verificações periódicas referentes a resposta analítica do sistema cromatográfico serão feitas com injeções dos padrões durante as análises das amostras de sedimento. Nestes ensaios será utilizado como critério de aceitação para controle de qualidade uma variação máxima de 10 % no sinal cromatográfico dos padrões injetados dentro da curva analítica previamente construída. Controles de branco de extração, vidraria, ensaios de fortificação e recuperação também são realizados como controle de garantia das análises.

Valores de recuperação obtidos na faixa entre 70 e 120 % são considerados aceitos como índices de bom desempenho analítico para o método. Cada batelada de extração deve conter uma prova em branco para avaliação da confiabilidade analítica, representando testes de controle e garantia de qualidade (QA/QC). Ainda como QA/QC, para verificar a precisão e exatidão do método analítico, serão realizadas análises de amostras de sedimento certificado de referência (Standard Reference Material NIST 1941b).

- **Pesticidas clorados e bifenilas policloradas (PCB)**

Os sedimentos serão processados conforme método analítico descrito em UNEP (1992). Aproximadamente 100g de sedimento são secos em um liofilizador, desagregados utilizando almofariz e pistilo de porcelana,

homogeneizados e armazenados em frascos de vidro. Durante as análises, aproximadamente 20g de sedimento seco são adicionados 100µL de uma mistura de padrões subrogados para a determinação de compostos organoclorados (PCB 103 (C-103N) e PCB 198 (C-198N), AccuStandard, USA). Posteriormente, extraídos em aparato Soxhlet durante 8 h com 80 mL de n-hexano e diclorometano (1:1) (J. Baker, México). Os extratos são concentrados a 2 mL e submetida à purificação por cromatografia de adsorção em coluna de alumina, com eluição de 15mL de uma mistura 30% diclorometano em n-hexano para a obtenção da fração contendo os compostos organoclorados. Os extratos resultantes são então concentrados a aproximadamente 500 µL.

Os PCB e pesticidas organoclorados serão identificados e quantificados em um cromatógrafo a gás da Agilent Technologies 7890A acoplado a espectrômetro de massas e injetor automático, conforme USEPA 8081b e USEPA 8082. A coluna capilar utilizada será com as seguintes características: fase estacionária de 5% fenil-metil-siloxano, 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura do filme. A injeção de 1µL do extrato da amostra será em modo sem divisão de fluxo (*splitless*). A programação de temperatura do forno tem início em 100°C (1min) com aumento à taxa de 5°C min⁻¹ até 140°C (1min), aumentando a 1,5°C min⁻¹ até 250°C (1min) e 10°C min⁻¹ até 300°C permanecendo isotérmico por 5 min. A temperatura do injetor mantida a 300°C.

As amostras de sedimento superficial serão analisadas para Alfa-HCH (BHC), Beta-HCH (BHC), Gama-HCH (BHC), Delta-HCH (BHC), DDT (somatório dos isômeros p,p'- e o,p-), DDE (somatório dos isômeros p,p'- e o,p-), DDD (somatório dos isômeros p,p'- e o,p-), dieldrin, endrin, Alfa-clordano, Gama-clordano e o somatório de 7 congêneres de PCBs (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) em sua fração total, conforme na Tabela III do Anexo da Resolução CONAMA 454/12. A identificação dos pesticidas clorados e PCBs será baseada nos tempos de retenção de padrões autênticos.

A quantificação é realizada contra padrões externos através das curvas analíticas de cada analito e os padrões subrogados PCB103 e PCB198. A recuperação da metodologia avaliada utilizando-se 2,4,5,6-tetracloro-m-xileno (TCMX, M-8082-SS-10X, AccuStandard, USA) como padrão interno e o desempenho analítico através da análise de matrizes fortificadas com padrões, replicatas e brancos analíticos.

- **Éter-aminas e aminas aromáticas**

Amostras de sedimento liofilizado (10 g) fortificados com trifetilamina são extraídas com diclorometano por sonicação (3 x 15 mL) ou por Soxhlet (250 mL) por 12 horas (metodologia baseada em Alzaga et al. 1999). A fração dissolvida de amostras de água (1000 ml) são passadas por cartuchos Lichrolut EN (200 mg), previamente ativados com 7 mL de MeOH a 1 ml min⁻¹ e, em seguida, 3 ml de água Milli Q a 1 ml min⁻¹. Após, são submetidas a etapa de secagem sob vácuo durante 15 min, e a eluição realizada com 3 ml de acetona, seguido de 3 ml de acetato de etila utilizando sistema de extração em fase sólida.

A determinação quantitativa das aminas será realizada por cromatografia em fase gasosa equipado com um espectrômetro de massas e amostrador automático. Injeção realizada no modo splitless, (ativação em 40 s em 280°C). Hélio utilizado como gás de arraste (1 mL min⁻¹). A temperatura do forno programada de 90°C (1 min) a 120°C a 10°C min⁻¹ e, em seguida, a 320°C a 6°C min⁻¹ mantendo a temperatura final durante 15 min. Colunas analíticas utilizadas: DB-5 de 30m, ID 0,25 mm e espessura de filme 0,25 mm (J & W Scientific). GC-MSD no modo eV EI operando no modo full scan (40-550 uma), temperaturas de fonte de íons e de linha de transferência de íons de 220 e 280°C, respectivamente.

- **Contaminantes Emergentes**

A determinação de contaminantes emergentes é comumente realizada utilizando-se técnicas cromatográficas, empregadas após uma etapa de extração, seguida de uma outra de purificação do extrato. Uma das formas mais eficientes de se realizar a extração consiste na utilização da técnica de extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*). O cartucho precisa ser condicionado, em seguida é feita a extração dos compostos de interesse presentes em um dado volume da amostra. Por fim, os analitos retidos no cartucho de SPE são eluídos utilizando-se um solvente apropriado. O excesso de solvente é evaporado e em seguida um dado volume desta solução é injetado no cromatógrafo.

- **Fenóis**

Amostras de água serão analisadas conforme metodologia EPA EPA SW 846 8270D EPA SW 846 3500C.

ELEMENTAR

- **Carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e enxofre.**

A caracterização da matéria orgânica será realizada através de análises sobre a composição de seus elementos majoritários, a predominância isotópica entre eles e as moléculas que formam. As análises da composição elementar (C, N, P, S) nos sedimentos deste estudo serão realizadas após a descarbonatação, através da adição de HCl 1,0 mol L⁻¹ diretamente nas amostras dentro dos frascos de análises. Este procedimento será então repetido por duas vezes sendo as amostras secas em estufa a 60 °C por 12 h.

A determinação dos teores de carbono orgânico (CO) e nitrogênio total (NT) será realizada com aproximadamente 10 mg de amostra dos sedimentos utilizando um analisador elementar (Euro Vector EA3000). Os testes de exatidão para carbono total e carbono orgânico foram realizados com padrão certificado.

ISÓTOPOS

- **Isótopos estáveis (carbono e nitrogênio), ²¹⁰Pb/¹³⁷Cs, compostos orgânicos específicos.**

Isótopos estáveis: Na avaliação do aporte orgânico para os sedimentos da região costeira, a amostra será descarbonatada com o uso de HCl 10%, lavada com água ultrapura e centrifugada para a remoção do sobrenadante. O residual será seco por liofilização e a análise de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio (sem a remoção do carbono inorgânico) será realizada por meio de um analisador Elementar com interface de fluxo contínuo, acoplado a espectrômetro de massa com razão isotópica. A razão isotópica de cada amostra será referenciada contra o material padrão seguindo a fórmula a seguir:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{org.}} \text{ ou } \delta^{15}\text{N}_{\text{Total}}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_{\text{Amostra}}}{R_{\text{Padrão}}} \right) - 1 \right] \times 10^3$$

Sendo, R é a razão ¹³C/¹²C ou ¹⁵N/¹⁴N.

- **Isótopos ²¹⁰Pb/¹³⁷Cs e taxa de sedimentação**

A determinação de ²¹⁰Pb será realizada a partir da medida da emissão de seus raios gama, da ordem 47 keV. O efeito da auto-absorção, devido a emissões menores de 100 keV deve ser levado em consideração, para isso, em cada amostra analisada será realizado um cálculo do fator de auto-absorção, parâmetro este utilizado no cálculo da atividade final do ²¹⁰Pb. Assim a atividade do ²¹⁰Pb é calculada pela equação 1:

$$A_{\text{Pb-210}} = \frac{(C \times F) - BG}{t \times m \times p_{\gamma} \times \varepsilon}$$

em que,

$A_{\text{Pb-210}}$ é a atividade do ²¹⁰Pb na amostra (Bq.kg⁻¹);

C é o número de contagens do ²¹⁰Pb na amostra;

F é o fator de auto-absorção;

BG é o número de contagens da radiação de fundo na região do ²¹⁰Pb (47 keV);

t é o tempo de contagem da amostra, em segundos;

m é a massa da amostra, em quilogramas;

p_{γ} é a probabilidade de emissão da radiação gama proveniente do ²¹⁰Pb igual a 0,0418;

ε é a eficiência do detector.

A atividade de ¹³⁷Cs por espectrometria gama é obtida por meio da Equação 3:

$$A_{Cs-137} = \frac{C - BG}{t \times m \times p_{\gamma} \times \varepsilon}$$

em que,

A_{Cs-137} é a atividade do ^{137}Cs na amostra (Bq.kg^{-1});

C é o número de contagens do ^{137}Cs na amostra;

BG é o número de contagens da radiação de fundo na região do ^{137}Cs (661 keV);

t é o tempo de contagem da amostra, em segundos;

m é a massa da amostra, em quilogramas;

p_{γ} é a probabilidade de emissão da radiação gama proveniente do ^{137}Cs igual a 0,850;

ε é a eficiência do detector.

A análise do branco para os radionuclídeos em estudo é realizada contando-se um pote plástico vazio no mesmo tempo estabelecido para as amostras. Para cada energia tem-se um valor que é considerado como a radiação de fundo ou *background*; este valor é, então, subtraído da contagem da amostra procedendo-se então à determinação da sua atividade.

NUTRIENTES DISSOLVIDOS (SOMENTE EM ÁGUA)

- **Ortofosfato, nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e silício reativo dissolvido**

Análises de nutrientes dissolvidos serão realizadas pelo meio de análise de fluxo contínuo ("Continuous Flow Analysis" - CFA), com o uso de um Seal Autoanalyzer (AA3), o qual possui métodos certificados pela USEPA.

- Silicato: A análise será realizada pela técnica de Armstrong (1967). Consiste na adição de uma solução acidificada de molibdato de amônio na amostra para produzir o ácido molibdico que é reduzido para ácido molibdoso (composto azul) com a adição de cloreto de estanho II. Ácido tartárico é adicionado para evitar a interferência do fosfato. A amostra será passada por uma célula de 10 mm e a absorbância medida a 660 nm.

- Nitrato + Nitrito: Será realizado o procedimento modificado de Armstrong (1967), o qual a amostra atravessa uma coluna redutora de cádmio, sendo o nitrato presente quantitativamente reduzido a nitrito. O reagente sulfanilamida é introduzido na amostra seguido pelo reagente N-(1-naftil) etilenodiamina dicloridrato, que associam-se e formam o azo corante vermelho. O fluxo passa por uma célula de 10mm e a absorbância medida a 520nm.

- Nitrito: A análise será realizada conforme descrito para nitrato + nitrito, com a exceção da coluna de cádmio.

- Fosfato: A modificação do procedimento descrito Bernhardt e Wilhems será empregada com o uso de uma solução ácida de molibdato de amônio adicionada a amostra para a produção do ácido fosfomolibdico, assim reduzida para ácido fosfomolibdoso (composto azul) com a adição de sulfato de dihidrazina. O produto da reação é aquecido a aproximadamente 55 °C para melhorar o desenvolvimento da coloração e o fluxo passado por uma célula de 10 mm e absorbância medida a 820 nm.

- Nitrogênio Amoniacal: O método utilizado será uma modificação do procedimento de Koroleff (1969, 1970). O nitrogênio amoniacal será analisado via reação de Berthelot, no qual o ácido hipocloroso e fenol reagem com a amônio em uma solução alcalina para formar o azul de indofenol. A amostra é passada por uma célula de 10 mm e a absorbância medida a 660 nm.

- **Nitrogênio e fósforos totais.**

Análises de nutrientes totais serão realizadas por prévia digestão com persulfato de potássio de acordo com Valderrama (1981) e analisadas por fluxo contínuo ("Continuous Flow Analysis" - CFA), conforme métodos para nitrato e ortofosfato descritos anteriormente.

- **Especiação de fósforo (P)**

Com a premissa de verificar o carreamento de compostos fosfatados por toda a bacia hidrográfica do rio Doce pela lama de rejeitos de minério e aportados na plataforma continental, serão realizadas análises de fosfato em diferentes matrizes sedimentares.

O método utilizado é descrito por Anschutz e Deborde (2016) e consiste em uma extração sequencial para a mensuração de fósforo em água intersticial P-trocável, P-ligado a ferro, P associado a apatita biogênica, P associado apatita autigênica e carbonato, P associado apatita detrital e formas inorgânicas e P orgânico.

As etapas de extração são descritas na tabela abaixo e cada extrato analisado por colorimetria segundo Murphy e Riley (1962) (Tabela 6):

Tabela 6 - Etapas de extração e cada extrato a ser analisado por colorimetria segundo Murphy e Riley (1962)

Fração extraída	Extrator (tempo)	Reação química
P-trocável	NaHCO ₃ + H ₂ O + tolueno 3x24h	Desorção sem atividade bacteriana em água artificial
P-ligada a ferro(III) amorfo	Ascorbato (20 g/L) 24h	Redução de óxidos de ferro(III) amorfo e dissociação do P.
P-ligado a ferro(III) cristalino	ditionito citrato bicarbonato 4h	Dissociação de óxido de Fe(III) redutível e P associado.
P-ligado a hidroxiapatita autigênica	NH ₄ Cl (2M) 16h	Dissociação da hidroxiapatita e P associado.
P-ligado a apatita carbonática autigênica	Acetato de Sódio 16h	Dissociação da apática carbonática e P associado.
P-ligado a apatita detrital e carbonato	HCl (1M) 16h	Dissociação ácida de carbonatos e apatita.
P-orgânico	H ₂ SO ₄ (18M) 16h	Dissociação ácida da matéria orgânica.

- **Parâmetros Físico-químicos e biológicos**

pH, ORP, Salinidade, sulfetos totais, alcalinidade, DBO₅ (somente em água), DQO₅ (somente em água), coliformes totais e fecais (somente em água) e *Escherichia coli* (somente em água).

As medições dos parâmetros físico-químicos (pH, ORP, oxigênio dissolvido e sólidos totais dissolvidos) serão realizadas *in-situ* com o auxílio de uma sonda multiparâmetro.

Parâmetros de temperatura, salinidade, pressão, turbidez e fluorescência serão medidos *in-situ* com a utilização de um CTD com fluorímetro e turbidímetro acoplados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anschutz, P.; Deborde, J. Spectrophotometric determination of Phosphate in Matrices from Sequential Leaching of Sediments. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 14, p. 245-256, 2016.

- Alzaga, R., Mesas, A., Ortiz, L., Bayona, J.M. Characterization of organic compounds in soil and water affected by pyrite tailing spillage. **Science of The Total Environment**, v. 242, n. 1-3, p. 167–178, dez. 1999.
- Armstrong, F. A. J.; Stearns, C. A.; Strickland, J. D. H. The Measurement of Upwelling And Subsequent Biological Processes by Means of the Technicon Autoanalyzer and Associated Equipment. **Deep-Sea Research**, v. 14, p. 381-389, 1967.
- Bernhardt, H., Wilhelms, A. The continuous determination of low level iron, soluble phosphate and total phosphate with the AutoAnalyzer. **Technicon Symposia**, v. 1, p. 385-389, 1967.
- Chostak, C.L.; Campos, M.S.; Silva, S.B.; Abate, G.; Grassi, M.T. Modified DGT devices using alternative materials for the speciation of trace elements in natural waters. **Quimica Nova**, 38, 356, 2015.
- Davison, W.; Zhang, H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, 367, 546, 1994.
- Frémion, F.; Courtin-Nomade, A.; Bordas, F.; Lenain, J.F.; Jugé, P.; Kesten, T.; Mourier, B. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. **Science of the Total Environment**, 562 201–215. 2016.
- Gimpel, J.; Zhang, H.; Davison, W.; Edwards, A. C. *In situ* trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis, and filtration. **Environmental Science & Technology**, 37, 138, 2003.
- Koroleff, F. Direct determination of ammonia in natural waters as Indophenol Blue. **International Conference of the Exploration of the Sea**, n.9, 1969.
- Murphy, J.; Riley, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.
- Pourabadehei, M; Mulligan, C.N. Effect of the resuspension technique on distribution of the heavy metals in sediment and suspended particulate matter. **Chemosphere** 153 58-67. 2016.
- Pourabadehei, M; Mulligan, C.N. Resuspension of sediment, a new approach for remediation of contaminated sediment. **Environmental Pollution** 213 63-75. 2016.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, 51, 844–851. 1979.
- UNEP. United Nations Environment Programme. Determination of petroleum of hydrocarbons in sediments. Reference Methods For Marine Pollution Studies. v. 20, 1992.
- USEPA. **Method 350.1: Determination of Ammonia Nitrogen by Semi-automated Colorimetric**. Disponível em: < <http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3501.pdf>>.
- USEPA. **Method 353.2, Revision 2.0: Determination of Nitrate-Nitrite Nitrogen by Automated Colorimetry**. Disponível em: < https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_353-2_1993.pdf>.
- USEPA. **Method 365.5: Determination of Orthophosphate in Estuarine and Coastal Waters by Automated Colorimetric Analysis**. Disponível em: < https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=309420>.
- USEPA. **Method 366: Determination of Dissolved Silicate in Estuarine and Coastal Waters by Gas Segmented Continuous Flow Colorimetric Analysis**. Disponível em: <<http://www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-366.pdf>>.
- USEPA. **Method 3015A: Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. U.S. Environmental Protection Agency**. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3015a.pdf>USEPA.

