

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

LILIAN DALAGO SALGADO

**AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE E A BIOACUMULAÇÃO DE  
METAIS EM BOTOS-CINZA DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR  
DE IGUAPE-CANANÉIA, SP.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA  
2015

LILIAN DALAGO SALGADO

**AVALIAÇÃO DA BIODISPONIBILIDADE E A BIOACUMULAÇÃO DE  
METAIS EM BOTOS-CINZA DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR  
DE IGUAPE-CANANÉIA, SP.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de concentração: Controle e Monitoramento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo

Coorientadora: Dra. Suzana Más Rosa

CURITIBA  
2015

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

S164a Salgado, Lilian Dalago  
2015 Avaliação da biodisponibilidade e a bioacumulação de metais em botos-cinza do Complexo Estuarino-Laguna de Iguape-Cananéia, SP / Lilian Dalago Salgado.-- 2015.  
114 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2015.  
Inclui bibliografias.

1. Poluição - Ribeira de Iguape, Rio (PR e SP). 2. Chumbo. 3. Boto-tucuxi - Contaminação. 4. Estuários - Aspectos ambientais - Iguape (SP). 5. Estuários - Aspectos ambientais - Cananéia (SP). 6. Sedimentos em suspensão. 7. Físico-química. 8. Monitoramento ambiental. 9. Tecnologia ambiental - Dissertações. I. Azevedo, Júlio César Rodrigues de, orient. II. Rosa, Suzana Más, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. IV. Título.

CDD 22 -- 363.7

---

**Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba**



## ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 053/2015.

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

No dia 09 de abril de 2015 às 14h, reuniu-se na sala EC207 do Bloco C, Sede Ecoville, a banca examinadora composta pelos professores doutores:

Marcelo Real Prado	Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Wanessa Algarte Ramsdorf	Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Gislaine de Fátima Filla	Instituto Federal do Paraná - IFPR

Sob Presidência do Professor Dr. Marcelo Real Prado, para avaliar a dissertação do candidato **Lilian Dalago Salgado**, intitulada: **Avaliação da biodisponibilidade e a bioacumulação de metais em botos-cinza do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia, SP.**

Após a apresentação, o candidato foi arguido pelos examinadores que, ao se reunirem, deliberaram pela **Aprovação** da dissertação.

O candidato foi informado que a concessão do referido grau, na área de concentração **Tecnologias e Processos Ambientais**, linha de pesquisa **Controle e Monitoramento Ambiental** está condicionada a: (i) satisfação dos requisitos solicitados pela Banca Examinadora e lavrados na documentação entregue ao Candidato; (ii) entrega da dissertação em conformidade com as normas exigidas pela UTFPR; e (iii) entrega da documentação necessária para elaboração do Diploma. A Banca Examinadora determina um **prazo de 60 dias** para o cumprimento dos requisitos.

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada às 16 horas e 10 minutos, dela sendo lavrada a presente ata, que segue assinada pela Banca Examinadora e pelo Candidato.

Marcelo Real Prado

---

Wanessa Algarte Ramsdorf

---

Gislaine de Fátima Filla

---

Lilian Dalago Salgado

---

## DECLARAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

A coordenação do programa declara que foram **cumpridos todos os requisitos exigidos pelo Programa de Pós-Graduação** para a obtenção do grau de mestre.

Curitiba, 09 de abril de 2015

---

Coordenador Fernando Hermes Passig, Dr.

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa”

Aos meus pais, pessoas guerreiras e humildes, mas de extrema sabedoria. Souberam trilhar o meu caminho para que eu pudesse chegar até aqui, da forma mais correta.

Minha eterna gratidão.

## **AGRADECIMENTOS**

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela qualidade dos profissionais e das aulas ministradas no curso de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) e pela disponibilização dos materiais e do espaço físico para a realização das análises.

Ao Instituto de Pesquisas Cananéia (IPeC), pela oportunidade de desenvolvimento da pesquisa científica e pelas inúmeras possibilidades de crescimento profissional e pessoal.

Ao meu orientador Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo, por acreditar no meu trabalho e permitir a realização de um sonho. Agradeço pelos ensinamentos, apoio e paciência durante os percalços da dissertação.

A minha co-orientadora Dra. Suzana Más Rosa pelo incentivo e pelos conhecimentos compartilhados.

Aos professores do PPGCTA pela sabedoria compartilhada, em especial, aos doutores Wanessa Algarte Ramsdorf, Marcelo Real Prado e Thomaz Aurélio Pagioro pelas considerações e contribuições ao estudo.

A Dra. Gislaíne de Fátima Filla, por acompanhar e participar do meu trabalho desde a graduação. Sou muito grata por sua confiança.

Ao Dr. André Andrian Padial, pelo auxílio e ensinamentos no processo de aprendizado das análises estatísticas e também na construção dos resultados do trabalho.

Aos colegas do curso, pela companhia e pela persistência de todos nós em meio aos contratemplos do mestrado. Em especial aos queridos amigos Vânia e Paulo.

Aos amigos do Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA), Rafael, Alessandra, Rodrigo, Taís, Luma, Alexandre, Alinne, Fran, Carla, Gilson e Fabiano. Agradeço o auxílio durante as coletas e análises e pelo apoio nos momentos de dificuldade.

A toda equipe do IPeC e aos amigos do Projeto Boto-cinza, Clarissa, Rebeca, Caio, Eric, Mariana, Letícia, Lisa, Daniela, Julieta, Daniel, Lucimary, Daiana, Maura e Ana pela motivação durante os anos de trabalho e por compartilharem do mesmo ideal. Especialmente, ao Seu Marapé pela disposição durante as coletas.

Aos meus queridos amigos e amigas por dividirem comigo todas as alegrias desta vida. Especialmente as minhas “irmãs” Sabrina, Ligie e Maryana pelo suporte durante esta minha caminhada e por estarem sempre presentes para meus desabafos e nos momentos de descontração, dando sempre a força necessária para que eu não desistisse.

A toda minha amada família que sempre esteve ao meu lado. Em especial aos meus pais, Mariza e José Carlos, meus avós Adelaide e Nivaldo, e ao meu irmão Hugo, que compreendem, incentivam e apoiam meu sonho, sempre me dando apoio incondicional e irrestrito durante o desenvolvimento dos estudos.

A todos aqueles que, de alguma forma, auxiliaram no processo produtivo para o desenvolvimento e conclusão da pesquisa.

E a Deus que nos dá tudo aquilo que merecemos.

## RESUMO

SALGADO, Lilian Dalago. **Avaliação da biodisponibilidade e a bioacumulação de metais em botos-cinza do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia, SP.** 2015. 84 f. Dissertação – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

O Rio Ribeira de Iguape é o maior responsável pelo aporte de água doce e sedimentos em suspensão ao Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia (CELIC), que abriga uma população de cerca de 200 botos-cinza. A bacia deste rio foi fortemente afetada por atividades mineradoras, que contaminaram os sedimentos ao longo de seu curso e em parte do estuário. Este estudo avaliou a variação espacial e temporal dos parâmetros físicos e químicos do ambiente, a biodisponibilidade do Fe, Zn, Mn, Co, Cu, Cr, Cd, Pb e Ni nos sedimentos e a acumulação destes elementos no fígado de 21 golfinhos da espécie *Sotalia guianensis*. A água e os sedimentos foram amostrados em 8 pontos ao longo do sistema em três diferentes coletas entre os anos de 2013 e 2014 e as amostras de tecidos foram obtidas através do monitoramento de praias entre 2009 a 2012. Algumas condições abióticas encontradas entre as porções norte e sul do sistema diferiram em grande grau, com maior destaque à salinidade, resistividade, OD, pH e ao aporte de nutrientes e metais. O Pb, Zn, Cu, Mg e Fe apresentaram altos valores nos sedimentos próximos a Iguape, sendo considerados como fortemente biodisponíveis. Ainda, a razão SEM/SVA dos íons metálicos Pb, Cd, Ni, Cu e Zn apontou maior toxicidade dos sedimentos desta região. Houve correlações positivas entre estes elementos indicando que provavelmente tenham as mesmas fontes, sendo provenientes do arraste realizado pelo Rio Ribeira de Iguape. No fígado dos golfinhos, as concentrações deram-se na seguinte ordem de grandeza: Fe>Zn>Cu>Mn>Cr>Pb>Ni>Co>Cd. O Fe e o Zn apresentaram as maiores variações entre os metais e o Pb teve a maior variação e média descritas para a espécie ( $1,94 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Não foram observadas correlações no acúmulo dos metais entre os sexos e o comprimento corporal dos animais. No entanto, animais infantis apresentaram maiores concentrações de metais essenciais, estando estes valores ligados ao período de rápido crescimento pós-natal. Considerando-se o histórico local e os valores observados para a biodisponibilidade dos metais, o estudo ressalta a utilização do boto-cinza como sentinela sendo esta avaliação uma importante abordagem para o monitoramento ambiental uma vez que permite a medição direta da biodisponibilidade dos poluentes. A alta média observada para o chumbo nos botos pode refletir a contaminação ambiental local causada por atividades mineradoras e indicar uma possível transferência trófica, uma vez que a dieta é uma das principais vias da exposição ao elemento.

**Palavras-chave:** Poluição. Chumbo. Estuário. Sedimento. *Sotalia guianensis*.



## ABSTRACT

SALGADO, Lilian Dalago. **Assessment of bioavailability and bioaccumulation of metals in Guiana dolphins of the Estuarine-Lagoon Complex of Iguape-Cananéia. SP.** 2015. 84 f. Dissertação – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

The Ribeira de Iguape river is the most responsible for the input of freshwater and sediments in suspension to the Estuarine-Lagoon Complex of Iguape-Cananéia (CELIC), which has a population of about 200 Guiana dolphins. The basin of this river was strongly affected by mining activities, which contaminating the sediments along its course and in part of the estuary. This study evaluated the spatial and temporal variation of physical and chemical parameters of the environment, the bioavailability of Fe, Zn, Mn, Co, Cu, Cr, Cd, Pb and Ni in the sediments and the accumulation of these elements in the liver of 21 dolphins of the species *Sotalia guianensis*. The water and sediment were sampled in 8 points throughout the system in three different samples between the years 2013 and 2014 and the tissue samples were obtained by monitoring of the beaches between 2009 and 2012. The trophic conditions found between the portions differ in great degree, most notably salinity, resistivity, DO, pH and the supply of nutrients and metals. The metals Pb, Zn, Cu, Mg and Fe showed high values in sediments near Iguape, being considered as strong bioavailable. The SEM/SVA reason for the metallic ions Pb, Cd, Ni, Cu and Zn showed greater toxicity of the sediments in this region. There were positive correlations between these elements indicating that they probably have the same sources, from the drag made by the Ribeira river. In the liver of the dolphins, the concentrations were given in the following order of magnitude: Fe>Zn>Cu>Mn>Cr>Pb>Ni>Co>Cd. The metals Fe and Zn showed higher values between metals and the Pb had the highest mean and variance ever described for the species ( $1.94 \mu\text{g g}^{-1}$ ). There were no correlations in the accumulation of metals between the sexes and the body length of the animals. However, infants showed higher concentrations of essential metals, and these values are related to the periode of rapid postnatal growth. Considering the local history and the bioavailability values observed for the metals, this study emphasizes the use of the Guiana dolphin as sentinel, this being an important approach for environmental monitoring once it allows direct measurement of the bioavailability of metals. The high mean of lead observed in the dolphins may reflect the local environmental contamination caused by mining activities and indicate a possible trophic transfer, since the diet is a major route of exposure to the element.

**Keywords:** Pollution. Lead. Estuary. Sediment. *Sotalia guianensis*.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Localização e coordenadas geográficas dos pontos amostrais de água e sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia. Cinco pontos ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e três ao Norte (N1, N2 e N3).....	26
Tabela 1.2. Metodologias empregadas nas análises de nitrogênio e fósforo em água e sedimentos.	27
Tabela 1.3. Intervalo de linearidade (IL), coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método para os metais estudados.....	29
Tabela 1.4. Correlação das variáveis originais com o primeiro eixo da Análise de Componentes Principais para os parâmetros ambientais estudados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. ....	32
Tabela 1.5. Parâmetros físicos e químicos das amostras de água coletadas em oito pontos ao longo do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia em três campanhas amostrais: Ago./13 (C1: Inverno), Nov./13 (C2: Primavera) e Abr./14 (C3: Outono).....	35
Tabela 1.6. Valores (média $\pm$ desvio padrão) dos metais estudados (em $\text{mg.kg}^{-1}$ ) em oito pontos de coleta ao longo do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) em duas campanhas amostrais: Ago./13 (C1: Inverno), Nov./13 (C2: Primavera).....	50
Tabela 2.1. Intervalo de linearidade (IL), coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método para os metais estudados.....	75
Tabela 2.2. Dados sobre <i>S. guianensis</i> amostrados no período de agosto de 2009 a julho de 2012 no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia. ....	77
Tabela 2.3. Comparação dos valores das concentrações de metais em fígados de <i>S. guianensis</i> encontrados neste estudo com a literatura brasileira. ....	79
Tabela 2.4. Correlação das variáveis originais com os dois primeiros eixos da Análise de Componentes Principais para os elementos metálicos estudados no fígado de <i>S. guianensis</i> . ....	89
Tabela 2.5. Resultados da Análise de Kruskal-Wallis entre as concentrações de metais no fígado e para os dois primeiros eixos da PCA, resumindo todos os metais, entre os estágios de desenvolvimento de <i>S. guianensis</i> . ....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia com destaque para os pontos de coleta. Cinco pontos ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e três ao Norte (N1, N2 e N3) (Adaptado de Oliveira, 2009). .....	26
Figura 1.2. Sistema para a extração, arraste e retenção do sulfeto volatilizado por acidificação. ....	28
Figura 1.3. Níveis pluviométricos diários da estação Esteiro do Morro, em Cananéia – SP, no período de julho de 2014 a junho de 2014. Períodos de mostragem: (C1: 2ª quinzena de Ago/13 - /Inverno, C2: 2ª quinzena de Nov/13 - Primavera e C3: 2ª quinzena de Abr/14 - Outono). .....	31
Figura 1.4. Gráficos dos escores da ordenação PCA para as variáveis ambientais coletadas (ver métodos). A) Diferenças entre os períodos de amostragem para pontos localizados no norte do estuário (N1, N2 e N3). B) Diferenças entre períodos de amostragem para pontos localizados no sul do estuário (S1, S2, S3, S4 e S5). C) Diferenças entre os pontos de coleta no inverno de 2013 (C1). D) Diferenças entre os pontos de coleta na primavera de 2013 (C2). E) Diferenças entre os pontos de coleta no outono de 2014 (C3). A porcentagem de explicação de cada eixo, assim como as principais variáveis relacionadas com o primeiro eixo (o único interpretável segundo o critério de <i>broken-stick</i> ) também são apresentadas. A localização espacial dos pontos pode ser comparada com a mostrada no mapa (Ver Figura 1.1). .....	34
Figura 1.5. Variação do oxigênio dissolvido (OD), em $\text{mg.L}^{-1}$ , nos pontos amostrados (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) nas diferentes coletas realizadas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono). Com destaque ao valor de $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , indicado como mínimo pela legislação (CONAMA, 2005). .....	37
Figura 1.6. Variação da concentração de nitrito (A), nitrato (B) e N-amoniaco (C) dissolvido (em $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nos pontos amostrados (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) nas três coletas realizadas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono). .....	42
Figura 1.7 Variação da concentração de ortofosfato ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nos pontos amostrados (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) nas diferentes coletas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono). .....	44
Figura 1.8. Variação da concentração de nitrogênio total (A) fósforo total (B) (em $\text{mg.kg}^{-1}$ ) nas amostrados de sedimento (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) nas diferentes coletas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono). .....	47
Figura 1.9. Variação da concentração de sulfeto volatilizado por acidificação (SVA) nos sedimentos, em milimol SVA por kg de sedimento, nos pontos amostrais entre as diferentes coletas (C1: Inverno e C2: Primavera). .....	48
Figura 1.10. Variação das concentrações dos íons ferro, manganês, cobre, zinco e chumbo nos sedimentos dos pontos amostrados na região sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e região norte (N1, N2 e N3) nas coletas de inverno (C1) e de primavera (C2). .....	51
Figura 1.11. Variação da razão SEM/SVA determinadas nas amostras de sedimentos da região sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e região norte (N1, N2 e N3) do Sistema Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia nas coletas (C1: Inverno e C2: Primavera). .....	56

Figura 2.1. Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia e sua localização no Brasil. (Adaptado de Oliveira, 2009). .....74

Figura 2.2. Interações e sinais observados durante a necropsia do espécime Sg18. A) Encalhe do espécime Sg18. B) Marcas na nadadeira peitoral causadas por redes de pesca, evidência de interação com atividade pesqueira. C) Coleta de leite, indicativo de recente gestação. D) Cistos de *H. brasiliensis* nos brônquios pulmonares. E) Necrose observada no tecido estomacal da terceira câmara do estômago. F) Lesões dérmicas no pedúnculo caudal, indicação de infecção por Poxvírus. ....87

Figura 2.3. Análise de componentes principais resumindo os indivíduos de *Sotalia guianensis* em relação às concentrações de metais quantificados no fígado. Adultos, juvenis e infantes estão diferenciados no gráfico. As porcentagens de explicação de cada eixo também estão mostradas, assim como as variáveis que mais contribuem com cada eixo (veja também Tabela 2.4). Nesse caso, somente os dois primeiros eixos são interpretáveis segundo o critério de *broken-stick*. ....90

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	- Agência Nacional das Águas
ANCOVA	- Análise de Covariância
ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	- <i>American Public Health Association</i> (Associação de Saúde Pública Americana)
As	- Arsênio
Cd	- Cádmio
CELIC	- Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia
Cfa	- Clima temperado úmido com verão quente
cm	- Centímetros
Co	- Cobalto
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	- Cromo
Cu	- Cobre
°C	- Graus Célcus
DP	- Desvio padrão
FAAS	- <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)
Fe	- Ferro
g	- Gramas
HCl	- Ácido clorídrico
Hertz	- Unidade de medida de frequência
HNO <sub>3</sub>	- Ácido nítrico
H <sub>2</sub> S	- Sulfeto de hidrogênio
ICMBIO	- Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
IL	- Intervalo de Linearidade
IPeC	- Instituto de Pesquisas Cananéia
IUCN	- <i>International Union for Conservation of Nature</i> (União internacional para conservação da natureza)
km	- Kilômetros
Km <sup>2</sup>	- Kilômetros quadrados
LD	- Limite de Detecção
LQ	- Limite de Quantificação
mg.kg <sup>-1</sup>	- Miligramas por kilo

mg.L <sup>-1</sup>	- Miligramas por litro
Milimol.kg <sup>-1</sup>	- Milimolares por kilo
mL	- Mililitros
mm	- Milímetros
Mn	- Manganês
mol.L <sup>-1</sup>	- Molaridade
m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	- Metros cúbicos por segundo
mV	- Milivolt
NaOH	- Hidróxido de sódio
N <sub>2</sub>	- Nitrogênio
Ni	- Níquel
NTU	- Unidades Nefelométricas de Turbidez
OD	- Oxigênio Dissolvido
%OD	- Saturação de Oxigênio Dissolvido
ORP	- Potencial Redox
Pb	- Chumbo
PCA	- Análise de Componentes Principais
PEL	- <i>Probable Effect Level</i> (Nível de alta probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos)
pH	- Potencial Hidrogeniônico
r <sup>2</sup>	- Coeficiente de correlação linear
SEM/SVA	- Sulfetos Volatizados por Acidificação e Metais Extraídos Simultaneamente
µg/L	- Micrograma por litro
µg g <sup>-1</sup>	- Micrograma por grama
µm	- Micrómetro
µS s <sup>-2</sup>	- Unidade de condutividade
TEL	- <i>Threshold Effect Level</i> (Nível de baixa probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos)
TDS	- Sólidos Totais Dissolvidos
U.S. EPA	- <i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
UNESCO	- <i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i> (Organização das Nações Unidas para a educação, a ciência e a cultura)
Zn	- Zinco
Ω m	- Ohm metro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>IMPACTOS ANTRÓPICOS NO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA: PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO AMBIENTE E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS .....</b>	<b>19</b>
2.1	RESUMO .....	19
2.2	ABSTRACT .....	20
2.3	INTRODUÇÃO .....	20
2.4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
2.4.1	Área de estudo .....	25
2.4.2	Amostragem.....	26
2.4.3	Análises físicas e químicas da água e do sedimento.....	27
2.4.4	Análise granulométrica.....	28
2.4.5	Determinação de sulfetos volatizados por acidificação (SVA) e biodisponibilidade de íons metálicos extraídos simultaneamente (SEM).....	28
2.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
2.5.1	Variação da concentração dos parâmetros medidos <i>in situ</i> .....	32
2.5.2	Variação da concentração das formas de nitrogênio analisadas.....	40
2.5.3	Variação da concentração de fósforo .....	43
2.5.4	Análise do sedimento .....	44
2.5.5	Metais Biodisponíveis nos sedimentos.....	48
2.6	CONCLUSÃO.....	58
2.7	REFERÊNCIAS.....	59
<b>3</b>	<b>BIOACUMULAÇÃO DE METAIS EM BOTOS-CINZA (<i>Sotalia guianensis</i>) DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA.....</b>	<b>69</b>
3.1	RESUMO .....	69
3.2	ABSTACT .....	70

<b>3.3</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>70</b>
<b>3.4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>73</b>
3.4.1	<i>Área de estudo</i> .....	73
3.4.2	<i>Amostragem</i> .....	74
3.4.3	<i>Determinação de metais nas amostras de fígados de botos-cinzas</i> .....	74
<b>3.5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>76</b>
<b>3.6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>92</b>
<b>3.7</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>94</b>
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>100</b>
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>102</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Após a Revolução Industrial, a atividade humana aumentou extremamente o fluxo de vários elementos químicos para o ambiente sendo grande parte ainda, de toxicidade e efeitos desconhecidos (NRIAGU, 1996). Muitas destas substâncias são utilizadas diariamente estando presente em efluentes de diversas fontes, com diferentes compostos dissolvidos ou não, que são muitas vezes lançados sem nenhum tipo de tratamento, pela precipitação pluvial e/ou através dos cursos de água até os mares (DINIZ; MEYER, 2004). Atualmente, cerca de 60% da população mundial vive a menos de 100 km do mar, e esta realidade tem promovido grandes pressões sob o meio marinho, causando alterações em nível global, impactando a biodiversidade, o ciclo ecológico marinho e a saúde pública (MOURA et al., 2011).

