

**Nota Técnica N° 95 do Grupo Técnico de Acompanhamento do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos do rio Doce, Zona Costeira e Estuários, instituído pelo Comitê Interfederativo – Termo de Transação e Ajustamento de Conduta.**

Brasília, 19 de outubro de 2022.

**ASSUNTO:** Revisão Bi-anual do Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático (PMQQS) de Água e Sedimentos.

## **1.INTRODUÇÃO**

O Programa de Monitoramento Quali-Quantitativo Sistemático de Água e Sedimentos do rio Doce, Zona Costeira e Estuários (PMQQS) foi implementado em atendimento às cláusulas 177 e 179 do Termo de Transação e de Ajustamento de Conduta (TTAC), a saber:

**Cláusula 177:** *A FUNDAÇÃO deverá desenvolver e implantar um programa de monitoramento quali-quantitativo sistemático (PMQQS) de água e sedimentos, de caráter permanente, abrangendo também a avaliação de riscos toxicológicos e ecotoxicológicos na ÁREA AMBIENTAL 1, de acordo com o estudo, para definição e instalação de uma rede de monitoramento constituída por equipamentos automatizados, coleta de amostras de água e sedimentos e ensaios de laboratório, até dezembro de 2016, aprovado pelos ÓRGÃOS DE GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS e pelos ÓRGÃOS AMBIENTAIS.*

**PARÁGRAFO PRIMEIRO:** *A rede definida no caput deverá estar implantada e apta à operação até o último dia útil de julho de 2017.*

**PARÁGRAFO SEGUNDO:** *O projeto da rede de monitoramento, bem como a localização das estações serão aprovados pelos ÓRGÃOS DE GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS e pelos ÓRGÃOS AMBIENTAIS.*

**CLÁUSULA 179:** *O plano de monitoramento será aprovado pelos ÓRGÃOS DE GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS e pelos ÓRGÃOS AMBIENTAIS competentes.*

Desde a aprovação da Proposta de Conteúdo Mínimo para o PMQQS, pela Deliberação CIF n.º 17, de 18 de agosto de 2016, os órgãos ambientais e de recursos hídricos, que delinearão este Programa, previram revisões devido ao dinamismo exigido pelo monitoramento das matrizes ambientais após o rompimento da barragem de Fundão, de propriedade da Samarco

S.A. Neste sentido, o documento de descrição do Programa, de dezembro de 2017, aprovado pela Deliberação CIF nº 53, de 31 de março de 2017, já trazia a necessidade de revisões bianuais do PMQQS.

O “I Seminário de Revisão Bianual do PMQQS” ocorreu nos dias 14 e 15 de agosto de 2019, tendo seus resultados consolidados na Nota Técnica nº 56 GTA-PMQQS. O Programa foi revisto e a sua última versão aprovada pela Deliberação CIF nº 458, de dezembro de 2020.

Considerando o critério previamente estabelecido de revisões bianuais do PMQQS e, buscando a melhoria contínua e o ajuste do Programa às alterações positivas já observadas na qualidade da água do rio Doce, o GTA-PMQQS iniciou novo processo de revisão e descreveu na Nota Técnica nº 91 as diretrizes para o “II Seminário de Revisão do PMQQS”.

Nesta Nota Técnica será apresentado, de forma sucinta, como se deu o II Seminário e as recomendações do GTA-PMQQS para alteração deste Programa, considerando as contribuições levantadas no Seminário de Revisão.

## **2. BREVE DESCRIÇÃO DO II SEMINÁRIO DE REVISÃO DO PMQQS**

O “II Seminário de Revisão do PMQQS” ocorreu em duas partes: a Parte I entre os dias 24 e 26 de agosto de 2022, em Belo Horizonte/MG; e a Parte II entre os dias 12 e 15 de setembro de 2022, em Vitória/ES. Cada ambiente monitorado/matriz ambiental no Programa teve ao menos um dia exclusivo de discussão direcionado à participação de técnicos e profissionais com notório saber no tema discutido, além dos membros do GTA-PMQQS e da Fundação Renova.

Ao todo, o Seminário contou com a presença de 50 participantes, dentre representantes da Agência Nacional das Águas e Saneamento Básico (ANA), do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (IGAM), da Agência Estadual de Recursos Hídricos (AGERH), do Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais (IBAMA) e do Instituto Chico Mendes de Biodiversidade (ICMBio), os quais integram o Grupo Técnico de Acompanhamento do PMQQS - GTA e as Câmaras Técnicas de Segurança Hídrica e Qualidade da Água (CT-SHQA), de Biodiversidade (CT-Bio), de Gestão de Rejeitos e Segurança Ambiental (CT-GRSA), além de pesquisadores de notório saber da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), representante dos atingidos acompanhado da assessoria técnica, representantes da Fundação Renova e seus consultores que atuam no Programa.