- USEPA. **Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>
- USEPA. **Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>.
- **Method 3500c: Organic Extraction And Sample Preparation. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3500c.pdf>
- USEPA. **Method 3510c: Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3510c.pdf>
- USEPA. **Method 3540c: Soxhlet Extraction. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <http://www.epa.gov/solidwaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>, 1996.
- USEPA. **Method 6010C: Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-6010c.pdf>
- USEPA. **Method 6020A: Inductively coupled plasma - mass spectrometry. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-6020a.pdf>
- USEPA. **Method 8082a: Polychlorinated Biphenyls (Pcbs) By Gas Chromatography. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/8082a.pdf>
- USEPA. **Method 8081b: Organochlorine Pesticides By Gas Chromatography. U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8081b.pdf>
- USEPA. **Method 8270d: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). U.S. Environmental Protection Agency.** Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8270d.pdf>, 2007.
- Valderrama, J. C. The Simultaneous Analysis of Total Nitrogen and Total Phosphorus in Natural Waters. **Marine Chemistry**, v. 10, p. 109-122, 1981.
- Zhang, H.; Davison, W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurements of trace metals in aqueous solution. **Analytical Chemistry**, 67, 3391, 1995.
- Zhang, H.; Davison, W. Diffusional characteristics of hydrogel used in DGT and DET techniques. **Analytica Chimica Acta**, 398, 329, 1999.
- Zhang, H.; Davison, W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. **Analytical Chemistry**, 72, 4447, 2000.
- Zhang, H.; Davison, W. In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. IUPAC, **Pure and Applied Chemistry**, 73, 9, 2001.

ANEXO A**JUSTIFICATIVAS REFERENTE AS ANÁLISES QUÍMICAS**

Concordamos que as análises de Colimetria (Coliformes Totais, Coliformes fecais e *Escherichia coli*), demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO) e Tributilestanho (TBT) podem ser excluídas, uma vez que não contribuiriam de forma significativa para o monitoramento marinho, tanto como parâmetro indicador como acessório do impacto.

As análises mantidas têm suas justificativas apresentadas por tópicos referentes a metais e terras raras, nutrientes e orgânicos. As demais análises presentes no TR que não são solicitadas suas retiradas ou mantidas e justificadas, como por exemplo, a datação através da técnica de ^{210}Pb , serão realizadas.

Ressalta-se que no tópico “3.2 – Parâmetros físico-químicos da água” presente no TR, informa em “Recipientes para armazenamento das amostras” que deverão ser utilizados frascos para coleta de amostras para determinação de metais associados ao material coloidal, entretanto a metodologia apresenta os procedimentos para metais e arsênio no material particulado em suspensão (MPS), que ao nosso entendimento é mais condizente com o estudo proposto, uma vez que a obtenção da fração coloidal é muito incerta através da filtração convencional. Desta forma, as amostras coletadas seguirão o procedimento de análise de metais no MPS, como definido na metodologia proposta no plano de trabalho.

ABORDAGEM

A periodicidade e número amostral referente a cada análise foram discutidas e são apresentadas a seguir (Tabela 1). Desta forma, foi considerado, dentro do número total de estações, uma subdivisão em dois grupos menores de estações denominados “prioritárias 1” e “prioritárias 2”. As estações “prioritárias 1” terão tratamento analítico diferenciado, com análises específicas a serem desenvolvidas (além das análises comuns), como por exemplo, extração sequencial e especiação de metais e arsênio, em amostras de sedimento e água, respectivamente. Estas estações “prioritárias 1” estão localizadas, na malha amostral proposta, mais próximas a costa e em dois transectos longitudinais a esta, sendo um na região da foz do Rio Doce e outro em Abrolhos, abrangendo locais de maior deposição da lama de rejeito e de interesse ecológico.

Tabela 1 - Periodicidade de amostragem, número de amostras e parâmetros a serem analisados.

Matriz	Período	Extrações amostrais	Prioritárias 1	Parâmetros/Análises	Prioritárias 2	Parâmetros
Água	Mensal	11	6	Metais dissolvidos	5	Metais dissolvidos
				Metais totais		Metais totais
				Metais MPS		Metais MPS
				Metais especiação (DGT)		Nutrientes
				Orgânicos		Elementar (MPS)
				Nutrientes		
				Elementar (MPS)		
Sedimento		11	6	Metais especiação	5	Metais parciais
				Terras raras		Metais totais
				Orgânicos		Terras raras
				Fósforo especiação		Orgânicos
				Elementar		Elementar
Água	Trimestral	34	13	Metais dissolvidos	21	Metais dissolvidos
				Metais totais		Metais totais
				Metais MPS		Metais MPS
				Metais especiação (DGT)		Nutrientes
				Orgânicos		Elementar (MPS)
				Nutrientes		
				Elementar (MPS)		
Sedimento		34	13	Metais especiação	21	Metais parciais
				Terras raras		Metais totais
				Orgânicos		Terras raras
				Fósforo especiação		Orgânicos
				Elementar		Elementar
Água	Semestral	41	23	Metais dissolvidos	18	Metais dissolvidos
				Metais totais		Metais totais
				Metais MPS		Metais MPS
				Metais especiação (DGT)		Nutrientes
				Orgânicos		Elementar (MPS)
				Nutrientes		
				Elementar (MPS)		
Sedimento		41	23	Metais especiação	18	Metais parciais
				Terras raras		Metais totais
				Orgânicos		Terras raras
				Fósforo especiação		Orgânicos
				Elementar		Elementar

METAIS E ELEMENTOS TERRAS RARAS

Metais E Arsênio

O conhecimento das concentrações de metais e arsênio é imprescindível ao monitoramento da qualidade da água e dos sedimentos em função do rompimento da barragem de rejeito de mineração do Fundão, no município de Mariana, estado de Minas Gerais. Alguns elementos apresentam nítida variação na concentração conforme a proximidade e o aumento da presença dos rejeitos da mineração na região estuarina do Rio Doce, como é o caso dos elementos Fe, Al, Mn, Cr e Zn. Por outro lado, outros elementos apresentam variação na concentração, mas sem uma possível relação direta com a lama de rejeitos, como por exemplo, Ni e As (UFES, 2017).

Pereira, et al. (2008) estudando os efeitos dos rejeitos de minério de ferro em uma lagoa costeira indicam que a mineração e processamento do minério de ferro são fontes potenciais e influenciam

claramente nas concentrações de Fe, Mn, Cu, Cr e Ni. Variações nas concentrações de Fe, Mn e Cu também podem estar associadas a ocorrências naturais na área de mineração, devido ao enriquecimento no depósito de minério de Fe. Por outro lado, através do processo de moagem do minério de ferro pode ocorrer enriquecimento de Cr e Ni nos locais da barragem, devido ao desgaste das bolas de moagem, as quais contêm ligas de Fe-Cr e Fe-Ni.

A realização das análises de metais e arsênio totais e parciais em amostras de água permanecerão em todas as amostras pois já vem sendo desenvolvidas ao longo do monitoramento realizado pela UFES e as concentrações servem como comparativo aos valores orientadores presentes na Resolução CONAMA 357/05. Outra análise mantida é a de metais e arsênio associados ao material particulado em suspensão (MPS), uma vez que a fase particulada é de extrema importância para a compreensão dos processos geoquímicos de adsorção e dessorção destes elementos, além dos processos sedimentares.

A determinação das frações parciais e totais nos sedimentos superficiais é necessária para efeito comparativo com valores estabelecidos em outras pesquisas que antecederam à chegada da lama de rejeitos. As análises de metais e arsênio parciais nos sedimentos superficiais também foram desenvolvidas durante o monitoramento realizado pela UFES, auxiliando, portanto, a compreensão dos possíveis impactos em escalas temporal e espacial.

Nas amostras de sedimento superficial provenientes das estações "prioritárias 1" será realizada a extração sequencial de metais e arsênio. Este procedimento envolve a separação química dos elementos nas frações trocável, redutível, oxidável e residual. A introdução de grande quantidade de óxido de ferro, principal componente da lama de rejeitos, pode alterar a mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade potencial de metais e arsênio no ambiente (CORINGA et al., 2016; ROSA, et al., 2011), sendo a extração sequencial uma importante ferramenta para a compreensão deste tipo de impacto.

Terras raras

A análise de elementos terras raras (ETRs) torna-se importante na relação da composição dos sedimentos com sua possível fonte. ETRs presentes em um determinado sedimento refletem a química de sua fonte, pois são insolúveis e presentes em baixas concentrações na água do mar, sendo transportados principalmente como material particulado. Assim, o único fator mais importante contribuinte para o conteúdo dos ETRs em sedimentos clásticos é a sua procedência.

As variações e razões das concentrações de ETRs, bem como a sua interpretação conjunta com outros metais, foram utilizadas na determinação de assinaturas químicas em minérios de ferro presentes no Quadrilátero Ferrífero (OLIVEIRA et al., 2015). Óxidos de ferro, alumínio e manganês possuem correlações positivas com ETRs, sendo importantes meios transportadores, estando entre os principais atributos em solos e depósitos sedimentares em relação ao teor de ETRs (PAYE, 2014).

Desta forma, a quantificação de ETRs, associada a outros metais, pode elucidar sobre a origem, transporte e sedimentação do material que compõe atualmente os depósitos sedimentares costeiros. Além disso, evidenciar sobre processos de mistura da lama de rejeitos com outros materiais provindos dos solos erodidos ou de sedimentos costeiros depositados anteriormente ao rompimento da barragem de rejeitos da mineração.

NUTRIENTES

Nutrientes dissolvidos nitrogenados (nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal), fosfatados (ortofosfato) e silicosos (silício reativo dissolvido), bem como nutrientes totais (nitrogênio e fósforo) são essenciais para microrganismos planctônicos (fitoplâncton) para a formação celular e amplamente utilizados para avaliar a estrutura dessas comunidades (HECKY; KILHAM 1988; ALONSO-RODRÍGUEZ *et al.*, 1999; SCHMIT *et al.*, 1999; EÇA, *et al.*, 2014). Concomitantemente, elementos traço, especialmente o ferro (Fe), estão associados a limitações de crescimento dos organismos fitoplanctônicos, mesmo em ambientes com elevados níveis de nutrientes dissolvidos relativos (MARTIN *et al.*, 1989; HUTCHINS; BRULAND, 1998; GREGG *et al.*, 2003; MOORE *et al.*, 2013). Assim, faz-se necessário o estudo e avaliação dos nutrientes dissolvidos e sua relação com os organismos planctônicos em um evento de elevado aporte de ferro e outros metais, como o caso do desastre de Mariana, pois o distúrbio na concentração dos nutrientes pode causar sérios danos ecológicos.

Além dos efeitos com a comunidade planctônica pela relação de nutrientes e metais (principalmente o Fe), efeitos de produtos utilizados na flotação reversa em barragem de minério, como éter aminas, éter diaminas, aminas aromáticas, amido de milho, etc. (ARAUJO, *et al.*, 2005) podem contribuir para o incremento de nutrientes nitrogenados na bacia do rio Doce e nas regiões marinhas, podendo alterar comunidades de organismos e causar efeitos adversos em humanos caso haja consumo de água com elevadas concentrações desses compostos (JOOSSENS *et al.*, 1996; GREER E SHANON, 2005;

TSUGANE E SASAZUKI, 2007). Impactos diretos aos rejeitos não são os únicos que podem estar relacionados ao incremento de nutrientes no ambiente afetado pelos rejeitos. Impactos indiretos causados pelo carreamento de materiais acumulados na bacia hidrográfica e em barragens ao longo do rio também precisam ser avaliados e contabilizados. Além disso, a sílica, nutriente utilizado principalmente por diatomáceas, é diretamente ligada a rochas, na forma de silicatos, sendo um indicador de água continental. Neste caso específico, pode ser utilizado como um indicador direto da lama que chegou ao estuário e região marinha. É importante mencionar que os primeiros estudos no estuário, mostraram um aumento significativo na concentração dos nutrientes com possíveis alterações ecológicas (UFES, 2017).

Devido ao fato do aporte da lama de rejeitos, rica em óxidos de ferro, poder alterar a disponibilidade e distribuição do fósforo presente no sedimento, sendo este um nutriente importante para a produção primária, a análise de sua especiação faz-se necessária e importante perante a avaliação dos possíveis impactos.

ORGÂNICOS

Aminas, hidrocarbonetos, HPA, ácidos graxos

Muitas são as etapas que envolvem todo o processo de exploração e beneficiamento de minério de ferro. Nestas etapas são utilizados diversos aditivos químicos e inorgânicos. Em particular, podemos citar a etapa de flotação que dispense um intensivo uso de reagentes químicos. Os reagentes de flotação podem ser classificados como coletores, espumantes e modificadores (WILLS e MUNN (2006); PERES *et al.* (2007)]. Dentre os coletores, estes podem ainda ser divididos em duas classes como aniônicos ou catiônicos. Sendo assim, a quantidade de compostos químicos que são utilizados para este fim é imensa, destacando-se o uso de: ácidos carboxílicos/alquil carboxilatos, alquil sulfatos/sulfonatos, alquil hidroxamatos e aminas. Destes citados anteriormente, a classe de compostos mais utilizados para a flotação de minério de ferro é o grupo das aminas, mais especificamente das éter monoaminas e éter diaminas (BULATOVIC, 2007, MONTE e PERES, 2004).

Segundo dados de Batisteli (2007), somente a SAMARCO, consumia cerca de 1500 toneladas de amina por ano em seu Concentrador. Em 2005, a mesma representou aproximadamente 48% dos gastos totais com reagentes. Ainda segundo o autor:

“A expectativa para anos seguintes era de elevação no consumo de amina devido, principalmente, às metas crescentes de produção e à redução dos teores de ferro nos minérios. Sabe-se, ainda, que grande parte dessa amina adicionada ao processo é descartada na polpa do rejeito para as barragens, estando presente na água e adsorvida nas partículas minerais compostas, predominantemente, de quartzo”.

Estudos correlacionando a presença de aminas em área afetadas por acidentes com envolvendo de rejeitos de mineração são descritos na literatura científica. Uma variedade de trifenilaminas bromadas, mono e dicloradas foram identificadas em amostras água superficiais, de lama e solo provenientes de áreas afetadas pelo acidente ocorrido em Aznalcóllar, (ALZAGA *et al.*, 1999). Durante o período de retirada do rejeito tóxico de Aznalcóllar para recuperação do ambiente, também foram identificadas aminas aromáticas em material particulado atmosférico (QUEROL *et al.*, 1999).

Ainda com relação as aminas, sabe-se que são descartadas para as barragens de rejeitos após o processo de flotação. Os mecanismos de degradação destes compostos não são muito conhecidos, nem quais os subprodutos são formados, podendo serem até mais tóxicos do que os compostos de origem.

Além do uso de aminas, a combinação de diaminas com coletores extensores de cadeia (reagentes apolares – óleos combustíveis), tem sido também aplicada para a concentração de minério de ferro por flotação. Os principais extensores de cadeia utilizados são ácidos e álcoois graxos que ligados aos agrupamentos amina aumentam a capacidade de flotação (NEDER e FILHO, 2005).

Em 2004, Pereira já citava o uso da combinação de eterdiaminas com querosene na flotação de minérios itabiríticos (PEREIRA, 2004). Pereira (2004) ainda cita que o uso de óleos combustíveis no processo de flotação em áreas de mineração é uma prática usual. Descreve o uso destes aditivos em áreas de mineração, à época controladas pela antiga Samitri, e que hoje são operadas pela SAMARCO, é uma prática usual:

“Como já é sabido da utilização de óleos combustíveis na flotação catiônica reversa do minério de ferro (Samitri em Alegria, hoje CVRD, e CSN em Casa de Pedra), esse trabalho pretende apenas lançar as bases tecnológicas fundamentais para sustentar essa utilização, bem como melhorar as mesmas pela introdução de inovações nos reagentes empregados, utilizando emulsificantes, e métodos de preparação das emulsões.” pp.189

Durante a flotação, maior parte das aminas fica contida na polpa do rejeito, juntamente com a sílica, e posteriormente é descartada para as barragens de rejeito, podendo, portanto, serem potenciais fontes de contaminação para o meio ambiente.

Além do uso de aminas durante o processo de flotação, devemos salientar a grande quantidade de compostos e misturas utilizados como espumantes. Dentre os mais comuns utilizados na indústria de mineração de ferro estão cresóis (metil fenóis), óleos de pinho (mistura de hidrocarbonetos e álcoois terpênicos, sendo o principal componente o α -terpineol), álcoois sulfatados, entre outros (SILVA, 2008).