Estes impactos são mais concentrados e evidentes em áreas de grandes concentrações urbanas (DINIZ; MEYER, 2004). No Brasil, 16 regiões metropolitanas encontram-se à beira-mar, representando mais de 35 milhões de habitantes (cerca de 20% da população do país) em menos de 1% do território nacional (OLIVEIRA; NICOLODI, 2012). Por consequência da extensa ocupação, da má gestão das cidades e da falta de fiscalização ambiental, os ecossistemas costeiros da região sudeste do país acabam sendo contaminados por efluentes industriais, domésticos e agrícolas, fazendo com que a poluição química se torne uma grande ameaça à biota local (FERREIRA; HORTA; CUNHA, 2010; OLIVEIRA; NICOLODI, 2012; MAHIQUES et al., 2013). Nestas regiões localizam-se também os principais polos petroquímicos e sistemas portuários, principais responsáveis pela degradação dos ecossistemas marinhos (DINIZ; MEYER, 2004).

A introdução de materiais e contaminantes no sistema aquático é uma perturbação que pode dar início a uma complicada série de reações químicas e biológicas (MOURA et al., 2011), entretanto, para se chegar ao entendimento dos efeitos da poluição, é necessário compreender a intrincada relação de reações que compõem o sistema, entendendo-se a dinâmica ambiental local e as pressões às quais o ecossistema está exposto (FROEHNER; MARTINS, 2008; MORAES; ABESSA, 2014). Grande parte dos recursos pesqueiros do país provém de regiões estuarinas, fazendo-se necessário o monitoramento do *status* de contaminação destas áreas, bem como da biota, principalmente pelo fato de que os recursos

pesqueiros são a base econômica de muitas cidades litorâneas, como o caso do litoral sul paulista, com uma grande variedade de peixes, moluscos e crustáceos (BARBIERI et al., 2014).

Os contaminantes que causam maior preocupação são aqueles que possuem persistência ambiental, biodisponibilidade, tendência de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica e efeitos tóxicos aos seres vivos (TAVARES; CARVALHO, 1992; MOURA et al., 2011). Os metais pesados apresentam estas propriedades, tornando-os de grande interesse biológico e ecológico (NRIAGU, 1996). Alguns destes elementos ocorrem naturalmente no ambiente e muitos são essenciais para o metabolismo e a vida (TAVARES; CARVALHO, 1992; O'SHEA, 1999; MOURA et al., 2011), porém, quando em excesso, podem se tornar tóxicos e a persistência destes elementos no ambiente garante os efeitos em longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões (TAVARES; CARVALHO, 1992).

A contaminação dos sistemas aquáticos por elementos metálicos pode ser confirmada através da análise da água, do sedimento e dos organismos (FERREIRA; HORTA; CUNHA, 2010). Devido a suas características, os metais pesados tendem a se associar às partículas e se acumular nos sedimentos, contudo, diversos processos bióticos e abióticos podem remobilizar tais elementos (TAVARES; CARVALHO, 1992). Uma vez no ambiente aquático, podem ocorrer sob diversas formas químicas que, conseqüentemente, irão afetar suas propriedades tóxicas (DINIZ; MEYER, 2004; MOURA et al., 2011). Assim, a análise dos sedimentos e das condições do ambiente se tornam ferramentas indispensáveis na avaliação da qualidade ambiental.

Os mamíferos aquáticos são considerados bons indicadores dos níveis de poluentes químicos no ambiente marinho por ocuparem alto nível na cadeia alimentar, possuírem longa vida e armazenarem energia em volumosas camadas de gordura (O'SHEA, 1999; SICILIANO; ALVES; HACON et al., 2005). Estas qualidades os colocam em posição cronicamente exposta à contaminação por metais, especialmente as espécies que apresentam distribuição costeira, onde são mais afetadas pelas atividades humanas (MOURA et al., 2014).

A contaminação química e a introdução de patógenos, relacionadas à deterioração da saúde ambiental, já são admitidas como ameaça para as espécies de cetáceos (KUNITO et al., 2004; ICMBIO, 2011; MOURA et al., 2014). Porém, na região de Iguape-Cananéia os estudos com metais são ainda incipientes e pouco se

sabe sobre como a contaminação ambiental, causada pelas atividades mineradas, afetam a vida aquática da região.

A região do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia (CELIC) situa-se no extremo sul do litoral de São Paulo e abriga uma população de cerca de 200 indivíduos de botos-cinza (*Sotalia guianensis*). A área está contida no maior remanescente contínuo de Mata Atlântica do país e conta com um mosaico de Unidades de Conservação, representando um dos mais importantes ecossistemas estuarinos da costa brasileira (SCHAEFFER-NOVELLI; MESQUITA; CINTRÓN-MOLERO, 1990; MORAIS; ABESSA, 2014). Entretanto, o ambiente sofreu fortes alterações no século passado devido à entrada das águas do Rio Ribeira de Iguape, que causou diversas mudanças na salinidade, no pH e no aporte de sedimentos e nutrientes em sua porção norte (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a).

A bacia do Ribeira comportou até 1996 diversas minas de extração de Pb, Zn, Cu e As, que acabaram por contaminar os sedimentos ao longo de seu curso e seu desvio fez com que o sistema estuarino agisse como destino final destes contaminantes (MAHIQUES et al., 2013). Somado a isto, as cidades litorâneas da região exibem tratamento inadequado e insuficiência das redes de coletas de esgotos (MALUF, 2009; BARBIERI et al., 2014; MORAIS; ABESSA, 2014).

Estudos anteriores relataram o alto impacto humano na região norte do estuário (MALUF, 2009; SOUZA, 2010; BARBIERI et al., 2014; MORAIS; ABESSA, 2014) e altos teores de metais nos sedimentos (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a; MAHIQUES et al., 2009; MAHIQUES et al., 2013), sua acumulação pela biota (MACHADO et al., 2002; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; RODRIGUES et al., 2012; FERNANDEZ et al., 2014) e até mesmo pela população humana (CUNHA et al., 2005), com destaque aos elevados teores de zinco, chumbo e cádmio.

Colaborando para isso, o propósito deste estudo foi identificar possíveis contaminações na região e na população local de *Sotalia guianensis* através da avaliação da variação dos parâmetros físicos e químicos do ambiente, da biodisponibilidade e da bioacumulação de metais em fígado de botos-cinza. Buscou-se assim, contribuir na formação de um quadro atual para o status de conservação da espécie no Brasil e a saúde ambiental local, apresentando novas informações que possam auxiliar na avaliação de possíveis riscos na relação entre os agentes nocivos à saúde humana e ao meio ambiente na região.

**CAPÍTULO 1**

**ARTIGO**

**IMPACTOS ANTRÓPICOS NO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-  
CANANÉIA: PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO AMBIENTE E  
BIODISPONIBILIDADE DE METAIS**

## 2 IMPACTOS ANTRÓPICOS NO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA: PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DO AMBIENTE E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS

### 2.1 RESUMO

O Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia (CELIC) apresenta condições ambientais bastante distintas entre suas porções norte e sul, sendo que em Cananéia (sul) encontram-se características típicas de ambiente estuarino, e em Iguape (norte) encontram-se características predominantemente fluviais. A bacia do Rio Ribeira de Iguape, maior responsável pelo aporte de água doce e sedimentos em suspensão ao sistema, foi bastante afetada pela atividade mineradora que acabou por contaminar os sedimentos ao longo de seu curso. Este estudo objetivou avaliar as variações espaciais e temporais dos metais Fe, Zn, Mn, Co, Cu, Cr, Cd, Pb e Ni no sedimento superficial local e sua biodisponibilidade, bem como os parâmetros físicos e químicos da água e dos sedimentos, em 8 pontos ao longo do estuário, em três diferentes coletas amostrais entre 2013 e 2014. Os procedimentos analíticos para a determinação da biodisponibilidade dos metais foram conduzidos pelo método da extração simultânea de íons metálicos e sulfetos volatizados por acidificação (SEM/SVA) com as determinações feitas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). As condições ambientais encontradas diferiram em grande grau entre as porções, com maior destaque aos baixos valores de salinidade e pH, e as altas concentrações de ortofosfato, nitrogênio amoniacal e nitrato nos pontos amostrados a norte. Foi possível observar que as diferentes estações interferem nos parâmetros abióticos, agindo diretamente na alteração das concentrações de nutrientes. Os metais Pb, Zn, Cu, Mg e Fe apresentaram altos valores nos sedimentos próximos a Iguape, sendo considerados como fortemente biodisponíveis. Houve correlações positivas entre estes elementos indicando que provavelmente tenham as mesmas fontes, sendo provenientes do arraste feito pelo Rio Ribeira de Iguape. A razão SEM/SVA dos íons metálicos Pb, Cd, Ni, Cu e Zn apontou maior toxicidade dos sedimentos da porção norte, destacando seu potencial de causar efeitos adversos a biota local. Estes resultados indicam a grande influência do centro urbano de Iguape, das atividades mineradoras e dos passivos ambientais deixados para trás, somadas à característica de persistência dos metais no ambiente. Assim, a avaliação das condições ambientais e o estudo de metais na região continuam tendo grande importância para o monitoramento contínuo da qualidade ambiental e da contaminação da biota local. Especialmente, em caso de mudanças das condições físico-químicas, para a detecção de ressolubilização em fase aquosa, uma vez que o tempo de residência dos metais nos sedimentos depende das alterações dentro de um sistema aquático.

**Palavras-chave:** Estuário. Impacto antrópico. Nutrientes. Mineração. Chumbo.

## 2.2 ABSTRACT

The Estuarine-Lagoon Complex of Iguape-Cananéia (CELIC) presents very different environmental conditions between its northern and southern portions, in Cananéia (south) are found typical characteristics of estuarine environment, and in Iguape (north) the characteristics are predominantly from freshwater environments. The basin of the Ribeira river, most responsible for the freshwater inflow and suspended sediment to the system, was greatly affected by the mining activity which eventually contaminated the sediments along its course. This study aimed to evaluate the spatial and temporal variations of metals Fe, Zn, Mn, Co, Cu, Cr, Cd, Pb and Ni in the surface sediment and its bioavailability as well as the physical and chemical parameters of the water and sediment in 8 points along the estuary, in three different sample collections between 2013 and 2014. The analytical procedures for determining the bioavailability of metals were conducted by the method of simultaneous extraction of metallic ions and sulfide volatilized by acidification (SEM/AVS) with the determinations made by atomic absorption spectrometry (FAAS). The environmental conditions encountered differ to a large degree between the portions with greater emphasis on the low salinity and pH, and high concentrations of orthophosphate, ammonium nitrogen and nitrate in the sampled points at north. It was observed that the different seasons interfere with abiotic parameters, acting directly on the changes of nutrient concentrations. The Pb, Zn, Cu, Mg and Fe showed high values in sediments near Iguape, being considered as strong bioavailable. There were positive correlations between these elements indicating that they probably have the same sources, from the drag made by the Ribeira river. The reason SEM/AVS of metallic ions Pb, Cd, Ni, Cu and Zn showed greater toxicity of the northern portion sediments, indicating its potential to cause adverse effects to the local biota. These results indicate the great influence of the urban center of Iguape, of the mining activities and the environmental liabilities left behind, combined with the characteristic of the persistence of metals in the environment. Thus, assessment of environmental conditions and the study of metals in the region continue to have great importance for the continuous monitoring of environmental quality and contamination of local biota. Especially in case of changes of the physico-chemical conditions for the detection of resolubilization in aqueous phase, since the residence time of the metals in the sediments depends on changes within a water system.

**keywords:** Estuary. Anthropic impact. Nutrients. Mining. Lead.

## 2.3 INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico e o desenvolvimento socioeconômico ocorrido nas últimas décadas vieram acompanhados da degradação ambiental e acabaram por alterar a qualidade de corpos hídricos, tanto continentais quanto costeiros, ao

redor do mundo (FROEHNER; MARTINS, 2008). Os lançamentos de efluentes domésticos, industriais e agrícolas nos ambientes aquáticos modificam as propriedades físicas, químicas e biológicas da água afetando profundamente sua qualidade (AUSTIN et al., 2013), podendo provocar alterações drásticas no ecossistema, como diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido, aumento da turbidez, alterações no pH e aumento da concentração de nitrogênio e fósforo (FROEHNER; MARTINS, 2008). Estas alterações interferem na dinâmica do ambiente e refletem negativamente nas condições ideais para a sobrevivência dos organismos, podendo limitar o seu uso através da alteração da qualidade da água e/ou até mesmo fazer com que este recurso torne-se uma ameaça à saúde humana (MOURA et al., 2011).

A introdução de contaminantes e materiais nos sistemas aquáticos pode dar início a uma complicada série de reações químicas e biológicas (MOURA et al., 2011), entretanto, para o entendimento de seus efeitos, é necessário compreender a complexa relação de reações que compõem o sistema, a dinâmica ambiental local e as pressões às quais o ecossistema está exposto (FROEHNER; MARTINS, 2008). Desta maneira, a obtenção de alguns parâmetros químicos e físicos e a observação das flutuações destes parâmetros é necessária para compreensão da qualidade ambiental, tendo-se ainda, aliados a estas características, a natureza do solo, as condições climáticas e o grau de poluição que é conferido ao ambiente, que faz com que a quantidade e a natureza dos constituintes presentes na água variem constantemente (ESTEVES, 2011).

Nos ambientes aquáticos, os metais podem ser de ocorrência natural e apresentar concentrações variáveis, de acordo com a matriz geológica em que se encontram. No entanto, o desenvolvimento industrial tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação ambiental em relação a estes elementos. Os íons metálicos possuem grande persistência ambiental, potencial tóxico aos seres vivos e apresentam propriedades de bioacumulação e biomagnificação (TAVARES; CARVALHO, 1992). As atividades industriais e de mineração são responsáveis pela alteração e distribuição desses elementos no planeta (NRIAGU, 1996).

No ambiente aquático quatro compartimentos podem ser distinguidos, os quais possuem forte interação entre si, sendo: as águas superficiais, o material em suspensão, os sedimentos e as águas intersticiais. No material em suspensão os metais podem estar sofrendo alterações no equilíbrio de adsorção/dessorção e

precipitação. O material em suspensão e os sedimentos depositados estão interligados por meio dos processos de erosão e sedimentação. Estes processos são abastecidos pelas águas intersticiais que podem apresentar altas concentrações de metais, ocorrendo após a deposição. Os teores nas águas superficiais podem ainda ser influenciados pelos processos de difusão, consolidação e bioturvação (OLIVEIRA, 2006).

Em águas naturais, os metais existem na forma dissolvida, coloidal e em suspensão (particulada), sendo que a proporção destas formas varia, em função do metal e das características físicas e químicas na água (pH, potencial redox, agentes complexantes orgânicos e inorgânicos, concentração do oxigênio dissolvido), variando também a sua toxicidade (WHO, 1998). Os sedimentos aquáticos possuem elevadas capacidades de sorção e acumulação, desempenhando um importante papel no destino final de poluentes metálicos, permitindo que a avaliação deste compartimento possa ser usada para detectar a presença dos metais que não permanecem solúveis após atingirem as águas superficiais (COTTA, REZENDE; PIOVANI, 2006). Comumente, as concentrações encontradas nos sedimentos tendem a ser bastante superiores às encontradas na água, assim, o sedimento pode representar um potencial latente de degradação continuada dos ambientes aquáticos, mesmo que a coluna d'água e a biota não apresentem concentrações acima das permitidas (COTTA, REZENDE; PIOVANI, 2006; HATJE et al., 2009).

A presença de metais nos sedimentos é complexa pelo fato destes contaminantes poderem existir de diversas formas, variando de acordo com a natureza das fontes que originou o sedimento, transporte e sua deposição no meio (HATJE et al., 2009).

A granulometria e a composição dos sedimentos são de grande interesse para a compreensão da dinâmica dos metais nesta matriz. A troca de íons entre a coluna da água e o sedimento aumenta na fração granulométrica fina, principalmente pela existência de maior área superficial, mas também por apresentar argilominerais de diferentes grupos, alguns com elevada capacidade de troca de cátions. Assim, as frações mais finas, como silte e argila (<63  $\mu\text{m}$ ) apresentam maiores concentrações de metais que as frações granulométricas maiores (como a areia). Dependendo da ligação existente entre o metal e a fração mais fina dos sedimentos, os mesmos podem ser tóxicos à biota (LIMA et al., 2001).



Baías e estuários agem como barreiras geoquímicas, pois intensificam a fixação e acumulação de metais nos sedimentos, especialmente quando estão associados a áreas de manguezais. Segundo Amorim et al. (2008) estes elementos permanecem associados a frações finas de argila e silte e a matéria orgânica, que são encontrados em abundância nestes ecossistemas.

Diversos processos bióticos e abióticos podem remobilizar as espécies metálicas do sedimento, afetando a qualidade da água e causando bioacumulação e transferência na cadeia trófica (JESUS et al., 2004). Os contaminantes são geralmente liberados quando ocorrem alterações ambientais bióticas e/ou abióticas, podendo assim, o compartimento do sedimento agir como transportador e fonte potencial de contaminação em um ambiente aquático (FROEHNER; MARTINS, 2008).

