

## **FUNDAÇÃO DE APOIO À UNIVERSIDADE DO RIO GRANDE - FAURG**

Centro de Convivência, Avenida Itália km 8 - s/nº

Campus Carreiros, 96.203-900 - Rio Grande - RS

Telefone: (53) 3230-7099 - FAX: (53) 3230-2338

[www.faurg.furg.br](http://www.faurg.furg.br)

## **RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO**

***CONTRATO 105/2016***

### **ETAPA 1. ANÁLISE DE CONTAMINANTES (METAIS)**

*Pesquisadores envolvidos:*

Prof. Dr. Adalto Bianchini - FURG

Dra. Cinthia Carneiro da Silva - FURG

Dra. Mariana Machado Lauer - FURG

Dra. Marianna Basso Jorge - FURG

Dra. Patrícia Gomes Costa - FURG

Doutoranda Joseane Aparecida Marques - FURG

Doutoranda Laura Fernandes de Barros Marangoni - FURG

Mestranda Andrea Carlina Jesulich - FURG

Mestrando Andrew James Taylor - FURG

Mestranda Débora Camacho Luz

Mestranda Juliana Fonseca da Silva - FURG

Mestrando Yuri Dornelles Zbral - FURG

Acadêmica Marina Marinho de Azevedo Novazzi Pinto - FURG

### **1. Contextualização**

#### **1.1. Os contaminantes aquáticos**

Desde a Antiguidade, as zonas costeiras estão entre as partes mais intensivamente utilizadas do globo, devido às numerosas vantagens que elas oferecem. Estima-se que mais da metade da população viva em zonas costeiras, as quais constituem áreas de importância como centros de transporte e comércio internacional (Asmus & Tagliani, 1998). Como grande parte da população mundial está estabelecida em zonas costeiras, esta é uma das áreas mais prejudicadas com o desenvolvimento associado às atividades agrícolas e industriais desordenadas, as quais têm gerado resíduos tóxicos de difícil degradação no ambiente.

O crescente e desordenado desenvolvimento de fábricas e indústrias, bem como das atividades agrícolas, pesqueiras e de aquicultura, vêm contribuindo de forma crescente para a emissão de contaminantes no ambiente costeiro (van Dam *et al.*, 2011). Embora muitas destas substâncias possam ser originadas de fontes naturais, tais como lixiviação de rochas e erosão (Georgopoulos *et al.* 2002), as atividades humanas tem aumentado consideravelmente a concentração destes contaminantes nos mais diversos ecossistemas. Dependendo da sua concentração, interação com o meio e o organismo alvo, estes contaminantes poderão ter sua concentração limiar ultrapassada no ambiente e apresentar sérios riscos à biota, tornando-se um potencial poluente (Rand & Petrocelli, 1985). Assim, a avaliação dos riscos destes contaminantes deve, sem dúvida, considerar os seus efeitos danosos aos organismos aquáticos, sendo que um dos debates importantes em toxicologia aquática é a habilidade de prognosticar a taxa e a extensão da poluição química, bem como o destino *in vivo* e os efeitos dos compostos químicos absorvidos.

Está bem documentado na literatura que animais que vivem em ambientes aquáticos quimicamente poluídos irão adquirir uma carga corporal destes poluentes químicos, sendo que a carga corporal adquirida pelo indivíduo irá depender de vários fatores, incluindo as propriedades físico-químicas dos contaminantes, as rotas de exposição e os constituintes fisiológicos e bioquímicos do animal (James & Kleinow, 1994; Wood *et al.*, 2011). Por sua vez, as funções celulares dos organismos aquáticos são dependentes de processos que envolvem a captação, regulação, utilização e excreção dos contaminantes, sendo que a toxicidade destes pode ser atribuída a disfunções resultantes de interações inappropriadas entre estes e as estruturas celulares. Por isso, investigações em nível celular vêm sendo desenvolvidas, a fim de fornecer subsídios para o entendimento do mecanismo envolvido na resposta dos organismos aquáticos à exposição a um determinado contaminante no ambiente (Roesijadi & Robinson, 1994; Wood *et al.*, 2011).

Em vista do acima exposto, fica claro que a introdução de efluentes em rios e estuários, especialmente aqueles localizados em regiões influenciadas por centros industriais, urbanos e de exploração de recursos minerais, tem levado a um significante aumento na contaminação em geral, tanto por substâncias consideradas não perigosas, as quais não representariam um perigo direto ao homem, quanto por aquelas que podem causar sérios danos e comprometer diretamente a vida humana. Neste último grupo, estão incluídos os compostos de hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos, pesticidas, substâncias radiativas e os metais (Forstner & Wittmann, 1983). Portanto, os animais aquáticos são expostos a uma

variedade de contaminantes no ambiente, sendo que a forma química e concentração destes na água são governadas pela natureza dos processos geoquímicos e das atividades humanas associadas. Estes contaminantes incluem elementos essenciais requeridos em baixas concentrações para suporte de processos biológicos, tais como o cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe) e manganês (Mn), bem como outros, tais como o arsênio (As), chumbo (Pb) e cádmio (Cd), que são considerados não essenciais à biota, pois não apresentam nenhuma função biológica reconhecida (Pais & Jones Jr., 1997; Wood *et al.*, 2011).

A grande maioria dos poluentes oriundos das atividades humanas acaba sendo transportada direta ou indiretamente para as zonas costeiras, o que leva à descarga no oceano, de uma grande variedade de contaminantes existentes em efluentes industriais e esgotos domésticos, pluviais, urbanos e rurais (Nipper, 2000). Desta forma, as regiões estuarinas e costeiras se tornam zonas de contaminação ambiental críticas, pois recebem a descarga de uma grande variedade de contaminantes oriundos de todos os rios que compõem sua bacia de drenagem (Corsi *et al.*, 2003), além dos compostos tóxicos liberados durante operações portuárias (Stephensen *et al.*, 2000). Esta gama de fontes emissoras contribui com diferentes tipos de poluentes, tanto orgânicos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – PAHs; pesticidas; bifenis policlorados – PCBs, entre outros), como inorgânicos (metais como As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn e Pb). Estes poluentes terminam por atingir o ambiente estuarino na forma de misturas complexas e são capazes de provocar efeitos deletérios nos organismos que o habitam (Shailaja & D'Silva, 2003).

Coincidentemente, as zonas costeiras são também importantes áreas de reprodução e crescimento para muitas espécies de peixes e invertebrados (Abreu & Castello, 1998). Assim sendo, a poluição aquática pode trazer sérias consequências, tanto econômicas (redução da produção pesqueira) quanto ecológicas (diminuição da densidade e diversidade biológica). Além disso, muitos poluentes são transferidos e acumulados ao longo das cadeias alimentares, ameaçando também de forma indireta a saúde de seus consumidores, que podem ser tanto organismos aquáticos quanto seres humanos (Rodríguez-Ariza *et al.*, 1999). No entanto, as consequências em nível de ecossistema, normalmente só se fazem sentir em longo prazo, e quando os efeitos se tornam visíveis e geralmente mais nenhum tipo de remediação é viável (Goksoyr, 1996). Por estas razões, tornou-se necessário o desenvolvimento de métodos de identificação, estimação e manejo dos riscos impostos pela descarga indiscriminada de compostos químicos no ambiente aquático (Cajaraville *et al.*, 2000).

Sabe-se que a simples presença de um contaminante em algum compartimento do ecossistema aquático não significa, por si só, que este produza efeitos danosos aos organismos que o habitam (Van der Oost *et al.*, 2003). Diversos fatores determinam a biodisponibilidade de um composto, ou seja, a fração da quantidade total de um composto químico, presente no ambiente circundante, passível de ser absorvido pela biota (Rand & Petrocelli, 1985). Dentre estes fatores, citam-se as propriedades dos contaminantes, as características dos organismos e as condições ambientais sob as quais organismos e contaminantes interagem (Newman, 1998). Isso é particularmente importante nos ambientes costeiros, que se caracterizam por frequentes variações nas características físico-químicas da água, tais como salinidade, pH e temperatura, e que podem alterar a biodisponibilidade e, consequentemente, a toxicidade dos contaminantes (Witters, 1998).

## 1.2. Toxicidade dos metais e a legislação brasileira

Em função do risco ambiental que a emissão dos metais pode apresentar ao ambiente aquático e à biota associada, o lançamento destes contaminantes químicos está regulamentado. Em diversos países, inclusive no Brasil, os níveis de emissão de metais estão baseados na concentração total ou dissolvida do metal no efluente ou no ambiente aquático. No Brasil, esta regulamentação é dada Resolução 357 de 17/03/2005, alterada pelas Resoluções 410/2009 e 430/2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005). Esta legislação dispõe sobre a classificação dos corpos de água e define as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. No que diz respeito ao presente estudo, ressalta-se que a Resolução 357 do CONAMA adota as seguintes definições: (a) águas doces - águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%; (b) águas salobras - águas com salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%; e (c) águas salinas - águas com salinidade igual ou superior a 30%. Considerando que a área avaliada no presente estudo é essencialmente marinha, destaca-se que a Resolução 357 do CONAMA classifica as águas salinas nas seguintes classes: **classe especial** - águas destinadas: (a) a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral e (b) a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; **classe 1** - águas que podem ser destinadas: (a) a recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; (b) a proteção das comunidades aquáticas; e (c) a aquicultura e a atividade de pesca.

A Resolução 357 do CONAMA estabelece as respectivas condições e padrões de qualidade para cada classe de água, estabelecendo limites individuais para cada substância em cada uma das classes. Esta Resolução estabelece ainda que eventuais interações entre substâncias, especificadas ou não naquela legislação, não poderão conferir às águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida. A mesma legislação define ainda que o conjunto de parâmetros de qualidade de água selecionado para subsidiar a proposta de enquadramento deverá ser monitorado periodicamente pelo Poder Público, sendo que também deverão ser monitorados os parâmetros para os quais haja suspeita da sua presença ou não conformidade. Assim, a Resolução 357 CONAMA serviu como base para comparação dos resultados obtidos no presente estudo, no que se refere às concentrações de metais (As, Cd, Cd, Cr, Fe, Mn e Pb) na água, visando à detecção de resultados "não conformes" com a legislação vigente.

No que se refere à acumulação e contaminação de pescados por metais-traço, a Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária RDC nº 42, de 29 de Agosto de 2013, dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre "Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos". Esta legislação estabelece os limites máximos dos metais As, Cd, Pb e Hg em moluscos, crustáceos e peixes destinados ao consumo humano. Assim, a RDC nº 42 foi utilizada como base para comparação dos resultados obtidos no presente estudo, no que concerne as concentrações dos metais As, Cd e Pb no músculo de crustáceos e peixes capturados nos pontos de coleta na área em avaliação, visando a detecção de resultados "não conformes" com a legislação vigente.

### **1.3. O desastre de Mariana (MG)**

Conforme amplamente divulgado na mídia, em 05/11/2015 ocorreu um desastre de grandes proporções associado às atividades da mineração brasileira. O evento ocorreu no distrito de Bento Rodrigues, município de Mariana (MG), após o rompimento da barragem de Fundão da mineradora Samarco, que é controlada pela Vale e pela BHP Billiton. O rompimento da barragem de Fundão em Mariana (MG) provocou uma enxurrada de lama, causando uma série de impactos ambientais, associados à emissão de aproximadamente 62 milhões de metros cúbicos de rejeitos de mineração. Segundo veiculado na mídia nacional, este é o maior desastre do gênero da história mundial nos últimos 100 anos. Se for considerado o volume de rejeitos despejados, o acidente em Mariana (MG) equivale,

praticamente, à soma dos outros dois maiores acontecimentos do tipo já registrados no mundo, ambos ocorridos nas Filipinas, em 1982 (28 milhões de m<sup>3</sup> de lama) e em 1992 (32,2 milhões de m<sup>3</sup> de lama). Segundo também o que foi veiculado na mídia, os rejeitos de mineração emitidos são constituídos principalmente por óxido de ferro, água e lama. O rompimento da barragem afetou o rio Gualaxo, que é afluente do rio Carmo, o qual deságua no Rio Doce. Este, por sua vez, deságua no Oceano Atlântico na região denominada "Mar de Regência", no município de Linhares, no Norte do Espírito Santo.

De fato, a enxurrada de lama oriunda do rompimento da barragem de Fundão em Mariana (MG) atingiu o mar em 21/11/2015. Conforme veiculado na mídia (Correio Braziliense; 07/01/2016), a pluma de sedimentos de maior concentração da lama, junto à Foz do Rio Doce, já atingiu 392 km<sup>2</sup>, sendo que em menor concentração de resíduos, esta pluma de sedimentos abrangeu uma área de 6.197 km<sup>2</sup>. Assim, além dos impactos causados na Bacia do Rio Doce, ao atingir o mar, a lama pode também potencialmente ter afetado direta ou indiretamente a vida marinha na região costeira do Espírito Santo e da Bahia. Cabe ressaltar que na região costeira em questão, encontram-se diversas áreas de Unidades de Conservação e seu entorno, bem como áreas foco de planos de ação, entre o norte do Espírito Santo e o sul da Bahia, tais como: APA Costa das Algas, RVS Santa Cruz, REBIO Comboios, RESEX Cassurubá e Parnaíba Marinho dos Abrolhos.

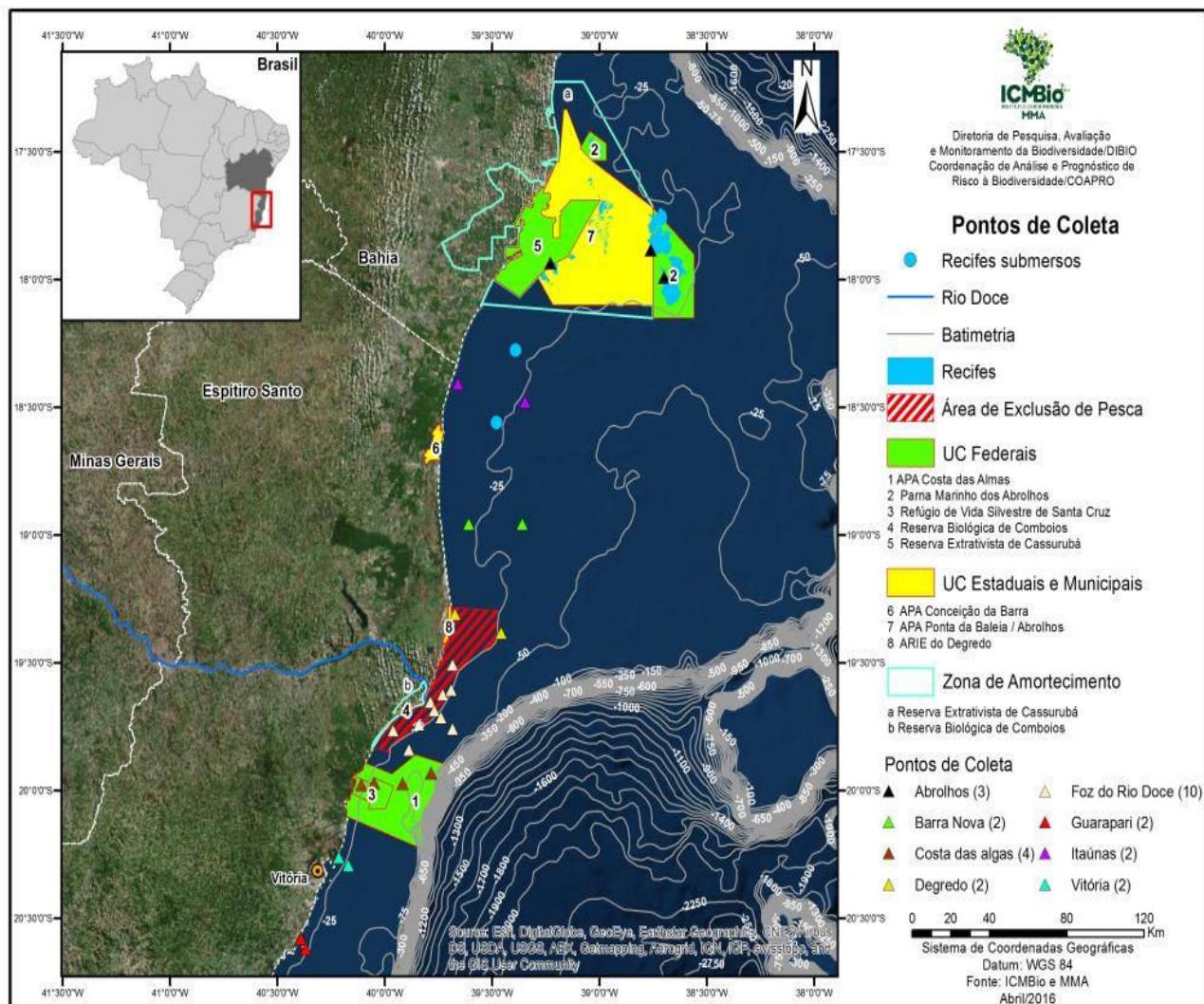
## **2. Área de Estudo**

No presente estudo foram coletadas e analisadas amostras ambientais e biológicas visando à avaliação e monitoramento dos possíveis impactos negativos sobre a biodiversidade marinha, com especial referência a áreas de Unidades de Conservação e seu entorno e áreas foco de planos de ação entre o Norte do Espírito Santo e o Sul da Bahia, gerados pelos sedimentos oriundos do desastre ambiental ocasionado pelo rompimento de barragens de contenção de rejeitos de extração de ferro da empresa Samarco, em Mariana (MG).

As áreas de amostragem compreenderam pontos de coleta ao longo do litoral do norte do Espírito Santo até o sul da Bahia, incluindo ambientes recifais coralíneos e algais (Fig. 1). As distintas áreas de amostragens compreenderam: Vitória/ES (2 estações de coleta); Barra Nova - São Mateus/ES (2 estações de coleta); Região de Abrolhos (3 estações de coleta); Itaúnas – Conceição da Barra/ES (duas estações de coleta); Degredo – Linhares/ES (duas estações de coleta); Foz do Rio Doce – Linhares/ES (6 estações de coleta); APA Costa das

Algumas e REVIS de Santa Cruz – Aracruz/ES: (duas estações de coleta); APA de Setiba - Guarapari/ES (duas estações de coleta).

As amostragens foram realizadas no período de 19 a 27/04/2016 com o apoio do Navio de Pesquisa Soloncy Moura do ICMBio. Os detalhes dos pontos de coleta estão apresentados na Tabela 1.



**Figura 1.** Mapa indicativo dos pontos de coleta na área de amostragem avaliada no presente estudo.

**Tabela 1.** Posição geográfica dos pontos de coleta avaliados no presente estudo.

Código da estação	Localidade	Lat	Long
VIX1	Vitória	-20,262193	-40,212487
VIX2	Vitória	-20,293670	-40,168049
BN2	Barra Nova	-18,957417	-39,608194
BN1	Barra Nova	-18,957417	-39,358639
ABR2	Abrolhos	-17,991722	-38,697111
ABR4	Abrolhos	-17,884139	-38,739722
ABR1	Abrolhos	-17,934861	-39,227222
ITA1	Itaúnas	-18,408001	-39,658504
ITA2	Itaúnas	-18,478489	-39,345227
DEG1	Degredo	-19,308584	-39,671964
DEG2	Degredo	-19,382999	-39,457405
SD-N13/FRD 9	Foz do Rio Doce	-19,507056	-39,683611
SD-N30/FRD6	Foz do Rio Doce	-19,505417	-39,689250
SD-N20/FRD 5	Foz do Rio Doce	-19,524583	-39,729278
SD1/FRD 1	Foz do Rio Doce	-19,653167	-39,786389
SD2/FRD 2	Foz do Rio Doce	-19,686389	-39,789056
SD3 /FRD 3	Foz do Rio Doce	-19,714556	-39,738972
SD4/FRD4	Foz do Rio Doce	-19,757861	-39,682778
SD-S30/FRD 8	Foz do Rio Doce	-19,840528	-39,886139
SD-S20/FRD 7	Foz do Rio Doce	-19,742333	-39,841028
SD-S13/FRD10	Foz do Rio Doce	-19,764722	-39,939694
CA1	Costa das algas	-19,977583	-40,108305
CA2	Costa das algas	-19,972194	-40,048111
CA3	Costa das algas	-19,973833	-39,915306
CA4	Costa das algas	-19,932611	-39,782583
GUA1	Guarapari	-20,580440	-40,389720
GUA2	Guarapari	-20,619110	-40,388610

### 3. Metodologia

#### 3.1. Coleta e processamento de amostras de água e material biológico

Em cada ponto de coleta foram obtidos os dados comuns, utilizados para controlar os lances, tais como coordenadas geográficas (datum WGS 84) e profundidade que foi realizada a amostragem. Em todos os pontos foram coletadas amostras de água (superfície e fundo) para a análise das concentrações de metais (total e dissolvido). Com o objetivo de avaliar possíveis efeitos fisiológicos decorrentes da contaminação da água por metais e consequente acumulação desses metais nos organismos de diferentes níveis tróficos e diferentes habitat, foram realizadas coletas de zooplâncton, crustáceos, peixes e corais. O material biológico coletado foi triado, processado a bordo e armazenado em nitrogênio líquido para posterior análise em laboratório da concentração de metais (corporal ou tecidual), bem como da resposta de biomarcadores selecionados. A seguir são descritos, de forma mais detalhada, os procedimentos adotados para as coletas de água e material biológico analisados neste estudo.

As coletas de água ao longo da coluna d'água foram realizadas, no mínimo em triplicata, utilizando-se uma garrafa horizontal de Niskin. As coletas foram realizadas nas seguintes profundidades: superfície (0 a 15 cm da superfície) e fundo (cerca de 50 cm acima do fundo, conforme profundidade do local de coleta). Foram coletadas amostras (~10 mL) de água não filtrada para análise da concentração total de metais. Imediatamente após a coleta, as amostras foram acidificadas com ácido nítrico destilado ( $\text{HNO}_3$ , concentração final de 1%) e mantidas refrigeradas. Foram também coletadas amostras (~50 mL) de água filtrada (filtro de 0,45  $\mu\text{m}$  de malha) para análise das concentrações de metais dissolvidos e carbono orgânico dissolvido. Imediatamente após a coleta, as amostras foram filtradas, acidificadas com ácido nítrico destilado ( $\text{HNO}_3$ , concentração final 1%) e mantidas refrigeradas e na ausência de luz.

Em cada ponto de coleta, foram obtidos, sempre que possível, os seguintes organismos: **zooplâncton** ( $n = 3$  ou 4 amostras por ponto de coleta, sendo cada amostra constituída de pools de no mínimo 3 arrastos diferentes com duração entre 10 e 15 min; coleta com redes de zooplâncton); **corais** ( $n = 6$  fragmentos por ponto de coleta; coleta manual por mergulho autônomo); **macrocrustáceos** ( $n = 10$  indivíduos por ponto de coleta e por espécie; coleta com rede de arrasto ou armadilha); **peixes** ( $n = 10$  indivíduos por ponto de coleta e por espécie; coleta com redes de arrasto, emalhe ou outra arte de pesca). A Tabela 2 apresenta os organismos que foram coletados por ponto amostral ao longo da expedição.

Os arrastos de fundo foram a principal ferramenta de coleta de macrofauna e tiveram duração entre 15 a 30 min, de acordo com o tipo de fundo e visando arrastar o máximo de tempo com segurança e sem danificar a rede de coleta. Em alguns pontos de coleta mais de 1 arrasto foi realizado para completar as coletas mínimas desejadas. Em algumas áreas onde não houve a possibilidade de realização do arrasto, foram utilizadas redes de meia-água, armadilhas e pargueiras. Os espécimes da macrofauna pelágica e bentônica que foram coletados e que não foram amostrados para as análises das concentrações de metais e de biomarcadores foram congelados a bordo para posterior triagem e identificação. Nos casos em que houve grande captura de indivíduos de uma mesma espécie já identificada, a captura total foi pesada e apenas um exemplar foi conservado, sendo o restante descartado.