Previamente, a Fundação Renova elaborou e encaminhou por meio do Ofício FR.2022.1109, de 29 de julho de 2022, relatório com recomendações para a II Revisão Bianaual do PMQQS, com sugestões de adequação de metodologias, frequências e malha amostral. Após análise, o GTA-PMQQS elaborou contraproposta e apresentou no Seminário. Durante o evento, as contribuições dos presentes foram discutidas, com consenso registrado em uma Matriz de Decisão para cada ambiente/tema, e incorporadas na proposta de revisão. Cada dia de evento foi dividido em duas etapas: na primeira foram feitas apresentações para contextualização do Programa e das propostas de revisão da Fundação Renova, do GTA-PMQQS e daquelas recebidas via formulário encaminhado aos pesquisadores de notório saber e demais participantes do Seminário. Na segunda etapa foram realizadas discussões sobre as propostas apresentadas e todos os presentes puderam contribuir para a elaboração da Matriz de Decisão.

Devido ao formato do Seminário, com número restrito de participantes em cada dia, foi possível obter um alto nível de discussão técnica direcionada à elaboração de Matriz de Decisão objetiva, constando o que seria alterado no Programa, após concordância da maioria. Nos Anexos I e II encontram-se as Atas do Seminário e as Matrizes de Decisão geradas, respectivamente.

### **3. PROPOSTA DE REVISÃO**

Esta Nota Técnica respeitou todos os pontos discutidos durante o Seminário de Revisão. No entanto, pequenos ajustes foram necessários, devido a dados e informações observados pelo GTA-PMQQS entre as partes I e II do evento e até a redação final desta Nota.

A proposta de revisão será apresentada considerando a duração do Programa, malha amostral, os parâmetros monitorados, a frequência de monitoramento, metodologias e ajustes adicionais, sempre buscando o aprimoramento do Programa e não obrigatoriamente e tão somente reduções.

#### **3.1. Duração do Programa**

De acordo com a cláusula 177 do TTAC, e como já citado, o Programa é *de caráter permanente*. Entretanto, na atual versão aprovada do Programa, o texto apresenta que o mesmo deve durar *por um período de 10 anos*. Como a cláusula deve ser a orientação máxima, diversas discussões acerca da duração do Programa foram realizadas, considerando: a dinâmica

de monitoramento; a expertise dos órgãos de meio ambiente e recursos hídricos que acompanham o PMQQS; e destacando a não implantação de todos os programas e intervenções que provocam alteração da qualidade da água na calha dos rios impactados no cronograma inicialmente pactuado pelo TTAC. No Seminário, o texto consensuado entre os participantes, sobre a duração do Programa, foi:

**Duração do Programa pelo menos até 2030, sendo reavaliado nas revisões bianuais, observado o andamento dos programas do TTAC implementados na bacia.**

### 3.2. Malha Amostral

A malha amostral do PMQQS é didaticamente separada em rios, lagoas, estuários e zona costeira. Destaca-se que o objetivo geral do PMQQS é a **geração e a disponibilização, para o sistema CIF, instituições públicas, privadas e a população em geral, de um banco de dados com parâmetros físicos, químicos e biológicos confiável e de qualidade referentes às amostras de água e sedimentos** através de um **monitoramento de tendência**. Portanto, considerando se tratar de um monitoramento de tendência e que uma mudança expressiva de malha amostral diverge do objetivo geral do Programa, buscou-se fazer o mínimo de alterações na malha amostral. Assim, a **Tabela 1** apresenta os pontos que deverão ser acrescentados, realocados e/ou excluídos do Programa, e sua respectiva justificativa. Todos os demais pontos da malha amostral não mencionados na **Tabela 1** deverão ser mantidos.

**Tabela 1.** Alterações da malha amostral do PMQQS.

<b>Ambiente</b>	<b>Corpo Hídrico</b>	<b>Encaminhamento</b>	<b>Justificativa</b>
Rios	Carmo	Exclusão do RCA04	Frequentemente não monitorado, devido à dificuldade de acesso.
	Guandu	Exclusão do RGU01	Para entender o que está sendo aportado no rio Doce, o ponto da foz do rio Guandu (RGU02) é suficiente.
Lagoas	Limão	Exclusão do LLM02	Os pontos localizados na mesma lagoa, LLM01 e LLM03, são suficientes para atendimento aos objetivos do PMQQS.
Estuários	Piraquê-Açu	Acréscimo do EPA03	Necessidade de acrescentar um ponto no rio Piraquê-Mirim para melhor entendimento da dinâmica estuarina. Deverá ser feita vistoria para alocação do ponto.
	Doce	Realocação do ERD01	Ajuste da locação do ERD01, tal qual descrito na NT n.º90 GTA-PMQQS. Deverá ser feito acompanhamento para ajuste de locação do ponto. A nomenclatura do ponto será modificada para ERD02.

