

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.faugr.furg.br

RELATÓRIO TÉCNICO-CIENTÍFICO

CONTRATO 105/2016

ETAPA 5. ANÁLISE DE COMPARATIVA SOBRE OS RESULTADOS ENTRE AS EXPEDIÇÕES SOLONCY MOURA I E II E AS AMOSTRAS COLETADAS ANTES DO EVENTO

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 Zebral - FURG
Acadêmica Marina Marinho de Azevedo Novazzi Pinto - FURG

1. Contextualização

Este relatório dá continuidade aos resultados apresentados anteriormente relativos às etapas 1, 2, 3 e 4 do contrato 105/2016 entre o FUNBIO e a FAURG. Nesta etapa, o objetivo principal foi realizar uma análise comparativa entre os resultados de contaminação por metais obtidos nas amostras de água e de peixes coletadas antes da chegada da lama oriunda do rompimento da barragem de Fundão em Mariana (MG) e após a chegada desta lama na Foz do Rio Doce na costa do Espírito Santo.

2. Área de Estudo

No presente estudo foram coletadas e analisadas amostras de água 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 no estuário e foz do Rio Doce. As amostras de água foram realizadas nos dias 20/11/2015, 28/01/2016 e 24/04/2016. As amostras de pescadas foram coletadas em outubro de 2015, 28/01/2016 e 24/04/2016. Por sua vez, as amostras das demais espécies de peixes foram coletadas no período de 19 a 23/11/2015 e de 29 e 20/06/2016.

3. Metodologia

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

Antes da chegada da lama no mar, foram coletadas amostras de água para a análise das concentrações totais de metais. Com o objetivo de avaliar a possível acumulação desses metais nos organismos decorrente da contaminação da água, foram realizadas coletas de diversas espécies de peixes, incluindo algumas de interesse comercial. As amostras de água e de material biológico foram triadas, mantidas congeladas e processadas em laboratório para posterior análise em laboratório da concentração de metais. Foram coletadas e analisadas 64 amostras de água, sendo 4 amostras coletadas antes do evento (20/11/2015), 24 amostras coletadas no dia 28/01/2016 e 36 amostras coletadas no dia 24/04/2016. As seguintes espécies de pescada foram coletadas: pescadinha, pescada, pescadão, pescada foguete e oveva. Foram coletadas e analisadas 113 amostras de pescada, sendo 9 amostras coletadas antes do evento (outubro/2015), 27 amostras coletadas em 28/01/2016 e 77 amostras coletadas em 24/04/2016. No que se referem aos demais peixes foram coletadas e analisadas as seguintes espécies: *Eucinostomus argenteus*, *Eucinostomus melanopterus*, *Pachyurus adspersus*, *Caranx latus*, *Eugerres brasilianus*, *Cathorops spixii*, *Genidens genidens*, *Pachyurus adspersus*, *Pomadasys ramosus*, *Bairdiella ronchus*, *Pimelodus maculatus*, *Callichthys callichthys*, *Mugil liza*, *Mugil curema*, *Oligoplites saliens*, *Cynoscion sp.*, *Micropogonias furnieri* e *Centropomus parallelus*. No total, foram coletadas 119 amostras destas espécies de

peixes, sendo 65 amostras coletadas no período de 19 a 23/11/2015 e 54 amostras no período de 29 e 30/06/2016.

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 (músculo e/ou fígado) 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 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 lantânio (10 mg La/mL) e 7,5 μL de carbonato de sódio (1 M), o que elevou o pH da amostra para $\sim 9,8$. 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 lantânio. 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_3 , 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 (músculo e/ou fígado) foram previamente secas em estufa (45-60°C) até peso seco constante e digeridas em ácido nítrico (HNO_3) ultrapuro (Suprapur, Merck, Darmstadt, Alemanha) na proporção de 1 g de peso seco de material biológico para 2 mL de ácido nítrico. 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 dos metais nas

amostras de água foram expressas em $\mu\text{g/L}$. Por sua vez, as concentrações dos metais no material biológico foram expressas em $\mu\text{g/g}$ de peso úmido (mg/kg 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 1.

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 2.

Tabela 1. 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.

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

Tabela 2. 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 amostras de 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.

<i>Metal</i>	<i>Recuperação (%)</i>		<i>Limite de Quantificação</i>
	<i>DORM-3</i>	<i>ERM-CE278</i>	
As	96,4	97,5	0,00019
Cd	98,1	96,5	0,00002
Cu	93,0	77,0	0,00019
Cr	91,1	97,0	0,00002
Pb	106,4	92,2	0,00029
Mn	-	82,4	0,00019
Fe	98,8	-	0,00039

4. Resultados

4.1. Concentrações de metais na água

As concentrações totais de metais na água estão apresentadas nas Figuras 1 a 6.