A determinação dos teores de metais nos sedimentos fornece importante informação sobre os níveis destes no ambiente, podendo revelar o histórico local e ainda possibilitar o conhecimento das principais fontes de poluição dentro de um determinado sistema aquático (JESUS et al., 2004). A análise da concentração dos sulfetos volatizados por acidificação (SVA) é importante, uma vez que os metais divalentes (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) são dissolvidos nas águas intersticiais dos sedimentos e podem deslocar o ferro do sulfeto de ferro (FeS) e originar o sulfeto metálico insolúvel, diminuindo sua biodisponibilidade aos organismos (HOOP et al., 1997; RICKARD; MORSE, 2005).

A contribuição dos quatro reservatórios abióticos à carga de metais para os organismos aquáticos depende da sua biodisponibilidade em seu habitat, associados à forma química predominante. Dentro de cada compartimento, os metais estão presentes em várias formas (especiação), com diferenças no comportamento geoquímico e biodisponibilidade (OLIVEIRA, 2006). Segundo a World Health Organization (WHO, 1998) a maior toxicidade dos metais é dada em suas formas iônicas livres e, ainda de acordo com Silva, Monteiro e Castilhos (2005), os efeitos desses poluentes podem ser letais ou sub-letais para todos os organismos aquáticos, que podem exibir respostas que vão desde adaptações sutis até efeitos drásticos, como morte ou migração das áreas afetadas.

O Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia (CELIC) sofre, até os dias de hoje, a influência das atividades de mineração e refino de metais exercidas na região do Alto Vale do Rio Ribeira de Iguape, que foi durante muitos anos

nacionalmente conhecida como a maior produtora de chumbo do país (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a; MAHIQUES et al., 2009). Segundo Cunha et al. (2005) a escória de forno e o rejeito produzido durante os processos metalúrgicos eram, até 1990, lançados diretamente no Rio Ribeira de Iguape, o que contaminou os sedimentos ao longo de seu curso.

A construção de um canal artificial, no Séc. XIII, permitiu a entrada das águas e o aporte de metais do Ribeira ao estuário, fazendo com que o CELIC atue como destino final destes contaminantes (MAHIQUES et al., 2013), que chegam através do material particulado (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a). Adicionalmente, as cidades litorâneas da região exibem a falta de tratamento adequado e a insuficiência das coletas de esgotos, que fazem com que os efluentes sejam despejados *in natura* nos rios ou diretamente no mar (MALUF, 2009; BARBIERI et al., 2014; MORAIS; ABESSA, 2014). Estudos anteriores na área do presente estudo relataram altos teores de metais nos sedimentos (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008a; MAHIQUES et al., 2009; MAHIQUES et al., 2013), na biota aquática (MACHADO et al., 2002; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; RODRIGUES et al., 2012; FERNANDEZ et al., 2014) e até mesmo na população humana que habita localidades próximas às minas de extração (CUNHA et al., 2005), com destaque aos teores de zinco, chumbo e cádmio.

A contaminação em sedimentos de superfície de ambientes abrigados, como os estuários, tem sido bastante estudada, devido ao fato destes ambientes proverem grande parte dos recursos pesqueiros e receberem grande quantidade de descarga oriunda das atividades humanas (DINIZ; MEYER, 2004; MOURA et al., 2011; BARBIERI et al., 2014). Segundo Maluf (2009) o estudo e o monitoramento de poluentes metálicos em águas costeiras são importantes para fornecer subsídios aos tomadores de decisões, para que possam promover ações de proteção e uso sustentável do meio marinho, bem como da proteção à saúde humana.

Contribuindo para elucidar o quadro atual da saúde ambiental local, o propósito deste estudo foi identificar possíveis contaminações nos sedimentos do CELIC por meio da avaliação das variações espaciais e temporais da biodisponibilidade dos metais Fe, Zn, Mn, Cr, Co, Cu, Cd, Pb e Ni (a razão entre SEM/SVA), bem como dos parâmetros abióticos da água e dos sedimentos.

## 2.4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.4.1 Área de estudo

O Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia possui área total de 2.500 km<sup>2</sup> e situa-se no extremo sul do Estado de São Paulo, entre as latitudes de 24° 50` a 25° 10` S e longitudes 47° 25` a 48° 00` W (Figura 1.1). Compreende a um complexo sistema de canais, entre quatro grandes ilhas (Cardoso, Cananéia, Comprida e Iguape), com longos e estreitos canais que se estendem aproximadamente paralelos à costa. Estes são denominados de Mar de Cubatão, Mar de Cananéia e Mar Pequeno, com 6, 10 e 6 metros de profundidade média, respectivamente. O sistema é separado do Oceano Atlântico pela Ilha Comprida, que possui aproximadamente 70 km de extensão, tendo como limites sul e norte, respectivamente, as desembocaduras de Cananéia e Icapara (TESSLER; SOUZA, 1998; BÉRGAMO, 2000).

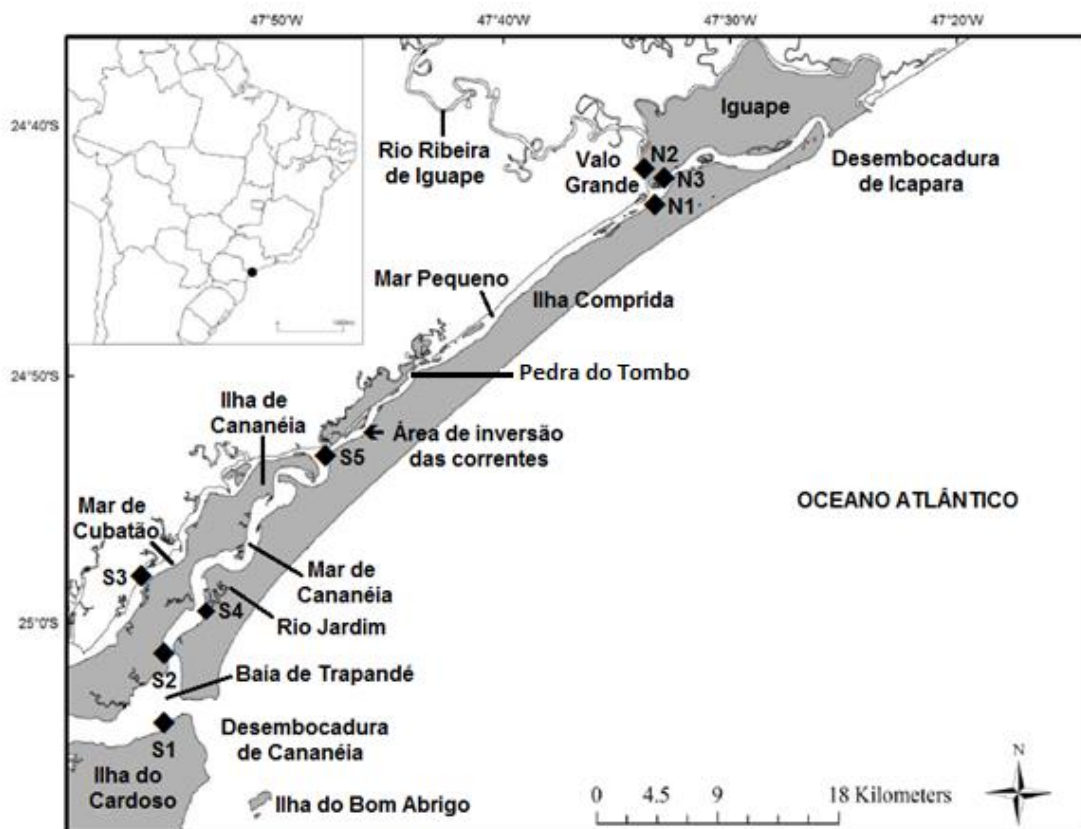


Figura 1.1. Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia com destaque para os pontos de coleta. Cinco pontos ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e três ao Norte (N1, N2 e N3) (Adaptado de Oliveira, 2009).

A cobertura vegetal é composta por extensa área de Mata Atlântica com manguezais dominando praticamente todas as margens do sistema, sendo os núcleos históricos de Cananéia e de Iguape os principais centros urbanos (MALUF, 2009).

#### 2.4.2 Amostragem

As coletas foram realizadas em três diferentes campanhas amostrais que corresponderam às datas de 31/08/2013 (C1: Inverno), 29/11/2013 (C2: Primavera) e 27/04/2014 (C3: Outono), nas quais a água e o sedimento superficial foram amostrados em 8 pontos ao longo dos canais que ligam Cananéia à Iguape (Figura 1.1), cinco deles localizados na região sul (S1, S2, S3, S4 e S5), próximo ao sul da Ilha Comprida e das Ilhas do Cardoso e de Cananéia, e três na porção norte (N1, N2 e N3), próximos à cidade de Iguape. A localização e as coordenadas geográficas dos pontos amostrais são apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Localização e coordenadas geográficas dos pontos amostrais de água e sedimentos no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia. Cinco pontos ao Sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e três ao Norte (N1, N2 e N3).

Pontos	Localização	Latitude (S)	Longitude (W)
<b>S1</b>	Praia do Itacuruça, Ilha do Cardoso: Baía de Trapandé	25°3'53''	47°55'5''
<b>S2</b>	Cidade de Cananéia, Ilha de Cananéia: Mar de Cananéia	25°1'1''	47°55'35''
<b>S3</b>	Bairro Porto Cubatão, Continente: Mar de Cubatão	24°58'27''	47°56'37''
<b>S4</b>	Rio Jardim, Ilha Comprida: Mar de Cananéia	25°0'31"	47°54'32"
<b>S5</b>	Vila de Pedrinhas, Ilha Comprida: Mar Pequeno	24°53'52''	47°48'40''
<b>N1</b>	Iate Clube, Ilha Comprida: Mar Pequeno	24°43'33''	47°33'27''
<b>N2</b>	Canal Valo Grande, Iguape: Rio Ribeira de Iguape	24°42'3''	47°26'60''
<b>N3</b>	Mercado de Iguape, Iguape: Mar Pequeno	24°42'40''	47°33'19''

A coleta de água foi feita por imersão, utilizando-se garrafas plásticas de 500 mL, previamente descontaminadas com banho de HCl (10%) por 24 h. Para a coleta dos sedimentos foi usada uma draga de Petersen modificada, lançada três vezes, coletando sedimento até uma profundidade de 20 cm, gerando-se amostras compostas. Os sedimentos foram homogeneizados e transferidos para sacos de

amostragem Whirl Pack, sendo coletados aproximadamente 200 g. As amostras foram acondicionadas em recipientes térmicos para o transporte ao laboratório, no qual as sub-amostras foram congeladas para a realização das análises.

No momento das amostragens as variáveis ambientais de temperatura da água e do ar, pH, oxigênio dissolvido (OD), saturação de oxigênio dissolvido (%OD), condutividade, potencial redox (ORP), sólidos totais dissolvidos (TDS), resistividade e salinidade foram obtidas da camada superficial da água através de Sonda Multiparâmetros Hanna modelo HI9828/4. A turbidez foi medida por turbidímetro Hanna modelo HI98703 e a profundidade foi medida através do sonar Fishfinder Garmin Echo 101 do barco Boto-Cinza II do Instituto de Pesquisas Cananéia (IPeC).

#### 2.4.3 Análises físicas e químicas da água e do sedimento

Em laboratório, foram analisadas as formas de nitrogênio (nitrogênio amoniacal, nitrito e nitrato) e ortofosfato em amostras de água filtradas com membrana com porosidade de 045 µm. Foram analisados os teores de nitrogênio, fósforo e carbono totais nas amostras de sedimento. Estas foram previamente secas em estufa a 60° C por 48 horas, homogeneizadas e maceradas manualmente.

Os métodos utilizados para as determinações e as referências são apresentados na Tabela 1.2. Todos os procedimentos de análise foram realizados em triplicatas para melhor precisão dos resultados.

Tabela 1.2. Metodologias empregadas nas análises de nitrogênio e fósforo em água e sedimentos.

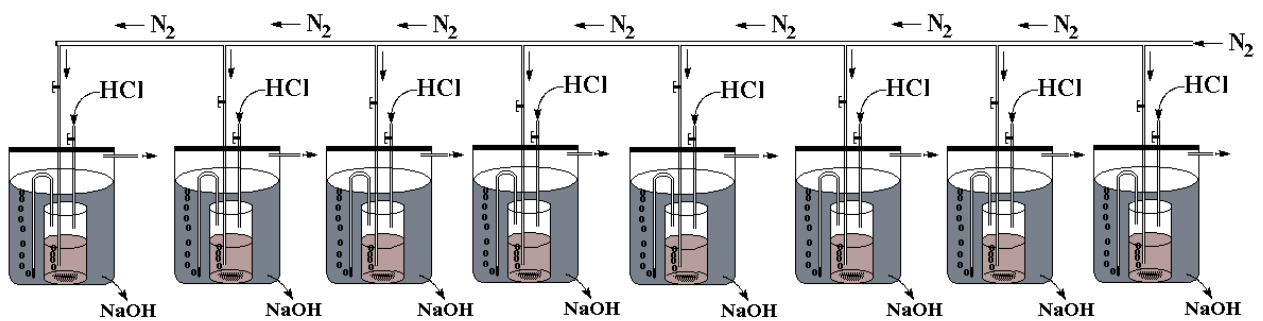
Amostras	Análise	Metodologia	Referência
<b>Água</b>	Nitrogênio amoniacal	4500-NH3 F. Método do fenato	APHA (2005)
	Nitrito	4500-NO2- B. Método colorimétrico	APHA (2005)
	Nitrato	4500-NO3- D. Método da redução por Cd	APHA (2005)
	Ortofosfato	4500-P E. Método do ácido ascórbico	APHA (2005)
<b>Sedimento</b>	Nitrogênio Total	Digestão por persulfato de potássio	SMART; RADA; DONNERMEYER (1983)
	Fósforo Total	Ignição e dissolução com HCl	ANDERSEN (1975)

#### 2.4.4 Análise granulométrica

Para a análise granulométrica 50g do sedimento foi previamente seco em estufa a 60° C por 48 horas, homogeneizado e então submetido a peneiramento em mesa agitadora Bertel por 15 min e 3000 Hertz de vibração com peneiras de aberturas 0,250, 0,150, 0,106, 0,053, 0,045 e 0,038 mm para a separação das frações areia, silte e argila (CONAMA, 2004).

#### 2.4.5 Determinação de sulfetos volatizados por acidificação (SVA) e biodisponibilidade de íons metálicos extraídos simultaneamente (SEM)

Utilizou-se um sistema de purga e aprisionamento (*purge and trap*) para as extrações do sulfeto (DI TORO et al., 1992). As amostras foram submetidas a um ataque ácido com 10 mL de HCl 6,0 mol.L<sup>-1</sup> a frio, sob purga de gás de nitrogênio (N<sub>2</sub>) produzindo sulfeto de hidrogênio gasoso (H<sub>2</sub>S) (Figura 1.2). Este sulfeto foi arrastado pelo N<sub>2</sub>, que foi borbulhado e recolhido em uma solução de 150 mL de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. O ácido sulfídrico arrastado reage com o hidróxido de sódio, originando sulfeto de sódio, que permanece em solução. Todas as análises foram realizadas em triplicatas, empregando 0,5 g do sedimento *in natura*. As amostras permaneceram por 1 hora no sistema com vazão controlada do gás de arraste. Para correção da massa real de sedimento de cada ponto amostral foi determinada a



média da quantidade de água presente em cada amostra, através da secagem em estufa, a 110°C por 24h. O valor médio de teor de água foi determinado em 3 amostras de cada ponto ( $n = 3$ ).

Figura 1.2. Sistema para a extração, arraste e retenção do sulfeto volatizado por acidificação.

A quantificação do sulfeto foi realizada empregando o método de espectrofotometria pelo azul de metileno (APHA, 2005) e as quantidades molares de sulfetos foram determinadas considerando a massa de sedimento seco.

Para a análise da presença dos metais, a solução com material em suspensão existente no reator foi centrifugada para sedimentar as partículas em suspensão. A determinação da concentração dos metais foi realizada através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), no equipamento GBC - Avanta, considerando o limite de detecção determinado para cada metal (Tabela 1.3). A curva analítica foi preparada através de diluição sucessiva de solução estoque de grau analítico do metal ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), Merck.

Tabela 1.3. Intervalo de linearidade (IL), coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método para os metais estudados.

Metais	IL ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$r^2$	LD ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
<b>Fe</b>	5,0 – 25,0	0,9997	5,0	15,0
<b>Zn</b>	1,0 – 5,0	0,9995	3,0	10,0
<b>Mn</b>	2,0 – 10,0	0,9954	6,0	18,0
<b>Co</b>	1,0 – 5,0	0,9985	4,0	15,0
<b>Cu</b>	1,0 – 5,0	0,9963	4,0	13,0
<b>Cr</b>	1,0 – 5,0	0,9896	5,0	16,0
<b>Cd</b>	1,0 – 5,0	0,9972	2,0	8,0
<b>Pb</b>	2,0 – 10,0	0,9954	5,0	16,0
<b>Ni</b>	1,0 – 5,0	0,9979	2,0	6,0

Todos os materiais utilizados durante os procedimentos foram previamente descontaminados com lavagem em detergente e banho com solução de ácido nítrico (10%) por 24 horas. As leituras foram realizadas em triplicata e também foi utilizado um branco analítico.

A soma das concentrações molares dos metais (Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) foram relacionados com os sulfetos para verificar a sua biodisponibilidade. Para isso utilizou-se a razão matemática ( $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{SVA}]$ ) da soma das concentrações molares dos íons metálicos extraídos simultaneamente (SEM) pela concentração de sulfetos extraídos por ataque ácido a frio (SVA). Di Toro et al. (1992) considerou estas medidas apenas para íons metálicos mais tóxicos e que possuem maior interação com os sedimentos, devendo-se assim excluir desta relação o cromo em função da pouca afinidade deste com os sulfetos.

A eficiência de recuperação do sulfeto arrastado e retido em NaOH foi comparada com padrões preparados em 100 mL de NaOH. Também foi avaliada a recuperação da adição de padrão de sulfeto nas amostras de sedimento.

Todas as análises foram realizadas em triplicata pesando-se, no próprio frasco onde ocorreu a reação com o HCl,  $1 \pm 0,0010$  g de amostra *in natura*. O sistema foi montado de acordo com o procedimento descrito acima. Sub-amostras de sedimentos foram liofilizadas e calculadas sua massa seca, convertendo assim a quantidade de SVA para massa seca de sedimento.

Para avaliar diferenças ambientais entre pontos localizados na região norte e sul do estuário, e entre as coletas foi utilizada uma Análise de Variância Multivariada Permutacional – PERMANOVA (ANDERSON et al., 2001), com os fatores pontos (Norte e Sul) e estações climáticas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono) cruzados. Foram utilizadas duas PERMANOVAs para variações espaciais e temporais entre as variáveis ambientais e a granulometria do sedimento. Em caso de diferenças significativas, foi utilizada uma Análise de Componentes Principais (PCA) para visualizar diferenças entre pontos e períodos. Também foram investigadas as correlações (Pearson) entre os metais do sedimento. Em todas as análises realizadas, foi utilizado o erro do tipo I como sendo  $< 5\%$  e o nível de significância das correlações considerado foi de 0,45.

## 2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores diários das precipitações obtidas na estação Esteiro do Morro, localizada em Cananéia, cedidas pela Agência Nacional de Águas (ANA, 2013; 2014) estão apresentadas na Figura 1.3. Entre os períodos das amostragens, a menor pluviosidade foi registrada na segunda quinzena de agosto de 2013 (C1), enquanto a maior foi registrada para a segunda quinzena de novembro do mesmo ano (C2). Contudo, a amostragem feita na segunda quinzena de abril de 2014 (C3) foi a realizada no maior período de estiagem.