Todos os reagentes orgânicos utilizados na concentração de óxidos de ferro são nocivos ao ambiente aquático, uma vez que reduzem a absorção de oxigênio, diminuindo a autodepuração dos rios (ARAÚJO, 2007). Diante da preocupação com as condições ambientais atuais do Rio Doce após o acidente com a lama, uma avaliação/monitoramento minucioso quanto a presença destes compostos, em especial as aminas, deve ser realizado devido às alterações que estes podem causar a biota local.

Dessa forma, observamos a necessidade de monitoramento de várias classes de compostos orgânicos. Isto tudo devido a grande quantidade de compostos aqui relacionados que são amplamente utilizados pela indústria de mineração de ferro em suas atividades. Tal avaliação/monitoramento também se justifica devido a inexistência de informações a respeito dos processos utilizados pela SAMARCO, assim como da composição dos rejeitos de sua produção.

A fim de verificar a presença e a correlação direta ou não com o rejeito, dentro deste contexto, ressaltamos a necessidade de análises para a determinação de hidrocarbonetos, HPA, aminas e ácidos graxos.

Salientamos ainda, que a determinação destes compostos nas amostras de água e sedimento auxiliarão no acompanhamento dos processos mitigatórios de recuperação do Rio Doce e conseqüentemente na avaliação da eficiência dos processos utilizados, uma vez que poderemos inferir por meio destas análises a qualidade do material orgânico fluvial transportado para o ambiente costeiro.

Em relatórios já apresentados, destacamos as altas concentrações de hidrocarbonetos e HPA encontrados logo após a passagem da lama perto da desembocadura do Rio Doce. Nestes estudos verificamos que estes compostos apresentaram tendência de aumento tanto sazonal quanto espacial similar aos demais parâmetros estudados correlacionados com a lama de rejeitos. Estes compostos podem ser analisados como possíveis traçadores da lama, caso detectados nas amostras.

Fenóis

A determinação de fenóis nas amostras de água é justificada como citada anteriormente devido ao uso de cresóis como agentes espumantes. Fenóis apresentam alta toxicidade em água e portanto, devem ser contemplados nas análises de água, conforme se orienta a regulamentação do CONAMA.

Pesticidas, PCBs e contaminantes emergentes

Acreditamos que a orientação para determinar a concentração de pesticidas, PCBs e contaminantes emergentes se fez presente no TR, para que se pudesse avaliar todo e qualquer efeito do desastre, não causado apenas pela toxicidade da lama, mas sim devido ao seu efeito de carrear compostos e produtos da calha do rio para a região estuarina e marinha. A lama extravasou o leito do rio causando a destruição de edificações e estruturas de uso público e privado, como estações de esgoto pluvial e sanitário carreando diversos contaminantes que podem ser tanto de origem de efluentes domésticos quanto industriais. Também grandes áreas de agricultura e pecuária foram varridas com a lama, carreando provavelmente, uma grande quantidade de pesticidas para os corpos hídricos e estes alcançando o oceano. Insta mencionar que os PCBs e Pesticidas constam na Resolução CONAMA 357/05.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso-Rodríguez, R.; Páez-Osuna, F.; Cortés-Altamirano, R. Trophic Conditions and Stoichiometric Nutrient Balance in Subtropical Waters Influenced by Municipal Sewage Effluents in Mazatlán Bay (SE Gulf of California). **Marine Pollution Bulletin**, vol. 4, pág. 331-339, 2000.

- Alzaga, R *et al.* Characterization of organic compounds in soil and water affected by pyrite tailing spillage. **Science of The Total Environment**, v. 242, n. 1–3, p. 167–178, dez. 1999.
- Araujo, A. C.; Viana, P. R. M.; Peres, A. E. C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals Engineering**, vol. 18, pág. 219-224, 2005.
- Araújo, D. M. Reciclagem de Resíduos da Flotação de Minério de Ferro: Caracterização e Estudos da Biodegradação das Aminas nas Barragens de Rejeito. **Tese de Doutorado** (Doutorado em Ciências-Química). Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- Batisteli, A. E. C. P. *Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro*. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- Bulatovic, S. M. (2007). *Handbook of Flotation Reagents*. Elsevier Science & Technology Books, v. 1, 448p
- Coringa, J. E. S., PEZZA, L., CORINGA, E. A. O., WEBER, O. L. S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazonica**, VOL. 46(2): 161 – 174. 2016
- Eça, G. F.; Lopes, J. B. B. S.; Souza, M. F. L.; Belém, A. L. Dissolved inorganic nutrients and chlorophyll on the narrow continental shelf of eastern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, vol. 62 (1), pág. 11-21, 2014.
- Greer, R. F.; SHANON, M. Infant methemoglobinemia: the role of dietary nitrate in food and water **Pediatrics**, vol. 116, n.3, pág. 784, 2005.
- Gregg, W. W.; Ginoux, P.; Schopf, P. S.; Casey, N. W. Phytoplankton and iron: validation of a global three-dimensional ocean biogeochemical model. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, vol. 50, pág. 3143-3169.
- Hecky, R. E.; Kilham, P. Nutrients limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: A review of recent evidence on the effects of enrichment. **Limnology and Oceanography**, vol. 33(4), pág.796-822, 1988.
- Hutchins, D. A.; Bruland, K. W. Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime. **Nature**, vol. 393, pág. 561-564, 1998.
- Joossens, J. V.; Hill, M. J.; Elliott, P.; Stamler, R.; Lesaffre, E.; Dyer, A.; Nichols, R.; Kesteloot, H. Dietary salt, nitrate and stomach cancer mortality in 24 countries: European Cancer Prevention (ECP) and the INTERSALT Cooperative Research Group. **International Journal of Epidemiology**, vol. 25, pág. 494–504, 1996.
- Martin, J. H.; Gordon, R. M.; Fitzwater, S.; Broenkow, W. W. Vertex: Phytoplankton/iron studies in the Gulf of Alaska. **Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers**, vol. 36(5), pág. 649-680, 1989.
- Monte, M. B. M.; Peres A. E. C. (2004). *Química de superfície na flotação*. Tratamento de Minérios, CETEM, p.339 – 407, Rio de Janeiro.
- Moore, C. M.; Mills, M. M.; Arrigo, K. R.; Berman-Frank, I.; Bopp, L.; Boyd, P. W.; Galbraith, E. D.; Geider, R. J.; Guieu, C.; Jaccard, S. L.; Jickells, T. D.; Roche, L. La.; Lenton, T. M.; Mahowald, N. M.; Marañón, E.;
- Marinov, I.; Moore, J. K.; Nakatsuka, T.; Oschlies, A.; Saito, M. A.; Thingstad, T. F.; Tsuda, A.; Ulloa, O. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation. **Nature geoscience**, vol. 6, pág. 701-710, 2013.
- Neder, E. E., Salles, L. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. **Trabalho apresentado no XXI ENTMME**, Natal-RN, novembro, 2005.

- Oliveira, L. A. R.; Rosière, C. A.; Rios, F. J.; Andrade, S.; Moraes, R. Chemical fingerprint of iron oxides related to iron enrichment of banded iron formation from the Cauê Formation - Esperança Deposit, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: a laser ablation ICP-MS study. **Brazilian Journal of Geology**, 45(2): 193-216, June 2015.
- Paye, H, S. Teor e distribuição de elementos terras raras e comparação de métodos de extração de elementos traço em solos brasileiros. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa. 84p. 2014.
- Pereira, A. A., Hattum, B., Brouwer, A., Bodegom, P. M., Rezende, C. E., Salomons, W. Effects of iron-ore mining and processing on metal bioavailability in a tropical coastal lagoon. **Journal Soils Sediments**, 8:239–252. 2008
- Pereira, S. R. N. *O uso de óleos apolares na flotação catiônica reversa de um minério de ferro*. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal De Minas Gerais, 2004
- Peres, A. E. C; Salum, M. J. G.; Valadão, G. E. S. Araújo, A. C. (2007). *Métodos de Concentração In. Introdução ao Tratamento de Minérios*. Editora UFMG, p. 105-139, Belo Horizonte.
- Querol, Xavier *et al.* Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities. **Science of the Total Environment**, v. 242, n. 1–3, p. 89–104, 1999.
- Rosa, T. D. L. Avaliação da relação entre indicadores microbiológicos de toxicidade e a biodisponibilidade de metais em um ecossistema costeiro (Baía de Sepetiba – RJ). **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal Fluminense. 107p. 2011.
- Schmit, V. H.; Tilman, G. D.; Nekola, J. C. Eutrophication: Impacts of excess nutrient inputs on freshwaters, marine, and terrestrial ecosystems. **Environmental Pollution**, vol. 100, pág. 179-196, 1999.
- Silva, R. R. R. *Interação e entre Surfactantes na Flotação de Minérios de Ferro*. **Tese** (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- Tsukigane, S.; Sasazuki, S. Diet and the risk of gastric cancer: review of epidemiological evidence. **Gastric Cancer**, vol. 10, pág. 75-83, 2007.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO (UFES). Monitoramento da Influência da Pluma do Rio Doce após o rompimento da Barragem de Rejeitos em Mariana/MG - Novembro de 2015: Processamento, Interpretação e Consolidação de Dados. **Relatório Técnico**. Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Humanas e Naturais, Departamento de Oceanografia. 254p. 2017.
- Wills, B.A.; Munn, N. M. (2006). *Mineral Processing Technology*. Elsevier Science & Technology Books, Edition 7, 267-352p.

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

SUB-PROJETO: SEDIMENTOLOGIA

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Valéria da Silva Quaresma	Coordenação	UFES
Marcos Tadeu Orlando	Pesquisador	UFES
Caio Turbay	Pesquisador	UFES
Pós Doutor	Pesquisador	UFES
Pós Doutor	Pesquisador	UFES
Pós Doutor	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES
Técnico Nível Superior	Pesquisador	UFES
Técnico Nível Superior	Pesquisador	UFES
Técnico Nível Superior	Pesquisador	UFES
Técnico Nível Superior	Pesquisador	UFES
Técnico Nível Superior	Pesquisador	UFES
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFES

2. ESCOPO

O escopo deste projeto é monitorar o padrão de dispersão do material particulado em suspensão (MPS) bem como acompanhar a evolução do depósito sedimentar oriundo do Rio Doce na plataforma adjacente. A caracterização do material de rejeito, seja do ponto de vista sedimentológico ou mineralógico, bem como as variações na concentração do MPS irão integrar a base de conhecimento para o melhor entendimento do padrão de dispersão da pluma do Rio Doce, seu alcance e extensão ao longo da zona costeira e plataforma continental adjacente.

3. OBJETIVO

Investigar e monitorar os processos de aporte, dispersão e sedimentação na foz do Rio Doce e plataforma continental adjacente, tanto do Material Particulado em Suspensão (MPS) quanto do depósito sedimentar de fundo.

Objetivos específicos:

1. Amostrar, caracterizar e quantificar o MPS em estações pré-definidas;
2. Investigar e determinar o padrão de aporte, dispersão e sedimentação do MPS sob influência de diferentes forçantes meteoceanográficas e fluvial;
3. Caracterização do sedimento de fundo do ponto de vista granulométrico, composicional e mineralógico (cristalografia e mineralogia das argilas);
4. Identificar áreas preferenciais de acúmulo do rejeito;

4. METAS E JUSTIFICATIVAS

Meta 1- Análise mensal de MPS e sedimento de fundo

Processamento e análise de dados mensais coletados em 11 estações (pré-definidas no TR); determinação de concentração de MPS; determinação de granulometria, densidade, teor de CaCO_3 e MO dos sedimentos de fundo; e elaboração da planilha de dados e alimentação de banco dos dados.

Meta 2- Análise trimestral de MPS e sedimento de fundo

Processamento e análise de dados trimestrais coletados em 34 estações (pré-definidas no TR); determinação de concentração de MPS; determinação de granulometria, mineralogia de argila (em

amostras pré-selecionadas), densidade, teor de CaCO_3 e MO dos sedimentos de fundo; e elaboração da planilha de dados e alimentação de banco dos dados.

Meta 3- Análise semestral de MPS e sedimento de fundo

Processamento e análise de dados semestrais coletados em 41 estações (pré-definidas no TR); determinação de concentração de MPS; determinação de granulometria, densidade, teor de CaCO_3 e MO dos sedimentos de fundo; e elaboração da planilha de dados e alimentação de banco dos dados.

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Granulometria Teor de Carbonato Teor de Matéria Orgânica Concentração de Material Particulado em Suspensão Mineralogia de amostras de fundo	Profa. Valéria Quaresma Prof. Marcos Tadeu Orlando

5.2. ANÁLISE DE DADOS <i>(Relacionar as análises que serão feitas e entregues até o 15º mês de vigência do Projeto)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Análise espaço-temporal da variação do sedimento depositado (quanto a granulometria e composição) e do material em suspensão (quanto a concentração) na foz do Rio Doce e regiões adjacentes (mensal/trimestral e semestralmente). Discussão da variabilidade do processo sedimentar considerando a integração dos dados sedimentares com os dados de fundeio. - Análise dos resultados obtidos considerando dados pretéritos existentes.	Profa. Valéria Quaresma Prof. Caio Turbay Prof. Marcos Tadeu Orlando

6. METODOLOGIA

PROCEDIMENTOS DE COLETA

Coleta de água para determinação de concentração de mps:

A coleta de água ao longo da coluna d'água deverá ser feita com garrafa horizontal e seguir a denominação de superfície (0 a 15cm), meio (metade da profundidade – variável nas estações) e fundo (cerca de 50cm acima do fundo).

Deverá ser coletado 2L de água e armazenadas em frascos. Esses frascos devem ser refrigerados logo após a coleta. Caso haja possibilidades e logística as amostras poderão ser filtradas a bordo, durante a execução do trabalho de campo. Na embarcação, uma sub-amostra deverá ser imediatamente submetida a medição de turbidez.

Coleta de sedimento

A coleta de sedimento de fundo deverá ser realizada com *box corer* ou busca fundo *Van Veen* desde que se possa sub-amostrar estratigraficamente os estratos.

Uma vez aberta, a amostra deverá ser fotografada e identificada pelo número da estação e datada com marcação da hora de coleta. A análise de ocorrência da lama alaranjada na superfície da amostra deverá ser anotada e, se possível, determinar com uma régua a espessura desta lama de menor densidade. Deverão ser coletadas subamostras seguindo a seguinte metodologia:

Densidade - amostrar os centímetros superficiais (primeiros 2cm) usando um *ependorf* ou tubo de 5ml, de peso conhecido, e seguindo o reconhecimento da lama alaranjada. O volume total coletado deve ser conhecido.

Granulometria total e mineral de argila - amostrar sedimento superficial (primeiros 5cm) obtendo cerca de 200 gramas de amostra.

PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES

Análise de concentração MPS

Para determinação da concentração do Material Particulado em Suspensão será utilizado o método gravimétrico com filtragem da água em filtro de fibra de vidro com poro de 0,45 µm e 47 mm de diâmetro. Os filtros devem ser pesados previamente e secos em estufa a 40°C. Depois do processo de filtração, o mesmo deve ser novamente seco em estufa em 40°C. Após esse procedimento os filtros deverão ser colocados em um dessecador para evitar absorção de umidade, e serem, pesados e identificados individualmente.

Deverá ser filtrada uma quantidade conhecida de água, que nesse caso dependerá da concentração. Em áreas com excesso de MPS não há necessidade de filtrar 1 L, mas para áreas de menor concentração a filtragem deve ser no mínimo de 1 L. O filtro deverá ser lavado com água deionizada após a filtragem para retirada de sal.

Análise Granulométrica

Cerca de 60g de sedimento deverá ser lavado em água doce para retirada de sal e colocado para secar em estufa a 40°C pelo tempo que for necessário para completa retirada de água. Após o sedimento seco, o mesmo deverá ser pesado e peneirado via úmida em peneira de 63 micrômetros para separação da fração areia. Novamente o procedimento de secagem da fração areia deverá ser repetido, e uma nova pesagem (desta fração) será realizada para determinação dos teores de lama e areia.

A granulometria da fração areia deverá ser determinada por peneiramento de 0,5 em 0,5 Fi e a fração lama deverá ser levada ao granulômetro a laser após queima de MO por peróxido. No caso da fração lama não há necessidade de novo procedimento de secagem, uma vez que, o granulômetro utiliza amostras úmidas. Os valores dos teores deverão ser determinados a partir da diferença entre o peso total e o peso da fração areia, assim se chegando ao peso da fração lama, Sabendo-se o peso da fração lama o resultado da análise no granulômetro deverá ser normalizada para o peso correspondente.

Análise Composicional de CaCO₃ e Matéria Orgânica(MO)

As amostras de sedimento de fundo serão submetidas a queima de carbonato com ácido clorídrico diluído a 30%. O teor de CaCO₃ será definido pela diferença do peso antes e após a queima do carbonato. A MO contida no sedimento será determinada pela queima em mufla à 550° C por 4 horas. O teor de MO será determinado pela diferença entre o peso pré queima e pós queima.

Análise da Densidade do depósito

A amostra deverá ser coletada em recipiente de volume conhecido e previamente pesado e identificado. Em laboratório esse recipiente deverá ser imediatamente pesado com o sedimento úmido e levado a estufa a 40°C para secagem. Após seco o recipiente deverá ser novamente pesado. O valor da densidade molhada será a razão entre a massa da mistura (peso úmido) e o volume da mistura. O valor da massa seca é necessário para arquivamento em caso de necessidade do conhecimento de teores de água para determinação da densidade seca.