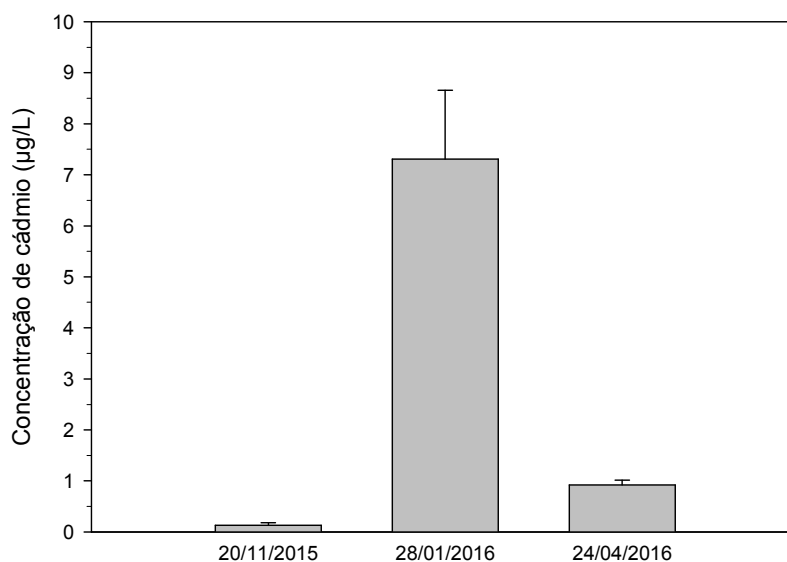


Figura 1. Concentrações totais de cádmio (µg/L) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo \pm erro padrão.

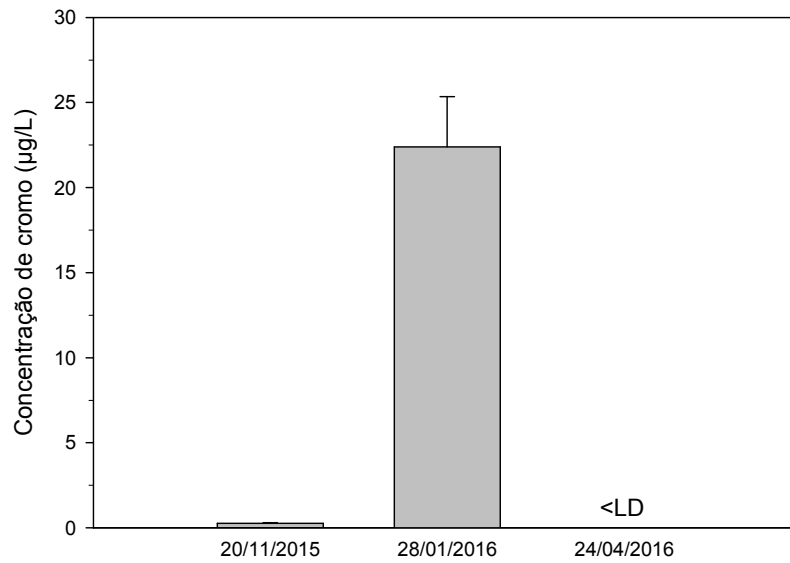


Figura 2. Concentrações totais de cromo ($\mu\text{g/L}$) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo \pm erro padrão.

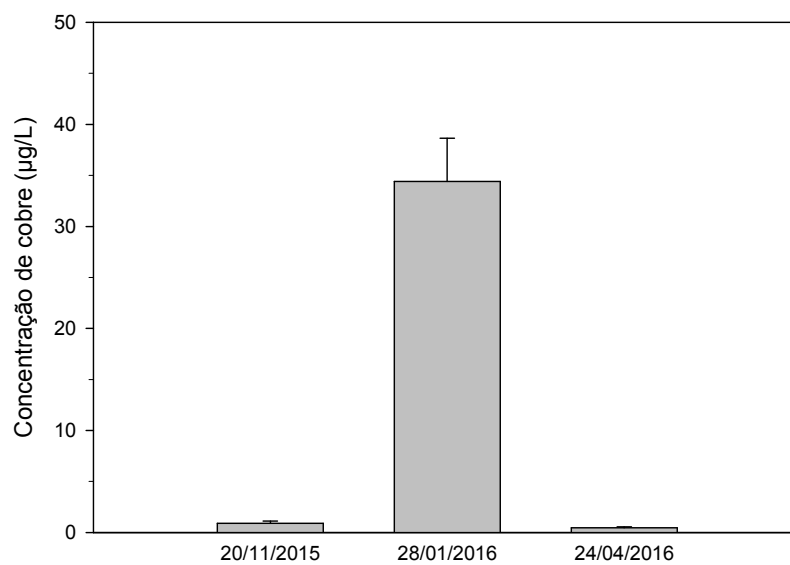


Figura 3. Concentrações totais de cobre ($\mu\text{g/L}$) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo \pm erro padrão.