Após as coletas, as amostras de zooplâncton e corais foram acondicionadas, identificadas e congeladas em nitrogênio líquido para posterior análise das concentrações de metais e biomarcadores. Após a biometria, peixes e crustáceos foram anestesiados em gelo e dissecados para coleta de músculo. As amostras foram acondicionadas, identificadas e congeladas em nitrogênio líquido, para posterior análise das concentrações de metais.

**Tabela 2.** Organismos amostrados nos diferentes pontos de coleta na área de estudo.

Área	Código da estação	Grupo ou espécie coletada	Nome científico	n
Vitória	VIX1	Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos
		Linguado	Ainda não identificado	3
		Carapicu	<i>Ulaema lefroyi</i>	9
		Papa terra	<i>Menticirrus littoralis</i>	10
		Siri	<i>Callinectes sp.</i>	4
	VIX2	Zooplancton		3 arrastos
Barra Nova	BN1	Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos
		Copepode azul	Ainda não identificado	3 arrastos
		Ofiuróide (3 espécies)	Ainda não identificado	6
	BN2	Zooplancton		3 arrastos
		Ofiuróide (1 espécie)	Identificar	1
Abrolhos	ABR001	Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos
		Ofiuróide (2 espécies)	Ainda não identificado	4
		Camaraço rosa	<i>F. brasiliensis</i>	9
		Camaraço rosa	<i>F. paulensis</i>	10
		Camaraço 7 barbas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	10
		Peroá	<i>Balistes capriscus</i>	5
		Vermelho	<i>Lutjanus synagris</i>	10
		Carapicu	<i>Eucinostomus sp.</i>	10
		Peroá-cação	<i>Aluteros monocerus</i>	1
		Linguado	Identificar	10
	ABR002	Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos
		Copepode azul	Ainda não identificado	3 arrastos
		Bivalve	Identificar	10
		Ofiuróide (4 espécies)	Ainda não identificado	6
		Coral de fogo	<i>Millepora alcicornis</i>	4
	ABR004	Coral couve flor	<i>Mussismilia harttii</i>	4
		Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos
		Copepode azul	Ainda não identificado	3 arrastos
		Coral de fogo	<i>Millepora alcicornis</i>	6
		Coral couve flor	<i>Mussismilia harttii</i>	7
Itaúnas	ITA1	Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos
		Vermelho	<i>Lutjanus synagris</i>	10
		Oveva	<i>Larimus breviceps</i>	5
		Linguado	Ainda não identificado	10
		Roncador	<i>Conodon nobilis</i>	1
		Pescadinha	<i>Isopisthus parvipinnis</i>	6
		Pescadinha	<i>Cynoscion sp.</i>	5
		Siri	<i>Callinectes ornatus</i>	10
		Camaraço rosa	<i>F. paulensis</i>	10
		Camaraço rosa	<i>F. brasiliensis</i>	10
	ITA2	Camaraço 7 barbas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	10
		Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos
		Larva caranguejo porcelanidae	Ainda não identificado	3 arrastos
		Ofiuróide (1 espécie)	Ainda não identificado	1
Degredo	DEG1	Peroá	<i>Balistes capriscus</i>	10
		Peroá cação	<i>Aluteros monocerus</i>	1
		Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos
		Ofiuróide (1 espécie)	Ainda não identificado	3
		Pescadinha	<i>Isopisthus parvipinnis</i>	4
		Pescada foguete	<i>Macrodon ancilodon</i>	3
		Roncador	<i>Conodon nobilis</i>	10
		Papa terra	<i>Menticirrus littoralis</i>	9
		Maria luiza	<i>Paralonchulus brasiliensis</i>	10
	DEG2	Oveva	<i>Larimus breviceps</i>	10
		Camaraço rosa	<i>F. paulensis</i>	10
		Camaraço branco	<i>L. schmidt</i>	6
		Camaraço 7 barbas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	10
		Zooplancton	Ainda não identificado	3 arrastos

Área	Código da estação	Grupo ou espécie coletada coletado	Nome científico	n
Foz do Rio Doce	FRD1 (SDS1)	Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
		Camarão 7 barbas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	10
		Siri	<i>Callinectes ornatus</i>	8
		Roncador	<i>Conodon nobilis</i>	10
		Maria luiza	<i>Paralonchulus brasiliensis</i>	4
		Papa terra	<i>Menticirrhus littoralis</i>	2
	FRD3 (SDS3)	Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
		Ofiuróide (2 espécies)	<i>Ainda não identificado</i>	6
		Linguado	<i>Ainda não identificado</i>	10
		Carapicu	<i>Ulaema lefroyi</i>	9
	FRD6 (SD-N30)	Ofiuróide (1 espécie)	<i>Ainda não identificado</i>	
		Zooplanton	<i>3 arrastos</i>	3 arrastos
		Maria luiza	<i>Paralonchulus brasiliensis</i>	10
		Oveva	<i>Larimus breviceps</i>	10
		Linguado	<i>Ainda não identificado</i>	2
		Roncador	<i>Conodon nobilis</i>	2
		Camaraõ rosa	<i>Farfantepenaeus paulensis</i>	10
		Camaraõ rosa	<i>Farfantepenaeus brasiliensis</i>	5
		Camaraõ 7 babas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	9
		Camaraõ branco	<i>L. schmidt</i>	4
	FRD8 (SDS30)	Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
	FRD9 (SD-N13)	Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
		Ofiuróide (1 espécie)	<i>Ainda não identificado</i>	2
		Maria luiza	<i>Paralonchulus brasiliensis</i>	9
		Camarão 7 barbas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	10
		Siri	<i>Callinectes sp</i>	7
	FRD10 (SDS13)	Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
		Roncador	<i>Conodon nobilis</i>	10
		Pescada foguete	<i>Macrodon ancilodon</i>	4
		Pescadinha	<i>Isopisthus parvipinnis</i>	3
		Maria luiza	<i>Paralonchulus brasiliensis</i>	10
		Camarão 7 barbas	<i>Xiphopenaeus kroyeri</i>	10
		Camaraõ rosa	<i>F. paulensis</i>	8
		Camaraõ branco	<i>Litopenaeus schmidt</i>	2
		Siri	<i>Callinectes sp</i>	8
Costa das Algas	CA001	Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
		Oveva	<i>Larimus breviceps</i>	10
		Pescadinha	<i>Isopisthus parvipinnis</i>	10
		Pescadinha	<i>Cynoscion sp.</i>	3
		Maria luiza	<i>Paralonchulus brasiliensis</i>	9
		Roncador	<i>Conodon nobilis</i>	10
		Camaraõ rosa	<i>Farfantepenaeus paulensis</i>	10
	CA003	Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
		Pargo	<i>Pagrus pagrus</i>	9
		Linguado	<i>Ainda não identificado</i>	4
Guarapari	GUA1	Lirio do mar	<i>Ainda não identificado</i>	2
		Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
		Ofiuróide (3 espécies)	<i>Ainda não identificado</i>	7
		Papa terra	<i>Menticirrhus littoralis</i>	5
		Pescadinha	<i>Cynoscion sp.</i>	3
		Roncador	<i>Conodon nobilis</i>	10
		Siri	<i>Callinectes sp.</i>	3
		Camaraõ rosa	<i>F. paulensis</i>	7
	GUA2	Zooplanton	<i>Ainda não identificado</i>	3 arrastos
		Ofiuro invasor	<i>Ophiotela mirabilis</i>	18*
		Ofiuro sp2	<i>Ainda não identificado</i>	3

### **3.2. Análise da concentração de metais em amostras de água e material biológico**

As análises das concentrações de metais nas amostras de água e do material biológico (indivíduos inteiros ou músculo) foram realizadas utilizando-se forno de grafite acoplado a espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS-AAS; ContrAA 700 Analytik Jena, Alemanha).

Previamente, as amostras de água filtradas e não filtradas foram dessalinizadas para minimizar um possível "efeito matriz", devido às altas concentrações de íons em água salgada, conforme descrito por Nadella *et al.* (2009). Para tal, os metais representativos presentes em 1 mL de amostra de água foram precipitados adicionando-se 1 µL de óxido de lantânia (10 mg La/mL) e 7,5 µL de carbonato de sódio (1 M), o que elevou o pH da amostra para ~9,8. A solução foi gentilmente agitada em banho-maria (80°C) por 30 min para promover a floculação do precipitado, na sua maioria constituído de hidróxido de lantânia. A solução foi então centrifugada a 3.000 g por 15 min e o sobrenadante foi descartado. O precipitado remanescente foi dissolvido em 1 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 1 N) ultrapuro (Suprapur, Merck, Darmstadt, Alemanha) e utilizado na determinação da concentração dos metais, utilizando-se o forno de grafite acoplado a espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS-AAS; ContrAA 700 Analytik Jena, Alemanha).

Por sua vez, as amostras de material biológico foram previamente secas em estufa (45-60°C) até peso seco constante e digeridas em ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) ultrapuro (Suprapur, Merck, Darmstadt, Alemanha) na proporção de 1 g de peso seco de material biológico para 2 mL de ácido nítrico. O teor de água nas amostras foi de 84,6 ± 7,6% (média ± desvio padrão) para o zooplâncton, de 75,1 ± 3,5% para o músculo dos camarões e de 79,8 ± 4,1% para o músculo dos peixes. As amostras foram então submetidas à digestão ácida em tubos plásticos tipo Eppendorf devidamente lacrados e mantidos em estufa incubadora (45-60°C) até sua completa digestão. As amostras de material biológico digerido foram avolumadas a 1 mL com água tipo Milli-Q. Imediatamente antes da análise da concentração dos metais, as amostras foram diluídas utilizando-se água tipo Milli-Q.

As amostras de água e de material biológico, preparadas conforme descrito acima, foram analisadas, em triplicata, por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com forno de grafite acoplado, conforme descrito acima. As concentrações totais e dissolvidas dos metais nas amostras de água foram expressas em µg/L. Por sua vez, as concentrações dos metais no material biológico foram expressas em µg/g de peso úmido (mg/kg de peso úmido).

Para verificar a acurácia e exatidão das análises, foram realizados controles de qualidade analíticos. Para tal, foram analisados "brancos", onde todos os procedimentos para a preparação e análise das amostras foram realizados, porém na ausência da amostra. Além disso, foram utilizadas soluções padrões dos metais analisados (SpecSol®, QuimLab Química & Metrologia, Jacareí, SP, Brazil), rastreadas ao "National Institute of Standards and Technology" (NIST, Gaithersburg, MD, EUA), para verificar a acurácia das medidas. Os percentuais de recuperação dos metais presentes nas soluções padrões dos metais analisados (As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Cd), bem como os limites de detecção e quantificação do método utilizado estão apresentados na Tabela 3.

Por sua vez, a exatidão dos resultados obtidos foi avaliada utilizando-se os seguintes materiais de referência certificados para análise de metais traços: proteína de peixe DORM-3 (National Research Council Canada) e tecido de mexilhão ERM-CE278 (European Reference Material). Amostras destes materiais de referência certificados foram tratadas e analisadas da mesma forma que as amostras do material biológico coletado e avaliado no presente estudo, conforme descrito anteriormente. Os percentuais de recuperação dos metais presentes nos materiais de referência certificados (DORM-3 e ERM-CE278), bem como os limites de detecção e quantificação do método utilizado estão apresentados na Tabela 4.

Cabe ressaltar que análises dos mesmos materiais de referência certificados também foram realizadas utilizando-se os procedimentos de preparação e análise descritos acima, porém aplicando-se o método de digestão ácida das amostras assistido por um forno de micro-ondas (Multiwave 3000, Anton Paar, Graz, Áustria), conforme descrito pela U.S. Environmental Protection Agency (EPA Method 3052). No entanto, os percentuais de recuperação dos metais presentes nos materiais de referência certificados utilizando-se a digestão rápida em forno de micro-ondas foram significativamente inferiores (DORM-3: 4,3% para As; 100,2% para Cd; 66,8% para Cu; 59,7% para Cr; 53,0% para Pb; e 73,6% para Fe; ERM-CE278: 5,9% para As; 29,0% para Cd; 57,4% para Cu; 25,0% para Cr; 20,2% para Pb; e 68,8% para Mn) àqueles obtidos utilizando-se a digestão ácida lenta em estufa (Tabela 4). Por isso, no presente estudo foi realizada a digestão ácida lenta em estufa para preparação do material biológico analisado, conforme detalhado acima.

**Tabela 3.** Percentuais de recuperação a partir das soluções padrões de metais e limites ( $\mu\text{g/L}$ ) de detecção (LD) e quantificação (LQ) considerando o método de análise utilizado no presente estudo.

<b>Metal</b>	<b>Recuperação (%)</b>	<b>LD</b>	<b>LQ</b>
<b>As</b>	96,3-107,0	0,017	0,050
<b>Cd</b>	63,7-122,9	0,001	0,004
<b>Cu</b>	97,0-102,8	0,017	0,050
<b>Cr</b>	82,4-101,7	0,001	0,004
<b>Pb</b>	64,0-81,1	0,025	0,075
<b>Mn</b>	83,4-93,6	0,017	0,050
<b>Fe</b>	95,5-110,2	0,033	0,100

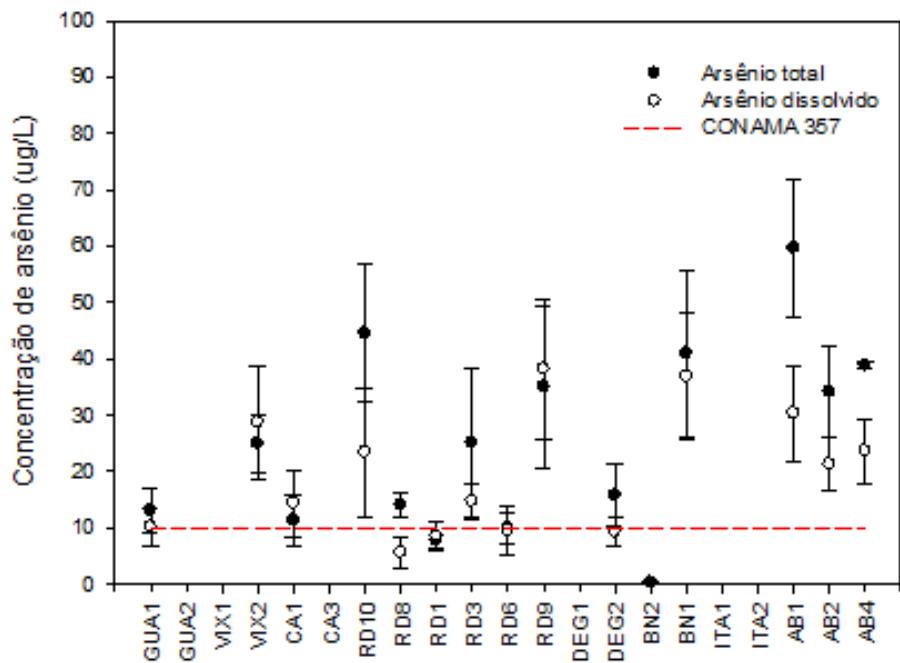
**Tabela 4.** Percentuais de recuperação dos metais presentes nos materiais de referência certificados utilizados (DORM-3 e ERM-CE278) e limites de quantificação de metais (mg/kg de peso úmido) em nível corporal no zooplâncton e muscular nos camarões e peixes, considerando o método de análise utilizado no presente estudo. A concentração de Mn não está certificada no DORM-3 enquanto a do Fe não está certificada no ERM-CE278.

<b>Metal</b>	<b>Recuperação (%)</b>		<b>Limite de Quantificação</b>		
	<b>DORM-3</b>	<b>ERM-CE278</b>	<b>zooplâncton</b>	<b>camarões</b>	<b>Peixes</b>
<b>As</b>	96,4	97,5	0,00192	0,00018	0,00019
<b>Cd</b>	98,1	96,5	0,00015	0,00001	0,00002
<b>Cu</b>	93,0	77,0	0,00192	0,00018	0,00019
<b>Cr</b>	91,1	97,0	0,00015	0,00001	0,00002
<b>Pb</b>	106,4	92,2	0,00288	0,00027	0,00029
<b>Mn</b>	-	82,4	0,00192	0,00018	0,00019
<b>Fe</b>	98,8	-	0,00385	0,00036	0,00039

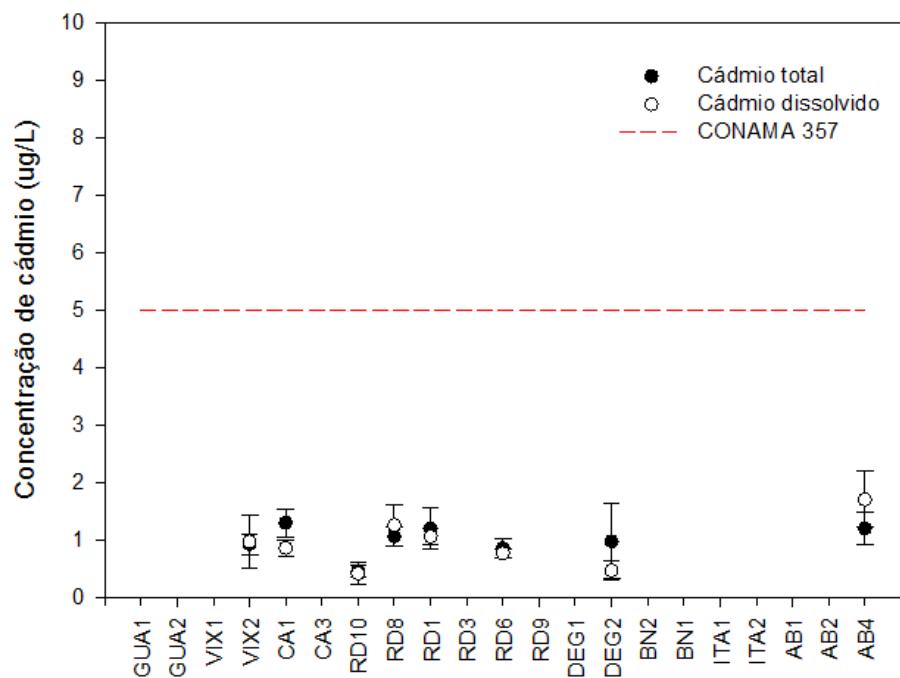
## 4. Resultados

### 4.1. Concentrações de metais na água

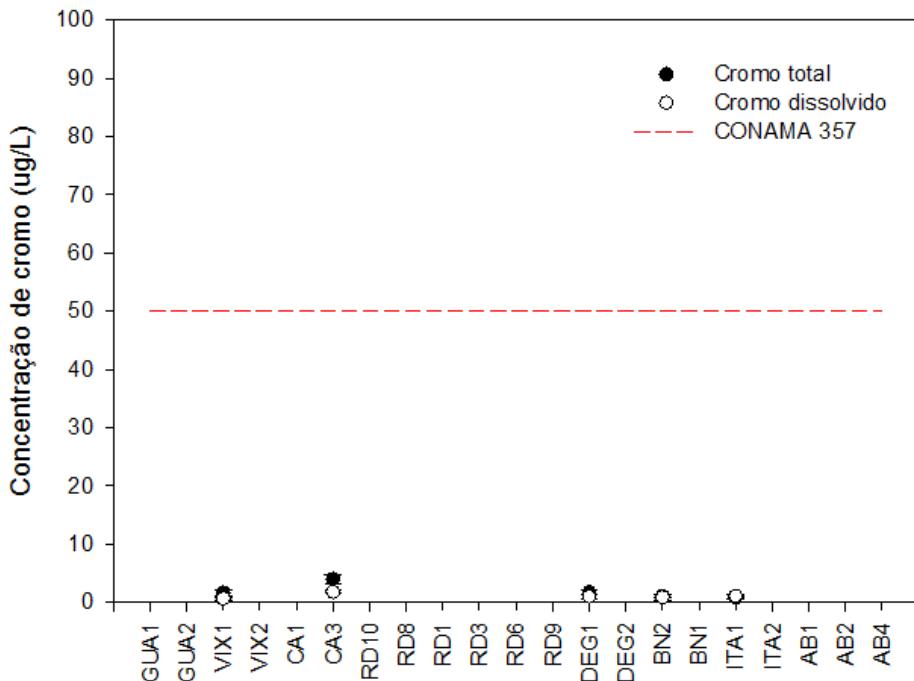
As concentrações totais e dissolvidas de metais nas amostras de água estão apresentadas nas Figuras 2 a 8.



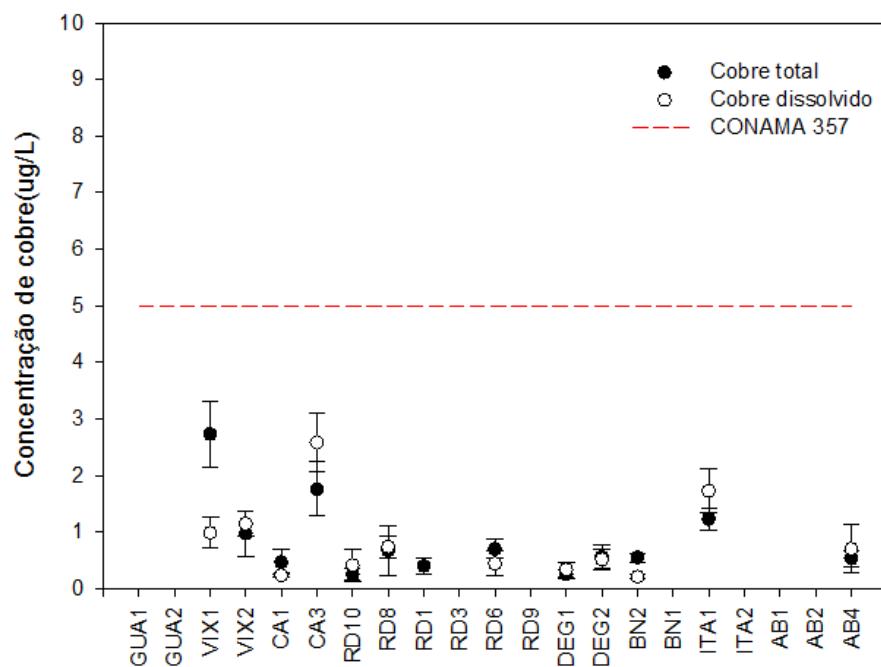
**Figura 2.** Concentrações totais e dissolvidas de arsênio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos de coleta são apresentados da esquerda para a direita seguindo os sentidos Sul-Norte e costeiro-marinho. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo  $\pm$  erro padrão.