Com relação à malha amostral, é importante destacar que deverá ser realizada vistoria para ajuste da localização do ponto RCR01, na seção do rio Caratinga, onde é realizada a medição de descarga líquida.

### 3.3. Parâmetros monitorados

Os parâmetros monitorados pelo PMQQS são aqueles que têm relação com os rejeitos oriundos do rompimento da barragem de Fundão e aqueles que auxiliam a compreender a situação atual da bacia do rio Doce em relação às principais pressões, como a falta de esgotamento sanitário.

Destaca-se a necessidade de manutenção do monitoramento de alguns metais que recorrentemente apresentam-se abaixo do atual Limite de Quantificação (LQ). Isto é justificado, pois a não quantificação destes metais não é evidência da ausência deles na amostra analisada, mas sim, a impossibilidade de quantificação pelo método utilizado. Destarte, para a exclusão de parâmetros, não foi considerado o percentual de vezes que o parâmetro ficou abaixo do LQ, mas sim, sua importância para o monitoramento, pois caso quantificado, o mesmo poderia necessitar de ações por parte do poder público e dos demais atores que utilizam os dados do PMQQS.

A **Tabela 2** apresenta os parâmetros que deverão ser excluídos ou acrescentados no Programa e a respectiva justificativa. Os parâmetros não mencionados na **Tabela 2** deverão ser mantidos.

**Tabela 2.** Alterações nos parâmetros amostrados no PMQQS.

Ambiente	Tipo de Monitoramento	Alteração/Manutenção	Justificativa das alterações
Rios	Monitoramento Automático	Manutenção dos sensores de clorofila- <i>a</i> e ficocianina somente nas estações RDO05, RDO08 e RDO12.	Estações a montante de captações de água para abastecimento público no rio Doce, considerando a importância de detectar em tempo hábil o crescimento excessivo de cianobactérias, através do monitoramento automático.
	Monitoramento Convencional	<p>Água: Exclusão do monitoramento dos parâmetros Berílio, Prata, Sílica, Fluoreto. Manutenção dos demais parâmetros.</p> <p>Sedimento: Exclusão do monitoramento dos parâmetros Boro e Prata.</p> <p>Inclusão do monitoramento dos parâmetros Titânio e Silício.</p> <p>Inclusão do monitoramento de Metilmercúrio, Arsênio III e V no testemunho, anualmente. Inserção de testes de toxicidade de sedimentos com <i>Chironomidae</i>*.</p> <p>Manutenção dos ensaios de ecotoxicidade de elutriato, somente com <i>Daphniidae</i>, nos pontos UHECAN, RDO02J e RDO16.</p>	<p>Parâmetros não quantificados em outros programas do sistema CIF e em trabalhos na região do rio Doce.</p> <p>Exclusão dos parâmetros Boro e Prata não identificados como de atenção ou em outros programas do CIF ou em trabalhos na região do rio Doce.</p> <p>Inclusão dos parâmetros Titânio e Silício, pois são necessários para cálculos de índices de qualidade de sedimento, conforme solicitado pela Fundação Renova.</p> <p>Inclusão dos parâmetros Metilmercúrio e Arsênio III e V, espécies de mercúrio e arsênio, encontrados em pescado da região do rio Doce, estuário e ambiente marinho, que quando encontrados, podem ser quantificados com concentrações potencialmente tóxicas ao meio ambiente. Isto posto, essas espécies foram inseridas como parâmetro de monitoramento pois a probabilidade de maiores concentrações destes parâmetros é no sedimento, devido à capacidade de adsorção desta matriz. Inserção de testes de toxicidade em organismos mais representativos para sedimentos (OECD. Test Nº 235: <i>Chironomus sp</i>).</p>
Lagoas	Monitoramento Convencional	<p>Água: Exclusão do monitoramento dos parâmetros Berílio, Prata, Sílica, Fluoreto. Manutenção dos demais parâmetros.</p> <p>Sedimento: Exclusão do monitoramento dos parâmetros Boro e Prata.</p> <p>Inclusão do monitoramento dos parâmetros Titânio e Silício.</p> <p>Inclusão do monitoramento de Metilmercúrio, Arsênio III e V no testemunho, anualmente. Inserção de testes de toxicidade de sedimentos com <i>Chironomidae</i>*.</p>	<p>Parâmetros não quantificados em outros programas do sistema CIF e em trabalhos na região do rio Doce.</p> <p>Exclusão dos parâmetros Boro e Prata não identificados como de atenção ou em outros programas do CIF ou em trabalhos na região do rio Doce.</p> <p>Inclusão dos parâmetros Titânio e Silício, pois são necessários para cálculos de índices de qualidade de sedimento, conforme solicitado pela Fundação Renova.</p> <p>Inclusão dos parâmetros Metilmercúrio e Arsênio III e V, espécies de mercúrio e arsênio, encontrados em pescado da região do rio Doce, estuário e ambiente marinho, que quando encontrados, podem ser quantificados com concentrações potencialmente tóxicas ao</p>