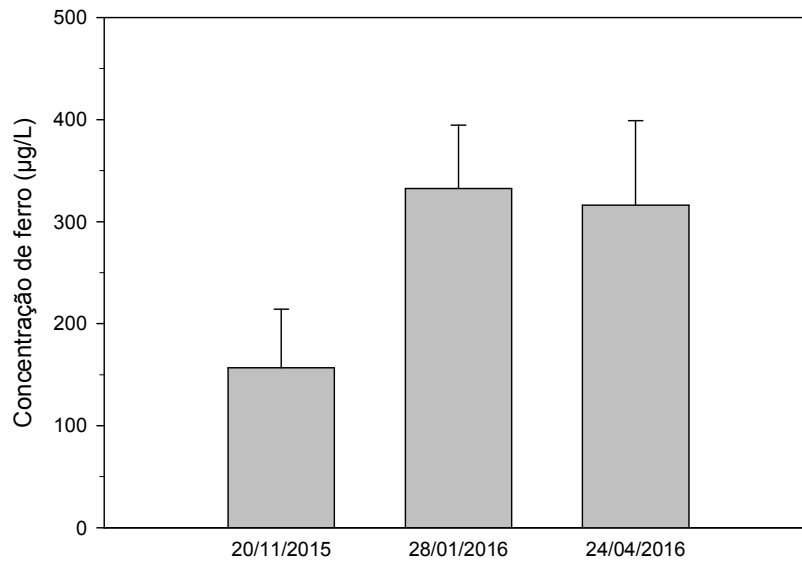


Figura 4. Concentrações totais de ferro ($\mu\text{g/L}$) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo \pm erro padrão.

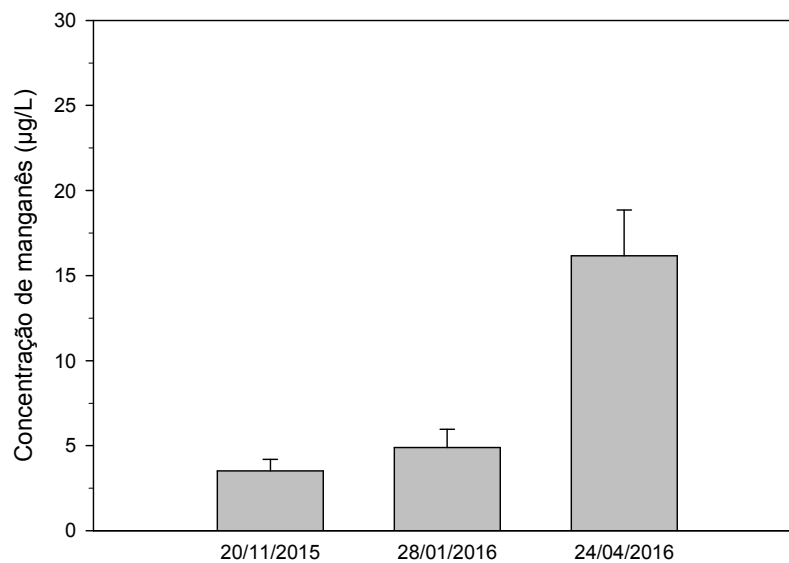


Figura 5. Concentrações totais de manganês ($\mu\text{g/L}$) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo \pm erro padrão.

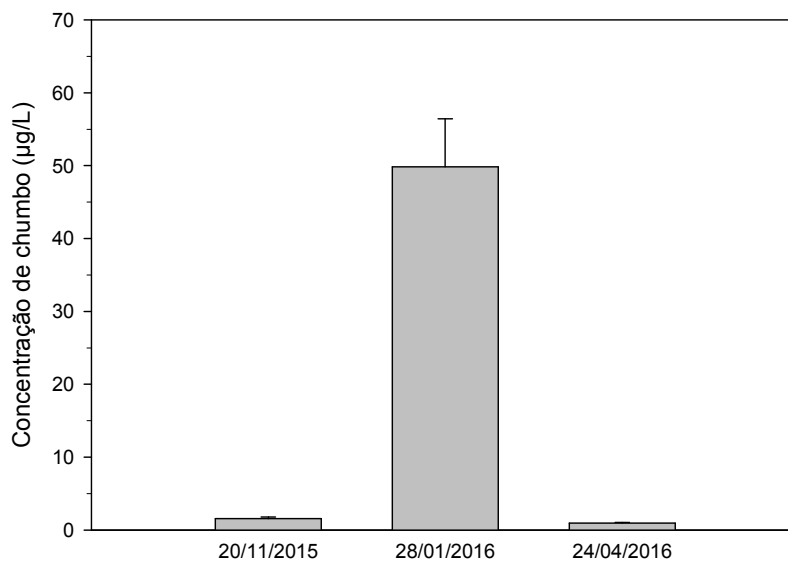


Figura 6. Concentrações totais de chumbo ($\mu\text{g/L}$) nas amostras de água dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média das amostras de superfície e fundo \pm erro padrão.