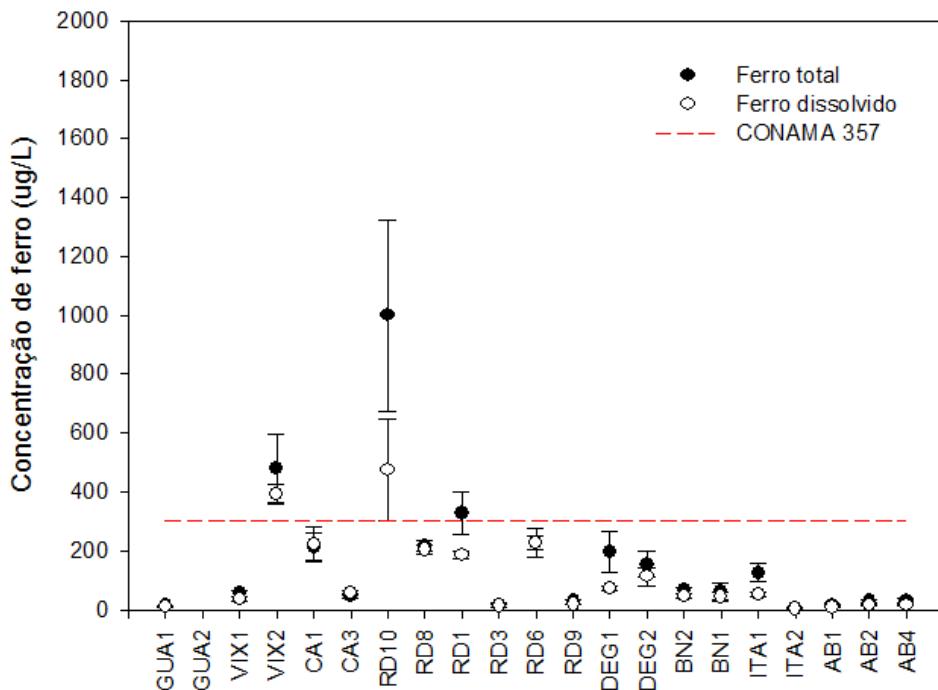
**Figura 3.** Concentrações totais e dissolvidas de cádmio ( $\mu\text{g/L}$ ) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos de coleta são apresentados da esquerda para a direita seguindo os sentidos Sul-Norte e costeiro-marinho. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo  $\pm$  erro padrão.



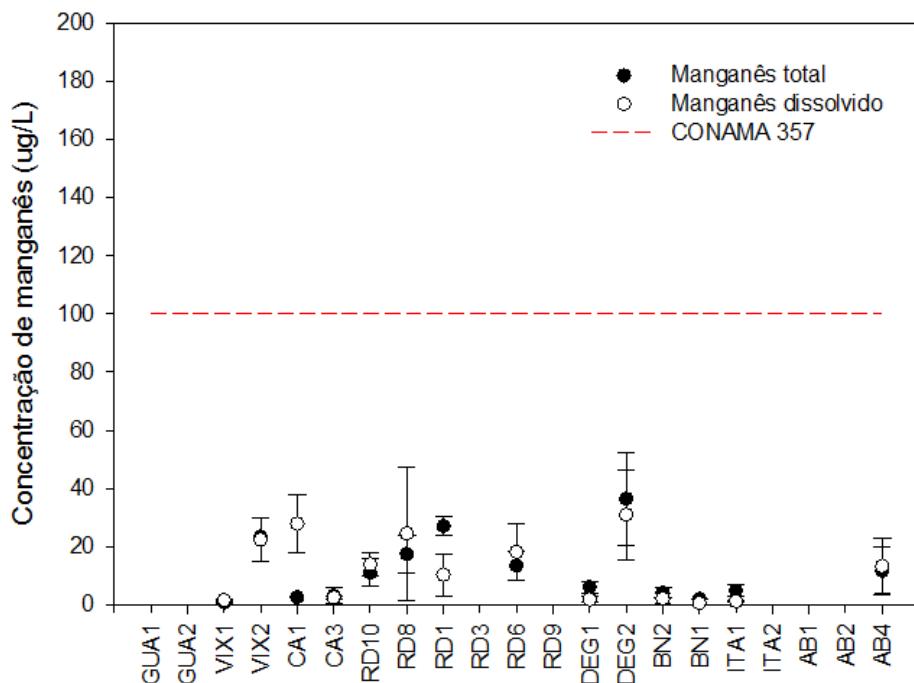
**Figura 4.** Concentrações totais e dissolvidas de cromo ( $\mu\text{g/L}$ ) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos de coleta são apresentados da esquerda para a direita seguindo os sentidos Sul-Norte e costeiro-marinho. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo  $\pm$  erro padrão.



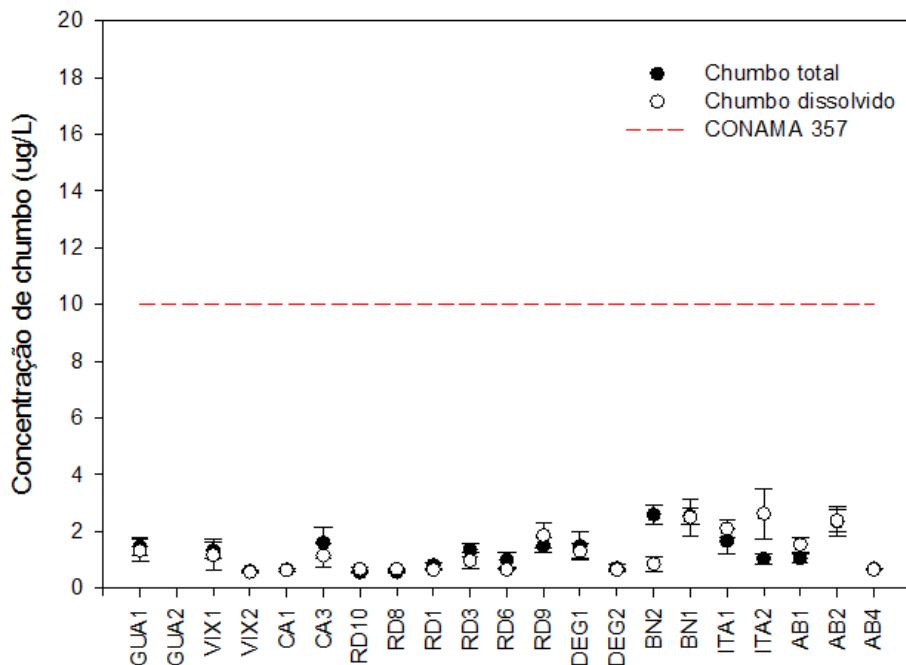
**Figura 5.** Concentrações totais e dissolvidas de cobre ( $\mu\text{g/L}$ ) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos de coleta são apresentados da esquerda para a direita seguindo os sentidos Sul-Norte e costeiro-marinho. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo  $\pm$  erro padrão.



**Figura 6.** Concentrações totais e dissolvidas de ferro ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos de coleta são apresentados da esquerda para a direita seguindo os sentidos Sul-Norte e costeiro-marinho. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo  $\pm$  erro padrão.



**Figura 7.** Concentrações totais e dissolvidas de manganês ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo os sentidos Sul-Norte e costeiro-marinho. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo  $\pm$  erro padrão.



**Figura 8.** Concentrações totais e dissolvidas de chumbo ( $\mu\text{g}/\text{L}$ ) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos de coleta são apresentados da esquerda para a direita seguindo os sentidos Sul-Norte e costeiro-marinho. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo  $\pm$  erro padrão.

Foram observados padrões espaciais distintos de distribuição dos diferentes metais analisados quando são consideradas as concentrações totais ou dissolvidas destes elementos na água. Porém, denota-se que o mesmo padrão de distribuição das concentrações de ferro e manganês a partir da Foz do Rio Doce observado em estudo anterior foi também observado nos dados obtidos no presente estudo, confirmando assim a importante contribuição da pluma da Foz do Rio Doce para as concentrações desses metais nas águas costeiras. A evidência desta contribuição está caracterizada pela presença de um gradiente decrescente bem definido das concentrações desses metais a partir da Foz do Rio Doce em direção à zona costeira tanto ao Sul quanto ao Norte da referida Foz (Figs. 2 a 8).

As concentrações dos metais (totais ou dissolvidos) analisados no presente estudo foram comparadas com os limites permitidos para as águas de Classe I, conforme definido pela Resolução 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Em comparação com os dados obtidos em estudo anterior, as amostras de água analisadas no presente estudo apresentaram reduções significativas nas concentrações de cádmio, cromo, cobre e chumbo, especialmente aquelas obtidas na Foz do Rio Doce e pontos de coleta adjacentes. Por outro lado, foram observados aumentos nas concentrações de arsênio

nas amostras de água de todos os pontos de coleta, à exceção de RD1 e BN2. Além disso, foram observadas maiores concentrações de ferro e manganês nas amostras de água da Foz do Rio Doce e de alguns pontos de coleta adjacentes a esta foz. No entanto, foram observadas reduções nas concentrações destes metais nas amostras dos pontos de coleta em Barra Nova (BN1 e BN2) e Abrolhos (ABR1, ABR2 e ABR4). Em alguns pontos de coleta foram observadas concentrações médias de arsênio total e ferro dissolvido acima dos limites permitidos para as águas de Classe I, conforme definido pela Resolução 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Foram detectadas concentrações médias de metais acima dos permitidos na legislação para as amostras de água dos seguintes pontos de coleta (Figs. 2 a 8):

**a. corpos de água onde haja pesca ou cultivo de organismos para fins de consumo intensivo:**

Valor máximo permitido pela Resolução CONAMA 357

**Arsênio total** = 0,14 µg/L

As amostras de água dos pontos de coleta GUA1, VIX2, CA1, RD1, RD3, RD6, RD8, RD9, RD10, DEG2, BN1, ABR1, ABR2 e ABR4 apresentaram concentrações médias de arsênio total acima do padrão de qualidade da água, estando, portanto, em NÃO CONFORMIDADE com a legislação vigente.

**b. classe 1: águas que podem ser destinadas:**

- a) a recreação de contato primário, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
- b) a proteção das comunidades aquáticas; e
- c) a aquicultura e a atividade de pesca.

Valores máximos permitidos pela Resolução CONAMA 357

**Arsênio total** = 10 µg/L

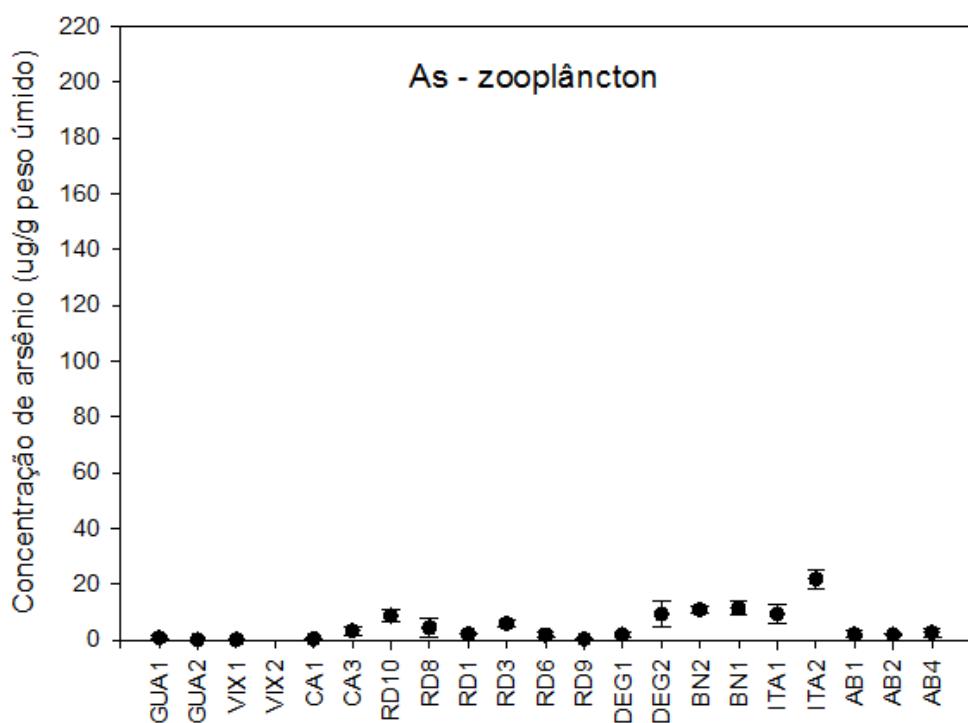
As amostras de água dos pontos de coleta GUA1, VIX2, CA1, RD3, RD8, RD9, RD10, DEG2, BN1, ABR1, ABR2 e ABR4 apresentaram concentrações médias de arsênio total acima do padrão de qualidade da água, estando, portanto, em NÃO CONFORMIDADE com a legislação vigente.

**Ferro dissolvido** = 300 µg/L

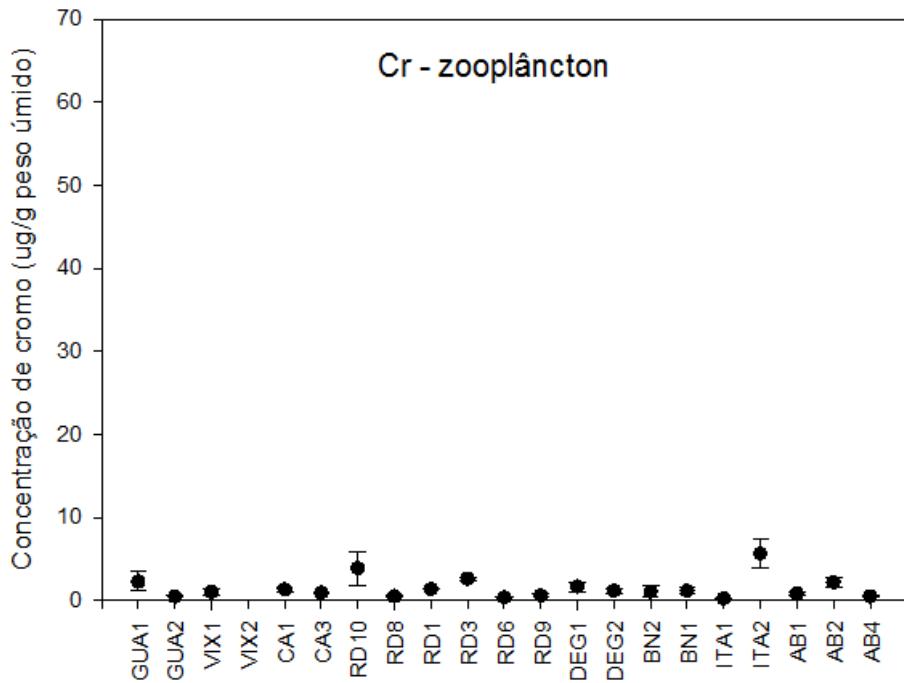
As amostras de água dos pontos de coleta VIX2, RD1 e RD10 apresentaram concentrações médias de ferro dissolvido acima do padrão de qualidade da água, estando, portanto, em NÃO CONFORMIDADE com a legislação vigente.

#### 4.2. Concentrações corporais de metais no zooplâncton

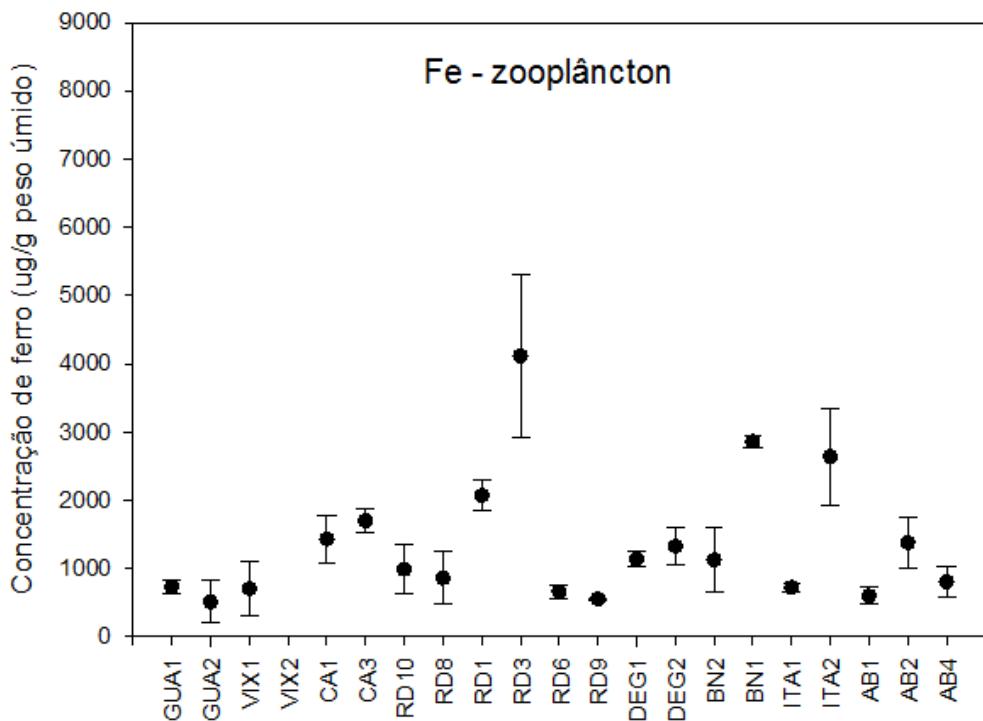
As concentrações corporais de metais nas amostras de zooplâncton estão apresentadas nas Figuras 2 a 8. Em comparação com os dados obtidos em estudo anterior, as amostras de zooplâncton analisadas no presente estudo apresentaram reduções significativas nas concentrações de arsênio, cádmio, cromo, manganês, cobre e chumbo, especialmente aquelas obtidas na Foz do Rio Doce e pontos de coleta adjacentes. Por outro lado, foram observados aumentos significativos nas concentrações de ferro nas amostras de zooplâncton de todos os pontos de coleta (Figs. 9 a 15).



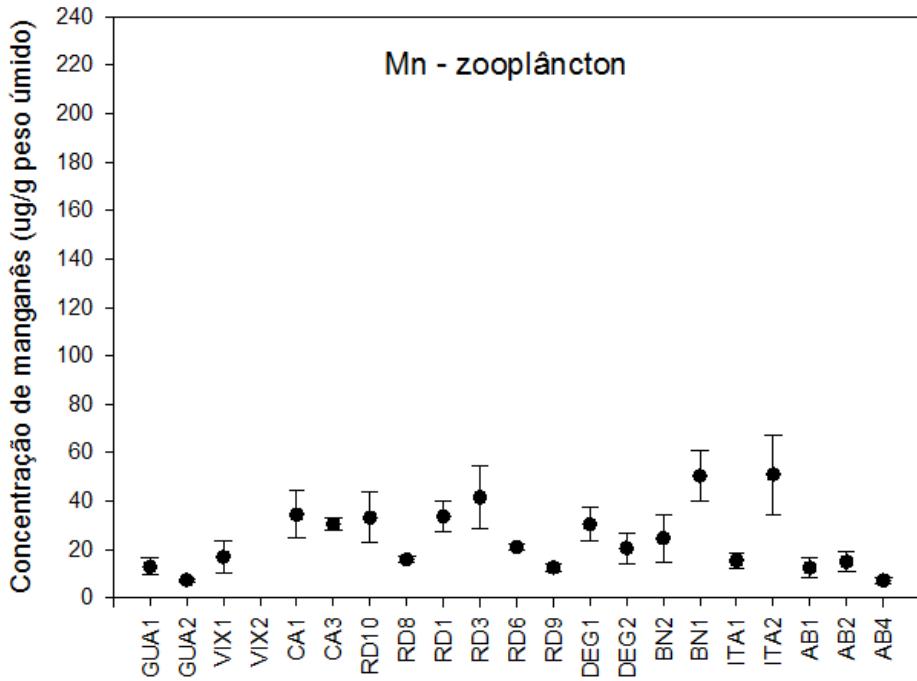
**Figura 9.** Concentração corporal de arsênio ( $\mu\text{g/g}$  peso úmido) nas amostras de zooplâncton dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita segundo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média  $\pm$  erro padrão.



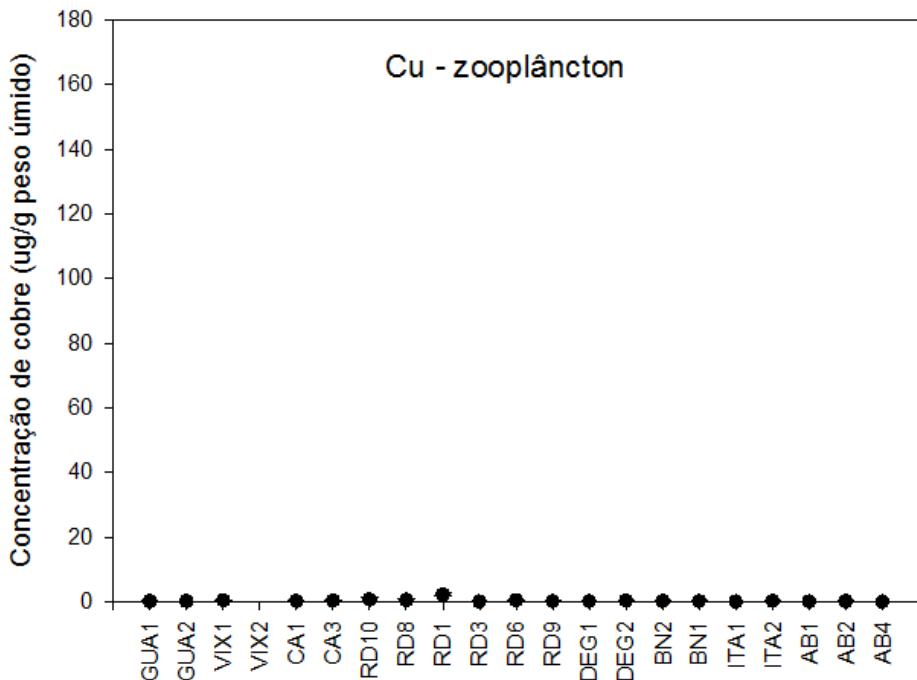
**Figura 10.** Concentração corporal de cromo ( $\mu\text{g/g}$  peso úmido) nas amostras de zooplâncton dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média  $\pm$  erro padrão.



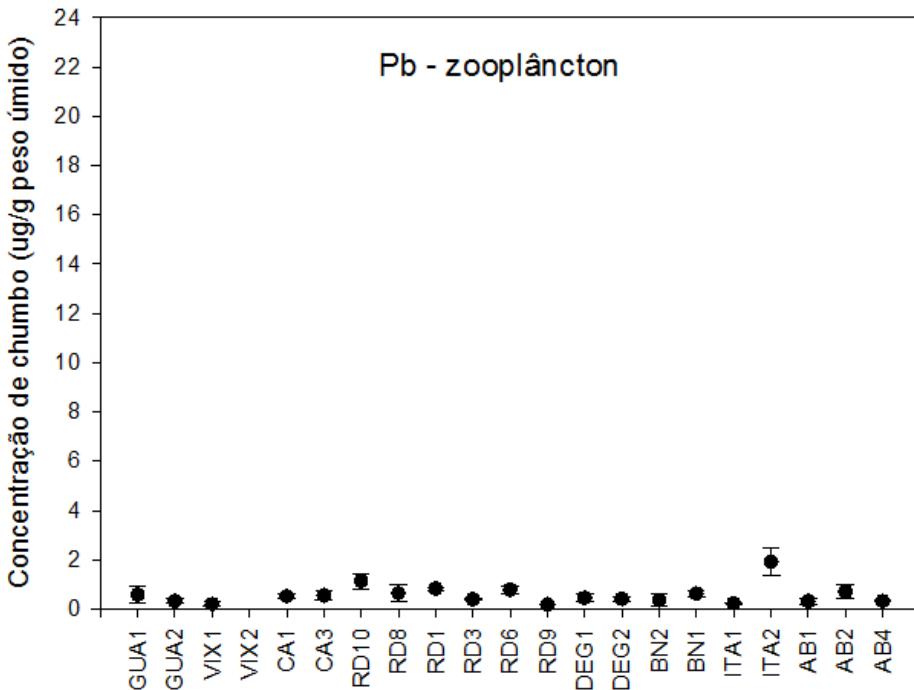
**Figura 11.** Concentração corporal de ferro ( $\mu\text{g/g}$  peso úmido) nas amostras de zooplâncton dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média  $\pm$  erro padrão.