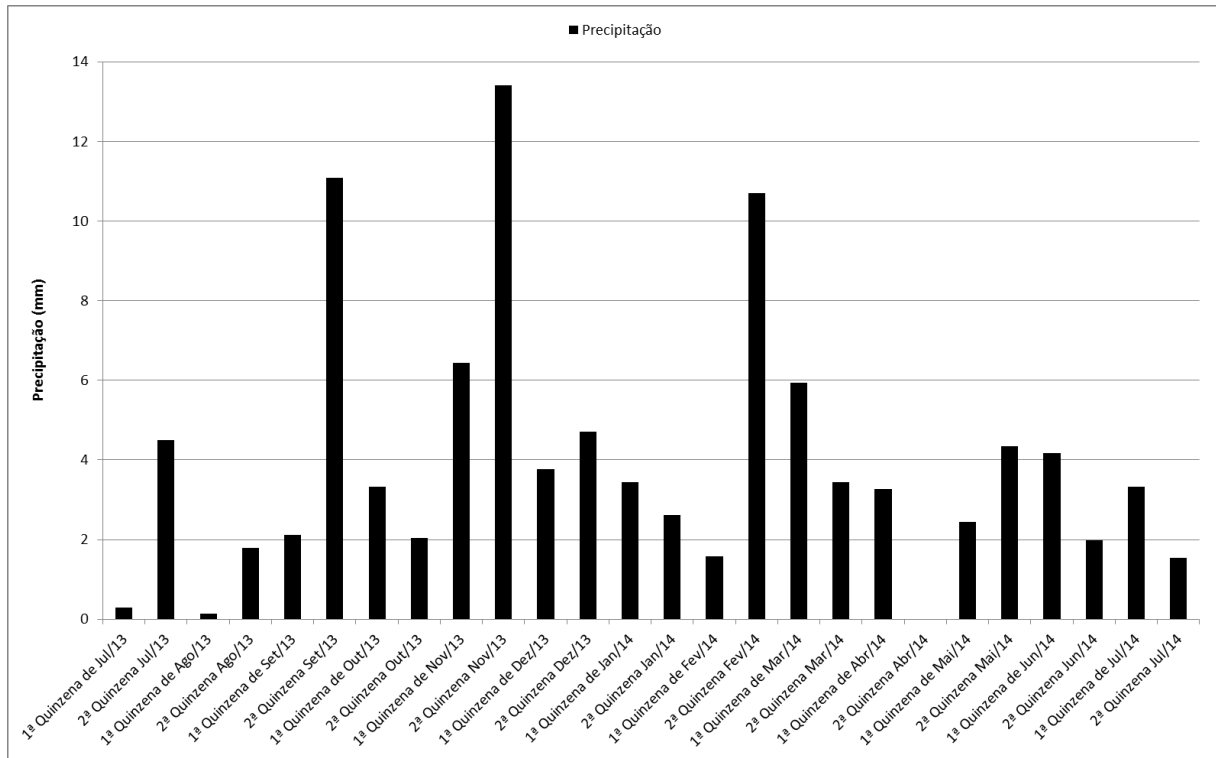


Figura 1.3. Níveis pluviométricos diários da estação Esteiro do Morro, em Cananéia – SP, no período de julho de 2013 a junho de 2014. Períodos de amostragem: (C1: 2ª quinzena de Ago/13 - /Inverno, C2: 2ª quinzena de Nov/13 - Primavera e C3: 2ª quinzena de Abr/14 - Outono).

A temperatura do ar variou entre 17°C e 27°C enquanto a temperatura da água variou entre 18,7°C e 25,9°C. As maiores temperaturas médias (25 °C para ambos parâmetros) foram registradas na primavera (C2) e as menores (17,8 °C para ar e 18,9 °C para água) temperaturas registradas no inverno (C1).

O Clima da região é do tipo Cfa (subtropical úmido com clima quente) na classificação de Köppen, com temperatura média anual de 23,8° C, sendo o mês de fevereiro o mais quente e o de julho o mais frio, com verões chuvosos e invernos secos (SCHAEFFER-NOVELLI; MESQUITA; CINTRON-MOLERO, 1990), corroborando com os resultados obtidos. Doi, Barbieri e Marques (2014) obtiveram resultados semelhantes, observando a menor média pluviométrica e menores temperaturas do ar e da água no inverno e valores mais elevados para estes parâmetros no verão, entre os anos de 2005 a 2011.

A profundidade entre os pontos amostrais variou de 1,4 a 5,5 metros. As maiores profundidades foram encontradas no ponto S3, no Mar de Cubatão, próximo ao continente, enquanto as menores profundidades foram encontradas no N3, ponto localizado próximo ao mercado de Iguape. Estes valores encontram-se de acordo com as profundidades descritas para os canais por Tessler e Souza (1998).

### 2.5.1 Variação da concentração dos parâmetros medidos *in situ*

A interação entre pontos e períodos foi significativa para todas as variáveis ambientais, segundo a PERMANOVA ( $F=3,65$ ;  $p=0,001$ ). Dessa forma, os efeitos individuais dos pontos e períodos não foram interpretados, pois os pontos afetam as variáveis ambientais dependendo do período, e vice-versa. A Análise de Componentes Principais sumarizou 38,8% da variação dos dados no seu primeiro componente e 18,9% no segundo, totalizando 57,7% da variação total. Considerando 0,45 como nível de significância, os parâmetros de resistividade, turbidez, N-nitrito, N-nitrato e N-amoniaco foram positivamente correlacionados com o primeiro componente, enquanto os parâmetros de foram negativamente correlacionados (Tabela 1.4).

Tabela 1.4. Correlação das variáveis originais com o primeiro eixo da Análise de Componentes Principais para os parâmetros ambientais estudados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape.

Parâmetros	Componente 1
Salinidade	-0.56
pH	-0.56
OD	-0.79
Resistividade	0.84
Condutividade	-0.24
ORP	-0.61
Turbidez	0.91
TDS	-0.22
Ortofosfato	-0.13
N-nitrito	0.71
N-nitrato	0.73
N-amoniaco	0.91
P-Total	0.15
N-Total	-0.54

Apesar de apenas o primeiro eixo da PCA ser interpretável segundo o critério de *broken-stick*, as diferenças foram visualizadas com os dois primeiros eixos em um gráfico bi-dimensional. Assim, os escores da PCA foram organizados em cinco gráficos: dois gráficos para visualizar diferenças entre coletas para cada um dos setores (Norte e Sul; Figura 1.4 A e B); e três gráficos para visualizar diferenças entre pontos para cada uma das amostragens (C1: Agosto 2013, C2: Novembro 2013 e C3: Abril 2014; Figura 1.4 C, D e E).

Os valores de salinidade variaram entre 0,02 a 34,61 mg.L<sup>-1</sup> (Tabela 1.5), sendo os maiores valores observadas ao sul e os menores ao norte do sistema, em todas as coletas (Figura 1.4). Os valores de pH variaram de 6,5 a 9,2, com maiores valores observados nos pontos S1 e S2 (Tabela 1.5), com valores mais elevados na porção sul em todas as coletas (Figura 1.4).

A contribuição de água doce ao estuário é feita por duas bacias distintas. A primeira se localiza ao sul, próximo a Ilha de Cananéia, e é constituída pelos rios Taquari, Mandira, das Minas, Itapitangui e diversas gamboas que cobrem, aproximadamente 1.340 km<sup>2</sup>. Esta é responsável por um aporte fluvial médio de cerca de 50 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, que dá uma menor contribuição ao sistema, garantindo características típicas de ambientes estuarinos à porção sul (BONETTI-FILHO; MIRANDA, 1997). A segunda bacia, localizada ao norte, próximo à cidade de Iguape, é formada pelo Rio Ribeira de Iguape e seus tributários que drenam uma área total de 23.350 km<sup>2</sup> (BARCELLOS et al., 2005). Segundo Bonetti-Filho e Miranda (1997) a vazão do Rio Ribeira de Iguape é de aproximadamente de 443 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, ocasionando o predomínio de características fluviais nesta porção (BARCELLOS et al., 2005).

De acordo com Miranda, Mesquita e França (1995) a circulação e a mistura das águas dentro do sistema são dirigidas não só pela contribuição de água doce dos diversos rios, como pela ação das ondas de maré, que entram pelas desembocaduras de Cananéia e Icapara, sofrendo ainda a influência do vento.

Barcellos et al. (2005), estudando a salinidade de fundo, encontraram resultados semelhantes, com variação de 0,05 a 34,92, com o mesmo gradiente horizontal crescente a partir do Valo Grande em direção à Desembocadura de Cananéia. De acordo com o autor, este padrão mostra a influência das águas do rio em todo o canal do Mar Pequeno até próximo de Cananéia, explicando a maior semelhança do ponto S5 ao setor norte nas coletas de inverno (C1; Figura 1.4 C) e primavera (C2; Figura 1.4 D). Na coleta de outono (C3; Figura 1.4 E) apenas os pontos localizados mais ao sul (S1 e S2) apresentaram forte influência do parâmetro.

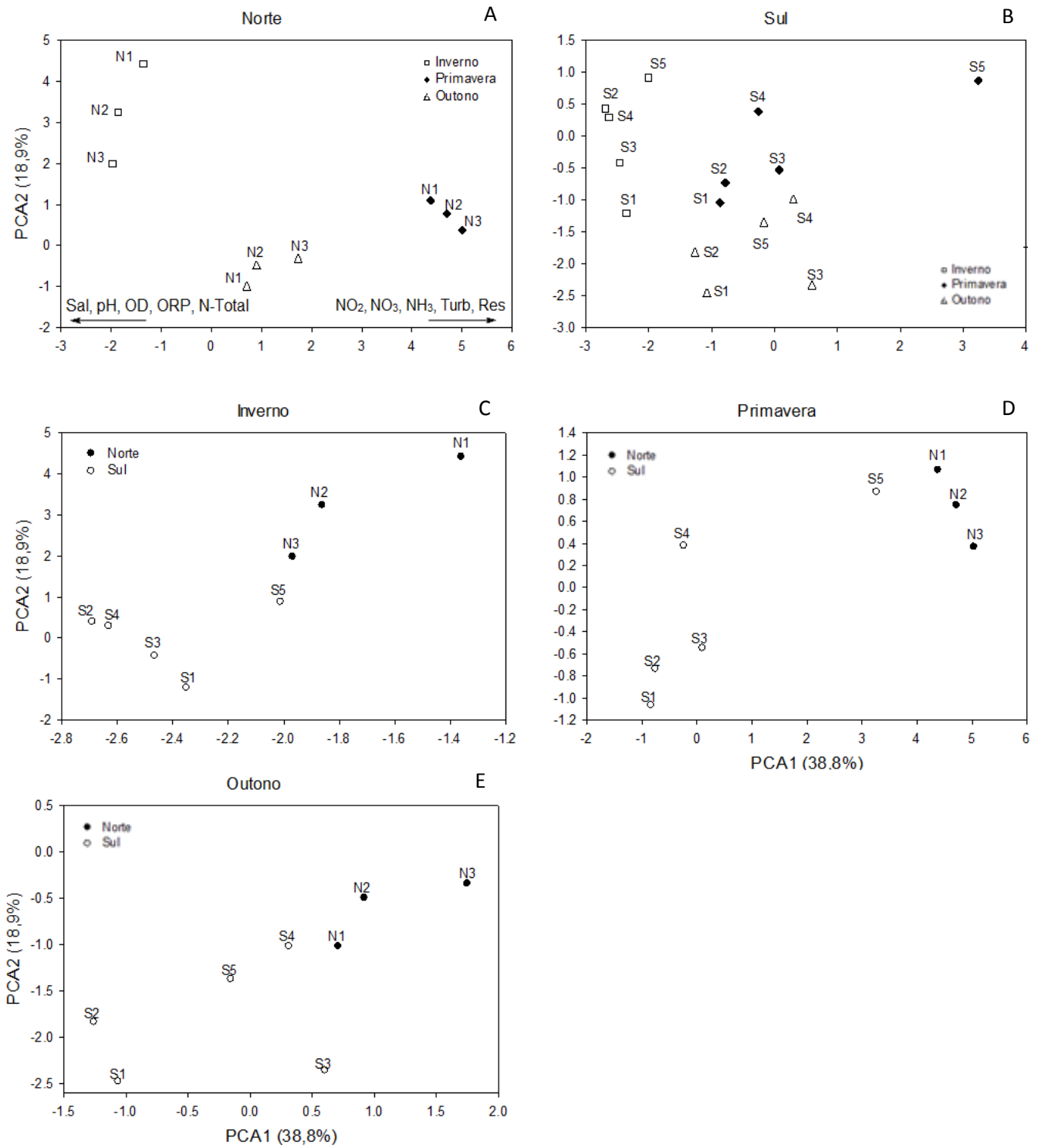


Figura 1.4. Gráficos dos escores da ordenação PCA para as variáveis ambientais coletadas (ver métodos). A) Diferenças entre os períodos de amostragem para pontos localizados no norte do estuário (N1, N2 e N3). B) Diferenças entre períodos de amostragem para pontos localizados no sul do estuário (S1, S2, S3, S4 e S5). C) Diferenças entre os pontos de coleta no inverno de 2013 (C1). D) Diferenças entre os pontos de coleta na primavera de 2013 (C2). E) Diferenças entre os pontos de coleta no outono de 2014 (C3). A porcentagem de explicação de cada eixo, assim como as principais variáveis relacionadas com o primeiro eixo (o único interpretável segundo o critério de *broken-stick*) também são apresentadas. A localização espacial dos pontos pode ser comparada com a mostrada no mapa (Ver Figura 1.1).

Tabela 1.5. Parâmetros físicos e químicos das amostras de água coletadas em oito pontos ao longo do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia em três campanhas amostrais: Ago./13 (C1: Inverno), Nov./13 (C2: Primavera) e Abr./14 (C3: Outono).

Parâmetros	Salinidade			pH			%OD			Condutividade ( $\mu\text{S s}^{-2}$ )			ORP (mV)			Turbidez (NTU)			TDS ( $\text{mg L}^{-1}$ )		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
<b>Coletas</b>																					
<b>Pontos</b>																					
<b>S1</b>	34,6	26,5	29,6	8,0	8,3	8,8	100	79	95,8	46,6	41,6	44,6	143,1	130	89,7	7,15	36,4	17	26,3	20,7	22,8
<b>S2</b>	16,9	16,8	26,7	8,0	8,3	8,8	99,9	81,3	94,3	24,1	27,9	40,9	152,4	152,3	104,3	2,55	11,9	17,1	13,7	13,7	20,8
<b>S3</b>	26,3	10,4	20,3	7,7	7,7	7,8	101	80	79,8	36,3	18,1	31,7	150,6	138	82,1	3,7	14,3	9,66	20,4	8,8	16,2
<b>S4</b>	18,7	9,9	14	8,0	7,6	6,5	99,9	80,3	81,4	26,4	16,9	22,6	147,7	148,1	106,7	2,96	13,3	10,6	15,1	8,4	11,6
<b>S5</b>	3,7	0,05	1,1	7,7	7,5	9,2	0,01	70	100	61,9	107	0,002	145,6	91,7	84,7	4,75	67,1	40,7	3,4	0,05	10,9
<b>N1</b>	3,3	0,02	0,03	7,3	6,8	7,6	87,7	55	72,5	63,3	0,04	75	148,3	81,5	69,1	13,5	73,8	26	3,1	0,02	44
<b>N2</b>	0,05	0,02	0,03	7,6	6,7	7,3	90,8	57	82,9	96	0,05	61	256	97	80,7	12,6	73,3	37,1	0,05	0,02	32
<b>N3</b>	3,3	0,02	0,03	7,2	6,7	7,2	94,7	59	82	54,2	0,05	73	167,7	96	75,4	10,1	68,1	65,6	3	0,03	38

Segundo Doi, Barbieri e Marques (2014) o pH da água do mar encontra-se em torno de 8, e os pontos à sul sofrem forte influência das águas marinhas que entram pela Desembocadura de Cananéia, enquanto os pontos ao norte, sofrem menor influência de águas oceânicas que entram através da Desembocadura de Icapara (DOI; BARBIERI; MARQUES, 2014).

O OD variou de 4,5 a 8,5 mg.L<sup>-1</sup>, com maiores valores obtidos na coleta de inverno (C1) (Figura 1.5). A solubilidade dos gases na água diminui com a elevação da temperatura. De acordo com Esteves (2011), a quantidade de oxigênio que se dissolve a 0 °C é 14,2 mg.L<sup>-1</sup>, maior do que o dobro da que se dissolve a 35 °C (7,0 mg.L<sup>-1</sup>). Assim, as menores temperaturas observadas nesta coleta podem ter facilitado os maiores valores de OD.

Em relação à saturação do oxigênio (%OD) (Tabela 1.5), a variação foi de 0,01 a 101%, com o menor valor registrado no ponto S5 na coleta de inverno (C1), que se apresentou em condições de anóxia. Com exceção deste ponto, pode-se inferir que o ambiente nas duas porções esteve em condições óxicas.

A porção sul apresentou maior influência do OD em relação à porção norte em todas as coletas (Figura 1.4). Na coleta de primavera, constatou-se que o ambiente ao norte (N1, N2 e N3) apresentou valores inferiores ao valor mínimo, de 5,0 mg/L de oxigênio dissolvido, necessário para a preservação da vida aquática, estabelecido pela Resolução CONAMA 357/05 (Figura 1.5).

A concentração de OD está associada à respiração de animais aquáticos, plantas e bactérias, processos químicos, como oxidação de sulfetos e a nitrificação, e a decomposição da matéria orgânica (COSTA et al., 2006). Batista, Coelho e Braga (2010), em análise dos teores de oxigênio no sistema, encontraram uma menor variação do oxigênio dissolvido de 4,55 a 5,75 ml.L<sup>-1</sup>, e obtiveram a variação de 78 a 101% para a saturação do oxigênio nas águas do sistema com valores semelhantes entre os dois setores, contudo, o estudo contou com apenas uma amostragem em agosto de 2009.

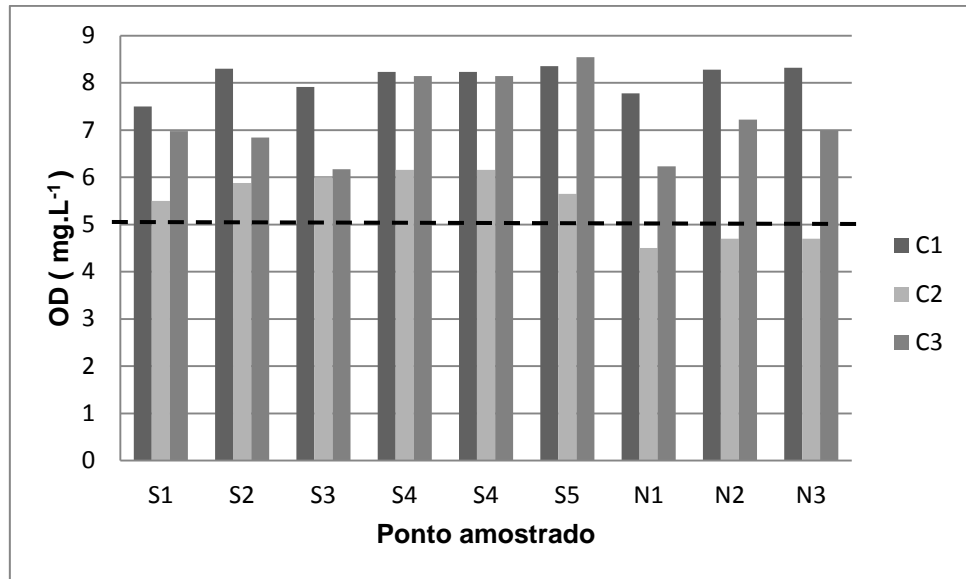


Figura 1.5. Variação do oxigênio dissolvido (OD), em mg.L<sup>-1</sup>, nos pontos amostrados (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) nas diferentes coletas realizadas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono). Com destaque ao valor de 5 mg.L<sup>-1</sup>, indicado como mínimo pela legislação (CONAMA, 2005).