Mineralogia da fração lamosa

A determinação mineralógica na fração lamosa será realizada pelo método da difratometria de raios-x, utilizando-se a metodologia convencional, com radiação Cu-K alfa (comprimento médio $\langle \lambda \rangle = 0.15419$ nm) e geometria Theta/2Theta Bragg-Bretano. A amplitude angular utilizada varia de 3.00° a 90.00°, com intervalos de 0.04°, utilizando Cu-K alfa duplo, com comprimento de onda 0,154056 (65%) e 0,154439 (35%). Um monocromador LiF será incorporado no detector de radiação. Para a determinação das características do equipamento e leitura do branco, uma amostra padrão NIST Si será mensurada antes das medições das amostras.

Os resultados nas análises de difratometria de raios-x são transmitidos através de valores angulares (2 Theta) e intensidade de sinal. Com base nestes valores são montados em planilhas eletrônicas os gráficos que representam os difratogramas. Os difratogramas registram nos eixos das abscissas o ângulo

2Theta. O ângulo entre um feixe de raios-x que difratam na superfície de um plano cristalino e a normal ao plano é Theta. Com base na geometria e conhecendo-se a equação de Bragg, é possível medir as distâncias (d) entre planos dentro de um cristal e com isso, determinar a possível espécie mineral cristalina. No eixo das ordenadas são dispostos os valores relativos à intensidade do sinal analítico (energia absorvida por um determinado plano cristalino). Com base nesse parâmetro, é possível medir indiretamente os tamanhos dos cristais e seus graus de perfeição cristalina (cristalinidade).

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

A fluorescência de raios-x complementar as informações da difração, fornecendo os principais constituintes químicos presentes em porcentagem em peso e partes por milhão (ppm), nas amostras analisadas.

Para as análises químicas na fluorescência, cerca de 8 a 10 gramas de cada amostras de lama serão misturadas a 16 gramas de material orgânico ligante. O conjunto é então homogenizado em almoriz e levado dentro de cápsula de aço com diâmetro interno de 35 mm para uma prensa hidráulica, sendo produzida então a pastilha prensada, que será analisada pela fluorescência de raios-x.

As análises serão realizado em equipamento com cristal analisador padrão de fluoreto de lítio LIF 200. Antes da realização das leituras, as medidas do equipamento e o erro analítico serão mensurados através de amostra de padrão analítico internacional.

As fases minerais encontradas serão por fim imageadas em microscópio eletrônico de varredura e analisados quimicamente de forma qualitativa por EDS acoplado.

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

SUB-PROJETO: BENTOS – Sedimento Inconsolidado

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Dra. Leila de Lourdes Longo	Coordenação	UFRB
Dra. Mercia Barcellos da Costa	Pesquisador	UFES
Dra. Adriane Araújo Braga	Pesquisador	UFES
Técnico nível superior	Pesquisador	UFES
Técnico nível superior	Pesquisador	UFRB
Pós Doutorado	Pesquisador	UFES
Pós Doutorado	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFRB
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre I	Pesquisador	UFRB
Profissional Mestre I	Pesquisador	UFES
Profissional Júnior	Pesquisador	UFRB
Profissional Júnior	Pesquisador	UFES

2. ESCOPO

As comunidades bentônicas desempenham um papel importante no fluxo de energia nas teias tróficas em ambientes marinhos e estuarinos. Além de sua importância dentro das cadeias alimentares, muitas espécies pertencentes à macrofauna benthica podem ser utilizadas como indicadores de condições ambientais devido a suas respostas às alterações ambientais, principalmente por se tratarem de organismos sedentários ou com baixa mobilidade. Devido à sua sensibilidade, algumas comunidades bentônicas podem ser afetadas drasticamente, podendo sofrer redução na composição e abundância de espécies, muitas vezes havendo desaparecimento de populações.

3. OBJETIVO

Caracterizar a estrutura das comunidades bentônicas em áreas sob influência dos impactos oriundos do rompimento da barragem do Fundão (Mariana-MG), por meio de padrões de riqueza, diversidade e abundância de espécies nesses locais e correlacionar as variáveis biológicas, sedimentológicas e químicas à ocorrência dos táxons que compõem a fauna do substrato inconsolidado.

4. METAS E JUSTIFICATIVAS

Meta 1- Mapeamento dos ambientes bentônicos por meio do conhecimento da diversidade biológica associada aos substratos inconsolidados. Avaliação trimestral.

- A - Coleta de sedimento superficial;
- B- Lavagem em peneiras de 1 e 0,5 mm;
- C – Separação da Macrofauna;
- D -Triagem dos organismos;
- E- Identificação dos organismos;
- F – Confecção de planilhas com resultados;
- G – Cálculos dos Índices Ecológicos;
- H- Confecção de relatórios trimestrais.

Meta 2- Mapeamento dos ambientes bentônicos por meio do conhecimento da diversidade biológica associada aos substratos inconsolidados. Avaliação semestral.

- A - Coleta de sedimento superficial;
- B- Lavagem em peneiras de 1 e 0,5 mm;

- C – Separação da Macrofauna;
- D -Triagem dos organismos;
- E- Identificação dos organismos;
- F – Confecção de planilhas com resultados;
- G – Cálculos dos Índices Ecológicos;
- H- Confecção de relatórios semestrais.

Meta 3- Mapeamento dos ambientes bentônicos por meio do conhecimento da diversidade biológica associada aos substratos inconsolidados. Integração dos dados.

Análises multivariadas evidenciando possíveis interferências dos dados abióticos na distribuição geográfica das espécies e produção de mapas de habitats com componentes bióticos e abióticos.

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Lista taxonômica e quantificação dos organismos por unidade amostral; - Planilhas com valores dos índices que descrevem a estrutura de comunidades nas unidades amostrais; - Planilhas com dados de granulometria e ocorrência dos táxons para avaliação da interferência dos dados abióticos na distribuição dos organismos. 	Dra. Leila de Lourdes Longo, Dra. Mércia Barcellos da Costa, Dra. Adriane Araújo Braga
5.2. ANÁLISE DE DADOS <i>(Relacionar as análises que serão feitas e entregues até o 15º mês de vigência do Projeto)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Estudos taxonômicos dos organismos com produção de lista de espécies; - Análises de Índices Ecológicos e Descritores de Comunidades, caracterizando a estrutura das comunidades nas unidades amostrais; - Análises multivariadas evidenciando possíveis interferências dos dados abióticos (granulometria) na distribuição geográfica das espécies, gerando um mapa de habitats com componentes bióticos e abióticos. - Análise dos resultados obtidos considerando dados pretéritos existentes. 	Dra. Leila de Lourdes Longo, Dra. Mércia Barcellos da Costa, Dra. Adriane Araújo Braga

6. METODOLOGIA

A coleta das amostras deverá ser realizada em substrato inconsolidado por meio do lançamento de amostrador tradicional (van Veen), com volume mínimo de 3 litros, apropriado para este ambiente. Cada amostra receberá uma etiqueta com o código do local de coleta, data, profundidade, número sequencial correspondente. Essa etiqueta deverá ser confeccionada em papel vegetal e acondicionada em saco plástico vedado para evitar danos e consequente perda de informações.

Para registro do campo, o coletor/pesquisador levará uma tabela das amostras para registros, onde serão anotadas todas as informações que constam nas etiquetas, bem como outras observações sobre local/condição climáticas durante a coleta e código da expedição para que se tenha absoluto controle do material coletado.

No momento da chegada do amostrador a bordo, as amostras deverão ser fotografadas, transferidas para sacolas duplas etiquetadas, fixadas em álcool 70% e fechadas de forma a impedir a perda do líquido conservante. Em laboratório, cada amostra deverá ser subdividida em três partes iguais. Estas amostras deverão ser lavadas em peneiras de 1mm e 0,5mm, separadas amostras de 1mm e de 0,5mm de malha devidamente etiquetadas. De cada amostra destinadas à análise da fauna será retirada uma alíquota de 100ml (3 amostras/malha/ponto) para posterior triagem e identificação dos organismos. O material restante será conservado para estudos posteriores.

No momento da triagem, sob microscópio estereoscópico, os organismos serão separados em grandes grupos, a saber, Moluscos, Crustáceos, Poliquetas e Outros. Os moluscos serão identificados pelo Laboratório de Malacologia (Responsável: Dra. Mercia B. Costa). Os Crustáceos serão identificados pelo

Laboratório de Zoologia (Responsável: Dra Adriane A. Braga). Os Poliquetas serão identificados pela Dra. Mariana Beatriz Paz Otegui (Pesquisadora-associada no Laboratório de Malacologia). Os organismos pertencentes aos outros grupos serão enviados para o Laboratório de Organismos Marinhos Bentônicos (Responsável: Dra. Leila de L. Longo). As análises do material triado deverão considerar o menor nível taxonômico possível. Os organismos para os quais não for possível a identificação, serão encaminhados a outros de especialistas.

A partir dos dados obtidos serão determinados: - a riqueza S da comunidade, diversidade de Shannon-Wiener, e a Dominância de Simpson; - o grau de similaridade entre os pontos amostrais, por meio de análises de classificação e ordenação, utilizando-se descritores complexos de comunidade, de forma que os componentes bióticos estudados em diferentes ambientes geomorfológicos e profundidades da plataforma continental, ao longo do período de amostragem, serão comparados para identificação de suas possíveis peculiaridades.

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

SUB-PROJETO: FITOPLÂNCTON MARINHO

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Prof. Dr. Camilo Dias Junior	Coordenador Geral do sub-projeto	DOC/UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	DOC/UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	DOC/UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	DOC/UFES
Profissional Mestre I	Pesquisador	DOC/UFES
Profissional Júnior	Pesquisador	DOC/UFES
Pós-Doutorado	Pesquisador	DOC/UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	DOC/UFES

2. ESCOPO

O presente projeto visa acompanhar os efeitos do rejeito de minério sobre a comunidade fitoplanctônica, já que esta é a principal responsável pela produtividade marinha. Estes estudos permitirão: verificar se ocorreram mudanças quantitativas e na composição quali-quantitativas do fitoplâncton na área atingida; verificar quais os efeitos do impacto sobre a biomassa fitoplanctônica produtora de oxigênio e base das cadeias alimentares pelágicas; acompanhar o processo de recuperação da comunidade fitoplanctônica a curto e médio prazo; avaliar a existência de variações espaciais do efeito do impacto sobre a comunidade fitoplanctônica; avaliar o grau de senescência do fitoplâncton através da quantificação da clorofila *a* e feopigmento; determinar as relações das variações da comunidade fitoplanctônica com as variações químicas, físicas e físico-químicas causadas pelo impacto, através das relações causa-efeito e registrar a ocorrência de modificações morfo-fisiológicas das algas fitoplanctônicas causadas pela exposição ao rejeito.

3. OBJETIVO

Avaliar e descrever o quadro geral de efeitos espaciais e temporais do rejeito de minério sobre as comunidades fitoplanctônicas marinhas da bacia do Espírito Santo e região estuarina do Rio Doce a curto e médio prazo.

4. METAS E JUSTIFICATIVAS

Meta 1-Análise quantitativa do fitoplâncton

Análise quantitativa do fitoplâncton nas áreas marinhas e estuarinas impactadas pelo rejeito e a extensão espacial e temporal deste impacto

Meta 2- Análise qualitativa do fitoplâncton

Análise qualitativa do fitoplâncton nas áreas marinhas e estuarinas afetadas para aferimento dos efeitos do impacto sobre a diversidade biológica do fitoplâncton.

Meta 3- Determinação das alterações na biomassa fitoplanctônica

Determinação das alterações na biomassa fitoplanctônica através da quantificação da clorofila *a* na área atingida. Contemplado no item Clorofila *a* e Feopigmentosno, no tópico **3.2 Parâmetros físico-químicos da água** do Termo de Referência.

Meta 4- Análise do estado fisiológico do fitoplâncton

Análise do estado fisiológico do fitoplâncton através da quantificação comparativa da clorofila *a* e dos feopigmentos. Contemplado no item Clorofila *a* e Feopigmentosno, no tópico **3.2 Parâmetros físico-químicos da água** do Termo de Referência.

Meta 5- Análise dos efeitos específicos

Análise dos efeitos específicos dos componentes químicos do rejeito sobre o fitoplâncton e das variáveis físicas e químico-físicas causadas pela exposição do fitoplâncton ao rejeito, através da quantificação contemplada no item Fitoplâncton, no tópico **3.5.6 Análise do Plâncton** do Termo de Referência e comparação com as análises contempladas no tópico **3.2 Parâmetros físico-químicos da água** do Termo de Referência.

Meta 6- Identificação de modificações morfo-fisiológicas

Identificação de modificações morfo-fisiológicas sobre as espécies fitoplancônicas causadas pela exposição ao rejeito. Contemplado no item Fitoplâncton, no tópico **3.5.6 Análise do Plâncton** do Termo de Referência.

Meta 7- Elaboração de listas de espécies

Elaboração de listas de espécies dos vários setores da área atingida e comparar as modificações na composição qualitativa do fitoplâncton segundo o grau de impacto sofrido nestes setores.

JUSTIFICATIVAS

Em ambientes marinhos, o fitoplâncton é o principal produtor primário. Águas da plataforma continental sustentam cerca de 30% da produtividade oceânica total, embora esse valor seja extremamente variável.

Com o rompimento, em 5 de Novembro de 2015, da barragem de rejeitos de minério de ferro na localidade de Mariana (MG), foram despejados cerca de $16 \times 10^6 \text{ m}^3$ no sistema fluvial e deslocado este volume de contaminantes ao longo de quase 700 km até à foz do Rio Doce na localidade de Regência (ES) e plataforma continental adjacente. Em 7 de Dezembro, a mancha de material em suspensão se espalhou ao longo da costa em quase 80 km, sendo que 57 km para o norte e 17,5 km para o sul, além de 18 km mar afora, conforme dados do IBAMA publicado no G1 na edição de Dezembro de 2015.

A comunidade fitoplanctônica, além de ser a base das cadeias alimentares pelágicas e grande produtor de oxigênio para a água e a atmosfera, é extremamente sensível a variações e impactos ambientais, sendo que necessariamente devem ser verificados os efeitos destes impactos sobre ela nos ambientes aquáticos. Além dos efeitos diretos de substâncias químicas sobre as algas fitoplanctônicas, esta comunidade é formada principalmente por organismos fotoautotróficos que dependem completamente da penetração de luz solar na coluna d'água e, portanto, foram muito atingidos pela mancha de material em suspensão formada na região atingida pelo impacto, podendo inclusive ser comprometida a produção de oxigênio nesta área.

CUMPRIMENTO DAS METAS

As metas apresentadas serão cumpridas divididas em 3 (três) grupos:

Meta 1- Levantamentos mensais:

Serão realizadas amostragens mensais na superfície e fundo de 11 pontos situados no estuário e próximo ao estuário do Rio Doce para determinação da biomassa fitoplanctônica utilizando-se a medição quantitativa da clorofila *a* e feopigmentos

Meta 2- Levantamentos trimestrais:

Serão realizadas amostragens trimestrais na superfície e fundo de 34 pontos amostrais (Incluindo os 12 mensais) cobrindo também uma área mais ao norte e mais ao sul da região estuarina do Rio Doce, para determinação da biomassa fitoplanctônica utilizando-se a medição quantitativa da clorofila *a* e feopigmentos e análises quantitativa e qualitativa do fitoplâncton utilizando-se os métodos de microscopia

Meta 3- Levantamentos semestrais:

Serão realizadas amostragens semestrais na superfície e fundo de 41 pontos amostrais (Incluindo os 47 trimestrais) cobrindo uma área que vai desde o Parque Nacional Marinho de Abrolhos até o litoral de Guarapari, para determinação da biomassa fitoplanctônica utilizando-se a medição quantitativa da clorofila *a* e feopigmentos e análises quantitativa e qualitativa do fitoplâncton utilizando-se os métodos de microscopia.

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Análise qualitativa do fitoplâncton Análise quantitativa do fitoplâncton Determinação dos valores de clorofila a e feopigmentos Determinação da biomassa do fitoplâncton Determinação das variações do perfil de luz na coluna d'água	Prof. Dr. Camilo Dias Junior
5.2. ANÁLISE DE DADOS <i>(Relacionar as análises que serão feitas e entregues até o 15º mês de vigência do Projeto)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Análise espaço-temporal da composição qualitativa e quantitativa do fitoplâncton na foz do Rio Doce e regiões adjacentes (mensal/trimestral). Análise espaço-temporal da clorofila a e feopigmentos na foz do Rio Doce e regiões adjacentes (mensal/trimestral). Discussão das variabilidades quali-quantitativas do fitoplâncton, levando-se em consideração as modificações das variáveis ambientais, integradas com as variáveis químicas (composição química da água) e físicas (penetração de luz) Discussão das modificações ecofisiológicas (saúde fisiológica) do fitoplâncton causadas por modificações nas variáveis ambientais - Análise dos resultados obtidos considerando dados pretéritos existentes.	Prof. Dr. Camilo Dias Junior

6. METODOLOGIA

As amostras do fitoplâncton na área de estudo serão coletadas em na superfície e próximo do fundo conjuntamente com as amostragens para determinação das variáveis químicas, bem como os perfis de penetração de luz. Tais amostras serão submetidas a análises qualitativas, quantitativas e quantificação da concentração de clorofila-a e feopigmentos em laboratório.