Foram observados padrões temporais distintos de concentração dos diferentes metais analisados quando são consideradas as concentrações totais destes elementos na água. Os metais Cd, Cr, Cu e Pb apresentaram um aumento significativo nas suas concentrações na primeira coleta após o evento (28/01/2016), tendo na segunda coleta após ao evento (24/04/2016) retornado a níveis semelhantes àqueles observados antes da ocorrência do evento. Por outro lado, denota-se que as concentrações de Fe aumentaram significativamente na primeira coleta após o evento (28/01/2016) e permaneceram elevadas também na segunda coleta após o evento (24/04/2016). Por fim, as concentrações de Mn não se alteraram na primeira coleta após o evento (28/01/2016), mas aumentaram significativamente na segunda coleta após o evento (24/04/2016), confirmando a hipótese de que houve um arraste de metais depositados no leito do Rio Doce por ocasião do evento e a importante contribuição da mineração na contaminação das águas costeiras na região da Foz do Rio Doce com Fe e Mn.

4.2. Concentrações de metais no músculo de pescados

Os resultados das análises nas amostras de músculo de pescadas (pescada, pescadinha, pescadão, pescada foguete e oveva) foram comparados temporalmente, com base em amostras coletadas em outubro/2015, 28/01/2016 e 24/04/2016 (Figuras 7 a 12).

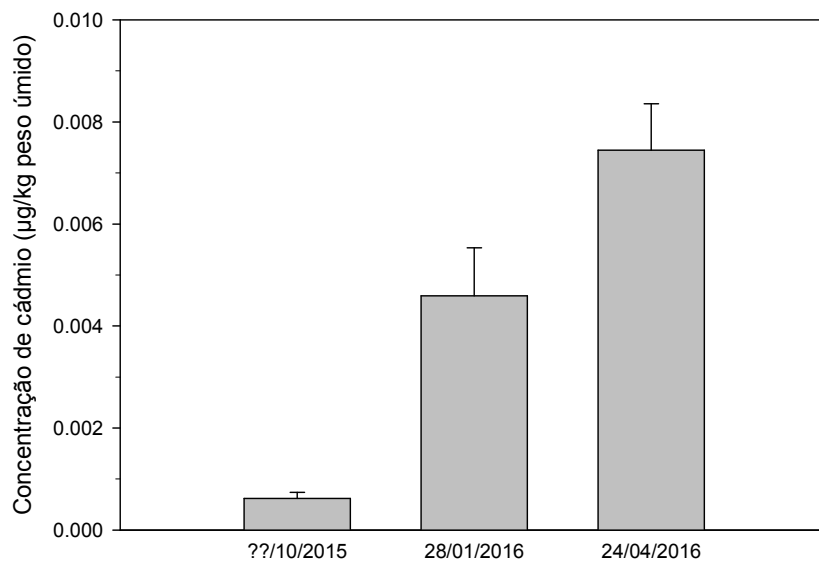


Figura 7. Concentrações de cádmio ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo de pescadas oriundas dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

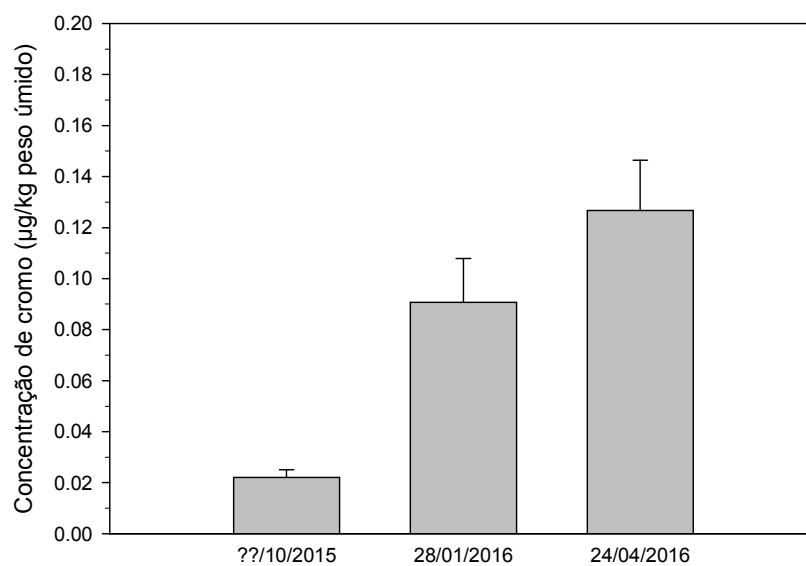


Figura 8. Concentrações de cromo ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo de pescadas oriundas dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