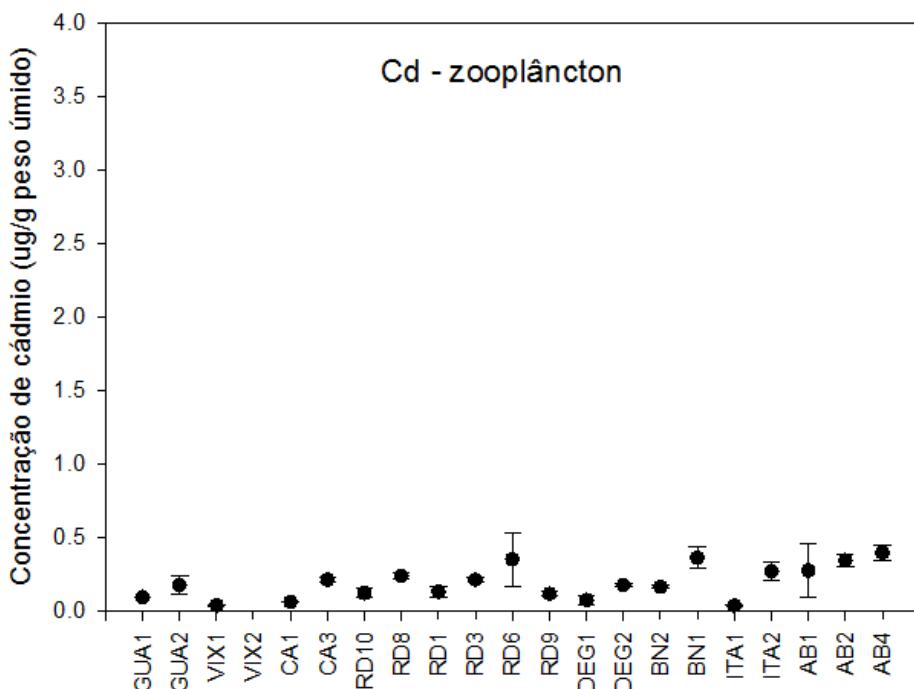
**Figura 12.** Concentração corporal de manganês ( $\mu\text{g/g}$  peso úmido) nas amostras de zooplâncton dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média  $\pm$  erro padrão.



**Figura 13.** Concentração corporal de cobre ( $\mu\text{g/g}$  peso úmido) nas amostras de zooplâncton dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média  $\pm$  erro padrão.



**Figura 14.** Concentração corporal de chumbo ( $\mu\text{g/g}$  peso úmido) nas amostras de zooplâncton dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média  $\pm$  erro padrão.



**Figura 15.** Concentração corporal de cádmio ( $\mu\text{g/g}$  peso úmido) nas amostras de zooplâncton dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média  $\pm$  erro padrão.

#### 4.3. Concentrações de metais no músculo de pescados

Os resultados das análises realizadas em triplicata nas amostras de músculo de peixes e camarões foram comparados com os limites estabelecidos pela Resolução da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária RDC nº 42, de 29/08/2013, que dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. O Cd, Cu, Cr, Pb, As, Fe e Mn foi detectado em 36%, 79%, 92%, 63%, 40%, 99,6% e 98% das amostras, respectivamente (Tabela 5).

Os resultados indicam que apenas 2 amostras de oveva (5,7%), 1 amostra de pescada (7,1%) e 1 amostra de camarão branco (3,4%) apresentaram níveis de Arsênio acima do permitido pela legislação vigente (1,00 mg/kg), representando 0,8% do total de amostras de pescados analisadas. Além disso, apenas 1 amostra de camarão rosa (1,3%) apresentou nível de Chumbo acima do permitido pela legislação vigente (0,50 mg/kg), representando 0,2% das amostras de pescado analisadas. Todas as demais amostras de peixes e camarões apresentaram níveis de Arsênio, Cádmio e Chumbo EM CONFORMIDADE com a legislação vigente.

**Tabela 5.** Concentrações de metais no músculo de pescados (peixes e camarões) coletados nos diferentes pontos de amostragem na região em estudo.

	Arsênio		Cádmio		Chumbo	
	n	não conforme	n	não conforme	n	não conforme
OVEVA	35	5,7%	35	0%	35	0%
PESCADINHA	20	0%	20	0%	45	0%
PESCADA	14	7,1%	14	0%	14	0%
PESCADÃO	5	0%	5	0%	5	0%
PESCADÀ FOGUETE	3	0%	3	0%	3	0%
MARIA LUIZA	52	0%	52	0%	52	0%
PARGO	29	0%	29	0%	29	0%
CARAPICU	30	0%	30	0%	30	0%
PAPA TERRA	16	0%	16	0%	16	0%
RONCADOR	55	0%	55	0%	55	0%
LINGUADO	43	0%	43	0%	43	0%
PEROÁ	14	0%	14	0%	14	0%
CAMARÃO ROSA	78	0%	78	0%	78	1,3%
CAMARÃO 7 BARBAS	70	0%	70	0%	70	0%
CAMARÃO BRANCO	29	3,4%	29	0%	29	0%

Além das concentrações de As, Pb e Cd, que tem seus limites estabelecidos pela Resolução RDC nº 42 da ANVISA, foram também analisadas as concentrações de Cr, Cu, Fe e Mn nas amostras de músculo de pescados (camarões e peixes). Os resultados médios obtidos para as concentrações destes metais, bem como daqueles que tem seus limites regulamentados pela Resolução RDC nº 42 da ANVISA estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Concentração de metais ( $\mu\text{g/g}$  peso úmido) no músculo de diversas espécies de peixes e crustáceos da costa do Espírito Santo analisadas no presente estudo. Os dados representam valores médios. LQ: limite de quantificação; nd: não determinado.

Espécie	Pb	Cr	Cu	Cd	As	Fe	Mn
Roncador	0,006	0,064	0,903	0,005	0,309	27,722	0,456
Linguado	0,012	0,071	0,264	0,011	0,0161	22,507	0,576
Peroá	0,003	0,104	0,212	<LQ	nd	14,450	0,281
Carapicu	0,025	0,130	0,135	0,023	0,001	45,399	0,888
Papa terra	0,007	0,034	0,631	0,004	0,010	4,365	0,200
Pargo	0,023	0,452	1,493	<LQ	0,273	36,576	0,980
Pescadinha	0,004	0,233	0,993	0,008	0,112	16,786	0,480
Pescada	0,003	0,021	0,113	0,003	0,477	23,338	0,569
Pescadão	0,010	0,097	2,632	<LQ	nd	8,492	0,209
Pescada foguete	0,003	0,047	0,022	0,001	nd	0,215	0,018
Oveva	0,015	0,113	1,360	0,012	0,361	15,737	0,343
Maria Luiza	0,007	0,083	0,824	0,006	0,223	12,521	0,280
Camarão rosa	0,041	0,097	3,454	0,006	0,147	23,047	0,594
Camarão sete barbas	0,043	0,069	4,470	0,005	0,196	28,140	0,595
Camarão branco	0,043	0,358	3,226	0,005	0,226	40,602	0,390

## 5. Considerações finais

A partir dos resultados obtidos nas análises realizadas no presente estudo nas amostras de água, pode se observar que, de forma geral, ocorreram reduções significativas nos níveis de contaminação da água do mar por cádmio, cromo, cobre e chumbo, quando os dados obtidos no presente estudo são comparados com aqueles obtidos ao estudo anterior. No entanto, ressalta-se que houve aumentos nas concentrações de arsênio, ferro e manganês, especialmente em alguns pontos de coleta na Foz do Rio Doce e/ou região adjacente, inclusive com níveis de arsênio total e ferro dissolvido acima daquele permitido pela legislação vigente. A presença do gradiente decrescente nas concentrações de ferro e

manganês a partir da Foz do Rio Doce, nas amostras coletadas e analisadas tanto no presente estudo quanto no estudo anterior, evidenciam uma importante contribuição da Foz do Rio Doce para as concentrações desses metais nas águas costeiras. No que se refere à contaminação do zooplâncton e dos músculos dos pescados (peixes e camarões) por metais, observou-se uma significativa redução nas concentrações dos metais analisados, à exceção da concentração de Ferro no músculo dos pescados. Quanto aos níveis de contaminação por arsênio, cádmio e chumbo, observou-se que 99% das amostras coletadas na região em estudo encontravam-se EM CONFORMIDADE com a legislação vigente.

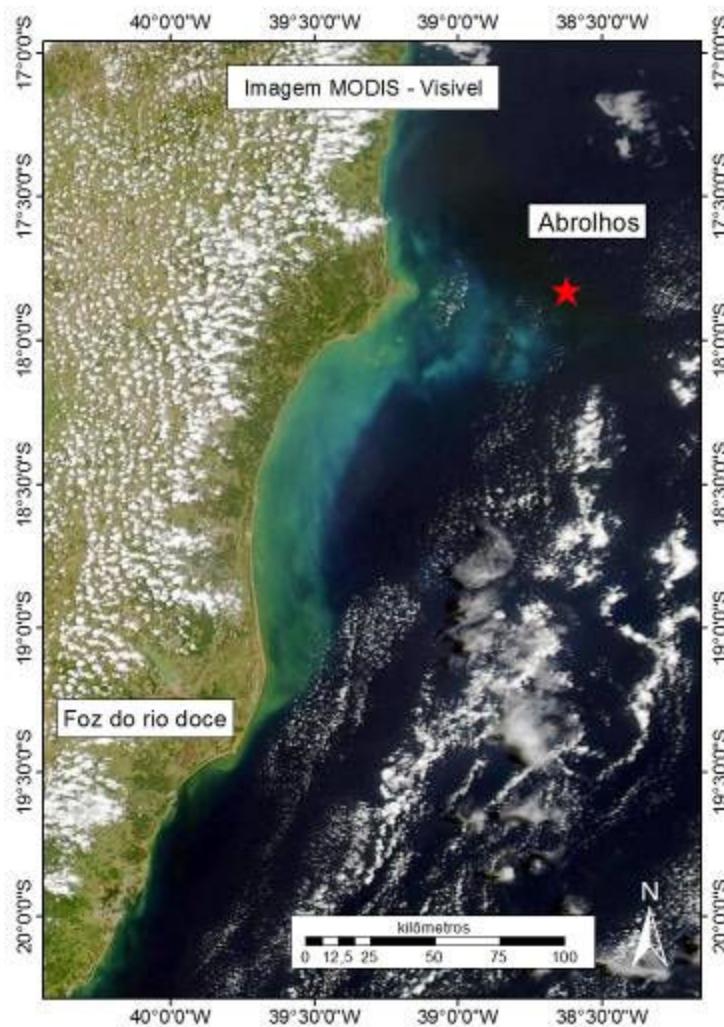
## **ETAPA 2. ANÁLISE SOBRE AS POSSIBILIDADES DE CONTAMINAÇÃO DO PARQUE NACIONAL MARINHO DE ABROLHOS E REGIÕES RELACIONADAS**

*Pesquisadores envolvidos:*

Prof. Heitor Evangelista - UERJ  
Prof. Claudio de Morisson Valeriano - UERJ  
Dra. Elaine Alves dos Santos – UERJ  
Gilberto Vaz – UERJ  
Carla Neto – UERJ  
Ms. Juliana de Souza Nogueira – UERJ  
Prof. Marcus Vinicius Licinio - UFES  
Joselito Nardy Ribeiro - UFES  
Madson Godoi Pereira - UFES  
Araceli Verônica F.N. Ribeiro – UFES  
Emiliano Nicolas Calderon – Instituto Coral Vivo  
Clovis B. Castro – Instituto Coral Vivo  
Flávia Guebert – Instituto Coral Vivo  
Ricardo Jerozolimski  
Erley Cruz  
Lourival Muniz Cajueiro  
Alberto Rodrigues

### **1. Contextualização**

Este relatório visa descrever sucintamente a atividade de monitoração oceânica para o parâmetro Sólidos Totais em Suspensão, na região do Parque Nacional dos Abrolhos-BA, considerando sua importância ecológica, diante do desastre ocorrido em Mariana-MG, com graves consequências para os ecossistemas costeiros. É importante ressaltar que a interpretação da dispersão de plumas de sedimentos em áreas costeiras por sensoriamento remoto muitas vezes não elucidam suficientemente a questão da dispersão em si visto que há carência em estudos voltados para a calibração das imagens e o fato da turbidez ser um parâmetro de alta complexidade regional. O estudo de caso abordado aqui se refere ao evento de 6 de Fevereiro 2016 quando ocorreu a predominância de vento sul no litoral do Espírito Santo transportando parte da pluma de sedimentos no sentido norte, em direção ao Parque Nacional dos Abrolhos-BA (Fig. 1).



**Figura 1.** Pluma de sedimentos entre a Foz do Rio Doce e Abrolhos no evento de 5-6 de Janeiro 2016, em condição de vento sul.

Durante o evento supracitado, os sobrevoos e as imagens de satélite utilizadas não evidenciaram inequivocamente a presença da pluma de sedimentos do Rio Doce sobre Abrolhos. Desta forma, como estratégia de trabalho, foi empregada uma técnica de assinatura isotópica e química do material particulado na superfície do oceano. Tais assinaturas se baseiam nas razões dos isótopos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e nas análises de micropartículas insolúveis para os elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, Cl, Zn, Cu, K, Mg e Na.

O Samário (Sm) e o Neodímio (Nd) são ETR (Elementos Terras Raras) leves do grupo dos lantaniídeos. Ocorrem como elementos-traço nos minerais formadores de rocha. A concentração de ambos em silicatos cresce na medida em que a cristalização do magma evolui. Nas rochas ígneas, a concentração é proporcional com o grau de diferenciação magmática. Existem sete isótopos de Sm ( $^{144}\text{Sm}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{148}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{150}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Sm}$  e  $^{154}\text{Sm}$ ) e sete de Nd

( $^{142}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{148}\text{Nd}$  e  $^{150}\text{Nd}$ ). O  $^{147}\text{Sm}$  é radioativo, com uma meia-vida de 106 Ga e decai para  $^{143}\text{Nd}$  a partir da emissão de uma partícula  $\alpha$ , (núcleo de He duplamente ionizado). O elemento estrôncio (Sr) está presente como traço (medido em ppm) na maioria das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, entretanto a concentração desse elemento raramente ultrapassa a 1%. O elemento Sr pode formar diversos minerais próprios, dos quais somente a estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ) e a celestita ( $\text{SrSO}_4$ ) tem abundâncias significativas. O Sr substitui o Cálcio em minerais comuns como feldspatos e carbonatos, sendo, portanto muito disseminado em rochas ígenas e sedimentares. O Sr apresenta quatro isótopos de ocorrência natural:  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  e  $^{88}\text{Sr}$ . O isótopo  $^{87}\text{Sr}$  é radiogênico, produto do decaimento do  $^{87}\text{Rb}$ . As razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  versus  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  quando descritas num plano cartesiano são usadas como referência para estudos de proveniência sedimentar e para estudos de misturas isotópicas de dois componentes isotopicamente contrastantes.

Estas técnicas, combinadamente, constituem-se em uma robusta metodologia para se demonstrar a existência (ou inexistência) de vestígios da pluma de sedimentos do Rio Doce sobre o Parque Nacional dos Abrolhos. Para tal foram adquiridos e analisados aqui 3 conjuntos de amostras: (1) filtros contendo material particulado da coluna d'água obtidos com o apoio do Projeto Coral Vivo; (2) sedimentos coletados na foz do Rio Doce anteriores ao desastre de Mariana-MG, obtidos com o apoio da UFES; e (3) sedimentos coletados na foz do Rio Doce posteriores ao desastre de Mariana-MG, também obtidos com o apoio da UFES.

A composição mineralógica dos rejeitos do beneficiamento do minério de ferro é essencialmente sílica (quartzo), óxidos de ferro (hematita  $\text{FeO}$  e magnetita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e argilominerais. Outras substâncias minerais podem ter sido arrastadas do entorno dos leitos pela corrente formada, além do acréscimo de elementos ou substâncias as mais variadas, incluindo metais pesados, que já contaminavam o leito dos rios e a água, uma vez que boa parte dos esgotos das cidades são despejados sem tratamento, além dos produtos químicos utilizados na agricultura (fertilizantes NPK). A caracterização química dos rejeitos do beneficiamento do minério na mina de Alegria (Vale), vizinha da Samarco, mostra traços de Zn, Cu e Pb. O metal predominante é Fe (~50%), seguido de Mn (~20%), um associado do Ferro nas formações ferríferas, presentes na forma de óxidos. A formação geológica das minas de Alegria e da Samarco é a mesma, e os rejeitos do beneficiamento são similares.

Os minerais e as rochas tem razões distintas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , de acordo com a derivação geológica. Estas razões isotópicas estão menos sujeitas a outras interferências e

fontes do que os elementos químicos como o Fe, Ti e Al. No estudo hidrológico, as diferenças na composição isotópica do Sr e Nd no material particulado em suspensão carreados pelos rios que alimentam os oceanos, revelam uma sobreposição da assinatura, refletindo a heterogeneidade das rochas fontes na escala de cada bacia de drenagem (Walter *et al.*, 2000; Goldstein & Jacobsen, 1988). Para se identificar a proveniência continental de sedimentos, a combinação das assinaturas dos isótopos radiogênicos  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  é uma das mais qualificadas, devido, entre outros fatores, suas razões típicas em determinados domínios geológicos (LEE *et al.*, 2010). Essas razões não estão sujeitas ao fracionamento isotópico decorrente do intemperismo quando aplicado aos estudos de curta escala de tempo (Gaiero *et al.*, 2004). Além disso, a composição dos isótopos de Sr e Nd da litosfera são diferentes do manto, o que permite a distinção entre as suas origens litológicas das zonas vulcânicas juvenis e dos velhos escudos continentais (Grouset & Biscaye, 2005).

## **2. Áreas/estações de coleta e procedimentos de amostragem**

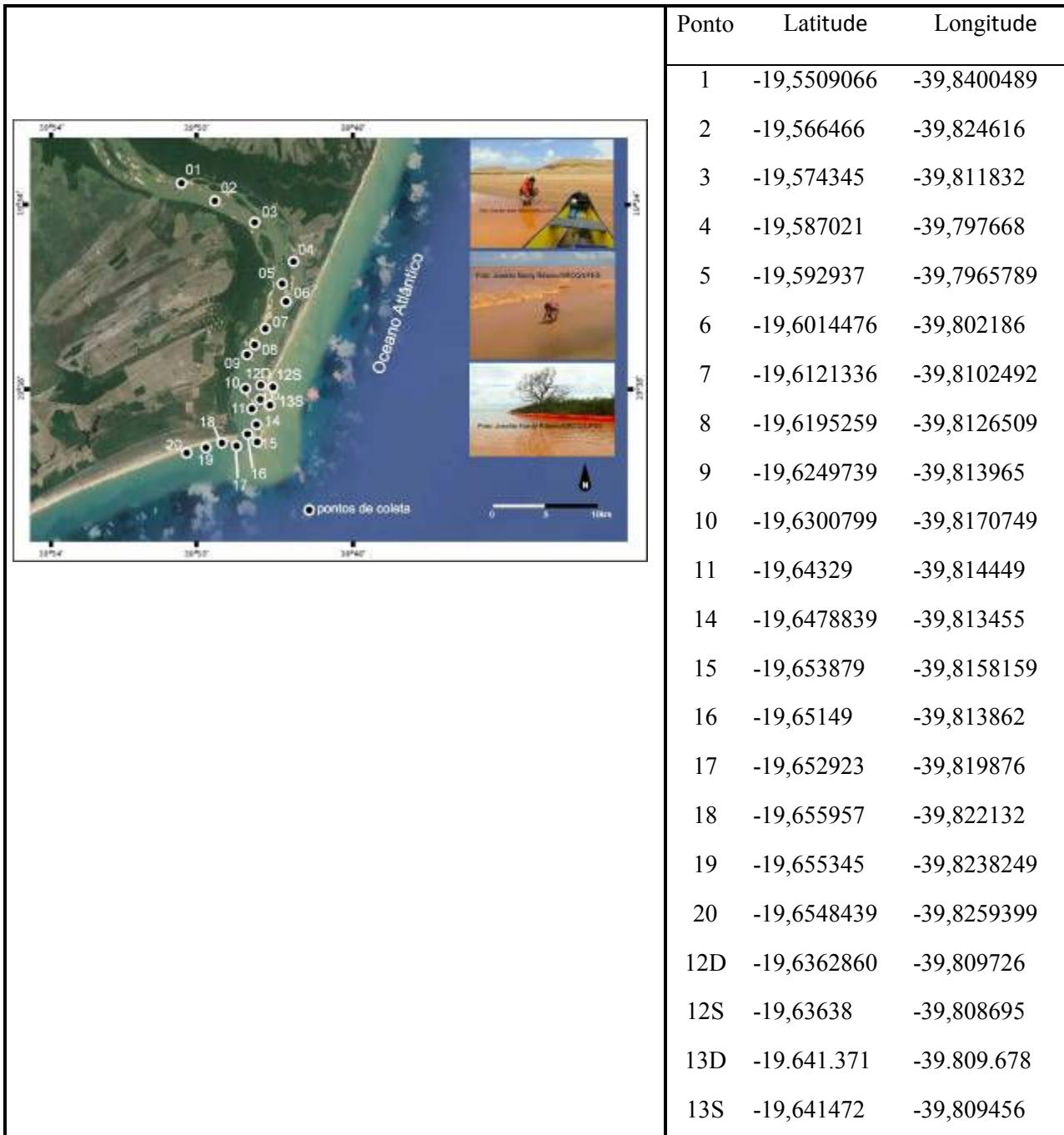
### **2.1. Foz do Rio Doce**

As amostragens na foz do Rio Doce estiveram sob a coordenação do Prof. Marcus Vinícius Licínio (Departamento de Ciências Fisiológicas, Centro de Ciências da Saúde, UFES), sendo os mesmos pontos amostrados antes e depois do acidente em Mariana - MG (Fig. 2). As amostras se constituem em sedimentos superficiais.

### **2.2. Parque Nacional dos Abrolhos**

Para as amostras de Abrolhos, foi pré-definido um volume de amostra de 20 L, considerando o ineditismo da aplicação da técnica naquelas águas, no sentido de se garantir a detecção necessária à técnica dos isótopos radiogênicos, principalmente os isótopos de Nd. Galões plásticos de polipropileno foram previamente lavados com água do local de amostragem. O deslocamento para as amostragens foi realizado pela lancha Seap 11, sendo os pontos definidos a partir de sobrevoo realizado no dia anterior e orientações de João Carlos A. Thomé, Coordenador do Centro TAMAR-ICMBio/Vitoria-ES e Guilherme Dutra (CI). Chegando aos locais, caso fosse possível visualizar algum local com maior concentração de sedimentos em suspensão, a coleta foi realizada nestas posições. A localização do ponto onde foram realizadas as coletas das amostras 2 e 3 foi definida a partir de comunicação com o Sr.

Fábio Negrão (Prefeitura de Caravelas), que visualizou uma área com maior turbidez durante um sobrevoo de avião no mesmo momento das coletas, e repassou a coordenada geográfica. A Tabela 1 mostra um resumo dos dados das amostragens e suas referências geográficas.