As amostras para análise qualitativa serão coletadas através de arrastos verticais com o uso de rede de plâncton com malha de 60 µm de abertura, à baixa velocidade, na superfície dos pontos, sendo imediatamente fixadas com solução formalina a 2%. Por outro lado, as amostragens quantitativas serão feitas com o uso de garrafa oceanográfica e também fixadas com solução formalina a 2%.

Na análise qualitativa do material coletado será empregado o uso de microscópio biológico óptico, equipado com câmera USB para registros de imagens; e ocular de medição. Os organismos serão esquematizados e identificados, analisando-se as suas características morfológicas e morfométricas e utilizando-se bibliografia especializada. Os nomes científicos das espécies encontradas nas amostras serão consultados junto ao banco de dados internacional ALGAEBASE (<http://www.algaebase.org/>).

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

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

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

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

Onde: **N** = Número de organismos por mL
n = número de organismos contados
a = Área contada
A = Área total da câmara
V = Volume total sedimentado

Além disso, os organismos serão classificados em duas frações de tamanho durante as contagens: nanofitoplâncton (2-19 µm) e microfitoplâncton (20-200 µm).

Os índices de diversidade específica (bits•organismo⁻¹) serão calculados a partir dos valores de densidade numérica do fitoplâncton, conforme o método proposto por Shannon e Weaver (1949). O Índice Diversidade de Shannon-Weaver será calculado a partir de todos os organismos amostrados de forma aleatória de uma população grande (infinita). Tal índice dará uma medida do grau médio de incerteza em predizer que espécies e indivíduos serão escolhidos aleatoriamente de um total de *S* espécies e *N* indivíduos (DAJOZ, 1973).

Margalef (1976) ressalta que em comunidades naturais, os valores numéricos do índice de diversidade de Shannon-Weaver raramente excedem 5 bits (unidade de medida de *H*, sem dimensões vinculadas) por indivíduo. Ademais, a diversidade em comunidades fitoplanctônicas, em bits por célula, está normalmente entre 1 e 2,5 em águas costeiras e entre 3,5 e 4,5 em águas oceânicas.

Ademais, será calculada a equitabilidade das espécies através da expressão de Pielou (1977; 1966), cujos valores se enquadram entre 0 e 1, sendo considerado alto ou equitativo os índices superiores a 0,50, o qual representa uma distribuição uniforme dos táxons na amostra analisada. Logo, quanto mais igualmente distribuído estiver o total de indivíduos nas *n* espécies, maiores serão a equitabilidade e a diversidade.

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

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA - American Public Health Association. AWWA - American Water Works Association. WEF – Water Environment Federation. 2005. Biological Examination (10000): 10200 Plankton. In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21. ed. Washington: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF).
- dajoz, R. 1973. *Ecologia*. São Paulo: Vozes, 472p.
- Lorenzen, C. J. 1967. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography*, v. 12, p. 343-346.
- Lund, J. W. G., Kipling C.; Le Cren, E. D. 1958. The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting. *Hydrobiologia*, v. 11, p. 143-70.
- MARGALEF, R. 1976. Diversity. In: SOURNIA, A. (Ed.). *Phytoplankton manual*. Paris: Muséum National d'Histoire Naturelle. UNESCO.
- Pielou, E. C. *Mathematical ecology*. New York: J. Wiley, 1977.
- Pielou, E. C. The measurement of diversity in different types of biological collections. *Journal of Theoretical Biology*. v 13, p. 131-144, 1966.
- Shannon, C. E.; Weaver, W. 1949. *The mathematical theory of communication*. Urbana: University of Illinois Press.

- Uehlinger, V. 1964. Étude statistique des méthodes de dénombrement planctonique. *Arch. Sci.*, v. 17, n. 2, p. 121-123.
- Utermöhl, H. 1958. Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton Methodik. *Mitt. Int. Verein. Theor. Angew. Limnol.*, v.9, p. 1-38, 1958.

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

SUB-PROJETO: ZOOPLÂNCTON

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Luiz Fernando Loureiro Fernandes	Coordenador	UFES
Sergio Luiz Costa Bonecker	Pesquisador	UFRJ
Doutor II	Pesquisador	FURG
Pós Doutor	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Membro de Equipe	UFES
Profissional Mestre II	Membro de Equipe	UFES
Profissional Pleno II	Membro de Equipe	UFES
Profissional Pleno II	Membro de Equipe	UFES
Profissional Júnior	Membro de Equipe	UFES
Profissional Júnior	Membro de Equipe	UFES
Técnico Nível Médio	Membro de Equipe	UFES
Técnico Nível Médio	Membro de Equipe	UFES

2. ESCOPO

Coletar e analisar a comunidade zooplanctônica da região sob influência da pluma do Rio Doce

3. OBJETIVO

Analisar quali-quantitativamente o zooplâncton na região de amostragem verificando as possíveis alterações na composição, biomassa, abundância e diversidade.

4. METAS E JUSTIFICATIVAS

Meta 1- (Triagem)

Análise da Biomassa

Triagem do material coletado em grandes grupos para posterior identificação

Meta 2- (Identificação)

Identificação dos organismos zooplanctônicos e análise das comunidades

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Biomassa Abundância Composição	Luiz Fernando Loureiro Fernandes

5.2. ANÁLISE DE DADOS <i>(Relacionar as análises que serão feitas e entregues até o 15º mês de vigência do Projeto)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Análise espaço-temporal da variação da comunidade zooplanctônica na foz do Rio Doce e regiões adjacentes (mensal/trimestral/semestral). Discussão da variação da estrutura da comunidade zooplanctônica e correlação com os parâmetros ambientais. Análise dos resultados obtidos considerando dados pretéritos existentes.	Luiz Fernando Loureiro Fernandes

6. METODOLOGIA

Serão realizados arrastos verticais de zooplâncton com rede tipo WP-2 de fechamento com malha de 200 micrômetros, contendo um fluxômetro mecânico na abertura da boca da rede. Em profundidades superiores a 5 metros e inferiores a 30 metros, deverão ser feitas coletas verticais até metade da profundidade, e da metade da profundidade até a superfície para evitar perdas devido a migração dos organismos. Acima de 30 metros as coletas deverão ser feitas do fundo até 30 metros, e depois seguindo o padrão anterior. O ideal é que as coletas de zooplâncton sejam feitas no período noturno se possível.

O material coletado deverá ser preservado em formalina 4% tamponada com tetraborato de sódio. Cada amostra deverá ser colocada em frasco de polietileno de 500mL devidamente rotulado. O fixador deve ser colocado antes da amostra. Após colocar a amostra no frasco com fixador, completar o volume até cerca de 400 mL com a água do mar que for utilizada para retirar a amostra do copo da rede.

As amostras serão fracionadas de acordo com a densidade de organismos nas amostras. Para a obtenção de subamostras será utilizado o partidor *Folsom Plankton Sample Splitter (Hidrobios®)*, sendo o número de divisões (1/2, 1/4, 1/8... até 1/1024) feito de modo a garantir a presença de pelo menos 1.000 espécimes na alíquota. Em contraposição, as amostras de pequeno volume serão contadas em sua totalidade.

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

Sequencialmente será feita a identificação dos componentes do zooplâncton ao menor nível taxonômico possível, utilizando bibliografia especializada e, quando necessário, microscópio óptico Nikon Eclipse 50i será utilizado para identificação de partes específicas dos organismos para auxiliar nesta identificação. A nomenclatura dos táxons será checada junto ao banco de dados internacional ITIS - *Integrated Taxonomic Information System* (<http://www.itis.gov>) para verificação da validade do nome. Após a identificação todos os organismos serão tombados na coleção do Laboratório de Zooplâncton da Universidade Federal do Espírito Santo.

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

SUB-PROJETO: ICTIOPLÂNCTON

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Doutor II - Ana Cristina Teixeira Bonecker	Coordenadora	UFRJ
Pós-Doutorado - Márcia Salustiano de Castro	Taxonomia e análise estatística, confecção de relatório	UFRJ
Profissional Júnior - Mariana Muguet Julio	Auxílio na identificação	UFRJ
Profissional Júnior - Luciana Helena Teixeira Cavaggioni	Processamento dos dados e alimentação do banco de dados	UFRJ
Profissional Júnior - Marta Cristiane de Carvalho Quintas	Triagem de amostras e cálculos de densidade	UFRJ
Profissional Júnior	Pesquisador	UFRJ
Pós-Doutorado	Pesquisador	UFRJ

2. ESCOPO

O estudo do icteoplâncton no ambiente costeiro e estuarino é de grande importância na identificação e avaliação de recursos pesqueiros, pois fornecem informações sobre épocas de desova, estimativas dos fatores que influenciam o recrutamento, avaliações das modificações espaço-temporais de composição e abundância das populações de interesse econômico e identificação de novos recursos pesqueiros (Ré *et al.*, 2005).

O sucesso dos indivíduos nos primeiros estágios de vida é crucial para manter o equilíbrio natural do estoque de peixes adultos. A sobrevivência e a distribuição dos ovos e larvas de peixes são muito dependentes dos processos físicos e biológicos, como condições hidrológicas locais associadas a processos de transporte, variação sazonal, densidades de predador e presa e os padrões de reprodução dos peixes adultos (Moser & Smith, 1993; Ramos *et al.*, 2006). Em geral fatores ambientais podem regular a abundância de ovos e larvas de duas maneiras: afetando o estoque ou a época de reprodução de peixes adultos diretamente ou influenciando a sobrevivência, o crescimento ou o desenvolvimento dos estágios juvenis (Baldó *et al.*, 2006).

3. OBJETIVO

Objetivo geral do projeto

- Monitorar quali-quantitativamente a comunidade icteoplânctônica sob a influência da pluma de sedimentos a partir da foz do rio Doce e região costeira adjacente.

Objetivos específicos

- Analisar a densidade icteoplânctônica,
- Identificar os ovos e larvas de peixe na região,
- Verificar a variação anual da comunidade icteoplânctônica,
- Descrever a distribuição espacial das assembleias de larvas de peixes,
- Verificar locais de desova durante o período de estudo.
- Avaliar se os sedimentos advindos do rompimento da barragem e aportados no Rio Doce estão influenciando a comunidade icteoplânctônica.

4. METAS E JUSTIFICATIVAS

Meta 1- Triagem do material

Após o recebimento das amostras no laboratório será iniciado o processo de triagem das mesmas. Inicialmente serão triadas as amostras da rede neustônica (superior e inferior) e em seguida da rede bongô (malhas de 330 e 500 µm).

Meta 2- Identificação e Análise dos dados

Em seguida os ovos e larvas de peixes serão identificados com base nos caracteres merísticos e morfométricos até o menor nível taxonômico possível e anotado os estádios de desenvolvimento. Serão realizados cálculos de volume de água filtrada, densidade, riqueza, além de testes estatísticos para responder os objetivos propostos.

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Número bruto e densidade de ovos e larvas de peixes Táxons identificados durante o estudo Estádios de desenvolvimento larvar Confeção de tabelas e gráficos Fotos das larvas de peixes para comparação com exemplares em coleções	Marta Ana, Márcia e Mariana Márcia e Mariana Luciana Mariana

6.2. ANÁLISE DE DADOS <i>(Relacionar as análises que serão feitas e entregues até o 15º mês de vigência do Projeto)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Análise espaço-temporal da variação dos ovos e larvas de peixes na foz do Rio Doce e região costeira adjacente (trimestral e semestral). Comparar os resultados encontrados com os dados pretéritos na área da foz do Rio Doce e região costeira adjacente (trimestral e semestral). Avaliação de possíveis áreas de desova através da densidade de ovos e larvas nos primeiros estádios de desenvolvimento.	Ana, Márcia e Mariana Ana, Márcia e Luciana Ana, Márcia e Marta

6. METODOLOGIA

6.1 - Metodologia de coleta para os levantamentos trimestral e semestral

A - Rede de nêuston

A camada subsuperficial será amostrada trimestralmente e semestralmente utilizando a rede neustônica. Esta rede é constituída por duas redes de 400 cm de comprimento presas a duas bocas retangulares de 15 cm de altura por 30 cm de largura cada, sustentadas por uma armação tipo catamarã sendo arrastadas horizontalmente. A rede superior fica na interface emersa e submersa capturando os organismos das camadas superficiais (0~15 cm de profundidade), enquanto que a rede inferior fica totalmente submersa durante todo o tempo, coletando os organismos das camadas subsuperficiais (15~30 cm de profundidade). As malhas das duas redes são de 500 µm de abertura. Os arrastos serão feitos em círculos de modo que a rede não fique na esteira do navio. A velocidade será de cerca de três nós e o tempo de arrasto será de 5 minutos. Logo após a coleta, as amostras serão fixadas em solução de formaldeído diluído a 4% e tamponado com tetraborato de sódio à razão de 20 g.L⁻¹.

O volume de água filtrada será estimado através do fluxômetro, previamente aferido, preso na rede inferior. O volume da rede superior será estimado através da superfície da área arrastada pela rede.

B - Rede bongô

O icteoplâncton será coletado trimestralmente e semestralmente por arrastos oblíquos com rede bongô, desde próximo ao fundo até a superfície, segundo as recomendações de Smith & Richardson (1977). A rede bongô é formada por duas redes cônico-cilíndricas, com 60 cm de diâmetro e aberturas de malha de 330 e 500 μm). As redes serão equipadas com fluxômetros previamente aferidos. A velocidade de arrasto será de aproximadamente 2 nós, com duração média de 5 minutos. Imediatamente após a coleta, as amostras serão fixadas em solução de formaldeído diluído a 4%, previamente tamponado com tetraborato de sódio (20 g.L^{-1}).

C - Análise em laboratório

Todas as análises serão realizadas no Laboratório de Ictioplâncton do Departamento de Zoologia do Instituto de Biologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Os ovos de peixes serão contados e triados, sob microscópio estereoscópico. As amostras com uma grande quantidade de ovos serão subamostradas com fracionador de Folsom (McEwen *et al.*, 1954). A contagem e triagem das larvas de peixes serão realizadas na totalidade da amostra.

Para a análise quantitativa será calculada a densidade dos ovos e larvas extrapolados para um volume padrão (100 m^{-3}).

A identificação dos ovos e larvas de peixes será realizada com auxílio de microscópio estereoscópico, utilizando alguns parâmetros merísticos e morfométricos. As larvas serão medidas, para auxiliar na identificação, com ocular e lâmina milimetrada de 0,1 mm de precisão. Para medida do tamanho do corpo será utilizado o comprimento padrão (CP). A identificação será realizada com auxílio de referências bibliográficas especializadas, tais como: Richards (2006); Bonecker e Castro (2006); Fahay (2007), Bonecker *et al.* (2014), entre outros.

O inventário de larvas de peixes será baseado na classificação de Nelson *et al.* (2016). Todos os nomes de famílias e espécies de peixes identificadas no presente estudo foram checados e atualizados seguindo Eschmeyer *et al.* (2017). Após a identificação todos os ovos e larvas serão tombados na coleção de icteoplâncton do Laboratório Integrado de Zooplâncton e Ictioplâncton da Universidade Federal do Rio de Janeiro – DZUFRJ.

D - Gráficos e tabelas

Para auxiliar na interpretação dos resultados serão confeccionados tabelas e gráficos, além da entrada dos dados no banco de dados Laboratório Integrado de Zooplâncton e Ictioplâncton da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Serão realizados testes estatísticos e análises multivariadas para auxiliar na interpretação dos resultados da assembleia das larvas de peixes.

E - Relatórios de resultados

Serão entregues laudos mensais com os valores brutos e as densidades de ovos e larvas de peixes registrados nas amostras coletadas com a rede neustônica e com a rede bongô (malhas de 330 e 500 μm). Após seis meses de amostragem será realizado um relatório consolidando os resultados obtidos até o momento.

Ao final dos 16 meses de estudo será entregue um relatório contendo os resultados referentes às quatro campanhas realizadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bonecker, A.C.T. & Castro, M.S. 2006. Atlas de larvas de peixes da região central da Zona Econômica Exclusiva brasileira. Museu Nacional Série Livros n. 19, Rio de Janeiro, 216 p.

- Baldó, F.; García-Isarch, E.; Jiménez, M.P.; Romero, Z.; Shánchez-Lamadrid, A. & Catalán, I.A. 2006. Spatial and temporal distribution of the early life stages of three commercial fish species in the northeastern shelf of the Gulf of Cádiz. *Deep-Sea Research II*, 53: 1391-1401.