A condutividade teve variação total de 2,13 a 107  $\mu\text{S s}^{-2}$ , com maior valor registrado para o ponto S5 no outono (C3) (Tabela 1.5). De acordo com Esteves (2011) o aumento dos valores na condutividade elétrica pode fornecer informações a respeito de processos de decomposição e sua redução pode representar o processo de produção. Assim, é possível que os locais de maior produtividade primária sejam os que registrem os maiores valores de condutividade.

Os maiores valores de pH e de OD também foram observados para o ponto S5 na coleta C3 no outono (Tabela 1.5). Próximo à localização do ponto S5, fica o ponto de inversão do sentido das marés vazantes, que era anteriormente atribuído à área da Pedra do Tombo e, segundo Tessler e Souza (1998), fica deslocado cerca de 10km no sentido SW. Ainda segundo os autores, este ponto apresenta acúmulo de deposição dos sedimentos de fundo, o que pode fazer com que apresente também grande acúmulo de matéria orgânica e nutrientes, que é evidenciado pela abundância de macrófitas aquáticas na região (TESSLER; SOUZA, 1998). Adicionalmente, Brichta (2000) inferiu que no Mar Pequeno, entre o Valo Grande e a Pedra do Tombo, o tempo de residência das águas dentro do sistema é maior.

Estes maiores valores do pH, OD e condutividade, podem, provavelmente, estar relacionados com a produção primária, uma vez que a elevação destes valores estão relacionados com os processos de decomposição e as atividades fotossintéticas, que normalmente, aumentam o pH e o OD. Ambas as situações

estão condicionadas à densidade da comunidade e às atividades do fitoplâncton e do material autóctone proveniente dos detritos de macrófitas aquáticas, ocorrendo porque intensos processos de decomposição e respiração liberam CO<sub>2</sub>, levando a formação de ácidos carbônicos e íons de hidrogênio (ESTEVEES, 2011; BAMBI; DIAS; PINTO-SILVA, 2008).

Uma vez que há na região abundância de matéria orgânica, conseqüentemente pode haver o aumento da decomposição e a decorrente elevação da condutividade elétrica (BAMBI; DIAS; PINTO-SILVA, 2014). Ainda, com o maior tempo de residência das águas no Mar Pequeno, entre o Valo Grande e a Pedra do Tombo (BRICHTA, 2000), pode ter ocorrido neste ponto um maior acúmulo dos íons vindo do Rio Ribeira de Iguape na coleta C3, realizada no período de maior estiagem.

A condutividade elétrica está inteiramente relacionada à resistividade, que variou de 0 a 0,0228 Ω m (Tabela 1.5), com maiores valores descritos para os pontos à norte (Figura 1.4). Segundo Taioli et al. (2006) a salinidade possui forte influência sobre a resistividade elétrica das águas, em função da baixa quantidade de sais em solução, especialmente o cloreto de sódio, que são bons condutores elétricos. Assim, quanto menor a salinidade das águas, maior sua resistividade. Os pontos do setor norte apresentaram menores valores de salinidade apresentando assim maior resistividade das águas.

O potencial redox (ORP) é a habilidade de uma molécula, átomo ou íon perder elétrons para outra molécula, átomo ou íon ganhar elétrons. É uma relação entre oxigênio e nutrientes dissolvidos na água, onde o agente oxidante (oxigênio) oxida os nutrientes, sendo reduzido, ou seja, ganhando elétrons enquanto que os nutrientes serão oxidados, perdendo elétrons (ESTEVEES, 2011). Assim, o potencial redox é uma medida da concentração de oxidantes.

Dentro desta premissa, de acordo com Jardim (2014), numa amostra de água natural a pH 7, o oxigênio deve ser o principal receptor de elétrons quando o potencial redox medido está próximo ou acima de 400 mV. Quando o valor do ORP está entre 100 e 300 mV, todo oxigênio deve ter sido consumido e os principais receptores de elétrons serão o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Mn<sup>4+</sup>, respectivamente, tendo como produtos mais abundantes o nitrogênio e a amônia, além de solubilizar o manganês na forma de Mn<sup>2+</sup>. Em condições de anoxia, indo de 0 a -300 mV, os receptores de elétrons



serão o  $\text{Fe}^{3+}$ , o  $\text{SO}_4^-$  e em seguida a matéria orgânica e  $\text{CO}_2$ , gerando como produtos de redução o íon ferro (II), o sulfeto e o metano, respectivamente.

A variação encontrada para o potencial redox foi de 69,1 a 256 mV (Tabela 1.5), com menor valor registrado no ponto N1 na coleta de outono (C3). Guimarães e Sígolo (2008a) avaliaram o potencial redox dos sedimentos em suspensão ao longo do curso do Rio Ribeira de Iguape, observando o menor valor médio em Iguape, caracterizando o meio como oxidante. Neste estudo, os menores valores para o parâmetro também foram encontrados para os pontos próximos à Iguape (N1, N2 e N3), nas coletas de primavera (C2) e outono (C3), com exceção do ponto N2 na coleta de inverno (C1), que apresentou o maior valor de registro (Tabela 1.4). Assim, observou-se que os pontos localizados na porção norte do estuário apresentaram valores médios mais redutores em relação aos pontos da porção sul (Figura 1.4).

Os sólidos totais dissolvidos (TDS) representam a medida da quantidade total de substâncias dissolvidas contidas na água, com exceção dos gases dissolvidos, e incluem a matéria orgânica, os minerais e outras substâncias inorgânicas (CHELLA et al., 2005). O parâmetro apresentou variação de 2,02 a 38  $\text{mg.L}^{-1}$ , com maiores valores observados à sul (Tabela 1.4), provavelmente relacionados com a maior salinidade destas águas, revelando a maior influência das águas marinhas neste setor.

A turbidez apresentou variação de 2,55 a 73,8 NTU (Tabela 1.5). Observou-se que os pontos da porção norte (N1, N2 e N3) apresentaram maiores valores de turbidez em relação aos pontos da porção sul (S1, S2, S3, S4 e S5) (Figura 1.4). Mahiques et al. (2009) afirmam que o Rio Ribeira de Iguape é responsável pelo maior aporte de sedimentos finos em suspensão e material arenoso para o sistema em sua porção norte. Barcellos et al. (2005) verificaram que o aporte de sedimentos finos à porção sul do estuário é limitado, exceto em eventos de alta pluviosidade. Assim, a similaridade da turbidez entre os pontos localizados nos diferentes setores pode ser explicada pelo aporte de sedimentos em suspensão, que é feito pelas diferentes bacias nestas duas porções.

Os resultados revelam diferenças temporais e espaciais para os parâmetros avaliados, evidenciando maior influência das águas marinhas na porção sul e a forte influência das águas do Rio Ribeira de Iguape na porção norte, estando de acordo com estudos realizados anteriormente na região (BÉRGAMO, 2000; MALUF, 2009;

BARBIERI et al., 2014; DOI; BARBIERI; MARQUES, 2014; BATISTA, COELHO; BRAGA, 2010; BAMBI; DIAS; PINTO-SILVA, 2014).

### 2.5.2 *Variação da concentração das formas de nitrogênio analisadas*

As concentrações de N-nitrito na água apresentaram variações de <LD a  $19,16 \mu\text{g.L}^{-1}$ , com maior valor observado em S3 na coleta de primavera (C2). O N-nitrato variou de <LD a  $372 \mu\text{g.L}^{-1}$ , com maior valor em N2 também observado na primavera (C2) (Figura 1.6 B). Em termos de N-amoniacal, a variação foi de <LD a  $95,66 \mu\text{g.L}^{-1}$ , com maior valor observado para a mesma coleta no ponto N3 (Figura 1.6 C).

Com relação às formas de nitrogênio analisadas, os menores conteúdos deram-se para o N-nitrito, que no inverno (C1) apresentou valores inferiores ao LD para a maioria dos pontos. Este é o composto intermediário dos processos de nitrificação, em que a amônia é oxidada por bactérias para nitrito e depois para nitrato, e desnitrificação, em que o nitrato é transformado no gás nitrogênio (BARBIERI et al., 2014). Devido à sua instabilidade na presença de oxigênio, o nitrito é encontrado em águas superficiais em pequena quantidade, e sua presença indica processo biológico ativo influenciado por poluição orgânica (WETZEL, 2001).

Os maiores teores observados foram para o N-Nitrato. Esta é a principal forma de nitrogênio encontrada em águas, contudo, valores superiores a  $5 \text{mg.L}^{-1}$  podem demonstrar condições sanitárias inadequadas, uma vez que em ambientes aquáticos sua principal fonte são os dejetos humanos (FARIAS, 2006).

O nitrogênio amoniacal corresponde às formas do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e amônia ( $\text{NH}_3$ ) dissolvida, sendo tóxico para a vida aquática. Segundo Barbieri e Doi (2012) alguns peixes não toleram concentrações acima de  $5 \text{mg.L}^{-1}$ . Geralmente, na água do mar as concentrações de N-amoniacal encontram-se na faixa de nanomolar ( $1 \text{nmol/L} = 10^{-9} \text{mol/L}$ ) normalmente menores do que  $100 \text{nmol/L}$ , sendo que em regiões costeiras as concentrações encontram-se na faixa de  $100$  a  $1.000 \text{nmol/L}$ , podendo até atingir  $5.000 \text{nmol/L}$  (BARBIERI et al., 2014).

A amônia possui maior toxicidade devido à sua capacidade de difusão através da membrana epitelial dos organismos aquáticos (SILVA; JARDIM, 2006). Esta é gerada pela desnitrificação (dissimilação biológica do nitrato) e como produto

primário da decomposição de matéria orgânica por bactérias heterotróficas da desaminação de componentes orgânicos nitrogenados (WETZEL, 2001; ESTEVES, 2011). Segundo Silva e Jardim (2006) quando esta substância é encontrada em ambientes aquáticos, indica poluição recente.

Em nosso estudo, os pontos do setor norte (N1, N2 e N3) e o ponto S5, intermediário entre os setores, apresentaram concentrações mais elevadas de todas as formas de nitrogênio avaliadas em relação aos pontos mais a sul do estuário, caracterizando grande influência antrópica na região, como evidenciado pela análise de PCA (Figura 1.4).

De acordo com Doi, Barbieri e Marques (2014) os lançamentos de efluentes domésticos, agrícolas e industriais não tratados afetam diretamente a quantidade destes parâmetros nas águas. Diversos trabalhos apresentam o CELIC como rico em nutrientes e mostram valores mais elevados após a reabertura do Canal Valo Grande (BRAGA, 1995; AGUIAR, 2005; BARRERA-ALBA, 2009; MALUF, 2009). Segundo Maluf (2009) o impacto das ações antrópicas no sistema são mais evidentes nas proximidades de Iguape devido à maior ocupação humana e a presença de algumas poucas atividades industriais, uma vez que há insuficiência da rede de esgotos nas cidades da região, o que faz com o material seja despejado *in natura* nos rios ou diretamente no mar (MALUF, 2009). Além disso, a economia do Vale do Ribeira baseia-se, em grande parte, na agricultura do chá, arroz e banana que demandam do uso de fertilizantes nas plantações, que podem estar contribuindo com o aporte destes nutrientes, via Valo Grande (MALUF, 2009; CASTRO, 2012).

O setor sul, encontra-se submetido a baixo impacto antrópico, porém está sujeito aos esgotos domésticos. Barbieri et al. (2014) avaliaram as concentrações destas mesmas formas de nitrogênio, próximo a Ilha de Cananéia e observaram variações de 0,8 a 3,2  $\mu\text{mol/L}$  para o N-amoniaco; de 0,1 a 3,2  $\mu\text{mol/L}$  para o nitrito; e de 0,1 a 1,9  $\mu\text{mol/L}$  para o nitrato, verificando também diferenças entre as estações como observado no presente trabalho. Ainda, a ocupação desordenada do solo, os loteamentos irregulares, o avanço imobiliário sobre as regiões de mangues e restingas constituem fonte permanente de poluição ao estuário por resíduos orgânicos e esgotos domésticos, tornando alguns locais sujeitos à contaminação, principalmente em determinadas épocas do ano (DOI; BARBIERI; MARQUES, 2014).

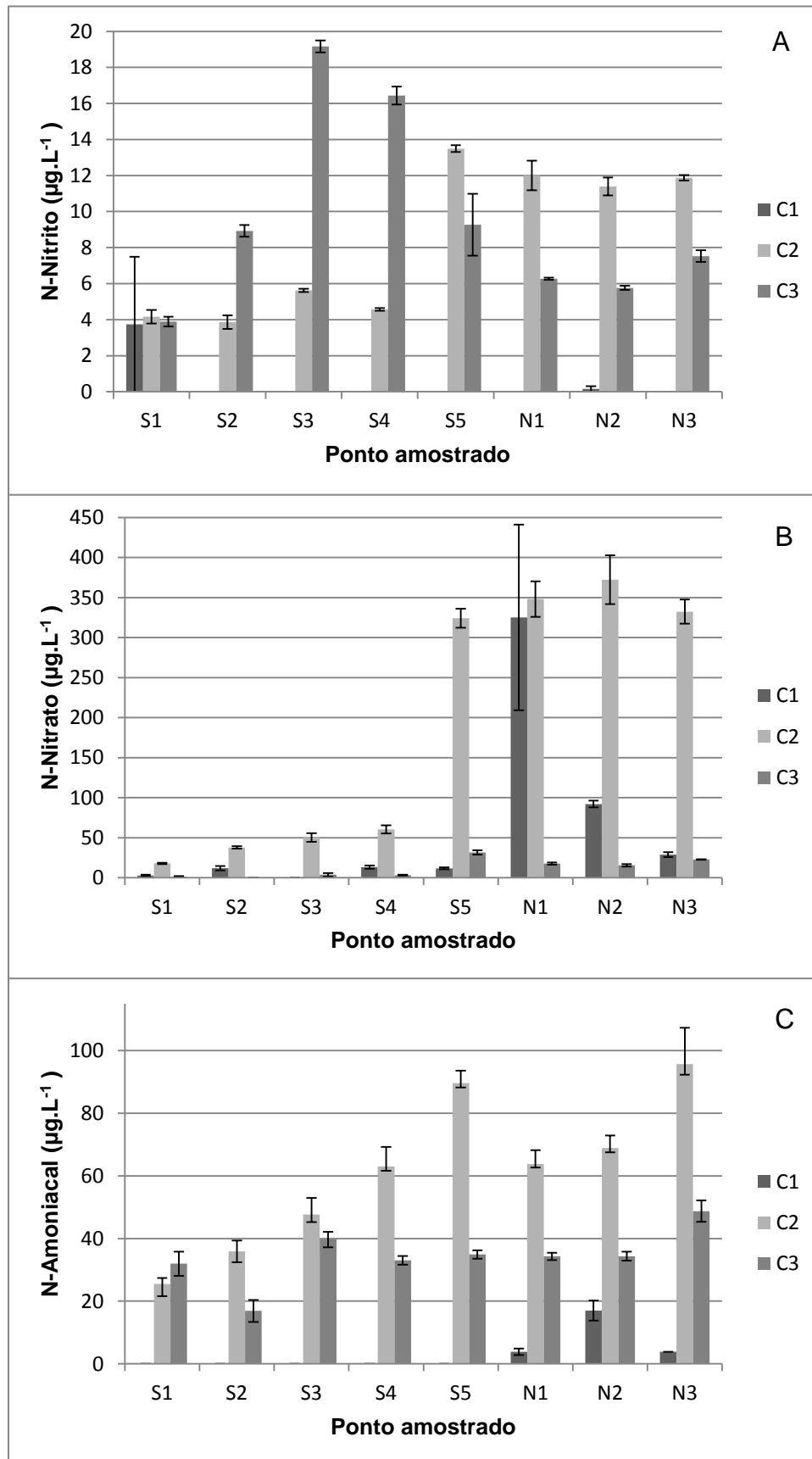


Figura 1.6. Variação da concentração de nitrito (A), nitrato (B) e N-amoniaco (C) dissolvido (em  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nos pontos amostrados (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) nas três coletas realizadas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono).

### 2.5.3 Variação da concentração de fósforo

A concentração do ortofosfato na água (Figura 1.7) variou entre 16,75 a 2.098  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , apresentando maior média para o ponto N1 na coleta de inverno (C1), sendo os valores do setor norte mais elevados do que aos observados nos pontos do setor sul.

A ciclagem do fósforo inicia-se, principalmente, através do intemperismo sobre minerais fosfatados de rochas continentais, tendo também a contribuição de fontes antropogênicas, como a emissão de esgotos e a lixiviação dos solos de terras cultivadas, sendo que os rios constituem-se como principal mecanismo de transferência do fósforo continental para os oceanos (ESTEVEES, 2011).

A distribuição do fósforo nos ambiente aquático ocorre como: fosfatos orgânicos, componentes celulares da biota, inorgânicos adsorvidos e detritos orgânicos particulados. No entanto, ao contrário das numerosas formas de nitrogênio, sua distribuição é mais significativa na forma de fósforo inorgânico e ortofosfato (WETZEL, 2001; APHA, 2005; ESTEVEES, 2011).

A disponibilidade do fósforo na água depende da interação qualitativa e quantitativa entre os sedimentos e a água (ESTEVEES, 2011). Em determinadas condições o elemento pode ocasionar a redução do oxigênio dissolvido, devido às reações de oxidação e consumo, o que limita a vida aquática, além disso, quando em excesso pode vir a causar eutrofização dos cursos d'água (BERNARDINO; FORTES; FERREIRA, 2013).

Os pontos localizados a norte (N1, N2 e N3) são fortemente influenciados pela drenagem terrestre feita pelas águas do Rio Ribeira de Iguape e seus tributários, os quais drenam áreas agrícolas importantes de dois estados brasileiros, São Paulo e Paraná, e pelos efluentes da cidade de Iguape (MALUF, 2009), apresentando assim, concentrações mais elevadas de ortofosfato.

Este aumento em direção a Iguape foi também constatado por Batista, Coelho e Braga (2010). Estes autores atribuíram a diminuição nas concentrações do ortofosfato em direção a Cananéia, acompanhando do aumento da salinidade e do pH no sistema, indicando a remoção do composto pela mistura estuarina. Sob estas condições pode haver a formação de oxihidróxidos de Fe que formam ligações químicas com ânions fosfatos, tornando o composto indisponível na forma dissolvida (BATISTA; COELHO; BRAGA, 2010).

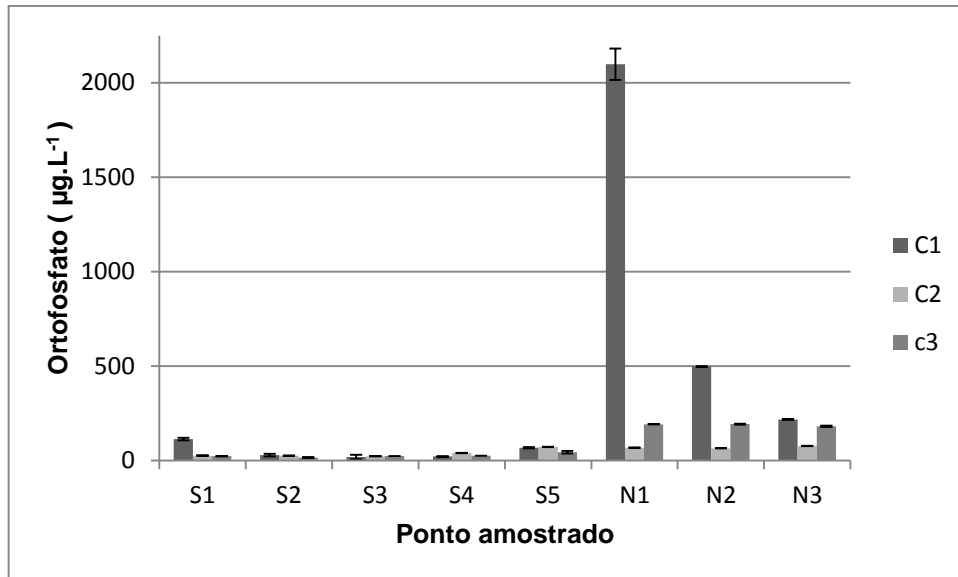


Figura 1.7 Variação da concentração de ortofosfato ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) nos pontos amostrados (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) nas diferentes coletas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono).