**Figura 2.** Pontos de amostragem realizados pela UFES na foz do Rio Doce.

**Tabela 1.** Dados gerais das coletas de águas superficiais no Parque Nacional dos Abrolhos em 8 de Janeiro de 2016.

Amostra	Latitude		Longitude		Hora	Referência
	Graus	Minutos	Graus	Minutos		
1	17	54,960	39	09,943	10:57	Sebastião Gomes
2	17	27,976	38	56,098	12:36	Ponta Sul (Parcel das Paredes)
3	17	27,976	38	56,098	13:13	Ponta Sul (Parcel das Paredes)
4	18	00,125	38	43,048	13:13	Arquipélago - sul (Parque de Abrolhos)
5	18	00,125	38	43,048	13:13	Arquipélago - sul (Parque de Abrolhos)
6	17	56,354	38	41,932	13:36	Arquipélago - norte (Parque de Abrolhos)
7	17	58,578	38	40,905	16:28	Arquipélago - leste (Parque de Abrolhos)
8	17	58,578	38	40,905	16:28	Arquipélago - leste (Parque de Abrolhos)
9	17	57,334	38	50,979	17:02	Entre Pontas e Popa Verde
10	17	56,159	38	58,047	17:27	Pontas -sul (Parcel das Paredes)
11	17	53,901	39	03,712	17:47	Entre Pontas e continente
12	17	49,932	39	09,238	18:08	Costeiro

Nos locais onde foi possível visualizar algum local com maior concentração de sedimentos em suspensão, foi realizado antes da coleta um mergulho e verificado visualmente que a dispersão na coluna d'água atingia as camadas superficiais. Assim, as coletas foram feitas a aproximadamente 0,5 m de profundidade. Caso não fosse possível visualizar locais com maior concentração de sedimentos, as coletas foram realizadas à mesma profundidade (0,5 m). Após lavagem, os galões foram colocados dentro da água, na profundidade desejada e aguardou-se que a água preenchesse-os completamente. Em alguns casos foi utilizado um cabo com lastro para auxiliar o posicionamento dos galões dentro da água. Após serem colocados dentro da embarcação, os galões foram fechados com um plástico, fixados com fita adesiva, identificados e mantidos à sombra (Fig. 3). As amostras foram então transportadas para a sede do Parque Nacional em Caravelas, e deste local transferidas no dia seguinte para Porto Seguro pela equipe do Projeto Coral Vivo.

O processo de filtragem ocorreu nas dependências do Projeto Coral Vivo (Arraial d'Ajuda, Porto Seguro, BA). O sistema de filtragem utilizado baseou-se na filtragem a vácuo, com o uso de filtros do tipo Nuclepore de 0,4 µm de porosidade e diâmetro de 47 mm. Para cada 20 L de amostra, utilizou-se um set de filtros em virtude da quantidade de material particulado encontrado em cada estação. Cada set de filtros que compõem ma estação/ponto de amostragem foi devidamente acomodado em um frasco do tipo eppendorf (Fig. 4).



**Figura 3.** Coleta de Sólidos em Suspensão no Parque Nacional dos Abrolhos em 08/01/2016.



**Figura 4.** (esquerda) Filtragem de água do mar, coletada no Parque Nacional dos Abrolhos em 08/01/2016; (direita) Filtro contendo Sólidos em Suspensão recebido na UERJ/IBRAMG/LARAMG.

### **3. Resultados**

#### **3.1. Análise por isótopos radiogênicos**

Para a realização das análises isotópicas é necessário ter cuidados muito especiais nas diversas etapas do processo analítico. Por se tratar de ETR, os procedimentos foram conduzidos em sala limpa classe 100 e os ácidos e água utilizados são todos bidestilados em equipamento de purificação por destilação *sub-boiling* para obtenção de reagentes de alta pureza. As amostras foram submetidas à secagem em estufa por 3 dias a 60°C. A seguir, o material foi quarteado e peneirado em malha de #200 (0,074mm). A fração fina foi submetida à digestão ácida a partir da técnica já estabelecida por Gioia (2010), que sofreu pequenas modificações referentes ao volume de ácido utilizado e tempo de permanência na chapa quente. Devido ao fato de haver pouco material particulado em alguns filtros de Abrolhos, o que comprometeria a detecção do sinal na espectrometria, alguns filtros foram agrupados. Após isso, iniciaram-se os procedimentos para separação de Sr e ETR em colunas com resinas de toca iônica, primárias para separação de Sr e ETR, e secundárias para a separação de Nd.

Os resíduos provenientes da separação de Sr e Nd foram depositados em filamentos de rênio para determinação das razões isotópicas em um espectrômetro de massa multicoletor por ionização térmica (TIMS) TRITON – Thermo Finnigan (Fig. 5). A espectrometria baseia-se na ionização de amostras por meio térmico através de uma injeção corrente elétrica em que os feixes de íons produzidos são focalizados e acelerados por uma diferença de potencial para atravessar um campo magnético e são separados por suas diferenças de massa criando uma trajetória individual para serem coletados por copos Faraday e contadores de íons (SEM e MIC). Todas as análises são realizadas utilizando o arranjo de filamento duplo devido à grande facilidade do Nd e Sr serem oxidados. Com isso, o filamento de ionização é aquecido a uma elevada corrente para dissociar molécula de oxigênio garantindo a medida dos isótopos de Nd sob a forma de metal.

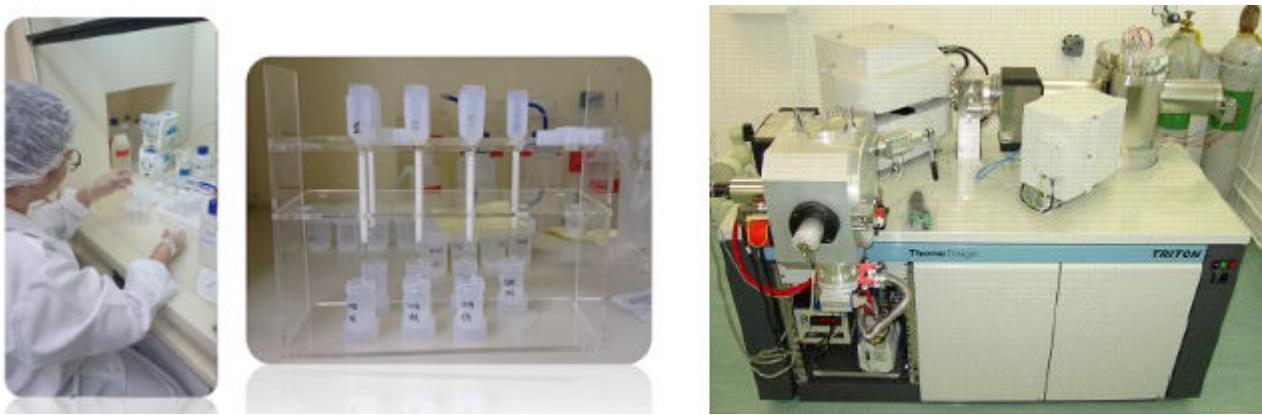
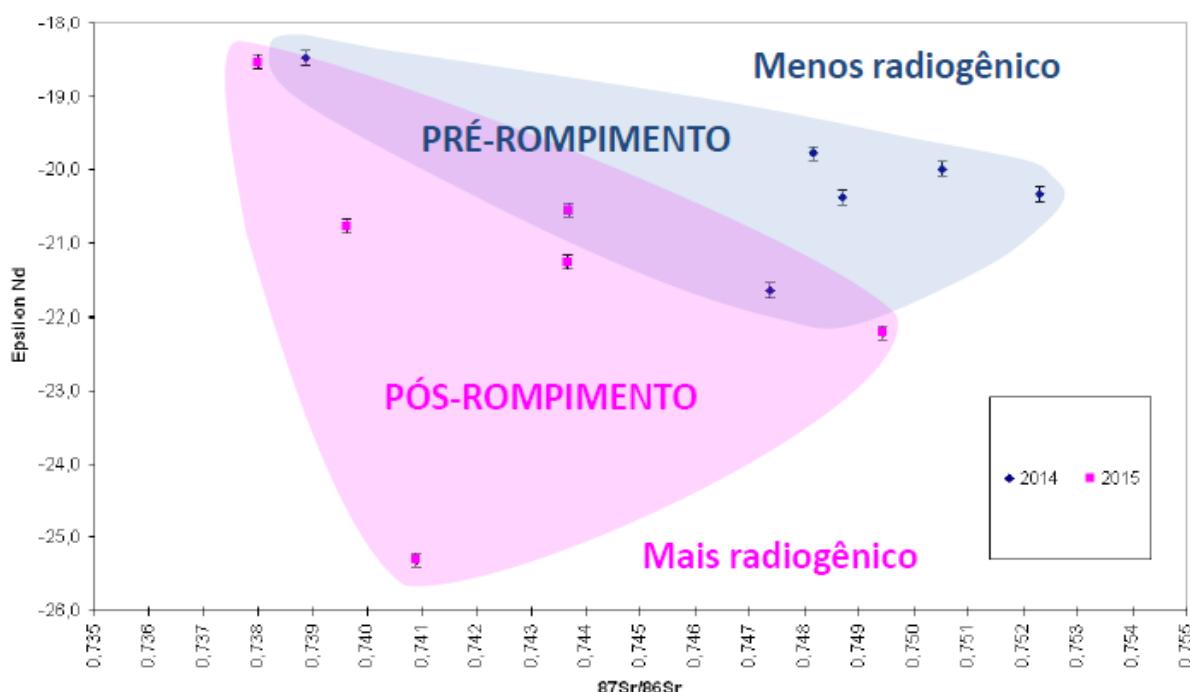
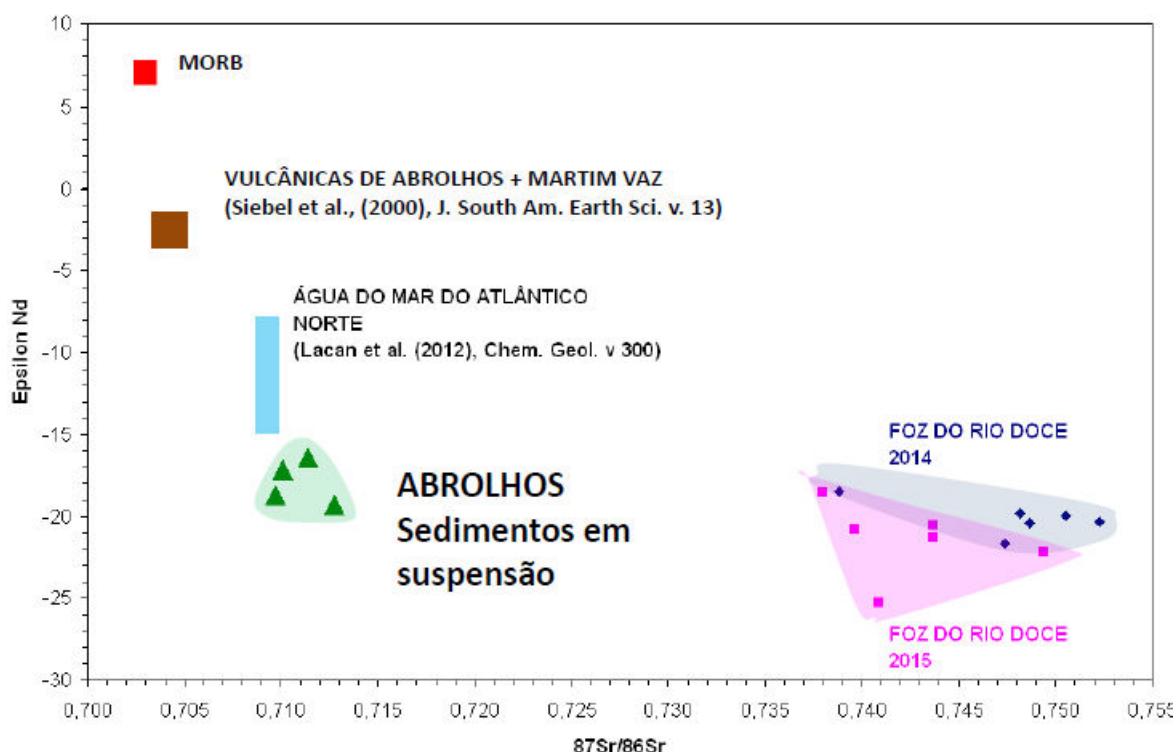


Figura 5. Processamento das amostras e análise por espectrometria de massa (LAGIR/UERJ).

Para esta fase preliminar do estudo foram analisadas 6 amostras da foz do Rio Doce anteriores ao acidente em Mariana (MG) e 6 amostras nos mesmos sítios após o acidente. Para Abrolhos, 4 amostras foram submetidas à espectrometria. Para o material coletado na foz do Rio Doce, o material pós-rompimento da barragem é comparativamente mais radiogênico, compatível com o aumento no aporte de material do Quadrilátero Ferrífero, datado de 2.5 a 2.0 bilhões de anos (Fig. 6). No diagrama da Figura 6 é possível observar a diferenciação do grupo pré e pós-rompimento da barragem de Mariana (MG), em concordância com os diferentes domínios geológicos de que derivam as amostras.



**Figura 5.** Diagrama para isótopos radiogênicos de Sr e Nd em amostras coletadas na foz do Rio Doce em 2014 (antes do acidente) e em novembro de 2015 (após o acidente).



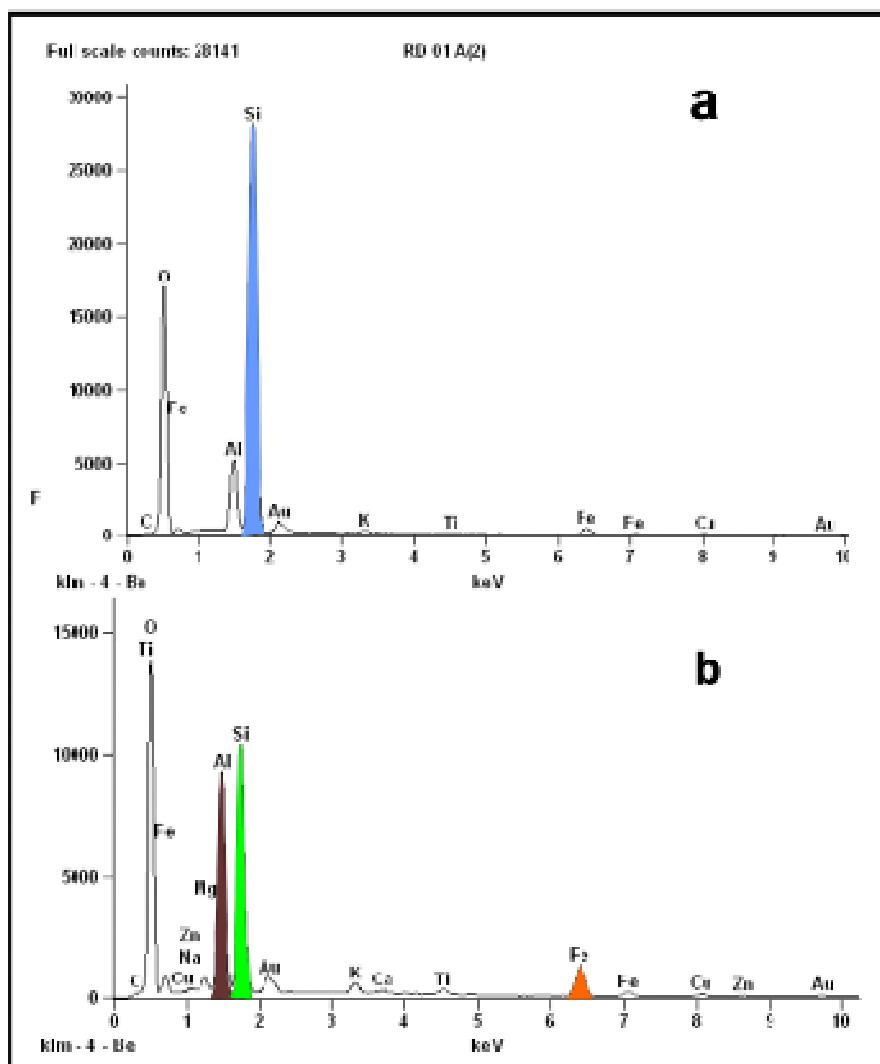
**Figura 7.** Diagrama para isótopos radiogênicos de Sr e Nd para as amostras coletadas neste estudo e comparações com rochas vulcânicas de Abrolhos, Martim Vaz e água do mar do Atlântico Norte, e o valor de referência MORB (mid-oceanic ridge basalts).

Ao se introduzir os resultados de Abrolhos no diagrama dos isótopos radiogênicos, observa-se o caráter mais “juvenil” do material coletado em suspensão, por este conter valores de  $\epsilon\text{Nd}(0)$  menos negativos e valores menores da razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , o que pode refletir sua proveniência a partir das rochas vulcânicas que formam o arquipélago dos Abrolhos (Fig. 7). Neste caso, pode-se verificar que os domínios definidos por Abrolhos, com valores de baixa variabilidade, e a foz do Rio Doce estão suficientemente distantes para se sugerir que os sedimentos têm proveniências distintas.

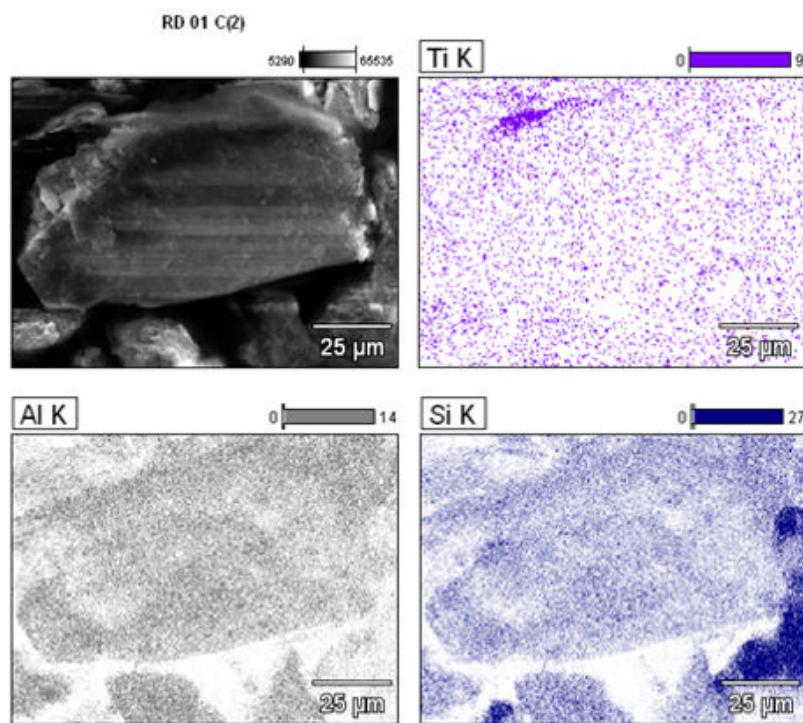
### 3.2. Análise por MEV+EDS

As análises por MEV+EDS foram aplicadas à (1) fração fina dos sedimentos coletados na foz do Rio Doce anteriores ao acidente em Mariana-MG, (2) fração fina dos sedimentos da foz do Rio Doce durante a presença da lama de minério na foz do Rio Doce, ou seja, após o acidente na mineradora da Samarco, (3) sobre os filtros contendo material particulado das águas superficiais de Abrolhos. Neste método, alvos foram confeccionados com diâmetros de

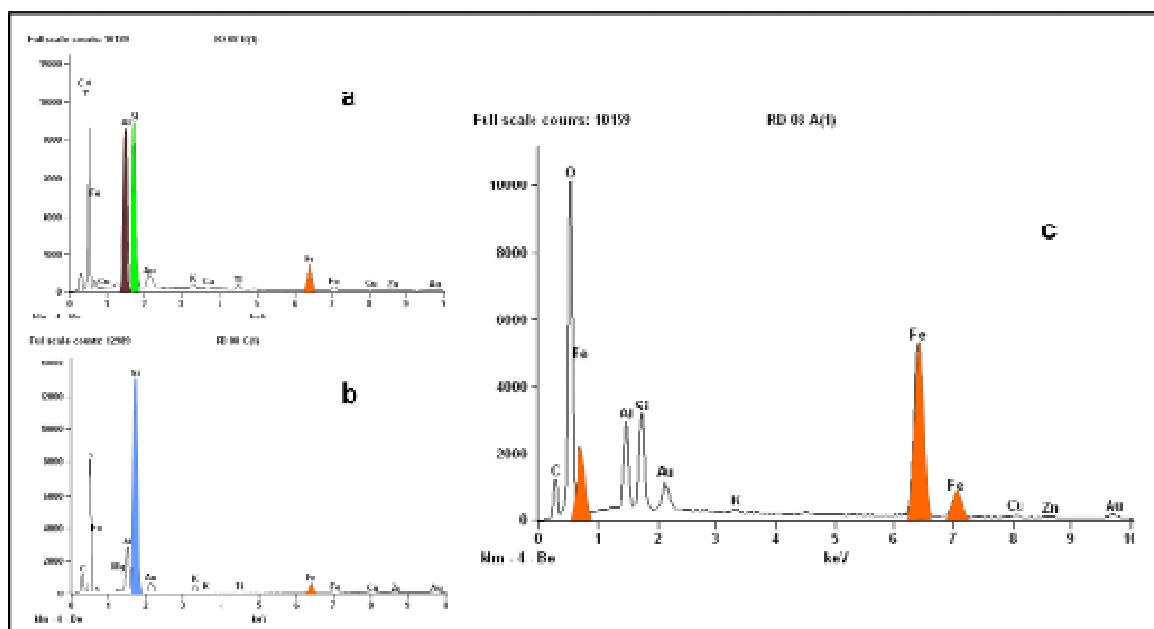
aproximadamente 1 cm contendo material particulado. Tais alvos foram previamente investigados ao MEV para se selecionar partículas com morfologias predominantes, sobre as quais foram realizadas as microanálises elementares. Para tal, nesta abordagem preliminar, foram selecionadas um total de 27 partículas. Para cada partícula se determinou as abundâncias relativas de C, O, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Cl, Zn, Cu, K, MG e Na. Considerando que o substrato para as análises de EDS é um policarbonato, os valores de abundância relativa destes elementos foram corrigidos para a exclusão de C nas amostras. As figuras abaixo mostram os espectros e as morfologias para as principais partículas encontradas nos 3 conjuntos de matrizes apresentadas acima.



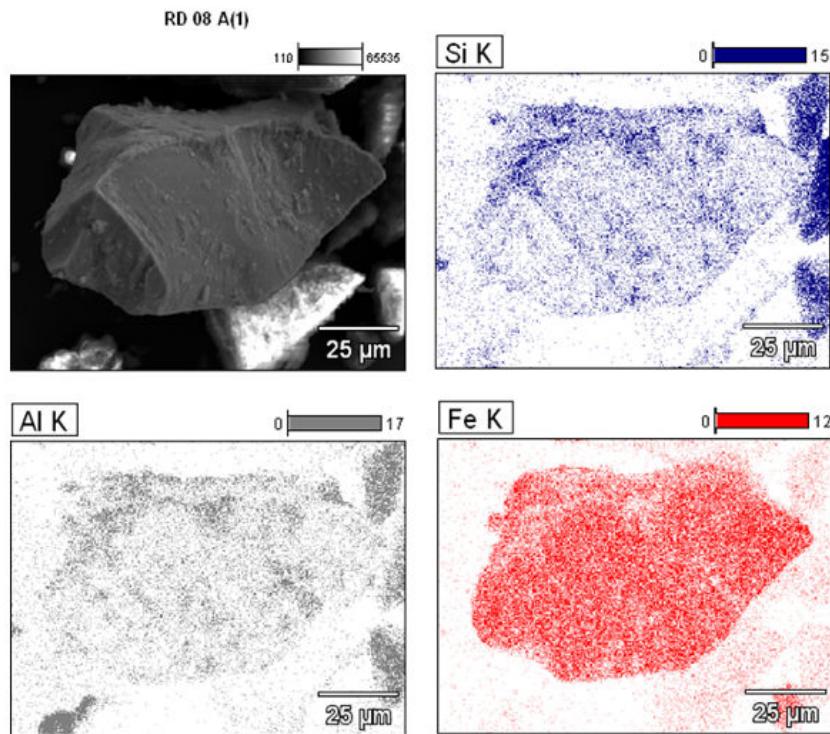
**Figura 8.** Espectros de composição elementar por EDS de partículas típicas dos sedimentos da foz do Rio Doce anteriores ao acidente de Mariana-MG. (a) Micropartículas com enriquecimento em Si; (b) Micropartículas com enriquecimento em Si e Al e baixo teor de Fe.