Ambiente	Tipo de Monitoramento	Alteração/Manutenção	Justificativa das alterações
			<p>meio ambiente. Isto posto, essas espécies foram inseridas como parâmetro de monitoramento pois a probabilidade de maiores concentrações destes parâmetros é no sedimento, devido à capacidade de adsorção desta matriz. Inserção de testes de toxicidade em organismos mais representativos para sedimentos (OECD. Test Nº 235: <i>Chironomus sp.</i>).</p>
Estuários	Monitoramento Convencional	<p>Água: Incluir especiação de Ferro II e III. Exclusão do monitoramento dos parâmetros Berílio, Prata, Sílica, Fluoreto. Manutenção dos demais parâmetros.</p> <p>Sedimento: Exclusão do monitoramento dos parâmetros Boro e Prata. Inclusão do monitoramento dos parâmetros Titânio e Silício.</p> <p>Inclusão do monitoramento de Metilmercúrio, Arsênio III e V no testemunho, anualmente. Inclusão de Fenóis.</p> <p>Manutenção dos ensaios de ecotoxicidade de elutriato, com espécie do ambiente (<i>Echinometra sp.</i>), somente no ponto ERD02.</p>	<p>As espécies de Fe incluídas encontram-se dissolvidas na água, a identificação das espécies presentes contribui na compreensão das substâncias que podem ser formadas.</p> <p>Os parâmetros excluídos não foram quantificados em outros programas do sistema CIF e em trabalhos na região do rio Doce.</p> <p>Exclusão dos parâmetros Boro e Prata não identificados como de atenção ou em outros programas do CIF ou em trabalhos na região do rio Doce. Inclusão dos parâmetros Titânio e Silício, pois são necessários para cálculos de índices de qualidade de sedimento, conforme solicitado pela Fundação Renova.</p> <p>Inclusão dos parâmetros Metilmercúrio e Arsênio III e V, espécies de mercúrio e arsênio, encontrados em pescado da região do rio Doce, estuário e ambiente marinho, que quando encontrados, podem ser quantificados com concentrações potencialmente tóxicas ao meio ambiente. Isto posto, essas espécies foram inseridas como parâmetro de monitoramento pois a probabilidade de maiores concentrações destes parâmetros é no sedimento, devido à capacidade de adsorção desta matriz. Inclusão de fenóis para possibilitar comparações deste parâmetro com rio e lagoa.</p>
Zona Costeira	Monitoramento Convencional	<p>Água: Exclusão do monitoramento dos parâmetros Berílio, Prata, Sílica, Fluoreto. Manutenção dos demais parâmetros. Incluir <i>Enterococcus</i>. Incluir especiação de Fe II e III.</p> <p>Sedimento: Exclusão do monitoramento dos parâmetros Boro e Prata.</p>	<p>Parâmetros não quantificados em outros programas do sistema CIF e em trabalhos na região do rio Doce.</p> <p><i>Enterococcus</i> são bons indicadores de contaminação fecal, pois possuem alta tolerância a condições adversas de crescimento (e.g. alta taxa de sobrevivência em águas salinas e salobras). As espécies de Fe incluídas encontram-se dissolvidas na água, a identificação das espécies presentes contribui na compreensão das substâncias de ferro que podem ser formadas no ambiente.</p> <p>Exclusão dos parâmetros Boro e Prata não identificados como de atenção ou em outros programas do CIF ou em trabalhos na região do rio Doce.</p>

Ambiente	Tipo de Monitoramento	Alteração/Manutenção	Justificativa das alterações
		<p>Inclusão do monitoramento dos parâmetros Titânio e Silício.            Inclusão do monitoramento de Metilmercúrio, Arsênio III e V nas amostras, anualmente.            Inclusão de Fenóis.</p>	<p>Inclusão dos parâmetros Titânio e Silício, pois são necessários para cálculos de índices de qualidade de sedimento, conforme solicitado pela Fundação Renova.            Inclusão dos parâmetros Metilmercúrio e Arsênio III e V, espécies de mercúrio e arsênio, encontrados em pescado da região do rio Doce, estuário e ambiente marinho, que quando encontrados, podem ser quantificados com concentrações potencialmente tóxicas ao meio ambiente. Isto posto, essas espécies foram inseridas como parâmetro de monitoramento pois a probabilidade de maiores concentrações destes parâmetros é no sedimento, devido à capacidade de adsorção desta matriz.            Inclusão de fenóis para possibilitar comparações deste parâmetro com rio, lagoa e estuário.</p>

\* Informações sobre a inserção de testes de toxicidade de sedimentos com *Chironomidae* podem ser consultadas no item “3.5.2.3. Meio Biótico” desta Nota Técnica.