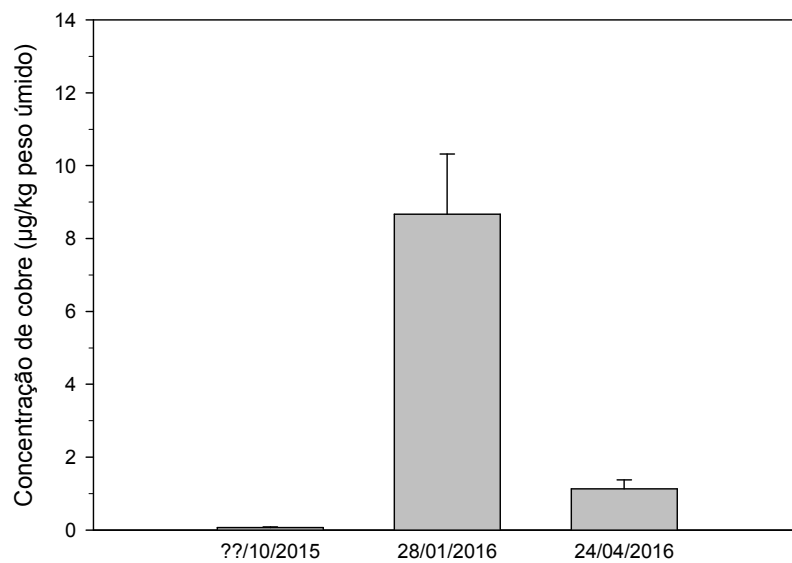


Figura 9. Concentrações de cobre ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo de pescadas oriundas dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

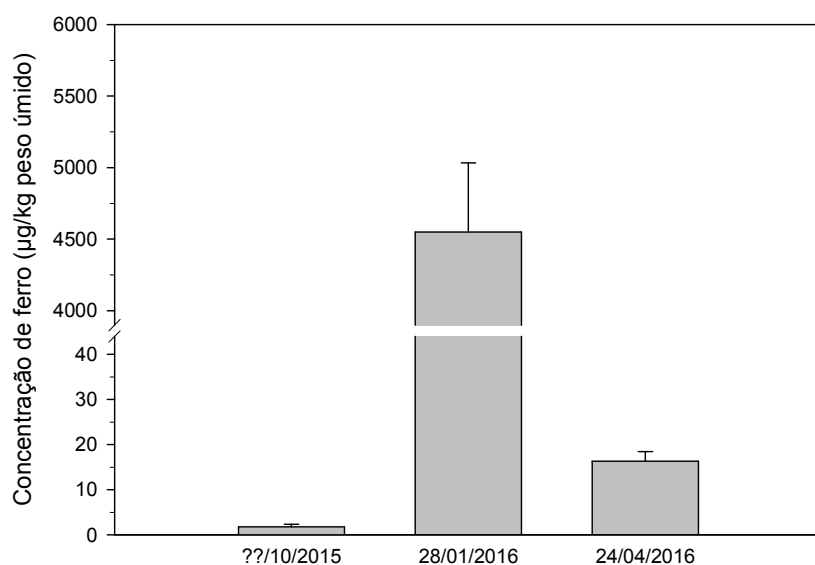


Figura 10. Concentrações de ferro ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo de pescadas oriundas dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

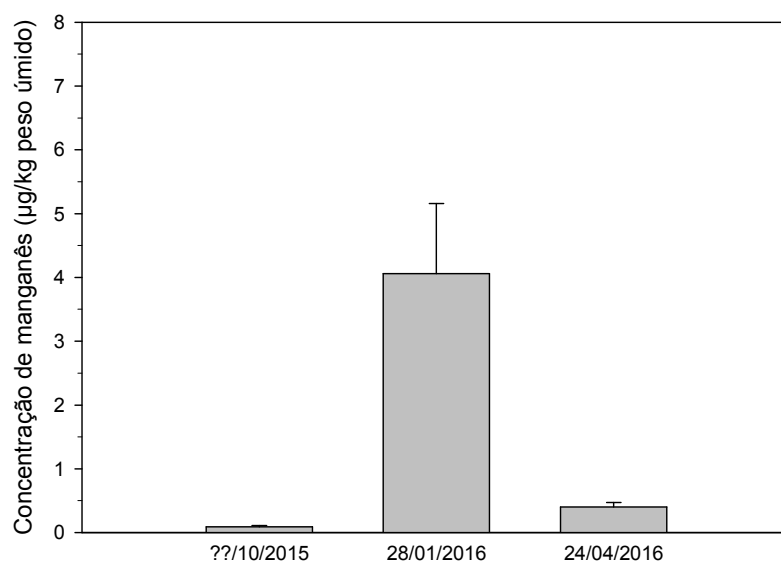


Figura 11. Concentrações de manganês ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo de pescadas oriundas dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