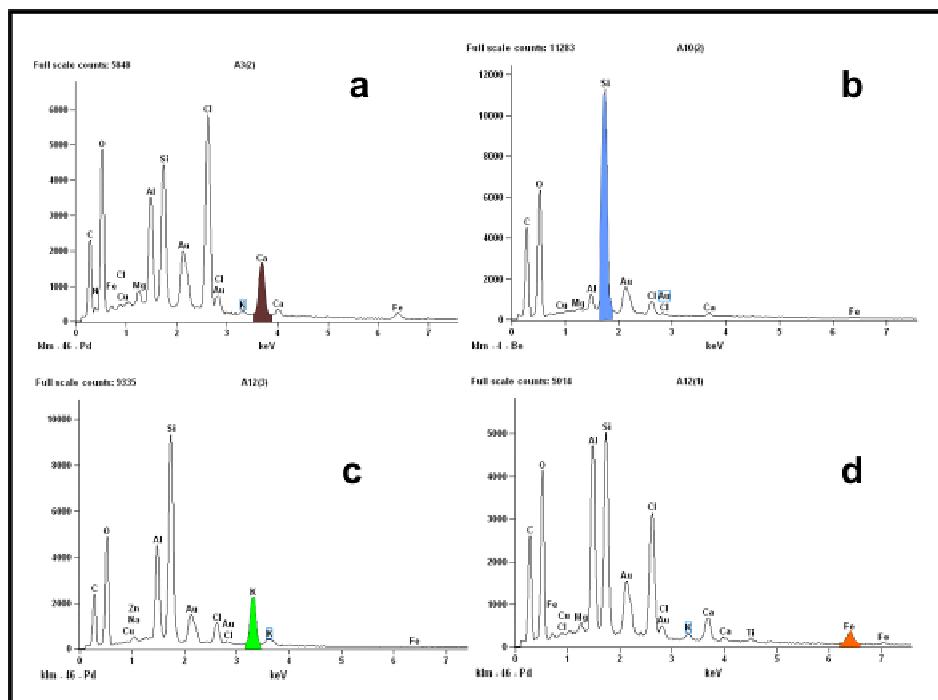
**Figura 9.** Distribuição superficial dos elementos majoritários sobre micropartícula típica dos sedimentos da foz do Rio Doce anteriores ao acidente de Mariana-MG (ref. Figura 8).



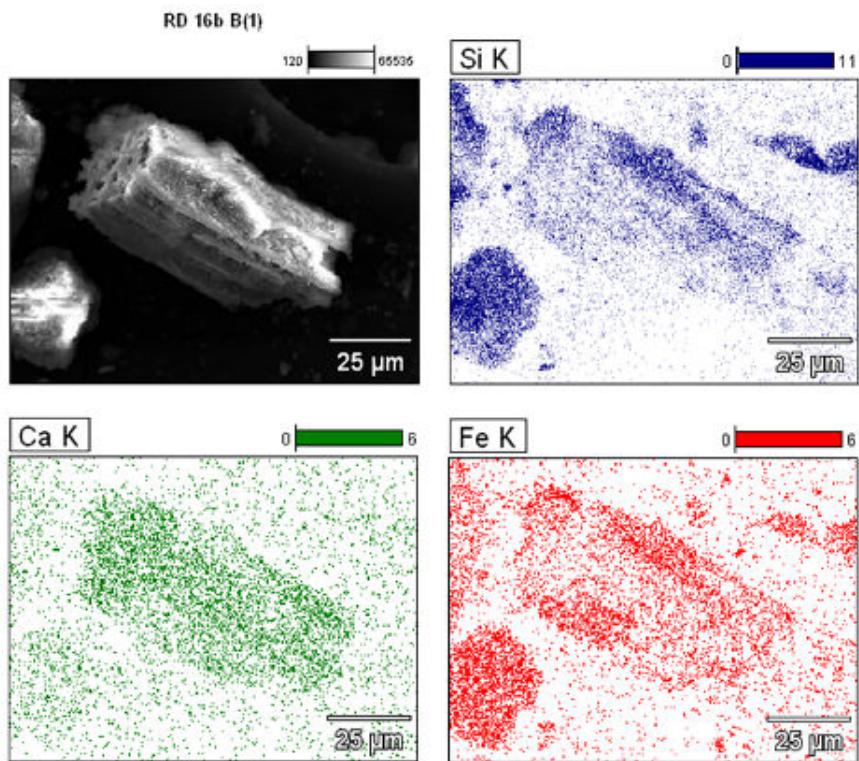
**Figura 10.** Espectros de composição elementar por EDS de partículas típicas dos sedimentos da foz do Rio Doce após o acidente de Mariana-MG: (a) Micropartícula com enriquecimento em Si e Al e teor médio de Fe; (b) Micropartícula com enriquecimento em Si e baixo teor de Fe; (c) Micropartícula com alto enriquecimento em Fe.



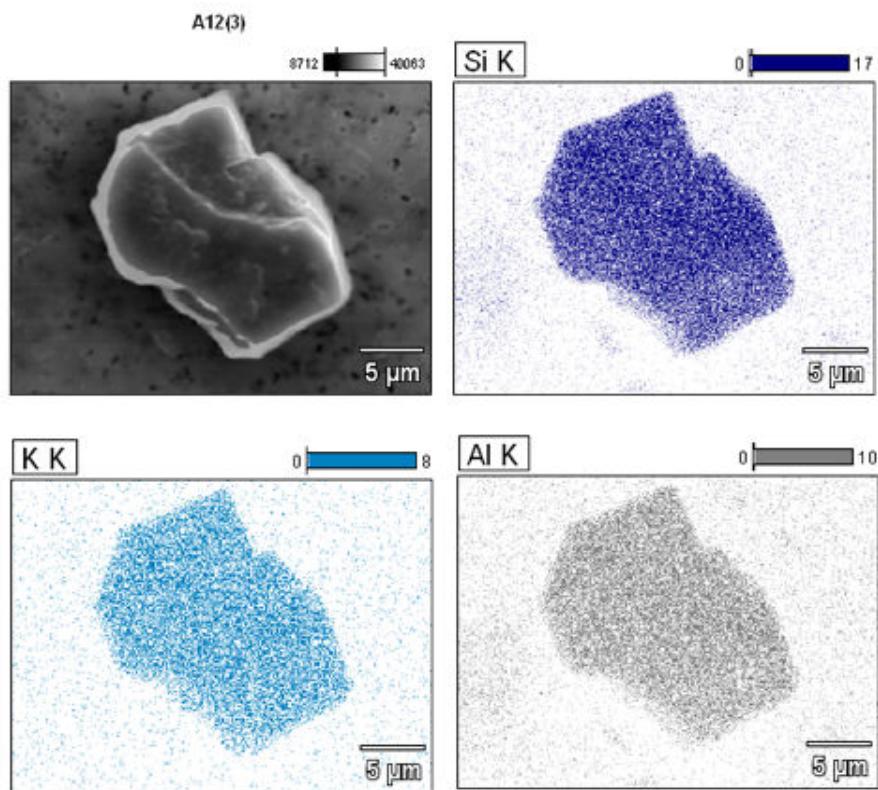
**Figura 11.** Distribuição superficial dos elementos majoritários sobre micropartícula típica encontrada nos sedimentos da foz do Rio Doce após o acidente de Mariana-MG (ref. Figura 10).



**Figura 12.** Espectros de composição elementar por EDS de partículas típicas encontradas em águas superficiais de Abrolhos após o acidente de Mariana-MG: (a) Micropartícula com enriquecimento em Ca; (b) Micropartícula com enriquecimento em Si; (c) Micropartícula com alto enriquecimento multielementar com ocorrência de K; (c) Micropartícula com enriquecimento multielementar com ocorrência de Fe em baixo teor.



**Figura 13.** Distribuição superficial dos elementos majoritários em micropartícula típica encontrada em águas superficiais de Abrolhos após o acidente de Mariana-MG (ref. Figura 12).



**Figura 14.** Distribuição superficial dos elementos majoritários sobre micropartícula típica encontrada em águas superficiais de Abrolhos após o acidente de Mariana-MG (ref. Figura 12).

A Tabela 2 mostra o resumo das abundâncias elementares relativas das amostras analisadas neste estudo. Sobre os dados desta Tabela foi aplicada uma análise de agrupamento, ou análise de “cluster”, que é uma técnica usada para classificar um conjunto de dados em grupos chamados de agrupamentos. Os objetos em cada agrupamento tendem a ser semelhantes entre si, mas diferentes de objetos em outros agrupamentos. Conforme Hair et al. (2005), as características de cada objeto são combinadas através de uma medida de semelhança, calculada para todos os pares de objetos, possibilitando a comparação de qualquer objeto com outro pela medida de similaridade. A associação dos objetos semelhantes depende do método de análise de agrupamento. Existem três questões fundamentais que envolvem a aplicação da análise de agrupamento: (1) qual será a medida de similaridade entre os dados; (2) qual o método para a formação dos agrupamentos; (3) como decidir quantos grupos formar. Neste trabalho a distância euclidiana foi utilizada para calcular as medidas de similaridade entre as amostras das diferentes localidades e tomadas. A distância euclidiana é a medida mais frequentemente empregada quando todas as variáveis são quantitativas (Hair et al., 2005). A distância euclidiana (DE) é definida por:

$$DE = \sqrt{\sum_{j=1}^p (w_k \cdot (x_{ij} - x_{i'j}))^2}$$

Onde:  
 $x_{ij}$  é a j-ésima informação da i-ésima variável  
 $x_{i'j}$  é a j-ésima informação da i'-ésima variável  
 $w_k$  é um fator de adequação de escalas.

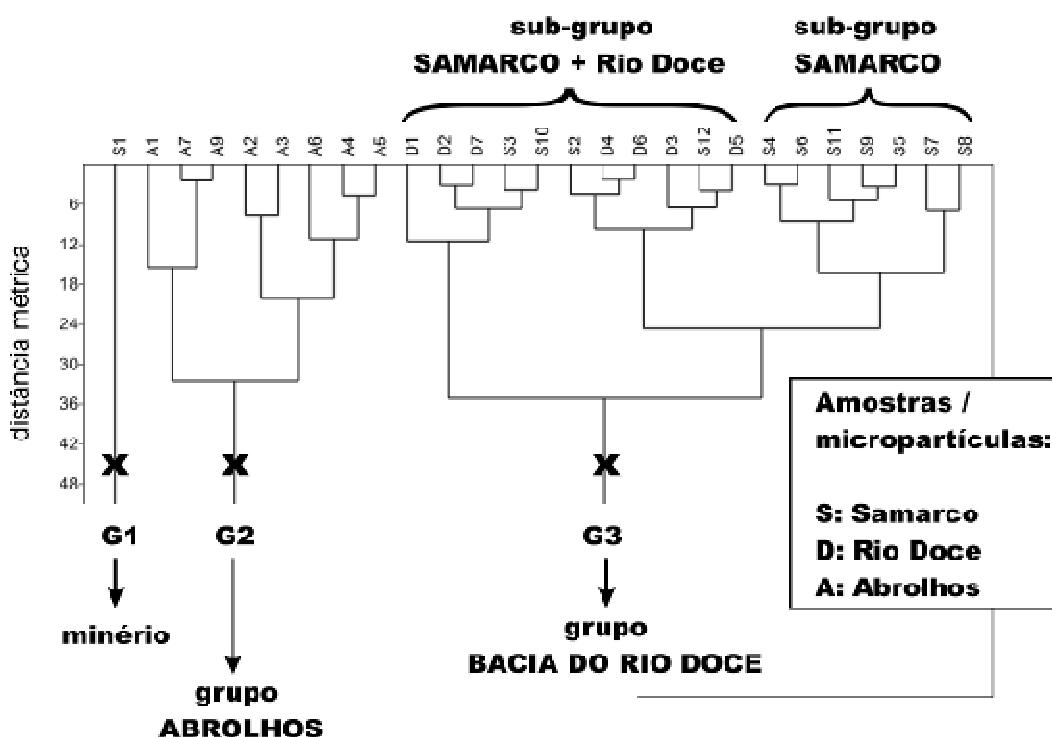
Quanto mais próximo de zero é a distância euclidiana, mais similares são os conjuntos de dados comparados. Para a formação dos agrupamentos foi utilizado o método de Ward. Este método é considerado consistente em estudos geoambientais, usando um algoritmo robusto baseado na análise da variância para validar a distância entre grupos de dados, se preocupando em minimizar a soma do quadrado dos desvios do centróide de agrupamento gerado a cada passo do método (Digby & Kempton, 1987). O método de Ward começa com a formação de um agrupamento para cada vetor componente da base de dados (n agrupamentos). Neste estágio inicial o erro interno de cada agrupamento é nulo, pois cada vetor que compõe cada agrupamento é o próprio vetor médio do grupo. Na etapa subsequente, n-1 agrupamentos são formados, um com dois vetores e os restantes com um vetor. Cada

possibilidade de agrupamento entre os grupos, 2 a 2 é verificada, e é escolhido o agrupamento que causa o menor aumento da variância intragrupo.

**Tabela 2.** Abundâncias elementares relativas (em Wt%) obtidas por MEV+EDS das amostras analisadas neste estudo. A1: amostra proveniente de Abrolhos; D1: amostras provenientes da foz do Rio Doce anteriores ao acidente em Mariana-MG; S1: amostras provenientes da foz do Rio Doce após o acidente em Mariana-MG.

Amostras	Elementos												
	O K	Na K	Mg K	Al K	Si K	Cl	K K	Ca K	Ti K	Fe K	Cu K	Zn K	Au L
D1	52,36	0,00	0,00	5,35	33,80	0,00	0,26	0,00	0,16	3,01	0,96	0,00	4,09
D2	48,34	0,00	0,00	8,80	28,22	0,00	0,00	0,00	0,46	6,05	1,27	0,92	5,93
D3	47,59	0,00	0,21	16,46	21,76	0,00	0,38	0,00	0,54	5,90	1,15	0,88	5,13
S1	36,85	0,00	0,00	5,41	5,74	0,00	0,21	0,00	0,00	42,52	0,92	0,76	7,59
S2	46,71	0,00	0,00	14,01	16,96	0,00	0,53	0,24	0,75	12,02	1,19	0,96	6,61
S3	49,64	0,00	0,21	5,16	26,75	0,00	1,64	0,00	0,33	6,82	1,14	1,36	6,93
S4	48,35	0,00	0,31	10,14	18,50	0,00	1,96	0,00	0,49	10,42	1,43	1,30	7,10
S5	53,65	0,43	0,86	9,01	12,54	0,00	0,73	0,32	0,49	10,37	1,42	1,44	8,73
S6	50,29	0,00	0,47	6,94	18,82	0,00	0,66	0,00	0,36	11,87	1,86	1,32	7,41
S7	58,35	0,49	0,59	7,95	8,54	0,00	0,49	1,42	0,21	7,62	1,98	1,51	10,84
S8	60,13	0,00	0,24	6,67	15,76	0,00	3,01	0,00	0,19	4,97	1,64	1,17	6,23
D4	48,18	0,00	0,59	13,61	20,06	0,00	1,35	0,00	0,89	8,63	1,07	0,98	4,64
S9	51,42	0,27	0,34	10,80	15,43	0,00	0,96	0,00	0,48	10,82	1,82	1,16	6,51
S10	49,82	0,00	0,17	8,62	23,42	0,00	0,36	0,08	0,29	8,49	1,74	0,77	6,23
S11	53,56	0,00	0,18	8,22	18,02	0,00	0,00	0,00	0,37	8,49	2,07	1,13	7,97
S12	50,70	0,39	0,44	15,28	15,64	0,00	3,70	0,00	0,35	7,20	0,00	1,38	4,92
A1	48,18	0,00	0,00	6,71	6,23	0,00	4,28	1,23	0,26	1,51	3,38	2,57	25,65
A2	54,21	0,00	0,21	1,62	23,40	2,05	0,00	0,64	0,00	0,51	2,34	1,66	13,36
A3	52,94	0,60	0,66	10,55	19,86	5,44	1,02	1,95	0,38	2,27	2,45	1,89	15,02
A4	40,74	0,00	0,52	10,45	12,26	9,89	0,50	2,54	0,47	3,33	2,44	1,88	14,97
A5	49,99	0,10	0,64	12,98	17,37	9,61	0,37	2,30	0,29	3,09	2,01	1,25	-
A6	42,54	0,49	0,00	8,11	20,12	2,73	7,77	0,00	0,00	0,62	2,25	1,58	13,80
A7	42,92	3,63	0,76	4,63	5,76	13,94	0,00	4,54	0,00	1,14	2,62	1,95	18,12
A8	4,96	42,24	0,90	5,68	7,75	14,11	0,22	5,24	0,00	1,40	2,02	1,86	13,61
A9	42,68	1,36	0,82	5,89	6,80	14,86	0,15	5,12	0,00	1,32	2,63	1,85	16,52
D5	51,21	0,00	0,20	13,36	20,15	0,00	2,92	0,00	0,44	5,30	1,00	0,78	4,63
D6	49,58	0,00	0,86	13,51	17,40	0,00	0,97	0,32	0,78	9,35	1,15	0,96	5,12
D7	45,83	0,00	0,49	10,49	25,47	0,00	1,01	0,00	0,59	6,81	1,31	1,07	6,91

Em seguida no segundo passo do algoritmo, n-2 agrupamentos são formados a partir dos n-1 agrupamentos definidos no passo anterior. Isto pode incluir dois agrupamentos com 2 vetores, ou um único agrupamento com 3 vetores. Novamente a variância interna intragrupo é minimizada. O algoritmo para quando todos os vetores são combinados em um único agrupamento de tamanho n. O resultado da aplicação do método consiste em uma árvore hierárquica, o dendograma. Para a determinação do número de grupos a serem formados e das variáveis que os constituem foi usado o método subjetivo. Foi determinado um corte transversal no dendrograma considerando a coerência do resultado do agrupamento. Para os dados deste trabalho, o resultado da análise de cluster está apresentado na figura 15. Pode-se observar claramente a formação de 3 grupos distintos considerando-se a linha de corte na distância métrica em torno de 45 unidades. O grupo G1 foi representado por uma única partícula que excepcionalmente apresentou ~43% de Fe, ou seja, uma partícula de minério de Fe, encontrada na foz do Rio Doce após o acidente de Mariana-MG. O grupo G2 foi formado por todas as amostras de Abrolhos, ao passo que o grupo G3 foi constituído por amostras encontradas na foz do Rio Doce. Este último é formado por 2 subgrupos sendo um formado somente por micropartículas encontradas após o acidente de Mariana-MG e outro com amostras da lama de minério misturada ao sedimento natural do Rio Doce.



**Figura 15.** Dendrograma para os dados obtidos por MEV+EDS das amostras minerais provenientes de Abrolhos e da Bacia do Rio Doce-ES.

#### **4. Considerações finais**

O presente estudo teve caráter preliminar e foi baseado em um número restrito de amostras. Os resultados obtidos até aqui, a partir de uma combinação de análise de isótopos de Sr e Nd e microanálise elementar, mostram o alto potencial desta técnica para se identificar assinaturas de origem de sedimentos na área costeira entre a foz do Rio Doce e o Parque Nacional dos Abrolhos. Os dados aqui apresentados sugerem que o evento de 5-6 de Janeiro de 2016 não teve impacto direto sobre o Parque Nacional dos Abrolhos. Deve-se ressaltar um ponto importante: o evento, caracterizado por uma brusca mudança dos ventos de Norte por ventos de Sul, ou seja, no sentido foz do Rio Doce para Abrolhos, foi de curta duração (máximo de 3 dias) e as coletas foram realizadas somente no dia 8 de Janeiro quando já se observava o redirecionamento da pluma de sedimentos do Rio Doce no sentido sul. O impacto costeiro dependerá, entre outras variáveis, dos padrões de corrente marinha e ventos de superfície, que se estabelecerão ao longo do ano. No verão existe um forte transporte de massas d'água de Norte para Sul o que minimizaria o impacto da pluma de sedimentos da foz do Rio Doce sobre Abrolhos. Durante o período de inverno, as frentes frias que atingem a região ocorrem com maior intensidade e com maior freqüência. Estes sistemas constituem-se no principal elemento de resuspensão do material depositado na plataforma continental o que potencialmente poderia disponibilizar a carga sedimentar na foz do Rio Doce para Abrolhos. Isto significa que o fato da não observação de vestígios da pluma de sedimentos do Rio Doce no evento de 5-6 Janeiro não implica que Abrolhos esteja fora do alcance de seu impacto. Para uma perfeita caracterização isotópica das fontes naturais e industriais nas bacias hidrográficas da região de estudo, faz-se necessário a análise de um número maior de amostras e de sedimentos de outras localidades que influenciam diretamente o Parque Nacional dos Abrolhos. Criando-se tal base de dados, será possível no futuro investigar com menor grau de incerteza o impacto de plumas sedimentares sobre o recife de corais.

## **ETAPA 3. ASSINATURA GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS DE COMPARAÇÃO COM A PLUMA DE SEDIMENTOS DO RIO DOCE**

*Pesquisadores envolvidos:*

Prof. Heitor Evangelista - UERJ

Prof. Claudio de Morisson Valeriano - UERJ

### **1. Contextualização**

Este relatório visa descrever sucintamente a atividade de monitoração geoquímica para a pluma de sedimentos, decorrente do acidente na barragem de Fundão-MG, sobre a região do Parque Nacional dos Abrolhos-BA, considerando sua importância ecológica e o potencial risco para os ecossistemas costeiros dos estados do ES e BA. É importante ressaltar que, devido à distância entre Abrolhos e a foz do Rio Doce e as características do movimento da pluma no oceano, as interpretações sobre a dispersão de sedimentos por sensoriamento remoto muitas vezes não elucidam suficientemente o aporte sedimentar, sendo necessária uma comparação entre assinaturas geoquímicas dos sedimentos envolvidos. Tais assinaturas empregadas aqui se baseiam nas razões dos isótopos de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  e  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  e nas análises de micropartículas insolúveis para os elementos Si, Al, Fe, Ti, Ca, Cl, Zn, Cu, K, MG e Na.

O Samário (Sm) e o Neodmio (Nd) são ETR (Elementos terras raras) leves do grupo dos lantanídeos. Ocorrem como elementos-traço nos minerais formadores de rocha. A concentração de ambos em silicatos cresce na medida em que a cristalização do magma evolui. Nas rochas ígneas, a concentração é proporcional com o grau de diferenciação magmática. Existem sete isótopos de Sm ( $^{144}\text{Sm}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{148}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{150}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Sm}$  e  $^{154}\text{Sm}$ ) e sete de Nd ( $^{142}\text{Nd}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{148}\text{Nd}$  e  $^{150}\text{Nd}$ ). O  $^{147}\text{Sm}$  é radioativo, com uma meia-vida de 106 Ga e decai para  $^{143}\text{Nd}$  a partir da emissão de uma partícula  $\alpha$ , (núcleo de He duplamente ionizado).