### 3.4. Frequência de Monitoramento

Para a análise de possíveis alterações de frequência do Programa foram observadas as particularidades e o comportamento dos parâmetros para o período seco e chuvoso, assim como em precipitações de alta intensidade. Também foram levadas em consideração as operações de dragagem que já estão ocorrendo na UHE de Risoleta Neves, e as que deverão ocorrer no rio Doce, com potencial para alteração da qualidade das águas deste corpo hídrico e dos demais ambientes monitorados. Acrescenta-se que deve se ater ao fato de que o PMQQS teve origem na necessidade de um monitoramento específico e dedicado após o rompimento da barragem de Fundão.

É possível observar na **Tabela 3** as frequências de monitoramento por ambiente e matriz ambiental analisada consensuadas durante o II Seminário de Revisão do PMQQS. As frequências não mencionadas na **Tabela 3** deverão ser mantidas.

**Tabela 3.** Alterações da Frequência de Monitoramento do PMQQS.

Ambiente	Frequência
Rios	Água: Mensal Sedimento: Trimestral e Testemunho: Anual Biótico: Densidade de Cianobactérias – Mensal; Fitoplânctons – Bimestral; Ecotoxicologia e Macroinvertebrados Bentônicos - Trimestral
Lagoas	Água: Período Chuvoso (outubro a março) – Mensal e Período Seco (abril a setembro) - Bimestral Sedimento: Bimestral e Testemunho - Anual Biótico: Macroinvertebrados Bentônicos – Quadrimestral; Ecotoxicologia e Fitoplânctons – Bimestral.
Estuários	Água: Bimestral Sedimento: Bimestral e Testemunho - Anual Biótico: Macroinvertebrados Bentônicos e Ecotoxicologia - Bimestral
Zona Costeira	Água: Bimestral Sedimento: Bimestral Biótico: Bimestral

### 3.5. Monitoramento Convencional

#### 3.5.1. Metodologia de Coleta

##### 3.5.1.1. Rios

A datação de testemunhos retornará ao PMQQS, visto que foi transferida sem sucesso para ser realizada pela CT-GRSA. Considerando a dificuldade de realização desta análise em laboratório certificado, a Fundação Renova, depois de justificado, poderá propor a realização dessa análise em laboratório sem acreditação. A Prospecção de laboratório que possa atender

ao PMQQS será realizada pela Fundação Renova e um retorno será feito na próxima revisão bianual.

Os testemunhos deverão ser fatiados de 5 em 5 cm nos primeiros 10 cm e, no restante da amostra, deverá ser mantido de 10 em 10 cm.

Em relação ao tipo de amostragem no rio, simples ou composta, entende-se ser necessária a continuidade do procedimento atualmente utilizado de perfilagem de condutividade ao longo da seção transversal com manutenção do índice de 10% de variação para definição do tipo de amostragem, ou seja, variações menores que 10% ao longo da seção transversal deverão ser realizadas amostragem simples, enquanto maiores, composta.

#### *3.5.1.2. Lagoas*

Tal qual para rios, a datação de testemunhos retornará ao PMQQS. Da mesma forma, os testemunhos deverão ser fatiados de 5 em 5 cm nos primeiros 10 cm e, no restante da amostra, deverá ser mantido de 10 em 10 cm.

Apesar de ter sido solicitada pela Fundação Renova a padronização da classificação dos pontos da Lagoa Monsarás, o GTA-PMQQS entende que a salinidade dos pontos deverá ser medida e as coletas e análises deverão ser realizadas de acordo com a salinidade do local durante a coleta, como é realizado atualmente.

A perfilagem das lagoas será mantida, porém apenas para pontos com profundidade acima de 10 metros e com incremento de 1 metro.

#### *3.5.1.3. Estuários*

A perfilagem para estuários também será mantida. Porém, em virtude da maioria dos pontos de coleta em estuário localizarem-se em locais rasos, foi definido que seria realizada a investigação de condutividade apenas em pontos de coleta com profundidades superiores a dois metros. Desta forma, quando a profundidade do ponto de coleta for menor que dois metros, as coletas de água deverão ocorrer apenas na profundidade de 0,50 m do fundo (P50), sem a necessidade de perfilagem. Entretanto, quando a profundidade do ponto for maior ou igual a dois metros, a estratificação da coluna d'água deve ser averiguada e a metodologia de coleta deverá seguir o descrito na versão de maio/2021 do PMQQS.

Considerando que a maré tem influência dominante na dinâmica estuarina, recomenda-se: (i) a realização de coletas no estuário preferencialmente na segunda metade do ciclo na maré enchente até a preamar; (ii) que sejam incluídos nas fichas de campo os dados de maré (enchente/vazante) do momento da coleta.

Em relação à datação de testemunhos, deverá ser seguido o já citado para rios e lagoas.