#### 2.5.4 Análise do sedimento

A granulometria dos sedimentos apresentou 97% de frações de areias, 2% de frações de silte e 1% de frações de argila. A granulometria não variou entre os pontos localizados ao norte e sul ( $F=0,01$ ;  $p=0,872$ ), nem entre os períodos de amostragem ( $F=0,02$ ;  $p=0,941$ ). Também não houve interação entre ponto e período ( $F=0,01$ ;  $p=0,966$ ). Para todas as coletas foi observado predomínio de frações de areias finas, com variação de 35 a 39%; seguido por areias médias, que variaram de 27 a 32,4% entre as mesmas.

Tessler e Souza (1998) também evidenciaram que a maioria dos sedimentos do fundo dos canais do CELIC é arenosa (75% das amostras). Camadas caracterizadas por sedimentos pobremente selecionados revelam regime fluvial com alta energia, uma vez que em condições de alto fluxo, as partículas finas são transportadas como material em suspensão, enquanto os sedimentos grossos são transportados na base (ou próximo) do leito fluvial. Assim, sedimentos mais finos indicam ambiente de sedimentação estável, com baixo regime de fluxo fluvial (NIZOLI; LUIZ-SILVA, 2009).

Segundo Barcellos e Furtado (2003) as regiões das desembocaduras de Cananéia e Icapara e da área de confluência dos canais do Mar Pequeno, Mar de Cubatão e Mar de Cananéia apresentaram baixos conteúdos de lamas, em decorrência da forte dinâmica de correntes junto ao fundo a que estas áreas estão

submetidas. De acordo com Tessler e Souza (1998) esta forte hidrodinâmica ocorre em função da proximidade com as desembocaduras do estuário.

No entanto, em função do encontro das marés, no Mar Pequeno, há uma atenuação da hidrodinâmica local permitindo a deposição de lamas, oriundas exclusivamente do Valo Grande (TESSLER; SOUZA, 1998). Assim, existe tendência de maior concentração de partículas com esta granulometria na área entre a Pedra do Tombo e o centro urbano de Iguape, bem como nas margens convexas e baixios dos demais canais lagunares.

No sedimento, as concentrações de N-Total (Figura 1.8 A) variaram de 28,78 a 90,99 mg.kg<sup>-1</sup>, possuindo maior influência nos pontos localizados na porção sul do estuário (Figura 1.4). Este parâmetro mostrou maiores valores na coleta de inverno (C1). De acordo com Barcellos e Furtado (2003), a distribuição do nitrogênio total no sistema é concordante com a distribuição de lama nos sedimentos, com maiores teores associados às áreas de baixa hidrodinâmica e segundo Britcha (2000) no inverno há maior tempo de residência das águas dentro do sistema do que no verão, sendo menor a hidrodinâmica neste período.

Em termos de fósforo total (P-Total) as concentrações (Figura 1.8 B) variaram de 0,16 a 14,94 mg.kg<sup>-1</sup>, com menores valores registrados para o ponto S1 e maiores valores para o ponto N3, em todas as coletas. Barcellos et al. (2005) observaram concentrações de P-total que variaram entre 1,42 a 30,15 µmol/g nos sedimentos do mesmo estuário e observaram a correlação deste parâmetro com os sedimentos ricos em conteúdos de pelitos. Ainda de acordo com os autores, as fontes terrígenas de fósforo são trazidas pelos rios e pelo escoamento primário superficial, havendo maior influência de material de origem terrígena à norte e maior influência de material de origem marinha no sul da região (BARCELLOS et al., 2005).

No presente estudo, o ponto N3 apresentou o maior conteúdo de P-Total e está localizado em frente ao mercado de Iguape, próximo à saída do Rio Ribeira de Iguape. Segundo Barcellos et al. (2005), este rio drena vastas áreas de agricultura de banana e chá, que acarretariam em um aporte de fosfatos para o sistema, pela lixiviação dos solos com fertilizantes, recebendo ainda material oriundo das atividades de mineração de fosfato, efetuadas pela CIA de Mineração.

Adicionalmente, o rio corta o centro urbano de Iguape e recebe parte dos efluentes domésticos, sem tratamento, oriundos da cidade.



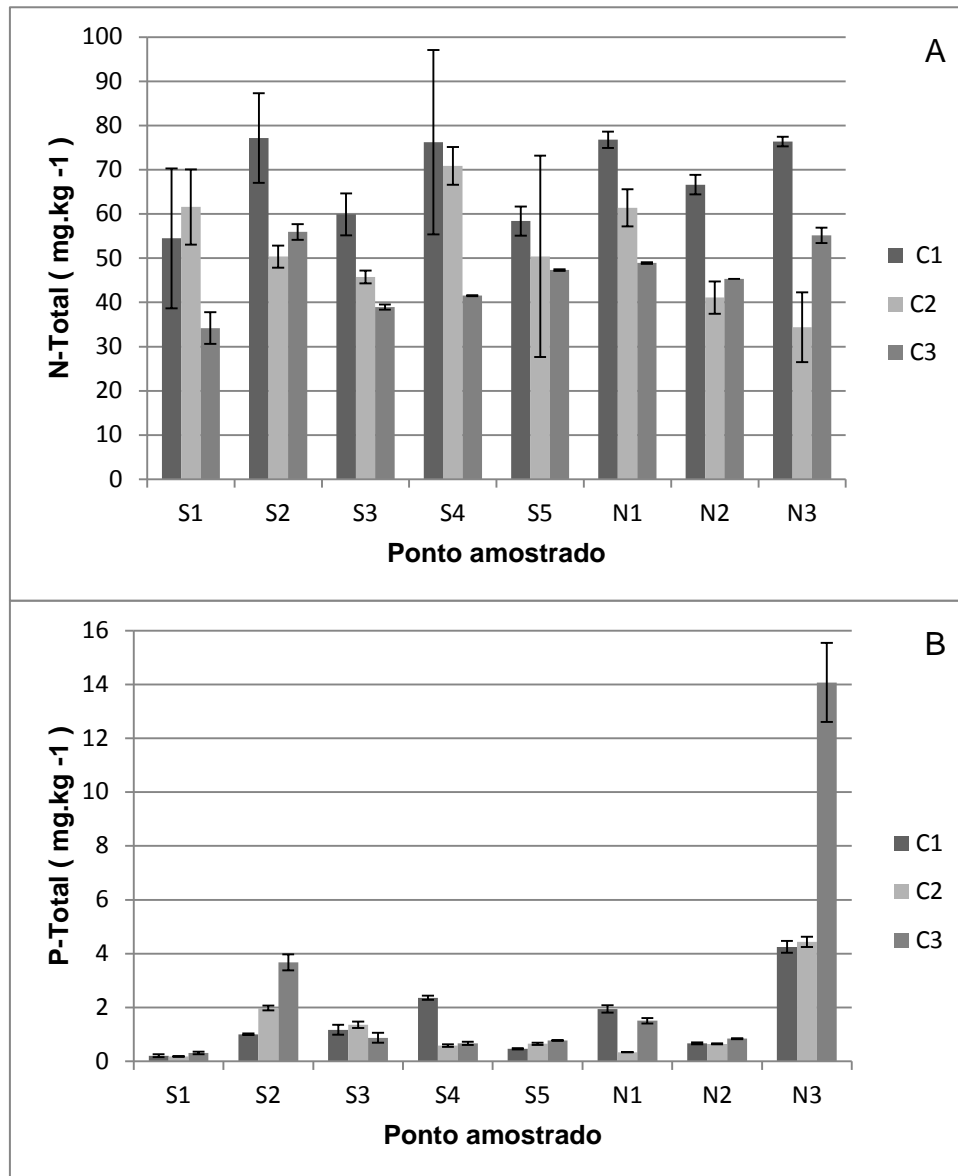


Figura 1.8. Variação da concentração de nitrogênio total (A) fósforo total (B) (em mg.kg<sup>-1</sup>) nas amostrados de sedimento (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) nas diferentes coletas (C1: Inverno, C2: Primavera e C3: Outono).

O sulfeto volatilizado por acidificação (SVA) teve variação de 0,45 a 3,44 milimol.kg<sup>-1</sup> entre os pontos amostrais nas duas primeiras coletas. As maiores médias foram observadas no ponto S2 na amostragem de inverno (C1), e no ponto S5 na coleta da primavera (C2) (Figura 1.9). Avaliando os sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão, Nizolli e Luiz-Silva (2009) encontraram variação similar de SVA nas camadas superficiais, com valores médios variando de 0,39 milimol.kg<sup>-1</sup> no verão a 2,12 milimol.kg<sup>-1</sup> no inverno, sendo estes valores inferiores aos encontrados em camadas mais profundas do sedimento. Baixos valores de SVA nas camadas mais superficiais dos sedimentos podem ser atribuídos à exposição

destes sedimentos à bio-irrigação (bioturbação) e às águas oxigenadas de superfície que causam oxidação aeróbica de sulfetos, diminuindo os níveis de SVA, sendo este comportamento bastante observado em estuários (CAMPANA; RODRÍGUEZ; BLASCO, 2004). Este estudo avaliou apenas os sedimentos superficiais, fato que pode ter influenciado nas baixas concentrações.

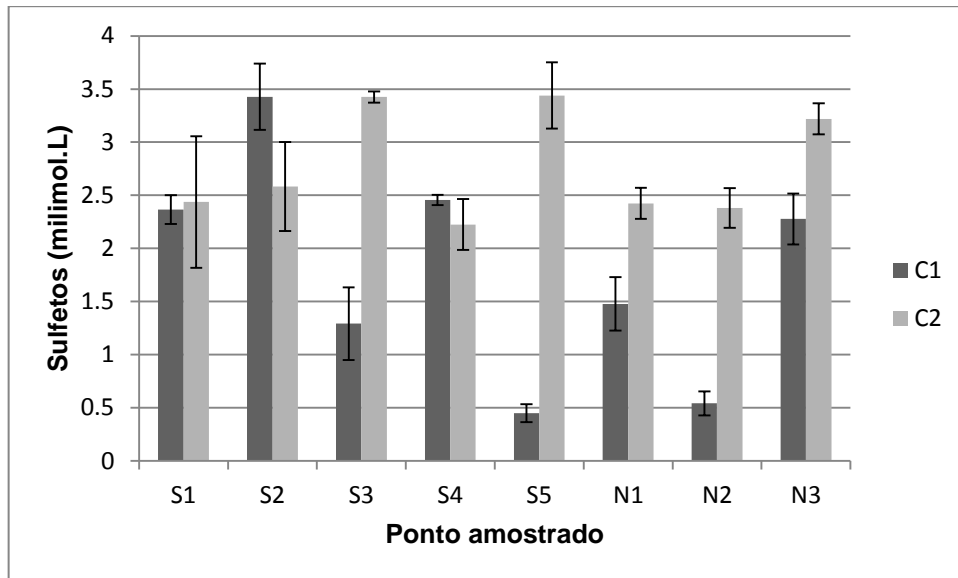


Figura 1.9. Variação da concentração de sulfeto volatilizado por acidificação (SVA) nos sedimentos, em milimol SVA por kg de sedimento, nos pontos amostrais entre as diferentes coletas (C1: Inverno e C2: Primavera).

A determinação do sulfeto volatilizado por acidificação é importante para verificar se existe a possibilidade da concentração dos metais existentes no sedimento estarem ou não biodisponíveis. Isto é previsto através da relação entre a concentração de sulfeto volatilizado por acidificação e a simultânea determinação da concentração dos metais. No entanto, problemas com o equipamento de leitura, impossibilitaram a avaliação destes parâmetros na terceira coleta, assim, são apresentados os resultados referentes às coletas de inverno (C1) e primavera (C2) (Figura 1.9).

### 2.5.5 Metais Biodisponíveis nos sedimentos

Em termos de metais fortemente biodisponíveis, a média dos metais deu-se na ordem de Fe>Mn>Zn>Pb>Cu entre os pontos. A Tabela 1.6 apresenta as

concentrações médias e o desvio padrão (DP) de cada metal nos pontos de coleta entre as diferentes amostras.

As maiores concentrações encontradas foram dos íons de ferro (Figura 1.10 A) e manganês (Figura 1.10 B), que apesar de terem sido encontrados em altas concentrações nas diferentes porções do sistema, apresentaram valores superiores nos pontos da região norte (N1 e N3) (Tabela 1.6). A concentração do íon cobre variou de 9,57 a 127,3 mg.kg<sup>-1</sup> (Figura 1.10 C), com valores mais elevados encontrados também para os pontos à norte (N1, N2 e N3) (Tabela 1.6).

Para o íon zinco (Figura 1.10 D), a variação foi de 29,82 a 429,97 mg.kg<sup>-1</sup>, sendo o menor valor observado para o ponto S5 na coleta de inverno. A maior concentração do metal foi encontrada no ponto N3, também na coleta de inverno (C1). No entanto, na coleta de primavera (C2), este ponto também apresentou concentração acima de 400 mg.kg<sup>-1</sup> (Tabela 1.6). Já a concentração de chumbo (Figura 1.10 E) variou de <LD a 290,33 mg.kg<sup>-1</sup>, sendo que no ponto S1 os valores não excederam o LD com as maiores concentrações também encontradas nos pontos da região norte (N1, N2 e N3).

Durante muitos anos, a região do Alto Vale do Ribeira foi a maior responsável pela produção de chumbo no Brasil, comportando diversas minas de chumbo, zinco, prata, cobre, arsênio e ouro (CUNHA, 2003). Os rejeitos e as escórias do forno de fundição originados desta atividade foram indiscriminadamente lançados no leito do Rio Ribeira de Iguape (CASTRO, 2012). De acordo com Guimarães e Sígolo (2008a) durante o período de atuação das minas, estima-se que cerca de 5,5 t/mês de resíduos ricos em arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo e zinco tenham sido lançados no rio. Moraes (1997) concluiu que os sólidos em suspensão na água atuam como agente de transporte e de deposição dos metais ao longo do rio. Assim, estudos indicaram anomalias nas concentrações destes elementos nos sedimentos da região, desde a década de 1970, sendo esta a principal causa da contaminação local (CUNHA, 2003; CUNHA et al., 2005; MAHIQUES et al., 2009; MALUF, 2009; CASTRO, 2012; MAHIQUES et al., 2014).

Tabela 1.6. Valores (média  $\pm$  desvio padrão) dos metais estudados (em  $\text{mg.kg}^{-1}$ ) em oitos pontos de coleta ao longo do Complexo Estuarino-Lagunas de Iguape-Cananéia (S1, S2, S3, S4, S5, N1, N2 e N3) em duas campanhas amostrais: Ago./13 (C1: Inverno), Nov./13 (C2: Primavera).

Metals	Cu		Zn		Mn		Fe		Pb	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
<b>S1</b>	18,3 $\pm$ 2,9	14,8 $\pm$ 1,7	157,1 $\pm$ 41,4	129,2 $\pm$ 38,8	280,8 $\pm$ 32,9	317,3 $\pm$ 23,1	13899,5 $\pm$ 616,6	11269,9 $\pm$ 537,3	0 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0
<b>S2</b>	17,9 $\pm$ 2,1	18,6 $\pm$ 2,1	101,9 $\pm$ 16,4	176,5 $\pm$ 28,0	1076,6 $\pm$ 127,5	1005,2 $\pm$ 104,2	9232,4 $\pm$ 749,9	8868,4 $\pm$ 517,6	39,5 $\pm$ 12,5	51,8 $\pm$ 9
<b>S3</b>	9,6 $\pm$ 1,9	26,9 $\pm$ 7	52,2 $\pm$ 7,3	186,5 $\pm$ 8,9	5,6 $\pm$ 3,9	126,1 $\pm$ 30,9	4740,6 $\pm$ 1036,4	6085,5 $\pm$ 1202,7	67,7 $\pm$ 14,4	40,5 $\pm$ 1,6
<b>S4</b>	33,1 $\pm$ 5,2	18,4 $\pm$ 1,3	216,6 $\pm$ 22,4	91,6 $\pm$ 27,2	3533,3 $\pm$ 507,9	4202,9 $\pm$ 237,7	14969,2 $\pm$ 1443,6	17263,5 $\pm$ 666	36,1 $\pm$ 13,3	0 $\pm$ 0
<b>S5</b>	10,5 $\pm$ 0,4	29,1 $\pm$ 1,1	29,8 $\pm$ 7,8	135,2 $\pm$ 55,7	232,8 $\pm$ 38,4	269,2 $\pm$ 34,6	7175,6 $\pm$ 341,8	6889,4 $\pm$ 526,9	44,9 $\pm$ 12,9	87,9 $\pm$ 7
<b>N1</b>	100,7 $\pm$ 10,5	70,9 $\pm$ 9	346,5 $\pm$ 35,4	291,5 $\pm$ 22,7	7415,5 $\pm$ 674,7	7776,3 $\pm$ 688,4	22007,8 $\pm$ 1320,3	21102,4 $\pm$ 1265	278,1 $\pm$ 12,3	209,9 $\pm$ 33,9
<b>N2</b>	10,4 $\pm$ 0,8	67,7 $\pm$ 10	62,9 $\pm$ 8,8	226,6 $\pm$ 42	575,87 $\pm$ 53,4	538,3 $\pm$ 20,9	8689,6 $\pm$ 368,1	8144,1 $\pm$ 199,6	134,6 $\pm$ 9,4	189,4 $\pm$ 8,6
<b>N3</b>	126,3 $\pm$ 2,5	116,8 $\pm$ 12,2	429,9 $\pm$ 13,4	409,3 $\pm$ 31,3	5806,7 $\pm$ 245,5	4847,3 $\pm$ 416,7	18089,2 $\pm$ 1155,8	13741 $\pm$ 1503,4	290,3 $\pm$ 16,6	258,4 $\pm$ 42,2

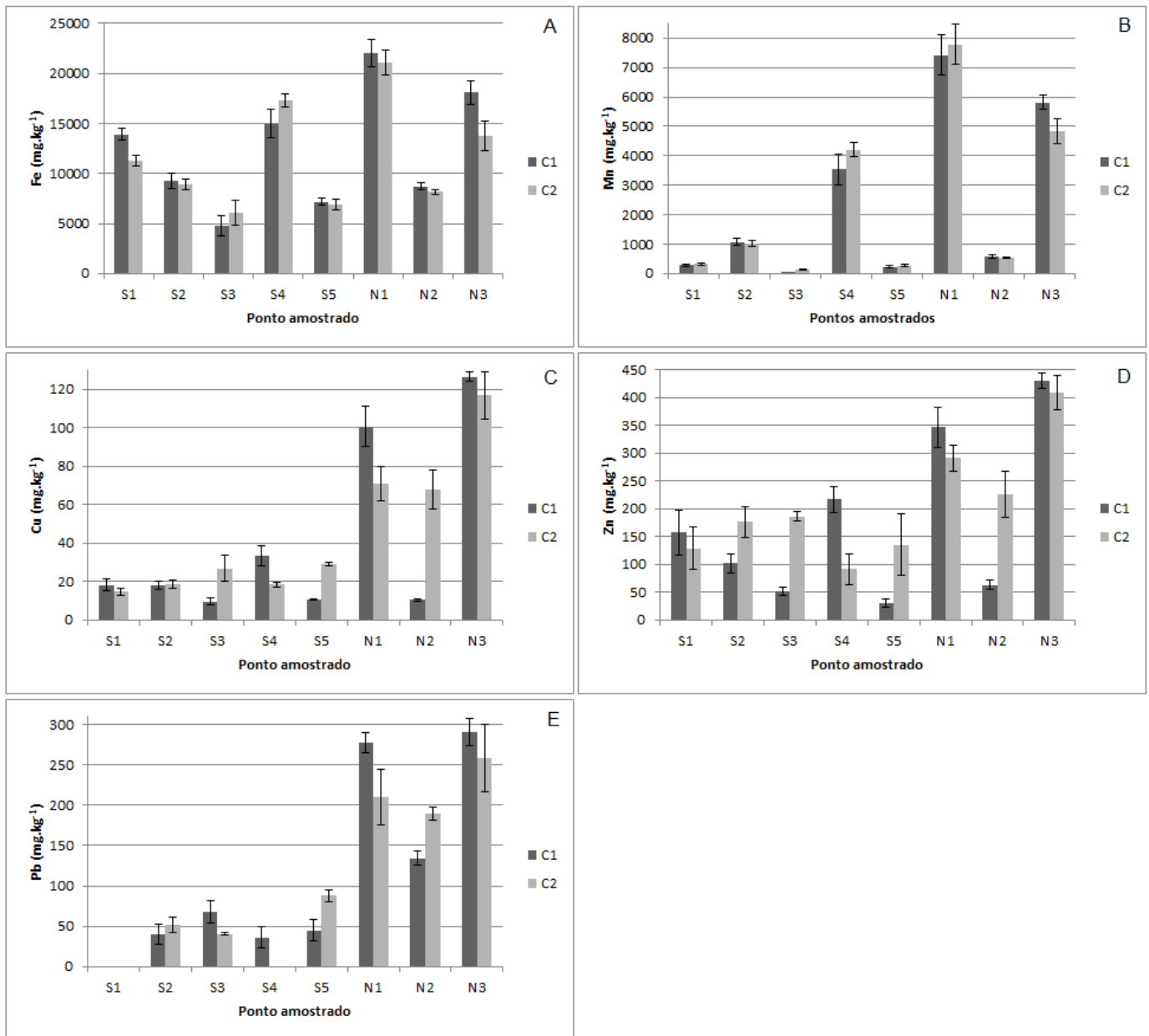


Figura 1.10. Variação das concentrações dos íons ferro, manganês, cobre, zinco e chumbo nos sedimentos dos pontos amostrados na região sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e região norte (N1, N2 e N3) nas coletas de inverno (C1) e de primavera (C2).