O elemento estrôncio (Sr) está presente como traço (medido em ppm) na maioria das rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, entretanto a concentração desse elemento raramente ultrapassa a 1%. O elemento Sr pode formar diversos minerais próprios, dos quais somente a estroncianita ( $\text{SrCO}_3$ ) e a celestita ( $\text{SrSO}_4$ ) tem abundâncias significativas. O Sr substitui o Cálcio em minerais comuns como feldspatos e carbonatos, sendo, portanto muito disseminado em rochas ígneas e sedimentares. O Sr apresenta quatro isótopos de ocorrência

natural:  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$  e  $^{88}\text{Sr}$ . O isótopo  $^{87}\text{Sr}$  é radiogênico, produto do decaimento do e  $^{87}\text{Rb}$ . As razões isotópicas  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  versus  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  quando descritas num plano cartesiano são usadas como referência para estudos de proveniência sedimentar e para estudos de misturas isotópicas de dois componentes isotopicamente contrastantes.

## 2. Metodologia

### 2.1. Amostragem em Abrolhos

Com o apoio do IBAMA E ICMBio, o Laboratório de Radioecologia e Mudanças Globais da UERJ executou a montagem de armadilhas de sedimentos para instalação em Abrolhos visando a monitoração do aporte sedimentar. A montagem e instalação das armadilhas estão ilustradas nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Por sua vez, os locais de instalação das armadilhas de sedimentos em Abrolhos estão apresentados na Tabela 1.



**Figura 1.** Montagem das armadilhas que foram instaladas em Abrolhos para coleta de amostras de sedimentos para a execução do presente estudo.



**Figura 2.** Montagem das armadilhas em Abrolhos para coleta de amostras de sedimentos para a execução do presente estudo.

**Tabela 1.** Dados referentes à primeira etapa de instalação e remoção de armadilhas de sedimentos em Abrolhos após a chegada da lama de rejeitos da barragem de Fundão-MG.

Pontos	Data da 1 <sup>a</sup> Instalação	Profundidade (m)	Latitude (S)	Longitude (W)	Data da 1 <sup>a</sup> Retirada
Timbebas	02/09/2016	4,5	17°29'14.4"	39°01'16.3"	-
Coroa Vermelha	02/09/2016	4	17°57'35.0"	39°11'40.9"	-
Sueste	10/08/2016	7,5	17°58'45.2"	38°41'27.6"	30/11/2016
Siriba	10/08/2016	5	17°58'19.1"	38°42'37.1"	30/11/2016
Guarita	10/08/2016	6	17°57'39.4"	38°41'37.2"	30/11/2016
Chapeirão do Pierre	30/08/2016	10	17°57'47.6"	38°40'12.7"	30/11/2016

## 2.2. Análise por isótopos radiogênicos

Para a realização das análises isotópicas é necessário ter cuidados muito especiais nas diversas etapas do processo analítico. Por se tratar de ETR os procedimentos foram conduzidos em sala limpa classe 100 e os ácidos e água utilizados são todos bidestilados em

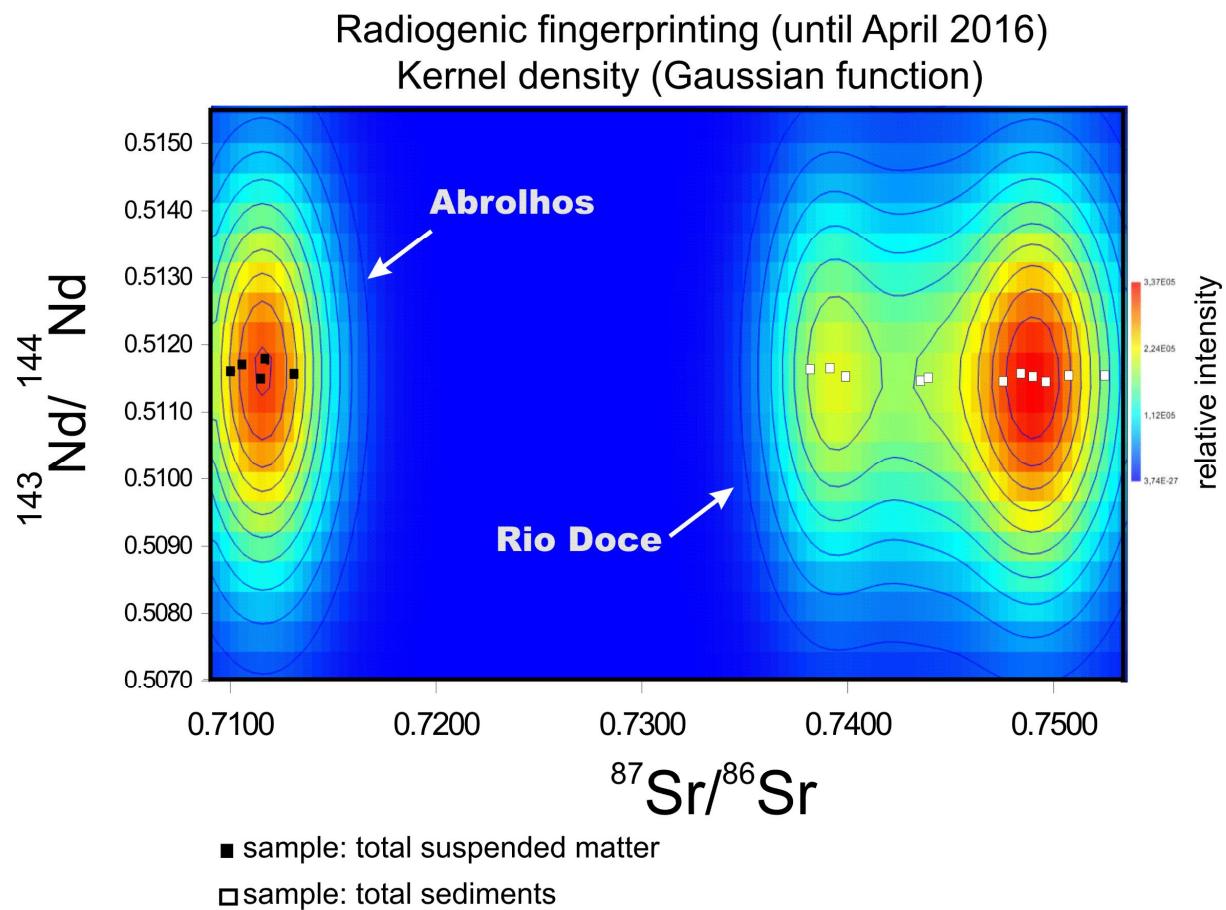
equipamento de purificação por destilação *sub-boiling* para obtenção de reagentes de alta pureza. As amostras foram submetidas a secagem em estufa por 3 dias a 60°C. A seguir o material foi quarteado e peneirado em malha de #200 (0,074mm). A fração fina foi submetida a digestão ácida a partir da técnica já estabelecida por GIOIA (2010) que sofreu pequenas modificações referentes ao volume de ácido utilizado e tempo de permanência na chapa quente. Devido ao fato de haver pouco material particulado em alguns filtros de Abrolhos e comprometer a detectabilidade de sinal no momento da espectrometria, decidiu-se pela junção de alguns filtros. Após esta etapa iniciou-se os procedimentos para separação de Sr e ETR em colunas com resinas de toca iônica, primárias para separação de Sr e ETR, e secundárias para a separação de Nd. Os resíduos provenientes da separação de Sr e Nd são depositados em filamentos de rênio para determinação das razões isotópicas em um espectrômetro de massa multicoletor por ionização térmica (TIMS) TRITON - Thermo Finnigan. A espectrometria baseia-se na ionização de amostras por meio térmico através de uma injeção corrente elétrica em que os feixes de íons produzidos são focalizados e acelerados por uma diferença de potencial para atravessar um campo magnético e são separados por suas diferenças de massa criando uma trajetória individual para serem coletados por copos Faraday e contadores de íons (SEM e MIC). Para as análises utiliza-se o arranjo de filamento duplo pela facilidade do Nd e Sr serem oxidados. O filamento de ionização é aquecido a uma corrente elevada para dissociar a molécula de oxigênio e garantir a medida dos isótopos de Nd na forma de metal.

### **2.3. Análise por MEV+EDS**

As análises por MEV+EDS são aplicadas à (1) fração fina dos sedimentos coletados na foz do Rio Doce anteriores ao acidente em Mariana-MG, (2) fração fina dos sedimentos da foz do Rio Doce durante a presença da lama de minério na foz do Rio Doce, ou seja, após o acidente na mineradora da Samarco, (3) sobre os filtros contendo material particulado das águas superficiais de Abrolhos. Neste método, alvos foram confeccionados com diâmetros de aproximadamente 1 cm contendo material particulado. Tais alvos foram previamente investigados ao MEV para se selecionar partículas com morfologias predominantes, sobre as quais foram realizadas as microanálises elementares. Para tal, nesta abordagem preliminar foram selecionadas um total de 27 partículas. Para cada partícula se determinou as abundâncias relativas de C, O, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Cl, Zn, Cu, K, MG e Na. Considerando que o substrato para as análises de EDS é um policarbonato, os valores de abundância relativa destes elementos foram corrigidos para a exclusão de C nas amostras.

### 3. Resultados

Foram determinados os domínios das assinaturas radiogênicas para todas as amostras coletadas até o presente momento. Os resultados mostram uma nítida separação entre as assinaturas das amostras coletadas em Abrolhos e aquelas coletadas na foz do Rio Doce, dando origem a uma figura em formato de dipolo (Fig. 3).



**Figura 3.** Domínios das assinaturas radiogênicas de amostras coletadas em Abrolhos e na foz do Rio Doce.

### 3. Considerações finais

Considerando que as assinaturas radiogênicas estão intimamente associadas às origens mineralógicas das amostras, o formato de dipolo observado na distribuição das assinaturas das amostras de Abrolhos e da foz do Rio Doce analisadas no presente estudo sugere, portanto, duas origens independentes dos sedimentos coletados nestas duas regiões.

## **ETAPA 4. ANÁLISE DE BIOMARCADORES (LIPOPEROXIDAÇÃO)**

*Pesquisadores envolvidos:*

Prof. Dr. Adalto Bianchini - FURG  
Dra. Cinthia Carneiro da Silva - FURG  
Dra. Mariana Machado Lauer - FURG  
Dra. Marianna Basso Jorge - FURG  
Dra. Patrícia Gomes Costa - FURG  
Doutoranda Joseane Aparecida Marques - FURG  
Doutoranda Laura Fernandes de Barros Marangoni - FURG  
Mestranda Andrea Carlina Jesulich - FURG  
Mestrando Andrew James Taylor - FURG  
Mestranda Débora Camacho Luz  
Mestranda Juliana Fonseca da Silva - FURG  
Mestrando Yuri Dornelles Zbral - FURG  
Acadêmica Marina Marinho de Azevedo Novazzi Pinto - FURG

### **1. Contextualização**

#### **1.1. Os contaminantes aquáticos e a legislação brasileira**

A Resolução 357 do CONAMA estabelece as respectivas condições e padrões de qualidade para cada classe de água, estabelecendo limites individuais para cada substância em cada uma das classes. Esta Resolução estabelece ainda que eventuais interações entre substâncias, especificadas ou não naquela legislação, não poderão conferir as águas características capazes de causar efeitos letais ou alteração de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida. A mesma legislação define ainda que o conjunto de parâmetros de qualidade de água selecionado para subsidiar a proposta de enquadramento deverá ser monitorado periodicamente pelo Poder Público, sendo que também deverão ser monitorados os parâmetros para os quais haja suspeita da sua presença ou não conformidade. Por fim, ressalta-se que a Resolução 357 do CONAMA estabelece que a qualidade dos ambientes aquáticos possa ser avaliada por indicadores biológicos, quando apropriado, utilizando-se organismos e/ou comunidades aquáticas. Assim, a Resolução 357 CONAMA serviu também no presente estudo como base para a aplicação de biomarcadores visando à avaliação de possíveis impactos biológicos associados à contaminação das águas nos pontos de coleta na área de estudo.

No contexto descrito acima, estudos bioquímicos e fisiológicos têm sido realizados por nosso grupo de pesquisa com o objetivo de aperfeiçoar o entendimento a respeito das

interações dos metais com os organismos marinhos e avaliar os seus potenciais danos à biota aquática (Bianchini *et al.*, 2003; 2005; 2007; Pedroso *et al.*, 2007; Pinho *et al.*, 2007; Paganini *et al.*, 2008; Paganini & Bianchini, 2009; Lopes *et al.*, 2011; Prazeres *et al.*, 2011, 2012; Machado *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2016). Visto que os organismos aquáticos são expostos aos metais diretamente através da sua fração dissolvida na água ou indiretamente via dieta, elevadas concentrações deste metal no ambiente (água e/ou biota) podem levar ao seu acúmulo em vários tecidos, incluindo o músculo (Wood *et al.*, 2011), que em muitos casos, serve como alimento à população humana.

De uma forma geral, a toxicidade de metais-traço é atribuída a alterações em funções bioquímicas, como, por exemplo, em sistemas enzimáticos. Portanto, é possível que o mecanismo de toxicidade destes contaminantes em invertebrados e vertebrados expostos ao metal em salinidades elevadas esteja associado a uma interferência nas trocas gasosas, no equilíbrio iônico e osmótico, na excreção de compostos nitrogenados e no transporte de oxigênio e/ou metabolismo energético (Wood *et al.*, 2011).

No contexto descrito acima, cabe destacar que os organismos aeróbicos obtiveram uma significativa vantagem energética com a utilização do oxigênio molecular como oxidante terminal na cadeia respiratória mitocondrial (Storey, 1996). No entanto, durante este processo, o oxigênio tem o potencial de ser parcialmente reduzido, originando moléculas extremamente tóxicas, denominadas espécies reativas de oxigênio (EROs) (Storey, 1996). As EROs também são produzidas durante vários outros processos metabólicos normais que envolvem transferência de elétrons e oxigênio como, por exemplo, no metabolismo de compostos endógenos e na biotransformação de xenobióticos realizados no retículo endoplasmático (Winston & Di Giulio, 1991). Nestes casos, ocorre a formação de  $O_2^-$  e  $H_2O_2$ , como resultado da auto-oxidação de enzimas do sistema citocromo P450. Fatores ambientais como radiação ionizante e não ionizante, poluição ambiental e produtos tóxicos também são potenciais geradores de EROs, pois provocam a indução dessas enzimas (De Zwart, 1999).

Para contrabalançar e reparar os efeitos da produção basal de EROs, os organismos desenvolveram um complexo sistema de defesa antioxidante (SDA). Segundo Storey (1996), o SDA age de forma integrada, reagindo diretamente com as EROs, o que impede que estas se liguem em macromoléculas essenciais (antioxidantes não enzimáticos), ou agindo como catalisadores no processo de degradação das EROs (antioxidantes enzimáticos). Dentre as enzimas antioxidantes, podem ser mencionadas a Mn-superóxido dismutase (MnSOD), a

Cu/Zn-superóxido dismutase (Cu/ZnSOD), a glutationa peroxidase (GPx) e a catalase (CAT) (Monserrat *et al.*, 2007).

Um aumento na produção EROs acima dos níveis basais, ultrapassando a capacidade antioxidante dos tecidos e gerando danos em macromoléculas (lipoperoxidação, oxidação de proteínas e dano de DNA), caracteriza a situação de “estresse oxidativo” (Halliwell & Gutteridge, 1999). Neste contexto, cabe ressaltar que muitos poluentes, incluindo os metais, são capazes de aumentar a geração de EROs através de mecanismos diversos, tais como a reação de Fenton na presença de alguns metais de transição (como Cu e Fe), a auto-oxidação, o desacoplamento de transportadores de elétrons de membrana, entre outros (Livingstone, 2001), podendo induzir estresse oxidativo em animais aquáticos (Monserrat *et al.*, 2007). Por isso, a medida dos níveis de danos oxidativos às macromoléculas, incluindo a lipoperoxidação, tem sido amplamente utilizada como biomarcadores de estresse oxidativo induzido por contaminantes aquáticos, especialmente os metais (Monserrat *et al.*, 2007; Machado *et al.*, 2013). Portanto, a exposição de organismos aquáticos aos metais, além de causar distúrbios iônicos e osmóticos em algumas espécies, pode alterar os metabolismos aeróbico e energético e induzir a geração de EROs, provocando danos oxidativos importantes às biomoléculas, tais como lipídios, proteínas e DNA. Como resultados deletérios destes danos oxidativos induzidos pela exposição a metais como Cu, Zn e Fe, podem ser citadas a ocorrência de branqueamento de organismos de ambientes recifais (Prazeres *et al.*, 2011, 2012), bem como a indução da fibropapilomatose em tartarugas marinhas (Silva *et al.*, 2016).

Diante desta problemática, diversas técnicas para avaliação e monitoramento da qualidade ambiental, como as utilizadas no presente estudo, vêm sendo empregadas, levando em consideração os aspectos físicos, químicos e biológicos dos três principais compartimentos dos ambientes aquáticos: água, sedimento e biota (Netto *et al.*, 2000). Para tal, diversos grupos de organismos, tais como os crustáceos e os peixes, têm sido empregados como modelos em estudos ecotoxicológicos (Zagatto, 2006). Neste contexto, vale lembrar que a resposta biológica às agressões ambientais pode ser evidenciada em qualquer nível de organização, desde ecossistemas até os menores compartimentos biológicos, tais como tecidos, células e estruturas subcelulares, incluindo reações bioquímicas intracelulares (Zagatto, 2006). Se parâmetros bioquímicos forem correlacionados de forma significativa aos níveis maiores de organização, a detecção de perturbações preliminares poderão então servir como ferramenta preventiva para evitar respostas irreversíveis ao ecossistema (Depledge *et al.*, 1995). Desta forma, a utilização de ferramentas alternativas, como os biomarcadores, no

auxílio da avaliação e monitoramento da qualidade e saúde de ambientes aquáticos vem ganhando importância e relevância. Os biomarcadores podem ser considerados como respostas bioquímicas, fisiológicas ou histológicas mensuráveis que indicam a presença de contaminantes no ambiente (Monserrat *et al.*, 2007). De acordo com Dinan *et al.* (2001), a maior vantagem dos biomarcadores é a sua rápida resposta e, portanto, sua capacidade preditiva para estudos futuros.

## **2. Área de Estudo**

As amostras de zooplâncton e corais analisados no presente estudo foram coletados na mesma área de estudo e processadas conforme detalhado para a Etapa 1 desta pesquisa, a qual encontra-se descrita no presente relatório.

## **3. Metodologia**

### **3.1. Coleta e processamento de amostras de água e material biológico**

Imediatamente após as coletas, as amostras de zooplâncton e corais foram devidamente acondicionadas (indivíduos inteiros), identificadas e imediatamente congeladas em nitrogênio líquido, para posterior avaliação de biomarcadores.

### **3.2. Análise de biomarcador de dano biológico (lipoperoxidação)**

A lipoperoxidação é definida como a deterioração oxidativa (rancificação) de lipídios poli-insaturados. Neste caso, a determinação dos danos oxidativos induzidos pela exposição dos organismos aos metais foi realizada nas amostras de zooplâncton e hidrocoraís, com base no processo de lipoperoxidação. O zooplâncton foi selecionado para a análise do biomarcador avaliado, por terem sido os únicos a serem capturados em todos os pontos de coleta nas distintas áreas do estudo, exceto no ponto de coleta RD8, devido à indisponibilidade de rede de zooplâncton no momento da coleta. Além disso, é importante ressaltar que os organismos zooplânctônicos são os responsáveis pela produção secundária nas cadeias tróficas aquáticas, estando, portanto, na base da teia alimentar dos ecossistemas aquáticos. Por sua vez, os hidrocoraís (*Millepora alcicornis*) foram selecionados para as análises do biomarcador por serem representativas do Parnaíba de Abrolhos.

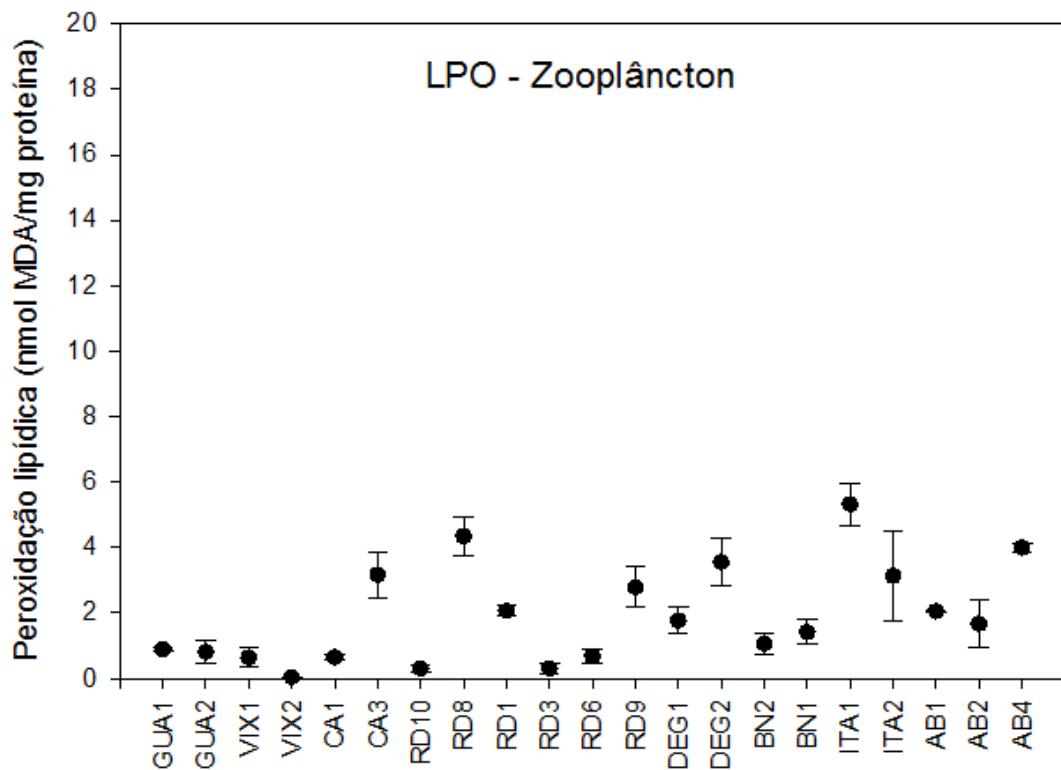
A peroxidação lipídica (LPO) foi determinada nas amostras do material biológico utilizando-se o método fluorescente baseado nas substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS), conforme descrito por Oakes & Van Der Kraak (2003). Este método quantifica os danos em lipídios por meio da reação do malondialdeído (MDA), produto da peroxidação lipídica, com o ácido tiobarbitúrico. Esta reação ocorre em condições de acidez e alta temperatura (95°C), gerando um cromógeno fluorescente. Para serem analisadas, as amostras foram homogeneizadas (1:9; peso:volume) usando uma solução tampão. A fluorescência gerada (emissão: 520 nm; emissão: 580 nm) foi medida utilizando-se um espectrofluorímetro (Victor 2, Perkin-Elmer, EUA). Os dados foram calculados com base em uma curva construída com soluções padrões de tetrametoxipropano (TMP), que após hidrólise gera MDA. Os resultados foram normalizados em relação ao conteúdo de proteínas nas amostras, o qual foi determinado utilizando-se um kit comercial de reagentes baseado no método de Bradford (Sigma-Aldrich, EUA). Os dados foram expressos em nmol MDA/mg proteína.