#### *3.5.1.4. Estuários e Zona Costeira*

O GTA-PMQQS e os participantes do Seminário de revisão buscaram uma alternativa às coletas dos estuários e zona costeira de modo a atender à demanda da Fundação Renova de manter a mesma equipe para coleta dos dois ambientes.

Considerando que é importante a verificação da tendência de entrada de contaminantes via zona costeira em direção ao estuário, ficou consensuado que, preferencialmente, as coletas nos pontos de zona costeira localizados próximos à estuários deverão ser realizadas temporalmente próximas às coletas nos pontos do estuário equivalentes.

Para o planejamento das campanhas destes ambientes, é recomendado que se faça em um primeiro momento os pontos de zona costeira sul (ZCS) seguidos pelos pontos de estuários localizados ao sul da foz do rio Doce. E em um segundo momento, os pontos de zona costeira norte (ZCN) seguidos pelos estuários ao norte do rio Doce. Não devem ser dado intervalos entre coletas de zona costeira e estuários de uma mesma região (S/N), no entanto, importante observar que mesmo que as coletas ao sul ou ao norte sejam prejudicadas e possuam um intervalo maior entre elas, devido à condição meteoceanográfica desfavorável para coleta na zona costeira, as coletas de um mesmo bloco (zona costeira + estuário) devem ocorrer em um mesmo tipo de maré (quadratura/sizígia). Por fim, a sequência de coleta de estuários deverá seguir a mesma sequência/direção das coletas de zona costeira.

Destaca-se que caso não seja possível manter a mesma equipe para coleta nos dois ambientes, as coletas de estuário e zona costeira deverão seguir as recomendações anteriores do Programa, ou seja, coletas dos pontos de zona costeira próximas ao estuário concomitante às coletas do respectivo estuário.

Para a perfilagem vertical em zona costeira, o GTA-PMQQS está de acordo na utilização de sonda multiparamétrica, desde que todos os critérios de calibração sejam atendidos. No

entanto, deverá haver uma padronização de equipamento ao longo das campanhas. A perfilagem poderá ser realizada de 1 em 1 metro.

#### 3.5.1.5. *Parâmetros Bióticos*

Foi definido durante a revisão do PMQQS, a manutenção das coletas em diferentes profundidades nas lagoas, uma vez que algumas apresentam zona fótica até o fundo. Para a coleta qualitativa, a garrafa de *Van Dorn* deverá ser utilizada no mesmo esforço amostral que se faz com a rede. O volume coletado nas amostragens deverá ser concentrado na rede.

#### 3.5.1.6. *Branco e Duplicatas de Campo*

Em relação às duplicatas e brancos associados à etapa de coleta, controles utilizados para avaliar possíveis contaminações das amostras e precisão dos procedimentos de coleta, respectivamente, considera-se suficiente a proposta apresentada pela Fundação Renova pois, apesar do *Standard Methods* não ser uma publicação com referências específicas ao desenho de rotinas de controle de qualidade da amostragem, atualmente a maior parte das publicações que orientam essa questão sugerem que as amostras de controle representem 10% do total de amostras.

Reforçamos também que outros fatores, além da frequência, também devem ser levados em consideração no planejamento desses controles, considerando observações feitas pela CETESB e do GTA-PMQQS:

- I. Pontos de coleta: Devido ao fato de que situações de coleta variadas e ordem de grandeza esperada para os resultados podem levar a diferentes riscos de contaminação, sugere-se que haja alternância dos pontos e momentos de coleta onde serão realizados os controles de qualidade, considerando todos os ambientes amostrados (estuário, lago, mar e rio);
- II. Equipe: deve-se garantir que, ao longo do programa, diferentes técnicos envolvidos executem as coletas dos controles de qualidade.

### 3.5.2. Metodologia de Análise

#### 3.5.2.1. Matriz Água

Conforme exposto em revisão ficaram definidas técnicas de análises as quais os elementos Alumínio(Al), Antimônio (Sb), Arsênio (As), Bário (Ba), Boro (B), Cádmi (Cd), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Estrôncio (Sr), Fósforo (P), Ferro (Fe), Molibdênio (Mo), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Selênio (Se), Vanádio (V), e Zinco (Zn), exceto o elemento mercúrio (Hg), nas amostras de água doce, salobra e salgada deverão ser analisados na fração total e dissolvida utilizando a metodologia de preparo de amostra EPA 3005A ou EPA 200.8/1994 ou metodologias de preparo acreditadas relacionadas à técnica utilizada que deve ser a Espectrometria de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) – EPA 6020A que se mantém ao que foi proposto em revisão anterior. Considerando que nas amostras de água a concentração desses elementos é quantificada em menores valores, o GTA-PMQQS considerou pertinente que a técnica mais eficiente seria a de ICP-MS por apresentar menores Limites de Quantificação (LQ) de modo a quantificar os elementos analisados mesmo em baixas concentrações no ambiente até mesmo alterando o que foi anteriormente proposto no II Seminário de Revisão para os elementos Ferro, Alumínio e Manganês.