- Bonecker, A.C.T.; Namiki, C.A.P.; Castro, M.S.; & Campos, P.N. 2014. *Catálogo dos estágios iniciais de desenvolvimento dos peixes da bacia de Campos*. [online]. Curitiba: Sociedade Brasileira de Zoologia. Zoologia: guias e manuais de identificação series. Disponível em SciELO Books. 295 p.
- Eschmeyer, W.N.; Fricke, R.; Van Der Laan, R. (Eds). 2017. Catalog of Fishes. Disponível em <http://researcharchive.calacademy.org/research/ichthyology/catalog/fishcatmain.asp>. Acesso 05/01/2018.
- Fahay, M.P. 2007. *Early Stages of Fishes in the Western North Atlantic Ocean (Davis Strait, Southern Greenland and Flemish Cap to Cape Hatteras)*. Northwest Atlantic Fisheries Organization. Nova Scotia, Canadá: 1696 p.
- McEwen, G.F.; Johnson, M.W.; Folsom, T.R. 1954. A statistical analysis of the performance of the Folsom plankton sample splitter, based upon test observations. *Archives of Metereology, Geophysics and Bioklimatology*, (Ser. A), N.7, P.502-527.
- Moser, H.G. & Smith, P.E. 1993. Larval assemblages and oceanic boundaries. *Bulletin of Marine Science*, 53(2): 283-289.
- Nelson, J.S.; Grande, T.C.; Wilson, M.V.H. 2016. *Fishes of the world*. 5ª edição. John Wiley & Sons. New Jersey.
- Ramos, S.; Cowen, R.K.; Paris, C.; Ré, P.; Bordalo, A.A. 2006. Environmental forcing and larval fish assemblage dynamics in the Lima River estuary (NW Portugal). *Journal of Plankton Research*, 28: 275-286.
- Ré, P.; Azeiteiro, U. & Morgado, F. 2005. Ecologia do ictioplâncton. In: RÉ, P.; AZEITEIRO, U. & MORGADO, F. (Eds.). *Ecologia do plâncton marinho e estuarino*. Editora Afrontamento Porto, Portugal, p: 111-140.
- Richards, W.J. 2006. *Early stages of atlantic fishes: an identification guide for the Western North Atlantic. Volume I. and Volume II*. CRC Press, Boca Raton, Florida: 2640 p.
- Smith, P.E. & Richardson, S.L. 1977. Standard techniques for pelagic fish egg and larva survey. *FAO, Fish. Tech. Pap.*, 175: 1-100.

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

SUB-PROJETO: FUNDOS RECIFAIS, RODOLITOS E MACROALGAS

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Doutor II - Rodrigo Leão de Moura	Coordenador Temático Fundos Recifais	UFRJ/COPPE
Doutor II - Gilberto Amado Filho	Pesquisador	JBRJ
Doutor II - Paulo Salomon	Pesquisador	UFRJ
Pós-Doutorado - Fernando Moraes	Pesquisador	JBRJ
Pós-Doutorado	Pesquisador	JBRJ
Pós-Doutorado	Pesquisador	JBRJ
Pós-Doutorado	Pesquisador	UFRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	UFRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	JBRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	JBRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	JBRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	JBRJ
Técnico Nível Médio	Pesquisador	JBRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	JBRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	JBRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	JBRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	JBRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	UFRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	UFRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	UFRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	UFRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	UFRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	UFRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	UFRJ
Profissional Mestre/Profissional Pleno	Pesquisador	UFRJ
Profissional Mestre	Pesquisador	JBRJ
Profissional Mestre	Pesquisador	JBRJ
Profissional Mestre	Pesquisador	JBRJ
Profissional Mestre	Pesquisador	UFRJ

2. ESCOPO

O rompimento da barragem de rejeitos de mineração de Fundão, conhecido como “Desastre de Mariana”, ocorreu em 5 de novembro de 2015 e configurou-se como o maior acidente ambiental já ocorrido no Brasil. Em 22 de novembro, a lama de rejeitos chegou ao mar, no Norte do Espírito Santo, afetando prontamente as praias de Regência e Povoação, tendo se alastrado subsequentemente por dezenas de quilômetros ao norte e ao sul da foz do Rio Doce, atingindo pesqueiros e recifes, bem como diversas unidades de conservação existentes e planejadas. As extensões e consequências do desastre sobre as comunidades marinhas ainda não são compreendidas, sendo imperativo que ecossistemas criticamente importantes e sensíveis, tais como os recifes, sejam mais bem caracterizados e monitorados, no sentido de se quantificar o dano e subsidiar medidas de mitigação e compensação.

O trabalho proposto consiste na caracterização e monitoramento dos recifes potencialmente impactados pelo desastre e áreas controle, em um gradiente de atenuação, abrangendo comunidades bentônicas e planctônicas de áreas recifais e bancos de rodolitos. Inserem-se também no contexto desta proposta avaliações específicas sobre as macroalgas. Os fundos recifais potencialmente impactados incluem os Recifes Esquecidos e a região de Itaúnas, e efeitos atenuados podem ser detectados nas estruturas recifais e bancos de rodolitos localizados na APA Costa das Algas e no RVS de Santa Cruz, bem como nas estruturas recifais e bancos de rodolitos no entorno do Arquipélago dos Abrolhos. As amostragens propostas, além de atenderem ao Termo de Referência, contemplam recifes e bancos de rodolitos submetidos a diferentes regimes oceanográficos (próximos e afastados da costa), em diferentes profundidades e, possivelmente, sob diferentes condições de saúde, tanto em decorrência da degradação crônica da região quanto em decorrência do desastre, permitindo elucidar os aspectos mais centrais acerca da estrutura e do funcionamento dinâmico dos ecossistemas recifais da costa capixaba e do Extremo Sul da Bahia.

A abordagem proposta visa atender ao Item 3.6 - Avaliação dos Habitats (anexo 3 do TR- 4 Programa de Biodiversidade Aquática), através da produção um quadro holístico sobre os sistemas recifais, bancos de rodolitos e fundos de algas da região abrangida pelo projeto, integrando dados do bentos e da coluna d'água [veja abordagens semelhantes em trabalhos já realizados pela equipe executora, publicados em periódicos científicos de alto nível (e.g. Bruce et al., 2012; Meirelles et al., 2015)]. Dessa forma integrada, será possível qualificar e quantificar os possíveis impactos do desastre, considerando a conectividade e a intensa dinâmica de metapopulações típica de ecossistemas marinhos costeiros.

Dentre os ecossistemas costeiros, os sistemas recifais compreendem um dos melhores indicadores (“canários de mina”) da saúde ambiental, visto que abrigam grande diversidade e espécies sensíveis a alterações ambientais, tais como os corais e as algas coralináceas. Lamentavelmente, os ecossistemas marinhos na área afetada pela lama do “Desastre de Mariana”, especialmente os recifes, não possuíam sequer uma caracterização prévia de sua diversidade, da estrutura das comunidades, e dos processos ecológicos chave, adicionando enorme complexidade à execução da proposta aqui apresentada.

3. OBJETIVO

O objetivo geral do projeto é caracterizar e monitorar os ambientes recifais e bancos de rodolitos potencialmente impactados pelo Desastre de Mariana, qualificando e quantificando seus efeitos no ecossistema recifal.

Especificamente, pretende-se:

- **3.1-** Caracterizar as comunidades bentônicas recifais, incluindo bancos de rodolitos, quanto à sua diversidade, estrutura de comunidades, dinâmica e processos ecológicos chave;
- **3.2-** Caracterizar as comunidades planctônicas auto e heterotróficas associadas aos recifes quanto à sua abundância, diversidade, estrutura de comunidades e dinâmica temporal;
- **3.3-** Monitorar as comunidades recifais bentônicas e planctônicas das áreas recifais e bancos de rodolitos, contemplando áreas potencialmente mais ou menos afetadas pelo desastre, por um período inicial de 12 meses;
- **3.4-** Avaliar o estado de saúde de corais em áreas sob distintas forçantes oceanográficas;

- **3.5-** Monitorar o estabelecimento de flora e flora e sua produção de CaCO_3 em substratos livres (placas artificiais do tipo CAU - Calcification Acreation Units) instaladas anualmente nas formações recifais e bancos de rodolitos.
- **3.6-** Caracterizar as macroalgas associadas a fundos recifais e bancos de rodolitos.
- **3.7-** Determinar taxas de sedimentação e composição do material sedimentar em áreas recifais e bancos de rodolitos sob distintas forçantes oceanográficas e diferentes níveis de impacto potencial relacionado ao desastre.

Secundariamente, o projeto também contemplará coletas de água e sedimentos para análises geoquímicas (metais, orgânicos e elementares), bem como coletas de material biológico (organismos recifais) para análises genéticas e ecotoxicológicas, disponibilizando esse material para estudos complementares.

4. METAS

4.1- Comunidades Recifais Bentônicas e Planctônicas. Amostragens quali e quantitativas em comunidades recifais bentônicas e comunidades planctônicas associadas às formações recifais. Caracterização da diversidade, estrutura e espécies/grupos chave das comunidades recifais bentônicas e planctônicas, ao término do primeiro ano de execução do projeto.

4.2- Monitoramento Abiótico em Fundos Recifais. Aquisição de variáveis ambientais (clorofila, O.D., pH, nutrientes, temperatura e salinidade, turbidez, complexidade do fundo) nas áreas recifais.

4.3- Dinâmica das Comunidades Recifais e Planctônicas associadas aos recifes. Estudo da variação sazonal das comunidades bentônicas e planctônicas em 12 meses.

4.4- Estudo da Saúde de Corais. Estado de saúde de corais avaliado com diferentes abordagens (e.g. fluorometria de pulso amplificado, densidade de zooxantelas, genotipagem de simbiontes) e em áreas sob distintas forçantes naturais e antropogênicas.

4.5- Taxas de Sedimentação em Fundos Recifais. Instalação de sistemas de amostragem (armadilhas de sedimento) para estudos sedimentológicos em áreas recifais, com a determinação de taxas de sedimentação e composição do material sedimentar. Análise em 12 meses.

4.6- Amostragem de Rodolitos e Macroalgas. Coleta e/ou imagem de fundos de rodolitos ao longo das estações definidas no Anexo 3 do TR4. Determinação da concentração, vitalidade, forma e taxonomia de rodolitos e macroalgas.

4.7- Unidas de Calcificação. Instalação de CAUs (unidades de calcificação) em fundos recifais e de rodolitos. Análise anual dos organismos (fauna e flora) incrustantes nas placas e produção de CaCO_3 .

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
- Organização e tabulação dos dados das quantificações das proporções corais saudáveis/branqueados, identificação molecular e densidade de zooxantelas, fotossíntese dos coraiszooxantelas estimada através de fluorometria de pulso amplificado (PAM). - Tabulação dos dados das quantificações relativas a abundância dos organismos bentônicos nos fotoquadrados e comunidades	Rodrigo Moura

<p>planctônicas associadas. Retirada dos sensores de temperatura após 12 meses instalados nos locais de amostragem. Retirada das unidades de calcificação após 12 meses instaladas. Retirada e processamento das amostras de sedimento obtidas com as armadilhas.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Identificação das espécies encontradas e quantificação dos grupos/espécies chave dos fundos recifais (planilha) - Organização e tabulação dos dados das amostragens da comunidade bentônica de fundos recifais, realizadas trimestralmente 	
<ul style="list-style-type: none"> - Organização e tabulação dos dados sobre as quantificações realizadas com as amostras e imagens obtidas - Retirada dos CAUS após 12 meses de instalação. Tabulação dos dados, quantificação dos grupos/espécies e produção de CaCO₃ - Tabulação dos dados de composição de espécies de rodolitos e macroalgas 	Gilberto Amado Filho
<ul style="list-style-type: none"> - Tabela com taxas de acumulação e composição do sedimento acumulado (teor de carbonato) e a composição mineralógica para terrígenos. Análises geoquímicas na água. 	Alex Cardoso Bastos
<ul style="list-style-type: none"> - Citogramas e imagens referentes a comunidade planctônica - Organização e tabulação dos dados das amostragens da comunidade planctônica realizadas trimestralmente 	Paulo Salomon

<p>5.2. ANÁLISE DE DADOS (Relacionar as análises que serão feitas e entregues até o 15º mês de vigência do Projeto)</p>	<p>RESPONSÁVEL (Pessoal Vinculado)</p>
<ul style="list-style-type: none"> - Interpretação preliminar sobre as quantificações dos organismos bentônicos e comunidades planctônicas. Análise e interpretação preliminar sobre os dados de temperatura obtidos com os sensores. Interpretação preliminar sobre as comunidades estabelecidas nas placas de colonização. Análise preliminar sobre a composição básica dos sedimentos. - Interpretação preliminar sobre as comunidades recifais encontradas nos sítios amostrados e suas forçantes ambientais. Os locais serão contrastados e os grupos/espécies chave para as áreas avaliadas serão apontados. - Interpretação preliminar da dinâmica sazonal das comunidades recifais bentônicas no período de 12 meses - Interpretação preliminar da dinâmica sazonal da saúde das colônias dos corais no período de 12 meses de amostragem. 	
<ul style="list-style-type: none"> - Interpretação preliminar sobre os parâmetros medidos nos rodolitos 	Gilberto Amado Filho

<p>e sobre as quantificações nas imagens.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Interpretação preliminar sobre a abundância de organismos construtores/não construtores, composição de grupos/espécies e produção de CaCO₃ nos CAUS - Interpretação preliminar das composições de espécies 	
<ul style="list-style-type: none"> - Interpretação da composição do material sedimentar buscando identificar sua fonte e relacionar com os parâmetros físicos do período 	Alex Cardoso Bastos
<ul style="list-style-type: none"> - Interpretação dos citogramas, contrastando locais e a sazonalidade - Interpretação preliminar da dinâmica sazonal das comunidades planctônicas associadas a formações recifais no período de 12 meses 	Paulo Salomon
<ul style="list-style-type: none"> - Análise dos resultados obtidos considerando dados pretéritos existentes. 	Rodrigo Moura e Gilberto Amado Filho

6. METODOLOGIA

Abordagem geral: O monitoramento contempla análises trimestrais nos fundos recifais, rodolitos e macroalgas, nos pontos pré-estabelecidos no TR. Eventualmente, poderá haver ajustes de localização dos pontos, considerando as incertezas das coordenadas em relação a fundos recifais e rodolitos. O trabalho irá abranger: **i)** caracterização de comunidades bentônicas a partir de estimativas do percentual de cobertura de diferentes grupos de organismos bentônicos (ênfase em corais, recrutas de corais e algas), **ii)** avaliação do estado de saúde de corais (prevalência de branqueamento e doenças, densidade de zooxantelas e eficiência fotossintética, etc.), **iii)** determinação das taxas de sedimentação e composição do material sedimentar. As amostragens serão realizadas nos fundos recifais potencialmente impactados por rejeitos de mineração, conforme estações determinadas no TR4 Anexo 3 e terão frequência trimestral no primeiro ano.

As amostragens quali e quantitativas em comunidades recifais bentônicas serão feitas com base em estimativas da cobertura relativa do substrato, utilizando fotoquadrados em parcelas fixas. Cada amostra será composta por um mosaico de 15 fotos contíguas, tomadas em alta resolução, totalizando 70 cm². Em cada estação serão amostrados 10 quadrados fixos em cada hábitat (e.g. topo e parede de pináculos recifais), os quais serão delimitados permanentemente por pinos metálicos fixados ao substrato. Uma avaliação piloto para determinar os detalhes do regime amostral será feita no primeiro ciclo de trabalhos de campo. As amostragens de comunidades planctônicas associadas às formações recifais serão feitas com garrafas de *niskin* e redes de diversas panagens, abrangendo frações de organismos desde o micro até o macro plâncton. Uma avaliação piloto para determinar os volumes e o regime amostral será feita no primeiro ciclo de trabalhos de campo. As amostras serão analisadas em citômetro de fluxo e câmera de fluxo (*flowcam*), após o estabelecimento de bibliotecas e de rotinas específicas para as comunidades planctônicas da área de estudo.

A aquisição de variáveis ambientais (clorofila, O.D., pH, nutrientes, temperatura e salinidade, turbidez, complexidade do fundo) nas áreas recifais será feita após a definição do regime amostral, ao longo de todo o projeto. Dados de temperatura superficial do mar serão obtidos através de imagens de satélite (e.g. NOAA AVHRR Pathfinder 5.0) e “*data loggers*” de registro contínuo na sub-superfície (5-15 m de profundidade) instalados em pontos estratégicos da malha amostral. Para os dados remotos serão utilizadas médias mensais obtidas de imagens noturnas, evitando a interferência de variações diurnas no nível de radiação solar. Serão também usadas imagens MODIS para avaliar a cor do oceano, com subsequente validação através de medidas in situ de turbidez e clorofila-a, salinidade e correntes permitindo explorar a sazonalidade desses parâmetros e possíveis relações com outras variáveis, tais como precipitação e clima de ventos e ondas. Amostras de água

do mar (10 l/amostra) serão obtidas em cada estação/período amostral para a aquisição de variáveis físico-químicas.

O estado de saúde de corais será avaliado com diferentes abordagens, incluindo medidas *in situ* com uso de fluorômetro de pulso amplificado (Diving-PAM), avaliação da coloração dos corais, e amostragens (coletas) para determinação da densidade de zooxantelas e genotipagem de simbiontes. Será registrada a prevalência de branqueamento e doenças, a partir das imagens dos fotoquadrados e complementarmente, será acessado o Rendimento de Fluorescência (F) e o Máximo Rendimento (Fm) das zooxantelas associadas aos corais, parâmetros que representam *proxies* de sua saúde. Além disso, a comunidade microbiana associada aos corais será acessada ao longo do gradiente de influência da descarga do Rio Doce, contribuído para a detecção de possíveis impactos. O delineamento espacial e a frequência amostral desse componente serão compatível com as amostragens quali-quantitativas das comunidades bentônica e planctônica, e será definido após o primeiro ciclo piloto de amostragens, ao longo do primeiro ano.

Taxas de sedimentação e composição do sedimento serão determinadas com uso de armadilhas de sedimento instaladas em pontos fixos, distribuídos ao longo da malha amostral nos sistemas recifais. As taxas de sedimentação e a composição do material sedimentar em áreas recifais sob distintas forçantes serão determinadas em diferentes escalas espaciais e temporais, a partir de visitas periódicas às armadilhas trimestrais. Serão utilizadas pelo menos cinco armadilhas de sedimento, instaladas na superfície dos recifes. A disposição dessas estações será efetuada ao longo do gradiente de influência da descarga do Rio Doce e com base na caracterização das comunidades bentônicas. Em cada recife monitorado com armadilhas de sedimento. O material coletado nas armadilhas será analisado para determinação da composição mineralógica e granulometria.