Segundo Abessa et al. (2012) estes metais tendem a associar-se com o material em suspensão, sendo ainda transportados para jusante do rio. Levando-se em consideração a alta energia na região do Alto e Médio Rio Ribeira de Iguape, devido à declividade, espera-se que não ocorra deposição acentuada de material fino contendo metais nestas áreas, de modo que o material contaminado tende a ser levado para as regiões mais baixas do rio, no caso o Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia, acumulando-se nesta região (ABESSA et al., 2012). Desde a

abertura do Valo Grande, parte desta contaminação atinge o CELIC, afetando, desta forma, em maior grau os pontos próximos à cidade de Iguape (SALGADO, 2011; MAHIQUES et al., 2014).

O claro aumento observado nas concentrações de metais nos sedimentos em direção a Iguape, evidência a grande importância da drenagem feita pelo rio no aporte destes elementos ao sistema. Especialmente, dos resíduos da mineração que foram acumulados marginalmente às drenagens do rio, na forma de imensas pilhas de rejeito, que subsistem até hoje, expostas às intempéries, em especial chuvas, ventos e inundações (CUNHA et al., 2005; RODRIGUES et al., 2012; CASTRO, 2012) que ainda permite o arraste destes elementos ao CELIC.

Esta diferença na distribuição dos elementos metálicos entre Cananéia (setor sul) e Iguape (setor norte) foi também observada por Maluf et al. (2009), na análise das águas do sistema e por Batista, Coelho e Braga (2010) e Salgado (2011) na análise dos sedimentos.

Em função do histórico local e de sua toxicidade o chumbo é o metal que desperta maior preocupação com relação às suas concentrações nos sedimentos. Amorim, Fávaro e Braga (2011) avaliaram a concentração de metais tóxicos nos sedimentos do estuário de Cananéia observando valores de Cd, Pb e Hg abaixo dos limites TEL (*Threshold Effect Level*) e PEL (*Probable Effect Level*), demonstrando que não haviam grandes influências antrópicas na região sul do estuário.

Saito et al. (2001), avaliaram os níveis de chumbo, cobre e zinco nos sedimentos da região norte do sistema e encontraram valores para chumbo, acima dos níveis estabelecidos na literatura por Salomons e Forstner (1984). Saito et al. (2003), confirmaram ainda a influência das atividades de agricultura no aporte do metal ao longo do Rio Ribeira de Iguape.

Guimarães e Sígolo (2008a) comprovaram que o Pb é encontrado nos sedimentos próximos à Iguape em valores acima do TEL e relatou altas concentrações do metal nos sólidos suspensos que chegam ao sistema estuarino pelo Rio Ribeira de Iguape.

Armelin e Saiki (2009) realizaram a caracterização multielementar em um testemunho de sedimentos (core) coletado no Valo Grande, indicando os impactos destas atividades, com observação de uma queda abrupta nas concentrações do metal a partir da camada de 132-134 cm para todos os elementos metálicos analisados. Mahiques et al. (2009), através da análise de amostras estratificadas do

sedimento local, observaram valores de Pb, Cu e Cr duas vezes maiores dos encontrados nos sedimentos contaminados no estuário de Santos, uma das áreas mais industrializadas da zona costeira brasileira.

De acordo com Mahiques et al. (2009), durante as atividades de mineração o ambiente apresentava significativa poluição por Pb, sendo possível se observar que a contaminação nos sedimentos da região vêm diminuindo após a paralisação destas atividades, que ocorreu em 1996, por determinação dos órgãos ambientais. Contudo, no setor norte os sedimentos continuam a apresentar concentrações preocupantes de alguns metais, especialmente do chumbo, inferindo que estas concentrações ainda podem trazer efeitos adversos aos organismos aquáticos (CASTRO, 2012).

Segundo Cotta et al. (2006) a maior parte do chumbo é retida nos sedimentos e muito pouco é transportado em águas de superfície ou subterrâneas. Os metais tendem a se acumular nos sedimentos, contudo, mudanças nas condições ambientais podem afetar sua biodisponibilidade. Uma vez sedimentados esses metais podem ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, graças a reações de oxi-redução, ou a processos de re-suspensão de origem física (correnteza), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagem e navegação) (COTTA, REZENDE; PIOVANI, 2006). Estes processos podem fazer com que estes elementos fiquem disponíveis para a biota (MALUF, 2009; SOUZA, 2010).

As análises de metais nas águas e sedimentos possuem grande importância, porém, não fornecem dados reais sobre a disponibilidade destes elementos aos organismos aquáticos, sendo a avaliação da bioacumulação uma importante abordagem para o monitoramento ambiental, uma vez que permite a medição da biodisponibilidade diretamente (Ver capítulo 2 deste trabalho).

Os íons metálicos de Co, Cr, Ni e Cd praticamente não foram detectados, sendo obtidas somente concentrações-traço nos pontos N1 e N3 de cromo, cádmio e cobalto. Apesar de material rico em cromo ter sido despejado no sistema durante as atividades mineradoras (CUNHA, 2003), altas concentrações do metal não foram observadas nos sedimentos do sistema por este estudo.

Geralmente, as concentrações do cobalto e do níquel nos ambientes aquáticos são baixas, estando geralmente abaixo dos níveis de detecção, em função da escassez destes elementos na crosta terrestre (SILVA, 2004).

Consequentemente, a biota acumula baixos níveis destes metais (Ver Capítulo 2 deste trabalho).

Segundo Zmozinski et al. (2013) a contaminação ambiental pelo cádmio pode acontecer como subproduto da mineração do Pb, contudo, altas concentrações do metal não foram reportadas em sedimentos e águas do estuário (ALBA et al., 2008; MALUF, 2009; SOUZA, 2010) e na biota local (MACHADO et al., 2002; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; RODRIGUES et al., 2012), assim como neste estudo (Ver Capítulo 2 deste trabalho).

Foram observadas correlações positivas entre os metais. A concentração do íon cobre foi correlacionada com a dos íons zinco ( $R=0,9549$ ;  $p<0,001$ ), chumbo ( $R=0,9148$ ;  $p<0,001$ ), manganês ( $R=0,7527$ ;  $p=0,001$ ), e ferro ( $R=0,6130$ ;  $p<0,012$ ). A concentração do zinco foi correlacionada positivamente com as de chumbo ( $R=0,8123$ ;  $p<0,001$ ), manganês ( $R=0,7457$ ,  $p=0,001$ ), e ferro ( $R=0,6465$ ;  $p=0,007$ ). A concentração de chumbo, além de correlacionar com a do cobre e zinco, também correlacionou com a concentração do manganês ( $R=0,6872$ ;  $p=0,003$ ) e não apresentou correlação significativa com a concentração de ferro ( $R=0,4913$ ;  $p=0,053$ ). Estas correlações indicam que, provavelmente, estes metais sejam provenientes de mesma fonte.

Mahiques et al. (2009) concluiu que os sólidos em suspensão nas águas do Rio Ribeira de Iguape são os principais transportadores de metais ao longo da drenagem. Guimarães e Sígolo (2008a) avaliaram a composição dos resíduos da metalurgia na região e revelaram que estes possuem teores extremamente elevados de zinco e chumbo, apresentando também composição por cobre, cromo e bário. De acordo com os autores, estes elementos sofrem cominuição e incorporação aos sedimentos em suspensão, sendo transportados dos pontos de mineração, ao longo do curso do rio, até a região estuarina, próxima a Iguape (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008). Os resultados aqui apresentados evidenciam que os metais observados nos sedimentos povém das atividades mineradoras e a entrada destes metais ao sistema persiste, mesmo após a paralisação das atividades mineradoras, indicando contribuição das pilhas de rejeitos ainda existentes nas margens do Rio Ribeira de Iguape, corroborando com Cunha et al. (2005) e Mahiques et al. (2014).

Esta associação aos sólidos suspensos pode vir a gerar uma maior biodisponibilidade destes contaminantes para a biota (CASTRO, 2012). Foi observado que alguns pontos, principalmente os da região norte (N1, N2 e N3),



apresentaram maiores concentrações dos metais, os quais, pelo método de extração, são considerados como fortemente biodisponíveis. Para verificar a possibilidade dos mesmos serem ou não biodisponíveis, foi determinada a concentração de sulfeto volatilizado por acidificação (SVA) e obtida a razão da concentração dos íons metálicos (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) extraídos simultaneamente (SEM).

Esta razão (SEM/SVA) passa a ser importante, pois quando metais divalentes são dissolvidos na água intersticial dos sedimentos, podem deslocar o íon ferro, do sulfeto de ferro, e originar sulfeto metálico insolúvel, diminuindo assim sua biodisponibilidade aos organismos bentônicos (DI TORO et al., 1992, HOOP et al., 1997) e, conseqüentemente, diminuindo sua possibilidade de participar da cadeia alimentar.

Neste estudo, a maioria dos pontos apresentou a razão SEM/SVA > 1 (Figura 1.11), ou seja, estes pontos apresentam sedimentos potencialmente tóxicos. Esta toxicidade pode ocorrer pela existência de pouco sulfeto nos sedimentos em relação à alta quantidade encontrada de metais bivalentes (HOOP et al., 1997; NIZOLI; LUIZ-SILVA, 2009). A razão SEM/SVA > 1 pode ser um alerta do potencial de biodisponibilidade de metais em ambientes estuarinos, pois revela que uma importante fase de fixação dos metais aos sedimentos (SVA) está saturada (NIZOLI; LUIZ-SILVA, 2009).

Os maiores valores para a razão SEM/SVA foram constatados na coleta de inverno (C1) (Figura 1.11), a qual também apresentou os maiores valores para o potencial redox, o que possivelmente tenha contribuído para a maior toxicidade dos sedimentos nesta coleta. Os ambientes com maior toxicidade foram os amostrados ao norte (N1, N2 e N3), confirmando a maior influência das atividades mineradoras nesta região.

Guimarães e Sígolo (2008a), também observaram que altos teores de metais (Zn, Cu e Pb) concentram-se em Iguape, sendo que os menores valores de pH e do potencial redox obtidos próximo a este centro urbano, assim como observado nesta pesquisa, possivelmente, estejam contribuindo para liberação desses metais (mobilidade) e a associação com os sedimentos em suspensão. Este fato aumenta sua biodisponibilidade, podendo, por altas acumulações, acarretar em efeitos adversos à biota local (Ver capítulo 2 deste trabalho). Neste sentido, revela-se um

perigo maior na biodisponibilidade de metais nos sedimentos próximos a cidade de Iguape, particularmente no inverno.

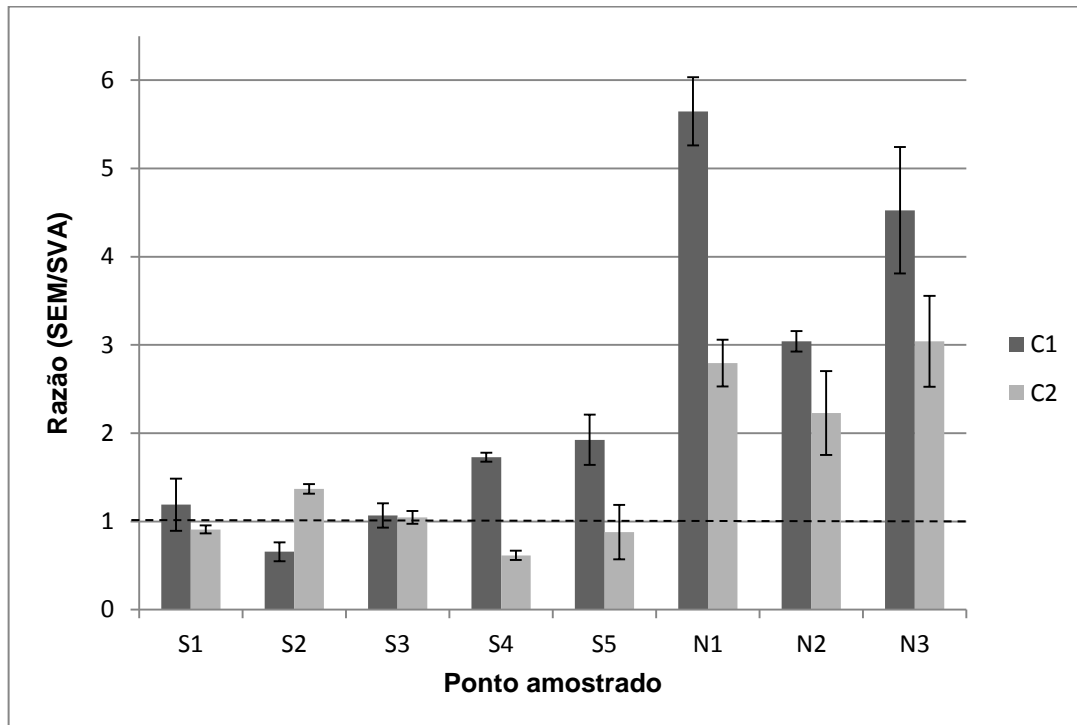


Figura 1.11. Variação da razão SEM/SVA determinadas nas amostras de sedimentos da região sul (S1, S2, S3, S4 e S5) e região norte (N1, N2 e N3) do Sistema Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia nas coletas (C1: Inverno e C2: Primavera).

Apesar de se observar um decréscimo da biodisponibilidade dos metais nos sedimentos em direção à Cananéia (Sul), todos os pontos também apresentaram razão SEM/SVA > 1 em uma das coletas, sendo considerados como potencialmente tóxicos, podendo também, sob certas condições, trazer efeitos à biota.

O chumbo não apresenta nenhuma função biológica conhecida aos organismos, sendo altamente tóxico mesmo em baixas concentrações (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006). Ainda que o Fe, Zn, Mn e Cu sejam metais essenciais e participem de diversos processos biológicos, em altas concentrações tornam-se tóxicos, da mesma forma em que os metais não essenciais (TAVARES; CARVALHO, 1992). Estudos com a biota local revelam a alta biodisponibilidade de metais na região por meio da incorporação destes elementos por diferentes espécies de moluscos e peixes (MACHADO et al.; 2002; GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; NASCIMENTO et al., 2009; CASTRO, 2012; FERNANDEZ et al., 2014), assim como foi observado para o boto-cinza (Ver Capítulo 2 deste trabalho).

Alguns teores de metais foram reportados acima dos níveis permitidos pelas legislações brasileiras na região em estudo. Machado et al. (2002) observaram concentrações de zinco acima do limite de  $50,0 \mu\text{g g}^{-1}$ , estabelecido para qualquer tipo de alimento pela ANVISA (1998), em ostras (*Crassostrea brasiliana*) da região de Cananéia. Fernandez et al. (2014) também encontraram concentrações de Zn superiores a este nível, e de Cu, definido por  $30 \mu\text{g g}^{-1}$  pela legislação (ANVISA, 1998), no fígado do peixe *Mugil curema* no sistema estuarino de Cananéia-Iguape.

Para o chumbo, Guimarães e Sígolo (2008b) encontraram a média de  $2,41 \mu\text{g g}^{-1}$  em bivalves (*Corbicula flumínea*) e Rodrigues et al. (2012) de  $4,40 \mu\text{g g}^{-1}$  do Pb em outra espécie de bivalves (*Anodontites tenebricosus*) coletadas ao longo do Rio Ribeira de Iguape. Em ambos os estudos, as concentrações do metal nos moluscos foram comparáveis à regiões moderadamente contaminadas, com valores superiores aos  $2,0 \mu\text{g g}^{-1}$  permitidos para o consumo humano no Brasil (ANVISA, 1998). Todavia, Machado et al. (2002), obteve uma menor média do metal, de  $0,08 \mu\text{g g}^{-1}$ , em ostras (*Crassostrea brasiliana*) da região de Cananéia, valor que não ultrapassa a legislação nacional. Estes dois estudos trataram de espécies filtradoras, que por esta característica acumulam substâncias tóxicas presentes no ambiente aquático com grande eficiência. Embora possa ocorrer variação dos teores acumulados, de uma localidade para outra, mesmo se tratando de uma mesma espécie (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b), através das concentrações descritas nestes organismos, observa-se uma possível diferenciação na disponibilidade do chumbo entre as porções norte e sul do sistema, assim como evidenciado neste estudo.

Os elevados teores de metais biodisponíveis nos sedimentos refletem a contribuição da antiga atividade mineradora da região do Alto Vale do Ribeira. Observa-se que, ainda hoje, os metais estão depositados nos sedimentos e que os organismos aquáticos vivos no Rio Ribeira de Iguape e na região estuarina estão incorporando esses metais, principalmente o Pb (CASTRO, 2012). Embora a mineração tenha cessado, os efeitos deletérios ao meio ambiente podem ainda estar presentes. Assim, aponta-se a necessidade de monitoramentos contínuos na região e da realização de estudos detalhados, para à preservação da vida aquática e dos possíveis efeitos adversos causados por estes elementos metálicos.

## 2.6 CONCLUSÃO

Os resultados encontrados revelam que as interferências antrópicas ocorridas na porção norte do estuário modificaram significativamente algumas características do sistema no local, como a salinidade, a resistividade, o pH e o OD, o aporte de nutrientes, e mais drasticamente, o aporte de metais. Ainda, estas interferências fizeram com que o CELIC apresente características ambientais diferenciadas entre suas porções, sendo que em Cananéia (sul) encontram-se características típicas de ambiente estuarino, e em Iguape (norte) encontram-se características predominantemente fluviais. A presença do centro urbano de Iguape, a abertura do Canal Valo Grande e as atividades de mineração e refino de metais no Alto Vale do Ribeira são os principais fatores responsáveis por estas alterações.