Em relação ao elemento Mercúrio (Hg) na matriz água, a metodologia acreditada de preparo de amostra deve estar relacionada à técnica de análise utilizada, pois, dependendo da técnica, o método de preparo é diferente devido às interferências que podem acontecer. A técnica analítica utilizada deve ser específica para esse elemento, visto que é um elemento com alta volatilidade e as análises são complexas. O GTA-PMQQS solicita que nas análises de Hg para a matriz água sejam consideradas técnicas de vapor frio que possuem LQs baixos de forma a quantificar o elemento e atender a Resolução CONAMA n°357/2005, assim como, técnicas melhoradas com LQs ainda menores para quantificação de Hg que estão disponíveis em laboratórios acreditados, sendo esta última a preferência do GTA-PMQQS.

Vale ressaltar, que no II Seminário de Revisão, as técnicas para a análise do elemento Hg especificadas foram: DMA80 – Análise direta de Mercúrio, técnica de vapor frio-EPA7471B ou técnica de vapor frio adaptada a EPA 7471B. Posto isto, o GTA-PMQQS considerou apropriado deixar essa questão da técnica de forma mais ampla para que a Fundação Renova busque laboratórios acreditados que disponham de técnicas validadas de vapor frio com LQs baixos de forma a quantificar o Hg e atender a Resolução CONAMA n°357/2005 ou técnicas melhoradas com LQs ainda menores para quantificação desse elemento.

### 3.5.2.2. Matriz Sedimento

Nas matrizes de sedimentos para análise de elementos, exceto o elemento Hg, o procedimento de preparo da amostra deve se manter na metodologia EPA 3050B. Em relação ao elemento Mercúrio (Hg) nas amostras de sedimento, deve-se seguir o mesmo procedimento utilizado para as amostras de água, conforme abordado no item anterior.

A técnica utilizada para análise dos elementos Alumínio (Al), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Bário (Ba), Cádmiu (Cd), Chumbo (Pb), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Estrôncio (Sr), Fósforo (P), Níquel (Ni), Vanádio (V), Titânio (Ti), Silício (Si) e Zinco (Zn) deve ser a de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) – EPA 6010C, visto que, as concentrações desses elementos apresentam valores elevados na matriz sedimento. Logo, essa técnica é mais adequada pois apresenta LQs maiores e facilita a análise das amostras evitando que sejam feitas muitas diluições das mesmas para quantificar os analitos. Os elementos Antimônio (Sb), Arsênio (As), Berílio (Be), Molibdênio (Mo) e Selênio (Se) devem ser realizados, preferencialmente, pela técnica de Espectrometria de massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) – EPA 6020A devido a possibilidade de serem quantificados mesmo em baixas concentrações no ambiente.

As análises de especiação de Arsênio III, V e Metilmercúrio devem seguir metodologias de preparo que acompanham a técnica analítica aplicada de forma a eliminar interferências que possam ocorrer. A especiação de arsênio deve ser realizada, preferencialmente, pela técnica de Espectrometria de Massa Indutivamente Acoplado à Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC-ICP-MS) e para a especiação de Metilmercúrio devem ser consideradas técnicas com baixos limites de quantificação como técnicas de vapor frio ou técnicas melhoradas com LQs menores de forma a quantificar o elemento e atender a legislação em relação ao limite de mercúrio total.

Todas as análises granulométricas devem ser realizadas utilizando a metodologia de difração a laser, para as frações de tamanho abaixo da última peneira da série tyler.

### 3.5.2.3. Meio Biótico

Durante a revisão do PMQQS, foi definido que haverá a inserção de testes de toxicidade de sedimentos com *Chironomidae* (ref. Test. nº 235 OECD para agudo e Test. nº 233 OECD para crônico). Na impossibilidade de haver laboratório certificado que atenda ao volume de amostras coletado, a Fundação Renova, depois de justificado, propor a realização dessa análise em

laboratório sem acreditação. A prospecção de laboratório que possa atender ao PMQQS será realizada pela Fundação e um retorno será feito até o final de novembro/2022, para eventuais encaminhamentos devidos.

Os sedimentos são importantes na dinâmica de contaminantes em ecossistemas aquáticos, principalmente por serem um compartimento de estoque destas substâncias a longo prazo. Os estudos de ecotoxicidade com sedimento são melhores representados por macroinvertebrados, habitantes deste compartimento, uma vez que estes organismos estão diretamente associados a determinadas condições deste substrato. Nos ensaios de toxicidade com o sedimento são utilizados, principalmente, larvas de libélula das espécies *Chironomus* sp. No Brasil, a espécie de quironomídeo mais utilizada em bioensaios de toxicidade é o *Chironomus xanthus* e no exterior as espécies *Chironomus riparius* e *Chironomus tentans*, são padronizadas por normas como a OECD 233:2010 e OECD 235:2011.