#### **4. Resultados**

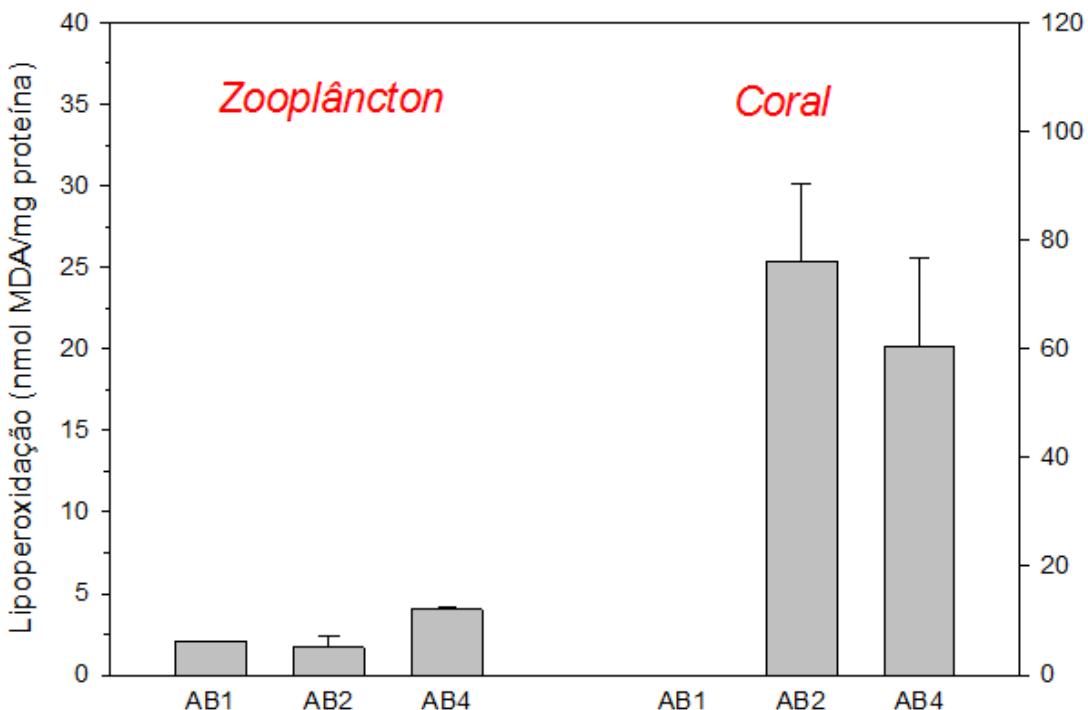
Os resultados de lipoperoxidação nas amostras de zooplâncton e corais são apresentados nas figuras 1 e 2, respectivamente. Em comparação com os dados obtidos no estudo anterior, as amostras de zooplâncton coletadas e analisadas no presente estudo apresentaram reduções significativas na lipoperoxidação corporal, especialmente aquelas obtidas na Foz do Rio Doce e pontos de coleta adjacentes. Por outro lado, os níveis de lipoperoxidação corporal nas amostras de zooplâncton e corais coletados em Abrolhos foram semelhantes àqueles observados no estudo anterior. Cabe salientar que os níveis médios nestas amostras foram os menores registrados naquele estudo.

#### **5. Considerações finais**

Quando os dados do presente estudo são comparados àqueles obtidos no estudo anterior, observa-se uma redução na resposta do biomarcador de estresse avaliado (peroxidação lipídica) nas amostras de zooplâncton de todos os pontos de coleta, à exceção daqueles em Abrolhos, os quais apresentaram o menor valor médio nas amostras analisadas no estudo pretérito. Este fato indica que houve uma redução no dano biológico em nível de lipídeos, sugerindo uma redução do impacto de estressores ambientais na área de estudo.



**Figura 1.** Nível corporal de lipoperoxidação nas amostras de zooplâncton dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média ± erro padrão.



**Figura 2.** Nível corporal de lipoperoxidação nas amostras de zooplâncton e de corais nos pontos de coleta em Abrolhos. Os pontos são apresentados da esquerda para a direita seguindo o sentido Sul-Norte. Os dados são expressos como média ± erro padrão.

## Referências bibliográficas

- ABREU PC, CASTELLO JP. 1998. Interações entre os ambientes estuarino e marinho. In: Seeliger U, Odebrecht C, Castello JP (Eds). Os Ecossistemas Costeiros e o Marinho do Extremo Sul do Brasil. Ecoscientia, Rio Grande. pp. 199-218.
- ANDRONIKOV AV, FOLEY SF, BELIATSKY BV. 1998. Sm-Nd and Rb-Sr isotopic systematics of the East Antarctic Manning Massif alkaline trachybasalts and the development of the mantle beneath the Lambert-Amery rift. Mineralogy and Petrology 63: 243-261.
- ASMUS ML, TAGLIANI PRA. 1998. Considerações sobre manejo ambiental. In: Seeliger U, Odebrecht C, Castello JP. Os Ecossistemas Costeiros e Marinho do Extremo Sul do Brasil. Ecoscientia. Rio Grande, pp. 227-230.
- BASILE I, GROUSSET FE, REVEL M, PETIT JR, BISCAYE PE, BARKOV NI. 1997. Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. Earth and Planetary Science Letters 146: 573-589.
- BASU AR, SHARMA M, DECELLES PG. 1990. Nd, Sr-isotopic provenance and trace element geochemistry of Amazonian foreland basin fluvial sands, Bolivia and Peru: implications for ensialic Andean orogeny. Earth and Planetary Science Letters 100: 1-17.
- BIANCHINI A, MARTINS SE, PEDROSO MS, SAID JS, SPENGLER A. 2003. Biotic ligand model in fresh and sea water in Brazil. In: Lagos GE, Warner AEM, Sánchez M. (Eds.), Health, Environment and Sustainable Development, vol. II. Proceedings of the 5th International Conference, Santiago, pp. 543–552.
- BIANCHINI A, PLAYLE RC, WOOD CM, WALSH PJ. 2005. Mechanism of acute silver toxicity in marine invertebrates. Aquatic Toxicology 72: 67-82.
- BIANCHINI A, PLAYLE RC, WOOD CM, WALSH PJ. 2007. Short-term silver accumulation in tissues of three marine invertebrates: Shrimp *Penaeus duorarum*, sea hare *Aplysia californica*, and sea urchin *Diadema antillarum*. Aquatic Toxicology 84: 182-189.
- BONDARENKO I, TREIGER B, VAN GRIEKEN R, VAN ESPEN P. 1996. IDAS: A Windows based software package for cluster analysis. Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy 51: 441-456.
- CAJARAVILLE MP, BEBIANNO MJ, BLASCO J, PORTE C, SARASQUETE C, VIARENGO A. 2000. The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal

- environments of the Iberian Peninsula: a practical approach. *The Science of the Total Environment* 247: 295-311.
- CARLSON RW, ARAUJO ALN, JUNQUEIRA-BROD TC, GASPAR JC, BROD JA, PETRINOVIC IA, HOLLANDA MHBM, PIMENTEL MM, SICHEL S. 2007. Chemical and isotopic relationships between peridotite xenoliths and mafic-ultrapotassic rocks from Southern Brazil. *Chemical Geology* 242: 415-434.
- CONAMA. 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução N<sup>º</sup> 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União de 18/03/05.
- CORSI I, MARIOTTINI M, SENSINI C, LANCINI L, FOCARDI S. 2003. Fish as bioindicators of brackish ecosystem health: integratind biomarker responses and target pollutant concentrations. *Oceanologica Acta*, 26:129-138.
- DAMMSHÄUSER A, WAGENER T, GAIERO G, HELLER M, STREU P, CROOT PL. 2011. Atmospheric supply of Al, Fe and Ti to the Atlantic Ocean. *Geophysical Research Abstracts* 13: EGU2011-10076.
- DE ZWART LL, MEERMAN JHN, COMMANDEUR JNM, VERMEULEN NPE. 1998. Biomarkers of free radical damage application in experimental animals and in humans. *Free Radical in Biology and Medicine* 26: 202-226.
- DECKART K, BERTRAND H, LIÉGEOIS J-P. 2005. Geochemistry and Sr, Nd, Pb isotopic composition of the Central Atlantic Magmatic Province (CAMP) in Guyana and Guinea. *Lithos* 82: 289-314.
- DEPLEDGE MH, AAGAARD A, GYÖRKÖS R. 1995. Assessment of trace metal toxicity using molecular, physiological and behavioural biomarkers. *Marine Pollution Bulletin* 31: 19-27.
- DINAN L, BOURNE P, WHITING P, DHADIALLA T, HUTCHINSON T. 2001. Screening of environmental contaminants for ecdysteroid agonist and antagonist activoty using the *Drosophila melanogaster* Bll cell in vitro assay. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20: 2038-2046.
- FAURE G. 1986. Principles of Isotope Geology. John Wiley & Sons, United States, 588 pp.
- FERREIRA VP, SIAL AN, PIMENTEL MM, ARMSTRONG R, SPICUZZA MJ, GUIMARÃES IP, DA SILVA FILHO AF. 2011. Contrasting sources and P-T crystallization conditions of epidote-bearing granitic rocks, northeastern Brazil: O, Sr, and Nd isotopes. *Lithos* 121: 189-201.

- FORSTNER U, WITTMANN GTW. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin, pp. 30-61.
- GAUDETTE HE, OLSZEWSKI WJ, SANTOS JOS. 1996. Geochronology of Precambrian rocks from the northern part of the Guiana Shield, State of Roraima, Brazil. *Journal of South American Earth Science* 9: 183-195.
- GEORGOPULUS PG, ROY A, OPIEKUN RE, YONONE-LIOY AND MJ, LIOY PJ. 2002. Introduction: copper and man. Environmental Dynamics and Human Exposure to Copper. In: Georgopoulos PG, Roy A, Opiekun RE, Yonone-Lioyand MJ, Lioy PJ (Eds.), pp. 15–26. International Copper Association Ltd, New York.
- GERALDES MC. 2010. Introdução à Geocronologia. Sociedade Brasileira de Geociências, São Paulo, p. 146.
- GIRARD VAV, TEIXEIRA W, MAZZUCHELLI M, CORRÊA DA COSTA PC. 2013. Sr Nd constraints and trace-elements geochemistry of selected Paleo and Mesoproterozoic mafic dikes and related intrusions from the South American Platform: Insights into their mantle sources and geodynamic implications. *Journal of South American Earth Sciences* 41: 65-82.
- GOKSOYR A, FÖRLIN L. 1992. The cytochrome P-450 system in fish, aquatic toxicology and environmental monitoring. *Aquatic Toxicology* 22: 287-312.
- GOLDSTEIN SJ, JACOBSEN SB. 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river suspended material: implications for crustal evolution. *Earth Planet Science Letters* 87: 249-265.
- GORRING ML, KAY SM. 2001. Mantle processes of sources of neogene slab window magmas from Southern Patagonia, Argentina. *Journal of Petrology* 42: 1067-1094.
- GUARINO V, WU F-Y, LUSTRINO M, MELLUSO L, BROTZU P, GOMES CB, RUBERTI E, TASSINARI CCG, SVISERO DP. 2013. U-Pb ages, Sr-Nd- isotope geochemistry, and petrogenesis of kimberlites, kamafugites and phlogopite-picrites of the Alto Paranaíba Igneous Province, Brazil. *Chemical Geology* 353: 65-82.
- HALLIWELL B, GUTTERIDGE JMC. 1999. Free Radicals in Biology and Medicine. University Press, Oxford.
- HAMMER O, HARPER DAT, RYAN PD. 2001. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica* 4: 178.
- HOEGH-GULDBERG O. 2015. Reviving the ocean economy: the case for action-2015. WWF International, Gland, Switzerland.

- IACUMIN M, PICCIRILLO EM, GIRARDI VAV, TEIXEIRA W, BELLINI G, ECHEVEST H, FERNANDEZ R, PINSE JPP, RIBOT A. 2001. Early proterozoic calc-alkaline and middle proterozoic tholeiitic dyke swarms from central-eastern Argentina: Petrology, geochemistry, Sr-Nd isotopes and tectonic implications. *Journal of Petrology* 42: 2109-2143.
- JAMBERS W, SMEKENS A, VAN GRIEKEN R, SHEVCHENKO V, GORDEEV V. 1997. Characterization of particulate matter from the Kara Sea using electron probe X-ray micro analysis. *Physicochemical and Engineering Aspects* 120: 61-75.
- JAMES MO, KLEINOW KM. 1994. Trophic transfer of chemicals in the aquatic environment. In: Malins DC, Ostrander G. (Eds). *Aquatic Toxicology: Molecular, Biochemical, and Cellular Perspectives*. Lewis Publishers: USA, p 1-35.
- JOYEUX J-C, CAMPANHA FILHO EA, JESUS HC. 2004. Trace metal contamination in estuarine fish from Vitoria Bay, ES, Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology* 47: 765-774.
- LIVINGSTONE DR. 2001. Contaminant-stimulates reactive oxygen species production and oxidative damage in aquatic organisms. *Marine Pollution Bulletin* 42: 656-666.
- LOPES TM, BARCAROLLI IF, OLIVEIRA CB, SOUZA MM, BIANCHINI A. 2011. Mechanisms of copper accumulation in isolated mantle cells of the marine clam *Mesodesma mactroides*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30: 1586-1592.
- LUCASSEN F, FRANZ G, ROMER RL, SCHULTZ F, DULSKI P, WEMMER K. 2007. Pre-Cenozoic intra-plate magmatism along the Central Andes (17–34°S): Composition of the mantle at an active margin. *Lithos* 99: 312-338.
- MACHADO A, HOFF M, KLEIN R, GIACOMIN M, PINHO G, BIANCHINI A. 2013. Biomarkers of waterborne copper exposure in the guppy *Poecilia vivipara* acclimated to salt water. *Aquatic Toxicology* 138: 60-69.
- MONSERRAT JM, MARTINEZ PE, GERACITANO LA, AMADO LL, MARTINS CMG, PINHO GLL, CHAVES IS, FERREIRA-CRAVO M, VENTURA-LIMA J, BIANCHINI A., 2007. Pollution biomarkers in estuarine animals: Critical review and new perspectives. *Comparative Biochemistry and Physiology C* 146: 221-234.
- NADELLA SR, FITZPATRICK JL, FRANKLIN N, BUCKING C, SMITH S, WOOD CM. 2009. Toxicity of dissolved Cu, Zn, Ni and Cd to developing embryos of the blue mussel (*Mytilus trossulus*) and the protective effect of dissolved organic carbon. *Comparative Biochemistry and Physiology C*. 149, 340-348.

- NETO CCA, VALERIANO CM, VAZ GS, MEDEIROS SR, RAGAKTY CD. 2009. Composição Isotópica do Sr no Padrão NBS987 e nos Padrões de Rocha do USGS BCR-1, AGV-1, G-2 E GSP-1: Resultados preliminares obtidos por TIMS no Laboratório de Geocronologia e Isótopos Radiogênicos – LAGIR – UERJ, Rio de Janeiro. Simpósio 45 anos de Geocronologia no Brasil – CPGeo- IGc – USP. Boletim de Resumos Expandidos, p. 72-74.
- NETTO ADP, DIAS JCM, ARBILLA G, OLIVEIRA LF, BAREK J. 2000. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados nitratos: Uma revisão metodológica. *Química Nova* 23: 765-773.
- NEWMAN MC. 1998. *Fundamentals of Ecotoxicology*. Ann Arbor Press, Chelsea, USA.
- NIENCHESKI LF, MACHADO EC, SILVEIRA IMO, FLORES MONTES MJ. 2014. Metais traço em peixes e filtradores em quatro estuários da costa brasileira. *Tropical Oceanography* 42: 94-106.
- NIPPER M. 2000. Current approaches and future directions for contaminant-related impact assessments in coastal environments: Brazilian perspective. *Aquatic Ecosystem Health and Management Society* 3: 433-447.
- OAKES KD, VAN DER KRAAK GJ. 2003. Utility of the TBARS assay in detecting oxidative stress in white sucker (*Catostomus commersoni*) populations exposed to pulp mill effluent. *Aquat. Toxicol.* 63: 447-463.
- PAGANINI CL, BIANCHINI A. 2009. Copper accumulation and toxicity in isolated cells from gills and hepatopancreas of the blue crab (*Callinectes sapidus*). *Environmental Toxicology and Chemistry* 28: 1200-1205.
- PAGANINI CL, SOUZA MM, BIANCHINI A. 2008. Gill ion transport and copper accumulation in the blue crab *Callinectes sapidus*. *Comparative Biochemistry and Physiology C* 184: 461-461.
- PAIS I, JONES JB JR. 1997. *The Handbook of Trace Elements*. St Lucie Press, Boca Raton.
- PARADA MA, NYSTRÖM JO, LEVI B. 1999. Multiple sources for the Coastal Batholith of central Chile (31-34°S): geochemical and Sr-Nd isotopic evidence and tectonic implications. *Lithos* 46: 505-521.
- PEDROSO MS, PINHO GLL, RODRIGUES SC, BIANCHINI A. 2007. Mechanisms of acute silver toxicity in the euryhaline copepod *Acartia tonsa*. *Aquatic Toxicology* 82: 173-180.

- PIMENTEL MM, HOLLANDA MHBM, ARMSTRONG R. 2003. Shrimp U-Pb age and Sr-Nd isotopes of the Morro do Baú mafic intrusion: implications for the evolution of the Arenópolis volcano-sedimentary sequence, Goiás Magmatic Arc. Annals of the Brazilian Academy of Sciences 75: 331-339.
- PINHO GLL, PEDROSO MS, RODRIGUES SC, DE SOUZA SS, BIANCHINI A. 2007. Physiological effects of copper in the euryhaline copepod *Acartia tonsa*: Waterborne versus waterborne plus dietborne exposure. Aquatic Toxicology 84: 62-70.
- PINTO AMTP, HIRDES IM, SANCHES FILHO PJ. 2013. Determinação de metais pesados nos camarões (*Farfantepenaeus paulensis*) consumidos na cidade de Pelotas-RS. Ecotoxicology and Environmental Contamination 8: 129-134.
- PRAZERES MDF, MARTINS SE, BIANCHINI A. 2011. Biomarkers response to zinc exposure in the symbiont-bearing foraminifer *Amphistegina lessonii* (Amphisteginidae, Foraminifera). 407: 116-121.
- PRAZERES MDF, MARTINS SE, BIANCHINI A. 2012. Assessment of water quality in coastal waters of Fernando de Noronha, Brazil: biomarker analyses in *Amphistegina lessonii*. Journal of Foraminiferal Research 42: 56-65.
- RAND GM, PETROCELLI SR. 1985. Fundamentals of aquatic toxicology: methods and applications. Hemisphere Pub, Washington, USA.
- ROCHA-JÚNIOR ERV. 2013. Sr-Nd-Pb isotopic constraints on the nature of the mantle sources involved in the genesis of the high-Ti tholeiites from northern Paraná Continental Flood Basalts (Brazil). Journal of South American Earth Sciences 46: 9-25.
- RODRÍGUEZ-ARIZA A, ALHAMA J, DÍAZ-MÉNDEZ FM, LÓPEZ-BAREA J. 1999. Content of 8-oxodG in chromosomal DNA of *Sparus aurata* fish as biomarker of oxidative stress and environmental pollution. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis 438: 97-107.
- ROESIJADI G, ROBINSON WE. 1994. Metal regulation in aquatic animals: Mechanisms of uptake, accumulation and release. In: Maiins DC, Ostrander GK (Eds.). Aquatic Toxicology, Molecular, Biochemical and Cellular Perspectives. Lewis Publishers, London.
- SHAILAJA MS, D'SILVA C. 2003. Evaluation of impact of PAH on tropical fish, *Oreochromis mossambicus* using multiple biomarkers. Chemosphere 53: 835-841.
- SILVA CC, KLEIN RD, BARCAROLLI IF, BIANCHINI A. 2016. Metal contamination as a possible etiology of fibropapillomatosis in juvenile female green sea turtles *Chelonia mydas* from the southern Atlantic Ocean. Aquatic Toxicology 170: 42-51.

- SILVA DRA, MIZUSAKI AMP, MILANI EJ, PIMENTEL M, KAWASHITA K. 2012. Whole-rock geochemistry and Sr e Nd isotopic composition of the pre-rift sequence of the Camamu Basin, northeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 39: 59-71.
- SOUZA IC, DUARTE IA, PIMENTEL NQ, ROCHA LD, MOROZESK M, BONOMO MM, AZEVEDO VC, PEREIRA CDS, MONFERRÁN MV, MILANEZ CRD, MATSUMOTO ST, WUNDERLIN DA, FERNANDES MN. 2013. Matching metal pollution with bioavailability, bioaccumulation and biomarkers response in fish (*Centropomus parallelus*) resident in neotropical estuaries. *Environmental Pollution* 180: 136-144.
- STEPHENSEN E, SVAVARSSON J, STURVE J, ERICSON G, ADOLFSSON-ERICI M, FÖRLIN L. 2000. Biochemical indicators of pollution exposure in shorthorn sculpin (*Myoxocephalus scorpius*), caught in four harbours on the southwest coast of Iceland. *Aquatic Toxicology* 48: 331-442.
- STOREY KB. 1996. Oxidative stress: animal adaptations in nature. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research* 29: 1715-1733.
- VALERIANO CM, RAGAKTY D, GERALDES MC, HEILBRON M, VALLADARES CS, SCHMITT R, TUPINAMBÁ M, PALERMO N, ALMEIDA JCH, DUARTE BP, MARTINS JÚNIOR E, NOGUEIRA JR. 2003. A new TIMS laboratory under construction in Rio de Janeiro, Brazil. In: IV South American Symposium on Isotope Geology, Salvador. Short Papers IV South American Symposium on Isotope Geology. Salvador 1: 131-133.
- VALERIANO CM, VAZ GS, MEDEIROS SR, GERALDES MC. 2008. The Neodymium isotope composition of the JNd-1 oxide reference material: results from the LAGIR Laboratory, Rio de Janeiro. In: VI South American Symposium on Isotope Geology, 2008, San Carlos de Bariloche. Proceedings of the VI South American Symposium on Isotope Geology 1: 1-2.
- VAN DAM JW, NEGRI AP, UTHICKE S, MUELLER JF. 2011. Chemical pollution on coral reefs: exposure and ecological effects. In: Sanchez-Bayo F., P.J. van den Brink, R.M. Mann (Eds.), *Ecological Impacts of Toxic Chemicals*. Bentham Science Publishers, Amsterdam, Netherlands.
- VAN DER OOST R, BEYER J, VERMEULEN NPE. 2003. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 13: 57-149.

- WALTER HJ, HEGNER E, DIEKMANN B, KUHN G, RUTGERS VAN DER LOEFF MM. 2000. Provenance and transport of terrigenous sediment in the South Atlantic Ocean and their relations to glacial and interglacial cycles : Nd and Sr isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 3813-3827.
- WINSTON GW, DI GIULIO RT. 1991. Prooxidant and antioxidant mechanisms in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology* 19: 137-161.
- WITTERS HE. 1998. Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 41: 90-95.
- WOOD CM, FARRELL T, BRAUNER C. 2011. *Fish Physiology: Homeostasis and Toxicology of Essential Metals*, 1st Edition. Academic Press, New York, USA.
- YOUNG DN, ZHAO J-X, ELLIS DJ, MCCULLOCH MT. 1997. Geochemical and Sr-Nd isotopic mapping of source provinces for the Mawson charnockites, east Antarctica: implications for Proterozoic tectonics and Gondwana reconstruction. *Precambrian Research* 86: 1-19.
- ZAGATTO P. 2006. *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. RiMa, São Carlos.