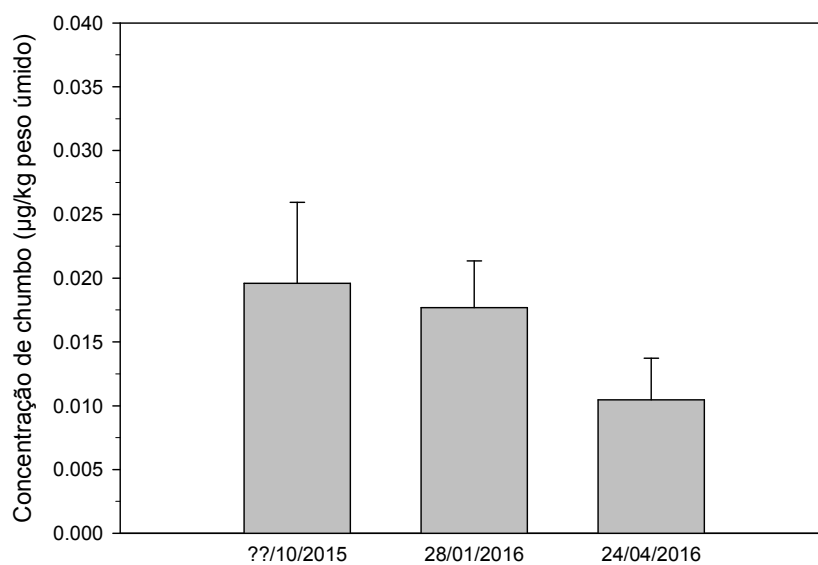


Figura 12. Concentrações de chumbo ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo de pescadas oriundas dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

Os resultados indicam diferentes padrões de acumulação dos metais nas amostras de músculo das pescadas analisadas. No que se refere ao Cd e ao Cr, as concentrações destes metais apresentaram um aumento significativo ao longo do tempo de amostragem. Por sua vez, as concentrações de Cu, Fe e Mn apresentaram um aumento significativo na primeira coleta após a ocorrência do evento (28/01/2016), com tendência de redução na segunda coleta após a ocorrência do evento (24/04/2016), porém ainda apresentando concentrações superiores àquelas observadas antes da ocorrência do evento (outubro/2015). Por fim, o Pb apresentou um padrão de acumulação diferente dos demais metais. Neste caso, não foram observadas alterações significativas nos níveis de acumulação do Pb no músculo das pescadas analisadas antes e após a ocorrência do evento.

Os resultados das análises realizadas nas amostras de músculo e fígado das diferentes espécies de peixes analisadas (*Eucinostomus argenteus*, *Eucinostomus melanopterus*, *Pachyurus adspersus*, *Caranx latus*, *Eugerres brasilianus*, *Cathorops spixii*, *Genidens genidens*, *Pachyurus adspersus*, *Pomadasys ramosus*, *Bairdiella ronchus*, *Pimelodus maculatus*, *Callichthys callichthys*, *Mugil liza*, *Mugil curema*, *Oligoplites saliens*, *Cynoscion sp.*, *Micropogonias furnieri* e *Centropomus parallelus*) foram comparados temporalmente, com base em amostras coletadas no período de 19 a 23/11/2015 e de 29 a 30/06/2016 (Figuras 13 a 18).

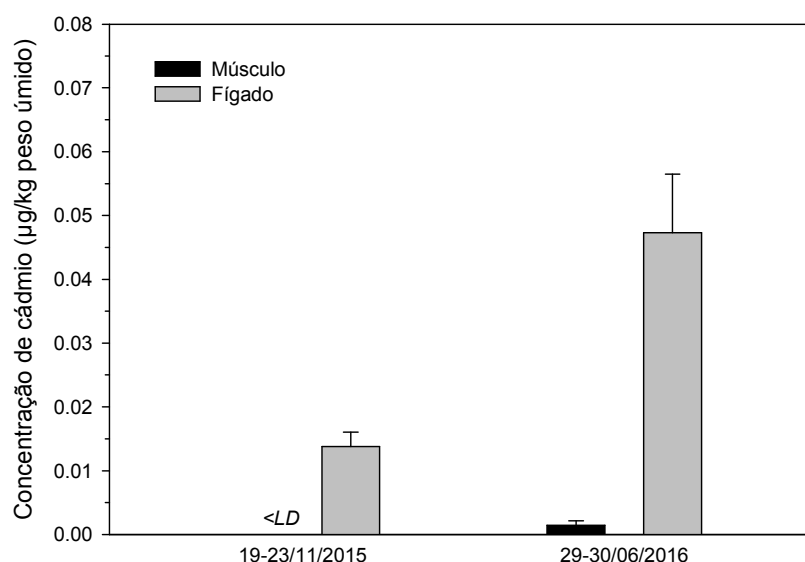


Figura 13. Concentrações de cádmio ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo e fígado de peixes oriundos dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