Estudos de avaliações ambientais utilizando larvas de *Chironomidae*, tem demonstrado, além dos efeitos toxicológicos como sobrevivência, a presença de deformidades morfológicas que, por muitas vezes, ocorrem no aparelho bucal das larvas (Montano-Campaz et al., 2019). Dentre os contaminantes ambientais, a presença de metais tem mostrado ser o principal responsável pelo desenvolvimento de anomalias em *Chironomidae* (Youbi et al, 2020). Sendo assim, a abordagem do uso de deformidades nas larvas de quironomídeos, em ambientes contaminados com metais, é de suma importância.

#### **4. ITENS ADICIONAIS**

##### **4.1. Estações Automáticas**

No texto referente às Estações Automáticas do Programa aprovado, deverá ser atualizado de acordo com o texto abaixo:

Página 28 do PMQQS: “Nas estações TIPO II, a frequência de visitas para manutenção das sondas será semanal Nas estações TIPO I sem turbidímetro, a frequência de visitas para manutenção dos equipamentos será bimestral. Onde existir turbidímetro instalado, a frequência de visita será semanal”.

Nova redação: Nas estações TIPO II e TIPO I com turbidímetro, a frequência de visitas para manutenção das sondas será semanal no período chuvoso (de outubro a março) e

quinzenal para o período seco (de abril a setembro). Nas estações TIPO I sem turbidímetro, a frequência de visitas para manutenção dos equipamentos será trimestral.

Página 29 do PMQQS: “As estações automáticas contarão com intervenções específicas de manutenção corretiva, remota ou presencialmente, sempre que houver interrupção na transmissão dos dados por período superior a 48 horas. O período sem transmissão de dados não ultrapassará 7 dias”.

Nova redação: As estações automáticas contarão com intervenções específicas de manutenção corretiva, remota ou presencial, sempre que houver interrupção na transmissão dos dados por período superior a 48 horas. O período sem transmissão de dados não ultrapassará 7 dias. Em casos de eventos extremos e atípicos (grandes cheias, tempestades, danos aos componentes da estação por furto e/ou vandalismo, por exemplo) esta obrigatoriedade fica suspensa, desde que justificada pela Fundação Renova.

Com relação aos critérios de discretização das faixas de verificação de desvio para calibração dos sensores, o GTA-PMQQS analisou a proposta apresentada pela Fundação Renova e depois de uma análise cuidadosa, verificou que não é possível alterar os percentuais para os parâmetros condutividade, pH e Oxigênio Dissolvido. Para Turbidez, é possível alterar para 20% até 50 NTU, 10% para valores entre 50 NTU e 100 NTU e 5% para valores acima de 100 NTU. No caso do sensor de clorofila-a, não há necessidade de verificação semanal de erro. Este deverá ser calibrado juntamente com o sensor de turbidez quando a variação deste indicar.

#### **4.2. Validadores e Qualificadores**

Os Validadores V2 e V3, para pH e condutividade, deverão ser mantidos e seguido o mesmo protocolo que atualmente é feito, observado que durante o Seminário foi explicada a importância destes validadores para verificar como foi o transporte e armazenamento das amostragens.

Com relação a validadores para as Estações Automáticas, o GTA-PMQQS mantém seu posicionamento de que os mesmos são importantes e está no aguardo da apresentação destes pela Fundação Renova.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observada a importância de se ter um documento completo e com todas as descrições acima supracitadas, esta nota técnica deve ser encaminhada à Fundação Renova, para adequação e atualização do Programa, no prazo máximo de 30 dias corridos.

## 6. REFERÊNCIAS

MONTAÑO-CAMPAZ, M. L. et al. Incidence of deformities and variation in shape of mentum and wing of *Chironomus columbiensis* (Diptera, Chironomidae) as tools to assess aquatic contamination. **PLoS one**, v. 14, n. 1, p. e0210348, 2019.

YOUBI, A. *et al.* Potential use of morphological deformities in *Chironomus* (Diptera: Chironomidae) as a bioindicator of heavy metals pollution in North-East Algeria. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 8, p. 8611-8620, 2020.

### Equipe Técnica responsável pela elaboração da Nota Técnica:

- Ana Kelly Simões Rocha (IEMA)
- Ana Paula Montenegro Generino (ANA)
- Ana Paula Pinto Fernandez (IBAMA)
- Emilia Brito (IEMA)
- Fadima Guimarães de Avila Augusto (IEMA)
- Juliano de Oliveira Barbirato (IEMA)
- Márcia Silva Pereira D'Isep (AGERH)
- Maurrem Ramon Vieira (ANA)
- Vanessa Kelly Saraiva (IGAM)