Macroalgas e rodolitos serão coletadas nos pontos amostrais dispostos ao longo da APA Costa das Algas e do RVS de Santa Cruz, conforme o Anexo 3 do TR4. A coleta será com busca fundo *van veen* ou draga. Em algumas estações, imagem de alta resolução poderão ser utilizadas para quantificação de índices de vitalidade e densidade, substituindo assim a coleta de amostras. Em cada estação, um total de até 30 rodolitos serão coletados. A frequência de amostragem é trimestral. A análise dos rodolitos inclui forma, vitalidade, taxonomia das algas formadoras e densidade. Análise taxonômica será realizada nas macroalgas.

Unidades de calcificação (CAU) serão instaladas, no número máximo de 10, nos fundos de rodolito e nas áreas recifais. Cada CAU deverá ser instalado e retirado dentro do período de 12 meses. A composição e a abundância dos organismos colonizados nas estruturas serão descritas e quantificadas. Nos locais de instalação dos CAUs deverão ser também instalados *dataloggers*, os quais fornecerão um registro acurado da temperatura durante todo o período de incubação das placas em cada sítio.

**ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES,
ESTUARINA E MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)**

SUB-PROJETO: MAPEAMENTO E MONITORAMENTO DE HABITATS MARINHOS

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Doutor II - Alex Cardoso Bastos	Coordenador	UFES
Doutor II - José Antônio Baptista Neto	Pesquisador associado	UFF
Pós-Doutorado - Danielle Peron	Pesquisador	UFES
Pós-Doutorado - Valquíria Aguiar	Pesquisador	UFF
Profissional Mestre II - Geandré Boni	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre I - Fernanda Vedoato	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre I - Ana Carolina Lavanigno	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Pós-Doutorado	Pesquisador	UFES

2. ESCOPO

O escopo do projeto envolve a o mapeamento do depósito sedimentar produzido pelo aporte de lama de rejeito, englobando o mapeamento dos habitats adjacentes a foz do Rio Doce e a determinação e caracterização sedimentológica e geoquímica da espessura dos depósitos considerados antropogênicos (impactos com aumento de teores de metais e orgânicos, mudança do aspecto sedimentológico/mineralógico, etc). Dentro deste escopo, a metodologia básica será a aplicação de métodos geofísicos para mapeamento do depósito e coleta de testemunhos rasos para sua caracterização. Basicamente o foco do projeto é entender o que é o depósito produzido pelo aporte de lama de rejeito, qual a sua espessura, quais as taxas de acumulação, suas características sedimentológicas/mineralógicas e geoquímicas e qual a extensão desta deposição e o potencial impacto nos habitats mais sensíveis, como fundos de rodolitos, fundos recifais e fundos explorados comercialmente.

3. OBJETIVO

O objetivo desse projeto é investigar e caracterizar os principais habitats marinhos adjacentes à foz do Rio Doce bem como entender a distribuição e espessura dos depósitos sedimentares formados a partir do evento de rompimento da barragem de rejeito de minério em Minas Gerais e sua interação com os principais habitats.

Objetivos específicos:

1. Mapear os habitats marinhos adjacentes a foz do Rio Doce;
2. Definir a espessura do depósito formado na plataforma continental;
3. Caracterização sedimentológica, mineralógica e de geoquímica de metais do depósito;
4. Identificar áreas preferenciais de acúmulo do rejeito;
5. Identificar os habitats potencialmente impactados pelo aporte de rejeito
6. Vídeo-Monitoramento dos principais habitats

4. METAS E JUSTIFICATIVAS

META 1- Definição da Espessura do Depósito, Taxas de Sedimentação, e Acúmulo do Rejeito

Determinar a espessura do depósito sedimentar associado a foz do Rio Doce e caracterizar o acúmulo do depósito de rejeito e sua comparação sedimentológica, mineralógica e geoquímica com o registro sedimentar.

META 2- Mapeamento de Habitats

Mapear o fundo marinho ao longo das três áreas definidas no TR4 definindo a relação entre morfologia, tipos de fundo e distribuição bentônica. A meta objetiva mostrar espacialmente os fundos mais sensíveis ao desastre, dando assim uma ideia das relações entre os processos e a comunidade bentônica.

META 3- Vídeo-Monitoramento dos Habitats

Monitorar a variabilidade do fundo marinho através de imagens a serem coletadas ao longo de transectos. A meta busca verificar variações no aporte sedimentar, ou mudanças nos processos de sedimentação que possam influenciar diretamente na comunidade bentônica.

META 4- Integração dos Dados

Esta meta tem como objetivo integrar todos os dados deste projeto de mapeamento, mas também incorporar os dados que serão coletados no monitoramento ambiental e na caracterização dos fundos recifais e de rodolitos. Esta integração começa com a consolidação de dados já existentes para uma única base de informação geográfica. O objetivo desta meta é entender a distribuição dos habitats e avaliar o potencial impacto causado a cada um deles.

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS (Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)	RESPONSÁVEL (Pessoal Vinculado)
Mapa de Batimétrico de 3 áreas Mapa de Habitats de 3 áreas Descrição dos parâmetros granulométricos, mineralógicos, composição geoquímica de 10 testemunhos Mapa de isópacas do depósito Vídeo-transecto do fundo marinho	Alex Cardoso Bastos
Lista de parâmetros de metais nas amostras sedimentares dos testemunhos	José Antônio Baptista Neto

5.2. ANÁLISE DE DADOS	RESPONSÁVEL (Pessoal Vinculado)
<ul style="list-style-type: none"> - Mapa de habitats descrevendo a ocorrência de fundos sedimentares e recifais/rodolitos, determinando a área de cobertura de cada um, bem como a descrição de suas morfologias e estrutura. - Variabilidade temporal do fundo marinho de cada habitat buscando mostrar mudanças na sedimentação, soterramento de fundos de rodolitos, mudança na vitalidade destes fundos e qualquer interferência observada. - Determinação, em alta resolução, da espessura do depósito sedimentar na foz do Rio Doce 	Alex Cardoso Bastos
- Determinação da variação da concentração de metais no perfil estratigráfico obtido a partir dos testemunhos sedimentares	José Antônio Baptista Neto

6. METODOLOGIA

META 1- Definição da Espessura do Depósito, Taxas de Sedimentação, e Acúmulo do Rejeito

Esta meta envolve a perfilagem acústica do sub-fundo marinho. São linhas a cada 10km entre a Aracruz e São Mateus. Na região da foz do Rio Doce, as linhas deverão ser feitas a cada 5km. A área de levantamento será definida considerando a região de maior espessura e potencial acúmulo de rejeito na foz do rio. A aquisição dos dados sísmicos será realizada com uma fonte de frequência entre 0,5 e 10kHz, capaz de penetrar no fundo marinho e ter resolução suficiente de pelo menos 1m. O processamento do dado sísmico será feito nos softwares Seismic Unix, Sonarwiz 7 e Meridata MDPS. A interpretação irá produzir a digitalização de refletores que serão posteriormente exportados para produção de um ou vários mapas de isópacas.

Com base na interpretação sísmo-estratigráfica, os pontos de testemunhagem serão definidos, sempre buscando os locais de maior acúmulo sedimentar na foz do Rio Doce. A coleta será realizada por testemunhador a gravidade, com um máximo de recuperação de até 1,5m. Um total de 10 pontos serão

definidos considerando os resultados da sísmica e a base de dados pretérita que poderá indicar a presença ou não de sedimento oriundo do rejeito. A partir desta definição, a área de distribuição dos testemunhos será definida. Uma vez coletados, os testemunhos serão processados para obtenção das análises granulométricas, mineralógicas, composicionais e de geoquímica de metais, além da determinação das taxas de sedimentação por Pb210. A metodologia de análise está descrita no TR4 e será totalmente executada conforme lá definido.

META 2- Mapeamento de Habitats

O escopo desta meta é o mapeamento de habitats de 3 áreas já definidas no TR4. Estas 3 áreas serão mapeadas com batimetria de varredura e coleta de verdade de campo através de imagens de alta resolução a serem obtidas por ROV ou equipamentos similares. Em havendo necessidade, sedimentos de fundo serão coletados com busca-fundo van veen.

O Termo de Referência 4, no seu Anexo 3, já aponta para as 3 áreas prioritárias, porém a análise inicial dos dados pretéritos irá redefinir o tamanho destas áreas, buscando uma melhor caracterização dos habitats. A proposta é que estas áreas não tenham tamanho superior a 20x20km. A região a ser mapeada também irá levar em consideração a distribuição dos pontos que fazem parte do monitoramento integrado. O levantamento será realizado com um sistema de multibeam que será comprado no âmbito do projeto. O sistema terá alta resolução para áreas com profundidades entre 10 e 200m, aquisição de backscatter e correção inercial. As linhas devem ter cerca de 30% de recobrimento e a área a ser definida terá 100% de cobertura.

A verdade de campo será realizada por meio de vídeo transectos de 2km de comprimento em todos os habitats mapeados. Os transectos serão realizados com veículos do tipo ROV ou estruturas compatíveis como dropcameras ou pranchas. Os vídeos devem ter resolução de 4k para melhor identificação dos tipos de fundos e biota associada.

Em havendo necessidade, amostras de fundo poderão ser coletadas com busca-fundo van veen e serão analisadas para granulometria.

O processamento dos dados de batimetria de varredura será realizado nos softwares Caris e Quimera. Os dados de backscatter serão processados visando o mapeamento dos tipos de fundo. A parametrização a partir da verdade de campo será feita através da relação dos índices de backscatter com os resultados das análises de imagem. Análises multivariadas e de agrupamento serão usadas para definição das classes de habitats. O processamento das imagens de vídeos seguirá o que está definido no TR4.

META 3- Vídeo-Monitoramento dos Habitats

Uma vez definidos os habitats, transectos a cada 5km serão realizados dentro de cada área mapeada na Meta 2. Os transectos serão feitos trimestralmente com o objetivo de imagear possíveis variações no padrão de sedimentação ou alteração na biota. A análise e interpretação deverá ser sempre comparativa com aos dados anteriores.

META 4- Integração dos Dados

A metodologia para esta meta estará inserida no processo de integração dos dados, principalmente em relação aos resultados do monitoramento marinho integrado (por isso é importante que as áreas a serem mapeadas contenham pontos de monitoramento). A caracterização do habita deve ter ainda parâmetros físico-químicos da água e de hidrodinâmica.

ESTUDO E MONITORAMENTO AMBIENTAL DAS ÁREAS DULCÍCOLA-ES, ESTUARINA E
MARINHA (ANEXO 3 - MARINHO)

SUB-PROJETO: MODELAGEM NUMÉRICA

1. EQUIPE TÉCNICA

Nome	Função	Instituição
Renato David Ghisolfi	Coordenador	UFES
Pós-Doutorado	Pesquisador	UFES
Pós-Doutorado	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre	Pesquisador	UFES
Iniciação Científica	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES
Profissional Mestre II	Pesquisador	UFES

2. ESCOPO

A partir das amostragens já realizadas na região, foi identificado o papel primordial que a vazão do rio desempenha neste sistema. A amostragem realizada logo após a chegada do material no mar (26/11 a 30/12/2015) ocorreu quando a vazão do rio estava baixa em função do período de estiagem e, em função da alta concentração do material em suspensão, houve um impacto agudo. O padrão do espalhamento da pluma respondeu ao padrão da circulação de larga escala modificado pela maré e pelo campo de ondas e se alternou entre norte e sul ao longo da costa em função das entradas frequentes de frentes frias na ocasião, indicando que a dinâmica se altera rapidamente, principalmente na plataforma continental interna. Nas amostragens subsequentes, durante um período de alta precipitação e de ocorrência de ventos nordeste atuando por longo período (28/11/2015 a 02/02/2016), foi identificada a ocorrência de uma ressurgência costeira completa como resultado das características de duração e intensidade da tensão de cisalhamento superficial. O forte gradiente térmico que se estabeleceu na região condicionou o padrão hidrodinâmico de dispersão da pluma de sedimentos oriundos do rio.

Um aumento na descarga continental aliada às tensões de cisalhamento de vento nordeste menos intensas não produz uma ressurgência completa, mas resultam em um oceano estratificado em duas camadas com uma forte pycnoclina separando águas superficiais mais quentes das águas frias abaixo da pycnoclina. Um padrão distinto deve ocorrer no inverno (estação seca), embora não tenham sido realizadas coletas *in situ* nesta estação.

Medidas de correntes realizadas com ADCP de casco durante a segunda pernada das coletas realizadas com o NOc Vital de Oliveira mostraram correntes nordeste em um aparente desacoplamento com o padrão superficial de vento que também era nordeste, sugerindo que a dinâmica de mesoescala deva ser considerada nesta região da plataforma continental capixaba.

A coleta de dados *in situ* é essencial para avaliar a dinâmica oceanográfica na região. Também são importantes na validação do desempenho dos modelos numéricos e dos dados obtidos por sensoriamento remoto. Uma vez que a coleta de dados oceanográficos *in situ* possuem alto custo de aquisição e demanda de tempo, a modelagem numérica e o sensoriamento remoto tornam-se ferramentas essenciais para a identificação e entendimento da dinâmica em distintas escalas espaciais e temporais possibilitando o acompanhamento dos impactos e seus efeitos. O modelo proposto neste monitoramento é o ROMS (Regional Ocean Modeling System) associado ao módulo biogeoquímico FENNEL, para avaliar o impacto na porção biológica, geológica e química do ambiente marinho receptor final do rejeito vazado.

Finalmente, deve-se utilizar o sensoriamento remoto, uma fonte de dados sinópticos com o qual é possível avaliar o campo térmico e a biomassa fitoplanctônica espacial e assim inferir o desenvolvimento do campo vertical, bem como a dispersão da pluma de sedimentos.

3. OBJETIVO

Avaliar e caracterizar a dinâmica oceanográfica desta região da plataforma continental adjacente à foz do Rio Doce, relacionando-a às condições atmosféricas locais e regionais, a partir da coleta e análise de dados *in situ*, *ex situ* (satélite), além da modelagem numérica a fim de entender o controle que essas forças exercem sobre a dinâmica da dispersão de sedimentos oriundos dos rejeitos vazados.

4. METAS E JUSTIFICATIVAS

Meta 1- Levantamentos de dados *in situ* (mensal, trimestralmente e semestralmente):

A coleta de dados *in situ* é necessária para avaliarmos o impacto que o ambiente marinho está sendo submetido com a chegada da lama de rejeitos ao mar. Ao mesmo tempo, estaremos coletando dados para avaliar o padrão meteorológico e oceanográfico e entendermos como a dinâmica oceanográfica condiciona o destino desse rejeito no mar.

Meta 2- Fundeio

Dois aspectos principais justificam a necessidade dos fundeios oceanográficos: 1- a necessidade de obtenção de séries temporais de alta resolução temporal para se avaliar (mesmo que pontualmente) a dinâmica do sistema oceanográfico e 2- a necessidade de obtermos dados de correntometria. A junção dos dados oriundos dos vários fundeios permitirá que se construa um cenário dinâmico, além de possibilitar a validação dos resultados da modelagem numérica.

Meta 3- Modelagem numérica

Os resultados do modelo numérico (hidrodinâmico + biogeoquímico) permitirão uma visualização sinótica do sistema tridimensional da área em alta resolução temporal e espacial. Assim, uma vez validados os resultados serão possíveis se acompanharem a evolução temporal da dinâmica oceanográfica.

Meta 4- Sensoriamento Remoto

Com os dados oriundos do sensoriamento remoto (ex., Temperatura da Superfície do Mar, cor verdadeira do oceano, concentração de clorofila-a etc.) será possível acompanhar, sinoticamente, a evolução temporal das feições térmicas, da pluma de sedimentos e dos efeitos na porção fitoplanctônica da cadeia trófica. Esses dados também auxiliarão na validação dos resultados dos modelos hidrodinâmico e biogeoquímico.