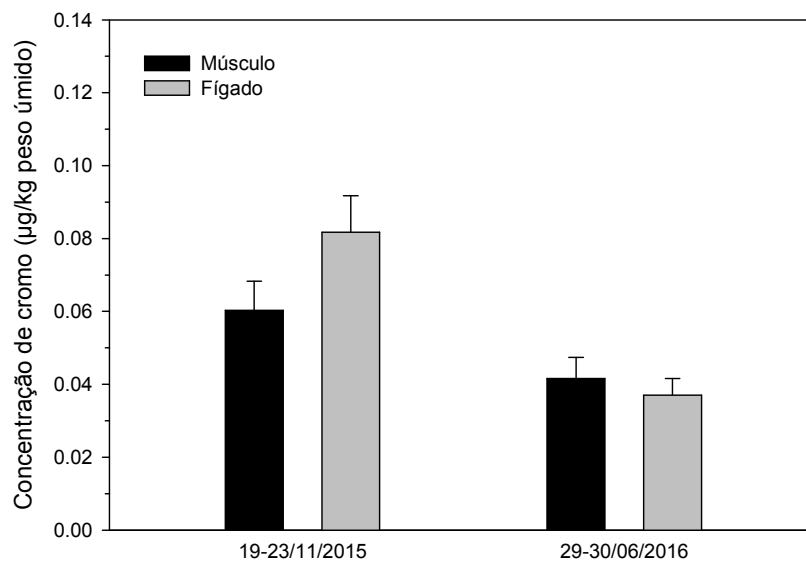


Figura 14. Concentrações de cromo ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo e fígado de peixes oriundos dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

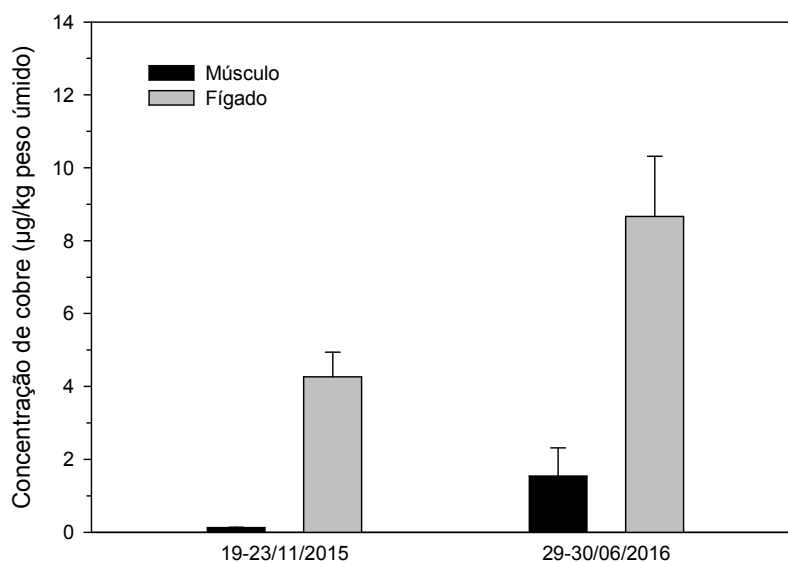


Figura 15. Concentrações de cobre ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo e fígado de peixes oriundos dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

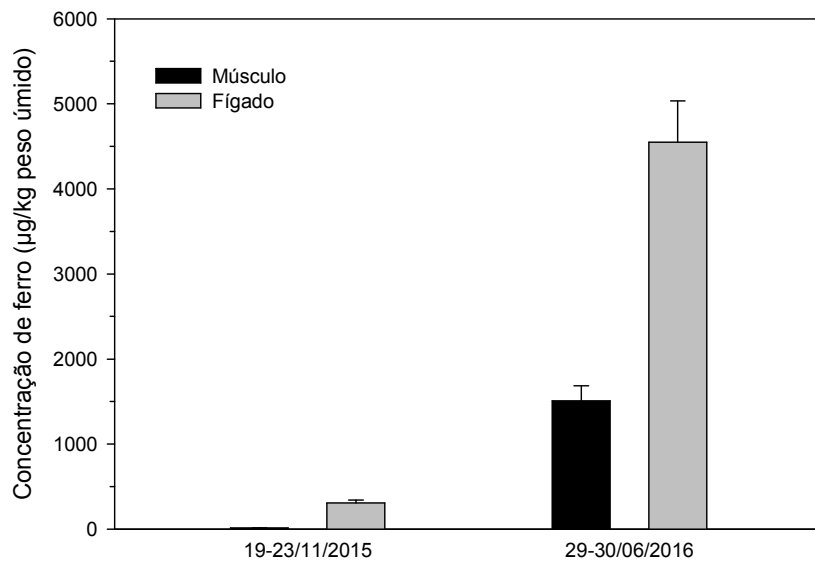


Figura 16. Concentrações de ferro ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo e fígado de peixes oriundos dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

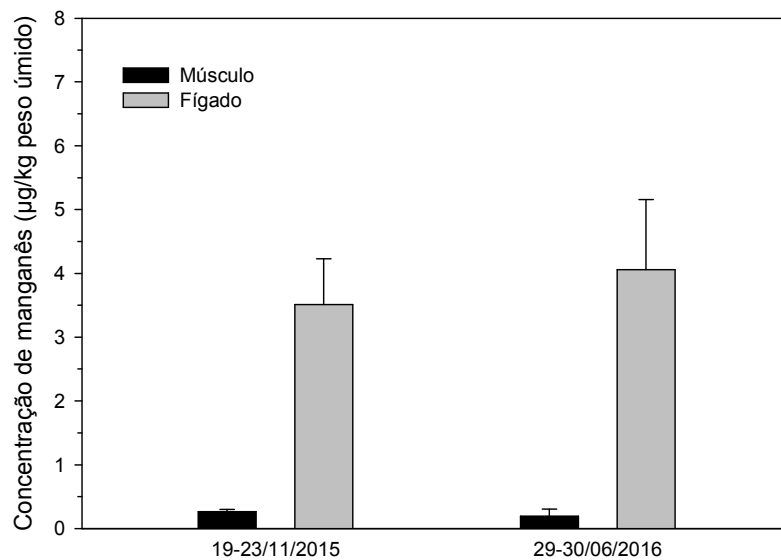


Figura 17. Concentrações de manganês ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo e fígado de peixes oriundos dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

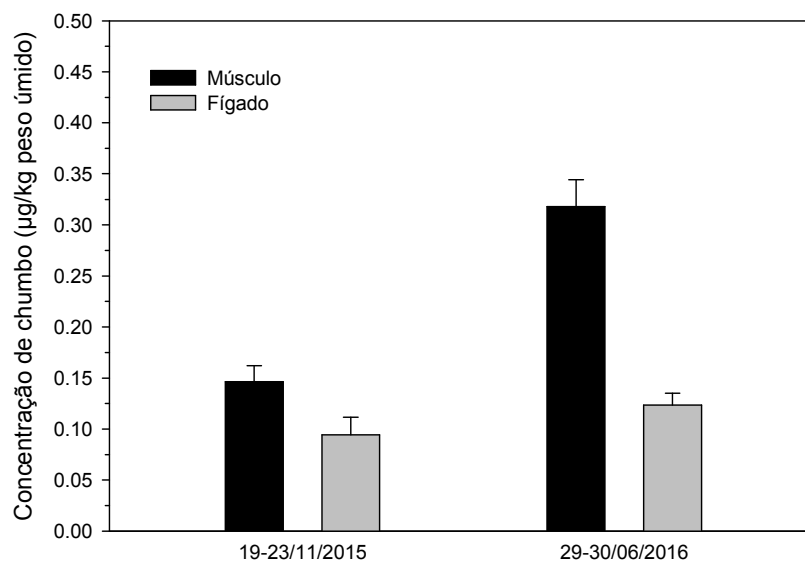


Figura 18. Concentrações de chumbo ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso úmido) no músculo e fígado de peixes oriundos dos pontos de coleta nas áreas de estudo. Os dados são expressos como média \pm erro padrão.

Os resultados indicam que, de forma geral, houve um aumento significativo das concentrações dos metais no músculo e no fígado dos peixes analisados após a ocorrência do evento (29 a 30/06/2016) quando comparadas àquelas observadas nestes tecidos antes da ocorrência do evento (19 a 23/06/2016), à exceção das concentrações de Cr no músculo e fígado e de chumbo no fígado.

5. Considerações finais

A partir dos resultados obtidos nas análises realizadas no presente estudo com as amostras de água e de peixes coletadas na Foz do Rio Doce, pôde se observar que ocorreram aumentos significativos nos níveis de contaminação da água do mar por Cd, Cr, Cu, Fe, Mn e Pb após a ocorrência do evento, sendo que os metais não associados à mineração relacionada ao evento (Cd, Cr, Cu e Pb) já apresentaram reduções significativas na segunda campanha amostral após a ocorrência do evento. Por outro lado, as concentrações dos metais associados à mineração relacionada ao evento encontraram-se ainda elevados na segunda campanha amostral após a ocorrência do evento, como é o caso do Fe, ou tiveram seus níveis elevados

nesta segunda campanha amostral, como é o caso do Mn. Estes resultados sugerem que a ocorrência do evento provocou uma mobilização significativa de metais não associados à atividade de mineração, bem como contribuiu para elevar os níveis daqueles metais diretamente relacionados a esta atividade. Os dados das concentrações de metais acumulados no músculo e no fígado de um grande número de espécies de peixes coletados na Foz do Rio Doce antes e após a ocorrência do evento confirmam a importante mobilização e contribuição para a contaminação das águas costeiras com metais não diretamente associados à atividade de mineração, tais como o Cd, Cu e Pb, bem como com aqueles diretamente associados a esta atividade, tais como o Fe e o Mn.

6. Referência bibliográfica

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 trossolus*) and the protective effect of dissolved organic carbon. *Comparative Biochemistry and Physiology C*. 149, 340-348.