5. PRODUTOS

5.1. DADOS BRUTOS <i>(Listar os dados que serão entregues como produto, segundo o TR4, tanto os coletados in situ como os processados no laboratório)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
<i>In situ</i> (Campanhas e Fundeios) Temperatura Salinidade Turbidez Fluorescência Correntometria Elevação do nível do mar Simulação Numérica (resultados diários) Campos termohalinos Campos de velocidade de corrente Campos de nutrientes (nitrato e amônia) Campos de fitoplâncton e zooplâncton Campos de clorofila-a e oxigênio dissolvido Mapa da distribuição de sedimento superficial e de fundo	Renato David Ghisolfi

Sensoriamento Remoto Compilação de imagens válidas de Temperatura da Superfície do Mar Compilação de imagens válidas de Clorofila-a Compilação de imagens válidas de Cor verdadeira	
--	--

5.2. ANÁLISE DE DADOS <i>(Relacionar as análises que serão feitas e entregues até o 15º mês de vigência do Projeto)</i>	RESPONSÁVEL <i>(Pessoal Vinculado)</i>
Caracterização do padrão hidrodinâmico e termohalino na plataforma continental adjacente a foz do Rio Doce Análise do espalhamento do sedimento superficial e de fundo associados à vazão do Rio Doce Análise da distribuição dos parâmetros biogeoquímicos sobre a plataforma continental Identificação e caracterização de processos de meso-escala (ex., ressurgência costeira) Distribuição espaço-temporal da pluma de sedimentos do Rio Doce, Clorofila-a e Temperatura superficial do mar	Renato David Ghisolfi

6. METODOLOGIA

Levantamento *in situ* mensal, trimestral e semestral

Coleta

Na amostragem *in situ* em cada estação amostral deverão ser obtidos perfis verticais de dados termohalinos (temperatura e condutividade), de pressão, fluorescência ou concentração de clorofila-a, turbidez e, se disponível, também oxigênio. O turbidímetro deve estar calibrado para leituras entre 0 e 100 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

Processamento dos dados em laboratório

Os dados hidrográficos obtidos por um CTD serão tratados com o auxílio do *software* Matlab®. Esse procedimento assegurará que os dados não apresentarão valores discrepantes e/ou descontinuidades nas análises posteriores. As etapas deste procedimento incluem:

- **Filtragem:** Utilização de um filtro passa-baixa para eliminar as altas frequências (ruídos) dos dados de temperatura, condutividade e pressão. Assim, serão detectados e retirados valores discrepantes (*spikes*) utilizando o critério de separar verticalmente os perfis em 5 m e, em cada bloco, eliminando os valores que forem superiores (inferiores) a ele mesmo somado (subtraído) de três vezes o desvio padrão do bloco.
- **Alinhamento:** Inclui a correção da diferença entre os tempos de resposta dos sensores de condutividade e oxigênio em relação à pressão para garantir que todos os parâmetros se tratam da mesma parcela de água;
- **Binagem:** Médias verticais dos dados a cada 1 dbar de coluna de água de forma que os perfis termohalinos fiquem equi-espaçados verticalmente.

Em seguida, os dados termohalinos passarão por um alisamento por janela móvel que consiste na substituição dos valores de temperatura e salinidade por uma média ponderada entre eles mesmos e os valores adjacentes. O tamanho da janela será ajustado às baixas profundidades da área de estudo. A janela

aplicada será do tipo *Hanning* cuja distribuição de peso é de caráter gaussiano, ou seja, o maior peso é atribuído ao valor central.

Por fim, serão estimadas outras propriedades oceanográficas a partir da temperatura, condutividade e pressão com o auxílio do pacote de rotinas *GSW Oceanographic Toolbox* desenvolvido por McDougall e Barker (2011).

Após o pré-processamento descrito acima os dados serão analisados por meio de seções horizontais e verticais e de estações individuais de modo que se estabeleçam cenários que auxiliem na compreensão de como a dinâmica oceanográfica local condiciona o padrão de distribuição e destino final do rejeito no ambiente marinho.

Modelo

Implementação

O modelo oceânico tridimensional ROMS (*Regional Ocean Modeling System*, <http://www.myroms.org>, Haidvogel et al., 2000; Marchesiello et al., 2001) será utilizado para evidenciar processos de pequena e mesoescala ao longo da plataforma continental do Espírito Santo e oceano adjacente. Duas simulações numéricas de distintas resoluções espaciais serão utilizadas. Na primeira, a resolução espacial será de $1/24^\circ$ (~4,6 km) e 40 níveis sigma, cobrindo a região de 44° e 33°O e 13° e 26°S . Nela serão implementadas forçantes datadas a partir de outubro de 2008. Aninhada a esta grade será implementado o *nesting online two-way*, a uma segunda grade numérica agora com resolução espacial de $1/120^\circ$ (~0,9 km) com foco sobre a plataforma do ES entre o Banco de Abrolhos e o sul do Estado. Esta segunda simulação iniciará em janeiro de 2013. A batimetria a ser utilizada derivará dos dados do GEBCO (*General Bathymetric Chart of the Oceans*) com resolução espacial de 30 arco segundo. Esses dados deverão ser suavizados e complementados/ajustados com dados medidos *in situ* sobre a plataforma continental da região.

As condições de contorno Radiation/Nudging serão impostas para os traçadores (temperatura/salinidade), bem como para as componentes baroclínicas, e as condições de Flather para as condições barotrópicas, com o modo explícito de Chapman para a superfície livre. O Nudging será aplicado em 30 pontos de contorno de cada grade, durante 5 dias nos contornos. Uma camada de esponja de 25 pontos de grade será implementada nos contornos abertos (norte, sul e leste), onde o coeficiente de viscosidade horizontal deverá ser mantido constante em $50 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. O modelo de fechamento turbulento a ser utilizado deverá ser o *Generic Length Scale* (GLS vertical mixing) (Umlauf e Burchard, 2003), o qual foi introduzido ao ROMS por Warner et al. (2005). O cisalhamento de fundo será parametrizado usando-se a lei de arrasto de fundo quadrático, com um valor de $C_D = 3 \times 10^{-3}$.

As forçantes atmosféricas aplicadas a ambos os experimentos serão provenientes da reanálise do CFSR/NCEP (*Climate Forecast System Reanalysis*, Saha et al., (2010)), o qual possui resolução espacial de $0,3^\circ$ a cada 6h, aplicado através de todo o domínio. As condições de contorno laterais alimentadas ao domínio de menor resolução espacial serão provenientes do modelo oceânico global HYCOM-NCODA (*Hybrid Coordinate Data Assimilation-Navy Coupled Ocean Data Assimilation*, Wallcraft et al. (2009)), com uma resolução horizontal de $1/12^\circ$ (~9,2 km). As principais constituintes diurnas e semidiurnas (M_2 , S_2 , N_2 , K_2 , O_1 , Q_1 , K_1 , P_1 , M_f e M_m) da maré serão também aplicadas às condições de contorno laterais, com dados provenientes do modelo global TPXO do Atlantic Ocean-ATLAS, com resolução horizontal de $1/12^\circ$.

Na segunda simulação numérica será avaliada a dispersão da pluma do Rio Doce tendo como base a distribuição halina na plataforma continental. A princípio, serão utilizados dados médios diários de vazão da estação de Colatina/ES distribuídas exponencialmente ao longo da coluna d'água em um canal estuarino de distante ~90 km da foz do rio.

Os resultados do modelo hidrodinâmico aliados ao da climatologia do WOA (*World Ocean Atlas*) 2013 também alimentarão o modelo biogeoquímico Fennel (Fennel et al., 2006a, 2008a), o qual descreve de forma simplificada o ciclo do nitrogênio com sete variáveis de estado: nitrato, amônia, fitoplâncton, zooplâncton, detritos pequenos e grandes, e clorofila-a (Fennel et al., 2006). O oxigênio dissolvido foi adicionado ao modelo original como uma variável de estado como descrito em Fennel et al. (2013). Os detalhes do modelo podem ser obtidos em Fennel et al. (2006, 2013). As constantes dos parâmetros do modelo serão mantidas como em Fennel et al. (2011, 2013). O modelo biogeoquímico Fennel foi utilizado com sucesso em estudos envolvendo o papel da plataforma continental no ciclo do nitrogênio (Fennel, 2010), nas de condições de hipoxia (Fennel et al., 2013; Fennel et al., 2016) e nos impactos do ferro na produção fitoplanctônica (Fennel et al., 2003).

As variáveis biológicas como amônia, fitoplâncton, clorofila-a, zooplâncton e detritos e as concentrações de NO_3 e oxigênio dissolvido serão inicializadas com valores climatológicos de acordo com os dados globais do WOA 2013 e os dados obtidos *in situ*. Para simular os efeitos que a pluma do Rio Doce causa sobre o ciclo do nitrogênio na plataforma continental, serão utilizadas concentrações base de NO_3 na

forçante fluvial de acordo com dados primários obtidos *in situ* antes da chegada da lama de rejeitos no mar. Os resultados do modelo servirão para analisar, juntamente com as imagens de satélite, os processos de ressurgência costeira com enriquecimento de nutrientes (também oriundas da descarga continental) e a floração fitoplanctônica.

Resultados e processamento

No processamento dos resultados será realizada uma análise de campos e seções verticais das diferentes variáveis dos resultados numéricos (temperatura, salinidade, velocidade, etc). Essas análises compreenderão estatísticas básicas dos diferentes campos (médias, desvio-padrão, variância, etc), bem como a análise de campos instantâneos de condições oceanográficas, análise de eventuais padrões sazonais e variabilidade interanual. As análises serão focadas (mas não limitadas a) às condições oceanográficas de superfície e fundo da região, visando melhor compreender a dispersão e o transporte de sedimentos, nutrientes e plâncton na foz do Rio Doce.

Durante as simulações numéricas serão implementados fundeios virtuais quando serão armazenados dados horários de temperatura, salinidade, componente zonal e meridional da velocidade em diferentes profundidades e elevação da superfície do mar. Inicialmente, deverão ser contempladas as 38 estações onde já foram realizadas coletas de dados em campanhas anteriores na região, além dos pontos de fundeios descritos neste documento. Serão feitas comparações entre os resultados numéricos obtidos a partir dos fundeios virtuais com os dados *in situ* obtidos a partir dos cruzeiros e fundeios. As séries temporais serão decompostas em diferentes escalas temporais de maneira a poder avaliar a capacidade do modelo de reproduzir os diferentes processos que ocorrem na região, como as correntes de maré, correntes induzidas pelo vento, ressurgência, entre outros.

A metodologia de processamento das séries temporais dos fundeios virtuais será a mesma contemplada no item **Fundeios** descrito a seguir.

Fundeios

Implementação

Um total de quatro linhas de fundeio serão instaladas prioritariamente na região do entorno da foz do Rio Doce. Nelas deverão ser obtidas medidas de ondas, correntes, dados termohalinos e, no mínimo fluorescência e turbidez. A linha de fundeio deverá contemplar, pelo menos, uma medição junto ao fundo e outra próxima a superfície.

Uma vez que houve a redução de 5 para 4 linhas de fundeio no total, poderá haver alteração na localização dos pontos originalmente propostos sem, contudo, se alterar a essência do planejamento original.

Processamento

As séries temporais medidas serão analisadas tanto no domínio da frequência quanto no domínio do tempo.

Os dados de corrente serão rotacionados conforme a inclinação da linha de costa (ou linhas batimétricas locais) de forma a se trabalhar com as componentes *alongshore* e *cross-shore* da circulação local. Para cada ponto serão produzidos perfis médios (e respectivos desvios-padrão) de velocidade, avaliando-se no domínio da frequência os principais períodos de processos oceanográficos que ocorrem na região (circulação da maré, vazão do rio, circulação induzida pelo vento, ressurgência costeira). Essas análises serão feitas relacionando os diferentes parâmetros (temperatura, salinidade, correntes, fluorimetria), tanto no domínio do tempo quanto em análises espectrais cruzadas. Essas análises serão focadas (mas não limitadas) ao entendimento das diferenças entre a circulação da superfície e do fundo na região e na inter-comparação entre os dados obtidos para cada um dos pontos de fundeios.

Associadas às medições de correntes, serão realizadas medições de ondas de gravidade superficiais quando deverão ser obtidos os principais parâmetros de onda (altura significativa, período e direção de pico) a partir do cálculo do espectro cruzado das componentes cartesianas de velocidade e da pressão.

A partir da caracterização dos principais processos físicos que atuam na plataforma interna da região, as séries serão filtradas conforme os períodos obtidos utilizando um filtro digital recursivo, para separar as diferentes bandas do espectro local de processos que atuam no sedimento e demais parâmetros biogeoquímicos. A divisão da dinâmica local em diferentes escalas temporais de processos oceanográficos permitirá melhor caracterizar os processos físicos que atuam na foz do Rio Doce e adjacências e avaliar a capacidade dos resultados numéricos de reproduzir os principais processos locais e regionais.

Sensoriamento remoto

O sensoriamento remoto será desenvolvido em três níveis, isto é, a partir do uso de, pelo menos, dois conjuntos de imagens de satélite: temperatura da superfície do mar e cor verdadeira/clorofila-a. Em laboratório será realizado um processamento dessas imagens e a união dessas informações resultará em uma avaliação da dispersão espaço-temporal da pluma de sedimentos e/ou da sua influência, por exemplo, na cadeia trófica marinha.

A avaliação dos ciclos de variações espaço-temporais de biomassa fitoplanctônica superficial será realizada com o emprego da técnica *Empirical Orthogonal Function* (EOF) sobre as imagens de concentração superficial de clorofila-a. Após isso, esses ciclos poderão ser associados aos ciclos de variações de forçantes físicas, tais como a vazão do Rio Doce e/ou a circulação oceânica de pequena e meso-escala.

Com os referidos ciclos definidos, se empregará o uso do estudo fenológico sobre esses dados com o objetivo de se quantificar o início e fim dos períodos de alta biomassa fitoplanctônica, ou floração, e os momentos de concentração máxima de microalgas.

Paralelamente às análises de EOF e de fenologia, as imagens de TSM serão correlacionadas às imagens de concentração de clorofila-a, visando observar a existência de associações entre padrões espaço-temporais de variação conjunta por meio da técnica *Singular Value Decomposition* (SVD). Essa análise permitirá quantificar a influência da temperatura da superfície do mar sobre a concentração das microalgas.

Imagens de cor verdadeira também serão utilizadas na identificação visual (qualitativa) da pluma de sedimentos oriunda do rio. Por meio dessas imagens serão avaliadas as áreas de ação superficial da pluma, bem como seus deslocamentos.

Por fim, os dados obtidos via sensoriamento farão parte do banco de dados utilizados na calibração do modelo proposto no referido tópico.

7. INTEGRAÇÃO COM OS DEMAIS PROJETOS

O entendimento da dinâmica oceânica nas suas distintas escalas espaço-temporais é vital e serão usados para a compreensão dos padrões e na dinâmica tanto biológica (porção planctônica: fito, zoo e ictioplâncton, ictiologia e bentos), quanto química (hidrogeoquímica), e geológica (sedimentologia, fundos recifais, monitoramento de praia) para citar alguns. Igualmente, as informações geradas por esses projetos são fundamentais para corroborar os achados físicos. Igualmente, para um melhor entendimento dos processos físico são necessários dados da porção dulcícola, principalmente vazão, turbidez e material particulado.

A união destas informações permitirá o entendimento da dinâmica associada a pluma de rejeitos nas suas distintas áreas.

8. REFRÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FENNEL, K.; ABBOTT, M. R.; SPITZ, Y. H.; RICHMAN, J. G.; NELSON, D. M. Impacts of iron control on phytoplankton production in the modern and glacial Southern Ocean. **Deep-Sea Res. II**. v. 50, p. 833-851, 2003.

FENNEL, K. The role of continental of continental shelves in nitrogen and carbon cycling: Northwestern North Atlantic case study. **Ocean Sci.** v. 6, p. 539-548, 2010.

FENNEL, K.; WILKIN, J.; LEVIN, J.; MOISAN, J.; O'REILLY, J.; HAIDVOGEL, D. Nitrogen cycling in the Mid Atlantic Bight and implications for the North Atlantic nitrogen budget: results from a three-dimensional model. **Glob. Biogeochem. Cycles**. v. 20, GB3007, 2006.

FENNEL, K.; HETLAND, R.; FENG, Y.; DiMARCO, S. A coupled physical-biological model of the Northern Gulf of Mexico shelf: Model description, validation and analysis of phytoplankton variability, **Biogeosciences**. v. 8, p. 1881-1899, 2011.

FENNEL, K.; HU, J.; LAURENT, A.; MARTA-ALMEIDA, M.; HETLAND, R. Sensitivity of hypoxia predictions for the Northern Gulf of Mexico to sediment oxygen consumption and model nesting, **J. Geophys. Res. Oceans**. v. 118, p. 990-1002, 2013.

FENNEL, K.; LAURENT, A.; HETLAND, R.; JUSTIC, D.; KO, D. S.; LEHRTER, J.; MURRELL, M.; WANG, L.; YU, L.; ZHANG, W. Effects of model physics on hypoxia simulations for the northern Gulf of Mexico: A model intercomparison. **J. Geophys. Res.** v. 121, doi:10.1002/2015JC011577, 2016.

Haidvogel, D. B.; Arango, H.; Budgell, W. P.; Cornuelle, B. D.; Curchitser, E.; Di Lorenzo, E.; Fennel, K.; Geyer, W. R.; Hermmann, A. J.; Lanerolle, L.; Levin, J.; McWilliams, J. C.; Miller, A. J.; Moore, A. M.; Powell, T. M.; Shchepetkin, A. F.; Sherwood, C. R.; Signell, R. P.; Warner, J. C.; Wilkin, J. Ocean forecasting in terrain-following coordinates: formulations and skill assesment of the Regional Ocean Modeling System. **J. Comput. Phys.** v. 227, p. 3595-3624, 2008.

Marchesiello, P.; McWilliams, J. C.; Shchepetkin, A. F. Open boundary conditions for long-term integration of regional ocean models. **Ocean Model.** v. 3, p. 1-20, 2001.

UFES, UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO. Monitoramento da Influência da Pluma do Rio Doce após o rompimento da Barragem de Rejeitos em Mariana/MG - Novembro de 2015: Processamento, Interpretação e Consolidação de Dados, 2017.

Umlauf, L.; Burchard, H. A generic length-scale equation for geophysical turbulence models. **J. Marine Res.** v. 61, p. 235-265, 2003.

Warner, J. C.; Sherwood, C. R.; Arango, H. G.; Signell, R. P. Performance of four Turbulence Closure Methods Implemented using a Generic Length Scale Method. **Ocean Modelling.** v. 8, p. 81-113, 2005.