Os pontos amostrais da porção norte (N1, N2 e N3) apresentaram valores mais altos das formas de nitrogênio e de ortofosfato na água, evidenciando a influência da drenagem feita pelo Rio Ribeira de Iguape e da maior presença antrópica na área. Estes mesmos pontos mostraram também altas concentrações dos metais Pb, Zn, Cu, Mg e Fe nos sedimentos, que pelo método de extração são considerados como fortemente biodisponíveis. A evidência de correlações positivas entre estes elementos indica que provavelmente sejam originários das mesmas fontes, provendo das atividades de mineração realizadas no Alto Vale do Ribeira, sendo levados ao sistema estuarino através do arraste feito pelo Rio Ribeira de Iguape. Os valores encontrados nos sedimentos revelam ainda a existência de influência dos resíduos gerados pelas mineradoras e dos passivos ambientais ainda presentes nas margens do rio, somadas à característica de persistência dos metais no ambiente.

Adicionalmente a razão SEM/SVA dos íons metálicos Pb, Cd, Ni, Cu e Zn aponta maior toxicidade dos sedimentos próximos a cidade de Iguape, sinalizando que o potencial tóxico destes sedimentos pode trazer efeitos adversos para biota local. Assim, a avaliação das condições abióticas e a quantificação e o estudo do comportamento de metais na região continuam tendo grande importância para o monitoramento contínuo da qualidade ambiental e do grau de exposição da biota local a estes poluentes. Especialmente para o acompanhamento no caso de mudanças das condições físico-químicas, para a detecção de ressolubilização em

fase aquosa, uma vez que o tempo de residência dos metais nos sedimentos depende das alterações dentro de um sistema aquático.

## 2.7 REFERÊNCIAS

ABESSA, D. M. S.; MORAIS, L. G.; PERINA, F. C. DAVANSO, M. B.; BURUAEM, L. M.; MARTINS, L. M. P.; SÍGOLO, J. B. RODRIGUES, V. G. S. Toxicidade de águas e sedimentos em um rio afetado por atividades mineradoras pretéritas. **O Mundo da Saúde**, v. 36, n. 4, p. 610-618. 2012.

AGUIAR, V. M. C. **Variação espacial e temporal das características biogeoquímicas do fósforo e do chumbo e transporte de propriedades no Sistema Estuarino de Santos/S. Vicente e na porção sul do Complexo Estuarino-Lagunas de Cananéia-Iguape (São Paulo)**. 2005. Tese (Doutorado em Oceanografia) Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

ALBA, J. M. F.; SOUZA FILHO, C. R.; FIGUEIREDO, B. R. Análise da assinatura geoquímica de solos e de sedimentos de corrente no Vale do Ribeira (SP) por meio de um sistema de informação geográfica. **Rev. Bras. Geociências**, v. 38, n. 1, p. 66-77. 2008.

AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 278, n. 2. 2008.

AMORIM, E. P.; Fávoro, D. I. T.; BRAGA, E. S. **Toxic Metal Assessment in estuarine sediments from Cananéia, São Paulo, Brazil, determined by Atomic Absorption Spectrometry**. XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Gramado, Rio Grande do Sul, 2011.

ANA (Agência Nacional das Águas). **Dados hidrológicos em tempo real**. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/informacoeshidrologicas/informacoeshidro.aspx> Acesso em: 15/11/2014.

ANDERSEN, J. M. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. **Water Res.**, v. 10, p. 329-331. 1976.

ANDERSON, M. J. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. **Austral Ecology**, v. 26, p. 32-46. 2001.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Portaria ANVISA nº 685, de 27 agosto de 1998**. Brasília, 1998.

APHA (American Public Health Association). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed., Washington. D.C., 2005.

AUSTIN, A. T.; BUSTAMANTE, M. M. C.; NARDOTO, G. B.; MITRE, S. K.; PÉREZ, T.; OMETTO, J. P. H. B.; ASCARRUNZ, N. L.; FORTI, M. C.; LONGO, K.; GAVITO, M. E.; ENRICH-PRAST, A.; MARTINELLI, L. A. Latin America's Nitrogen Challenge. **Science**, v. 340, p. 149. 2013.

ARMELIN, J. A.; SAIKI, M. INAA applied to the multielemental characterization of a sedimentary column: a contribution to oceanographic studies. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 282, p.91-94. 2009.

BAMBI, P.; DIAS, C. A. A.; PINTO-SILVA, V. Produção primária do fitoplâncton e as suas relações com as principais variáveis limnológicas na baía das pedras, Pirizal Nossa Senhora do Livramento, Pantanal de Poconé MT. **UNICiências**, v. 12, p. 47-64. 2008.

BARBIERI, E.; DOI, S. A. Acute toxicity of ammonia on juvenile Cobia (*Rachycentron canadum*, Linnaeus, 1766) according to the salinity. **Aquaculture International**, v. 20, n. 2, p. 373-382. 2012.

BARBIERI, E.; MARQUEZ, H. L. A.; CAMPOLIM, M. B.; SALVARINI, P. I. Avaliação dos impactos ambientais e socioeconômicos da aquicultura na região estuarina-lagunar de Cananéia, São Paulo, Brasil. **Rev. Gest. Cost. Integr.**, v. 14, n. 3, p. 385-398. 2014.

BARCELLOS, R. L.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S.; FURTADO, V. V. Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de cananéia-iguape, estado de São Paulo, Brasil. **Geochim. Brasil.**, v.19, n. 1, p. 22-36. 2005.

BARCELLOS, R. L.; FURTADO, V. V. Sedimentary organic matter in Cananéia-Iguape lagoonal-estuarine system, São Paulo State, southeastern Brazil. In: Anais do 3º Congresso Latino-Americano de Sedimentologia, abstracts, sessão 6, p.78-80, Museu Goeldi e UFPA, Belém (PA). 2003.

BARRERA-ALBA, J. J.; GIANESELLA, S. M. F.; MOSER, G. A. O. SALDANHA-CORRÊA, F. M. P. Influence of allochthonous organic matter on bacterioplankton

biomass and activity in a eutrophic, sub-tropical estuary. **Estuar. Coast. Shelf. S.**, v. 82, n. 1, p. 84-94. 2009.

BATISTA, S. S.; COELHO, L. H. F.; BRAGA, E. S. Estudo da distribuição espacial do ferro e do fósforo dissolvidos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. III Congresso Brasileiro de Oceanografia – CBO'2010, Rio Grande do Sul, 2010.

BÉRGAMO, A. L. **Características da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, sul do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé.** 2000. 254f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física), Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BERNARDINO, A. D.; FORTES, M.; FERREIRA, W. R. Modelagem dinâmica de bacia hidrográfica: avaliação dos componentes manganês e fósforo no Rio das Mortes, MG. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 17, n. 1, p. 43-51. 2013.

BONETTI-FILHO, J.; MIRANDA, L. B. Estimativa de descarga de água doce no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. **Rev. Bras. Oceanogr.**, v. 45, n. 1/2, p. 89-94. 1997.

BRAGA, E. S. **Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em 2 sistemas costeiros do estado de São Paulo.** 1995. Tese (Doutorado em Oceanografia) Universidade de São Paulo, São Paulo. 1995.

BRICHTA, M. **Biomassa e produção autótrofa no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape.** 2000. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Biológica) Universidade de São Paulo, São Paulo. 2000.

CAMPANA, O.; RODRÍGUEZ, A.; BLASCO, J. Heavy metals bio-availability in the Guadalete River Estuary (SW Spain). **Cienc. Mar.**, v. 31, p. 135-147. 2004.

CASTRO, F. J. V. **Disponibilidade dos metais Cd e Pb e do metalóide As na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e afluentes: Uma avaliação da contaminação ambiental.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.

CHELLA, M. R.; FERNANDES, C. V.S.; FERMIANO, G. A.; FILL, H. D. Avaliação do Transporte de Sedimentos no Rio Barigüi. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 10, n. 3, p. 105-111. 2005.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA n° 344, de 25 março de 2005**. Brasília, 2004.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA n° 357, de 15 março de 2005**. Brasília, 2005. 23 p.

COSTA, W.; MARQUES, M. B.; DELEZUK, J. A. M.; FOLKUENIG, E. S. Avaliação preliminar da qualidade da água do arroio Madureira e afluentes. **Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**. v.12, p.15-22. 2006.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45. 2006.

CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná**. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2003.

CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. SAKUMA, A. M. Human and environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley, southeastern Brazil. **Terrae**, v. 2, p. 28-36. 2005.

DINIZ, G. L.; MEYER, J. F. C. A. Estudo e modelagem matemática da dispersão de poluentes em sistemas estuarinos. **Biomatemática**, v. 14, p. 103-118. 2004.

DI TORO, D. M.; MAHONY, J. D.; HANSEN, D. J.; SCOTT, K. J.; CARLSON, A. R.; ANKLEY, G. T. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, p. 96-101. 1992.

DOI, S. A.; BARBIERI, B.; MARQUES, H. L. A. Densidade colimétrica das áreas de extrativismo de ostras em relação aos fatores ambientais em Cananéia (SP). **Eng. Sanit. Ambient.** v.19, n. 2, p. 165-171. 2014.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

FARIAS, M. S. S. **Monitoramento da qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Cabelo**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.



FERNANDEZ, W. S.; DIAS, J. F.; BOUFLEUR, L. A.; AMARAL, L.; YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. Bioaccumulation of trace elements in hepatic and renal tissues of the white mullet *Mugil curema* Valenciennes, 1836 (*Actinopterygii, Mugilidae*) in two coastal systems in southeastern Brazil. **Nucl. Instrum. Methods.**, v. 318, p. 94–98. 2014.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. **Quím. Nova**, v. 31, n.8, p. 2020-2026. 2008.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Interação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape. **Rev. Geologia USP**, v. 8, n. 2, p. 1-10. 2008a.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) - Rio Ribeira de Iguape – SP. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1696-1698. 2008b.

HATJE, V.; BÍCEGO, M. C.; CARVALHO, G. C.; DE ANDRADE, J. B. **Contaminação Química**. In: Hatje, V.; de Andrade, J. B., (eds). Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos. Salvador: Edufba, 2009. 243-2496 pp.

HOOP, M. A. G. T.; HOLLANDER, H. A.; KERDIJK, H. N. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulphide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. **Chemosphere**, v. 35, n. 10, p. 2307-2316. 1997.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox ( $E_H$ ) em matrizes ambientais. **Quim. Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235. 2014.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória – ES. **Quím. Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-389. 2004.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método de Tessier. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, 734-742. 2001.

MACHADO, I. C.; MAIO, F. D.; KIRA, C. S.; CARVALHO, M. F. H. Estudo da Ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na ostra de mangue

*Crassostrea brasiliana* do estuário de Cananéia – SP, Brasil. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 61, n. 1, p. 13-18. 2002.

MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R. C. L.; LAVENÈRE-WANDERLEY, A. A. O.; CAPELLARI, B.; ROGACHESKI, C. E.; BARROSO, C. P.; SANTOS, L. A. S.; CORDERO, L. M.; CUSSIOLI, M. C. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananeia-Iguape system (SP Brazil). **Braz. J. Oceanogr.** v. 57, p. 325-37. 2009.

MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; SALAROLI, A. B.; ALVES, D. P. V.; ALVES, C. G. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Environ. Earth Sci.**, v. 68, p. 1073-1087. 2013.

MALUF, J. C. C. **Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas.** 2009. 145f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MIRANDA, L. B.; MESQUITA, A. R.; FRANÇA, C. A. S. Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do mar de Cananéia: Condições de dezembro de 1991. **Bolm. Inst. Oceanogr.** v. 43, n. 2, p. 153-164. 1995.

MORAES, R. P. **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape.** 1997. 94 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

MORAIS, L. G.; ABESSA, D. M. S. PSR framework applied to the coastal management of “Complexo Estuarino-Lagunar Iguape-Cananéia” – CELIC (São Paulo, Brazil), in terms of sanitation and public health. **J. Integr. Coast. Zone Management.** v. 14, n. 4, p. 625-635. 2014.

MOURA, J. F.; CARDOZO, M.; BELO, M. S. S. P.; HACON, S.; SICILIANO, S. A interface da saúde pública com a saúde dos oceanos: produção de doenças, impactos socioeconômicos e relações benéficas. **Ciênc. Saúde Colet.**, v. 16, n. 8, p. 3469-3480. 2011.

MIYAO, S. Y.; NISHIHARA, L. C.; SARTI C. Características físicas e químicas do Sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. **Bolm. Inst. Oceanogr. USP**, n. 34, p. 23-36. 1986.

NIZOLI, E. C.; LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Quim. Nova**, v. 32, n. 2, p. 365-372, 2009.

NRIAGU, J. O. A history of global metal pollution. **Science**. v. 272, n. 5259, p. 223-224. 1996.

OLIVEIRA, M. S. R. **Estudo da especiação de metais traço em sedimentos de um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita – PB**. 2006. 83f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

OLIVEIRA, T. C. G. **Diversidade de espécies e comportamento de uma comunidade de aves estuarinas em um baixio no Lagamar de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo, Brasil**. 2009. 132f. Tese (Doutorado em Zoologia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2009. 132p.

RICKARD, D.; MORSE, J. W. Acid volatile sulfide (AVS). **Marine Chemistry**, v. 97, 141 – 197, 2005.

RODRIGUES, V. G. S. FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; SÍGOLO, J. B. Uso do bivalve límico *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) no biomonitoramento de metais do Rio Ribeira de Iguape. **Quim. Nova**, v. 35, n. 3, p. 454-459. 2012.

SAITO, R. T.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; CUNHA, I.I.L.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  geochronologies in the Cananeia-Iguape Estuary (São Paulo, Brazil). **J. radioanalyt. nucl. Chem.**, v. 249, n. 1, p. 257-261. 2001.

SAITO, R. T.; CUNHA, I. I. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  levels in sediments, water, and bioindicators in the Cananeia-Iguape estuary - Sao Paulo - Brazil. **Czech. J. Phys.**, n. 53, p. 75-81. 2003.

SALGADO, L. D. **Avaliação das concentrações de metais pesados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, SP**. 80 f. Monografia (Especialização em Gestão integrada de segurança e meio ambiente na indústria do petróleo, gás e biocombustível), Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2011.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; MESQUITA, H. S. L.; CINTRON-MOLERO, G. The Cananéia Lagoon Estuarine System, São Paulo, Brazil. **Estuaries**, v. 13, n. 2, p. 193-203, 1990.

SILVA, G. S.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia - SP. **Quím. Nova**, v. 29, n. 4, p. 689-694. 2006.

SILVA, F. B. D.; MONTEIRO, M. I. C.; CASTILHOS, Z. **Avaliação de risco à saúde humana na ingestão de peixes contaminados com metais em Barra Mansa – RJ. Parte I – Mercúrio**. XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Rio de Janeiro, Brasil. 2005.

SMART, M. M.; RADA, R. G.; DONNERMEYER, G. N. Determination of total nitrogen in sediments and plants using persulfate digestion – na evaluation and comparison with the kjeldahl procedure. **Water Res.**, v. 17, p. 1207-1211. 1983.

SOUZA, A. P. R. **Determinação dos íons de cádmio e zinco no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape por voltametria de redissolução anódica**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TAIOLI, F.; GALLAS, J. D. F.; RIBEIRO, V. IEZZI, P. B. T. NASCIMENTO, D. P. V. Desenvolvimento e testes de mini-sonda Wenner para avaliação de contaminações rasas. **Rev. Bras. Geof.** v. 24, n. 4, p. 525-534, 2006.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Quím. Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154. 1992.

TESSLER, M. G.; SOUZA, L. A. P. Dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do Sistema Cananéia-Iguape, SP. **Rev. Bras. Oceanogr.** v. 46, n. 1, p. 69-83. 1998.

U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 610. Acid digestion of sediments, sludges and solids, CAS EPA Contract 7440-66-6**, EUA, 1986.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. 3 ed. Elsevier, 2001.

WHO – World Health Organization. **Copper**. Geneva, Environmental Health Criteria, 200. 1998.

ZMOZINSKI, A. V.; PASSOS, L. D.; ESPÍRITO-SANTO, M. A. B.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of cadmium and lead in fresh fish samples by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Methods**, 5, 6416 – 6424, 2013.

**CAPÍTULO 2**

**ARTIGO**

**BIOACUMULAÇÃO DE METAIS EM BOTOS-CINZA (*Sotalia guianensis*) DO  
COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA**

### 3 BIOACUMULAÇÃO DE METAIS EM BOTOS-CINZA (*Sotalia guianensis*) DO COMPLEXO ESTUARINO-LAGUNAR DE IGUAPE-CANANÉIA

#### 3.1 RESUMO

O Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia fica localizada ao sul do estado de São Paulo e abriga uma população de cerca de 200 botos-cinza. Parte da região estuarina apresenta a contaminação dos sedimentos por poluentes metálicos em função de atividade mineradora. O estudo objetivou a avaliação das concentrações de nove elementos metálicos no tecido hepático de 21 golfinhos da espécie *Sotalia guianensis* encalhados mortos nas praias da região entre os anos de 2009 a 2012. A abertura das amostras deu-se através da digestão ácida feita com HNO<sub>3</sub>, com determinação realizada por espectrometria de absorção atômica com chama. As concentrações encontradas deram-se na seguinte ordem: Fe>Zn>Cu>Mn>Cr>Pb>Ni>Co>Cd. O Fe e o Zn apresentaram variações de 32,33 a 141,51 µg g<sup>-1</sup> e Zn 19,88 a 59,82 µg g<sup>-1</sup>, respectivamente, sendo menores do que as descritas na literatura brasileira. Os elementos Mn (1,56 a 4,10 µg g<sup>-1</sup>); Cr (1,28 a 4,81 µg g<sup>-1</sup>); Cu (2,12 a 52,13 µg g<sup>-1</sup>); Cd (0,02 a 0,13 µg g<sup>-1</sup>) Ni (0,26 a 0,48 µg g<sup>-1</sup>) e Co (<LQ) apresentaram variações na mesma ordem de magnitude observadas para a espécie. O Pb apresentou a maior média (1,94 µg g<sup>-1</sup>) e variação (0,47 a 4,70 µg g<sup>-1</sup>) descritas para esta espécie, considerando as pesquisas aqui avaliadas. O espécime que mostrou o maior teor de Pb aparentemente não apresentava boas condições de saúde, fato que pode estar relacionado à acumulação encontrada. Contudo, a alta média observada pode refletir a contaminação ambiental local causada pela mineração realizada anteriormente no Rio Ribeira de Iguape e indicar uma possível transferência trófica, uma vez que a dieta é uma das principais vias da exposição ao metal. Assim como em outras pesquisas, não foram observadas correlações no acúmulo dos metais entre os sexos e o comprimento corporal dos animais. Entretanto, observaram-se maiores concentrações dos metais essenciais em infantes, que estão relacionadas ao período de rápido crescimento pós-natal. O estudo ressalta a utilização do boto-cinza como espécie sentinela na avaliação de metais não essenciais sendo esta avaliação uma importante abordagem para o monitoramento ambiental, uma vez que permite a medição direta da biodisponibilidade.

**Palavras-chave:** Mamíferos marinhos. Golfinhos. Espécie sentinela. Contaminação. Chumbo.

### 3.2 ABSTACT

The Estuarine-Lagoon Complex of Iguape-Cananéia is located in the south of the São Paulo state and has a population of about 200 Guiana dolphins. Part of the estuary presents contamination by metal pollutants in the sediments in function of mining activity. The study aimed to assess the concentrations of nine metals in liver tissue of 21 dolphins of the *Sotalia guianensis* species stranded dead on the beaches of the region between the years 2009-2012. The opening of the samples was made through the acid digestion performed with  $\text{HNO}_3$ , with determination made by atomic absorption spectrometry with flame. The concentrations found gave the following order:  $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd}$ . The Fe and Zn showed variations from 32.33 to 141.51  $\mu\text{g g}^{-1}$  and Zn from 19.88 to 59.82  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectively, which were lower than those described in Brazilian literature. The elements Mn (from 1.56 to 4.10  $\mu\text{g g}^{-1}$ ); Cr (1.28 to 4.81  $\mu\text{g g}^{-1}$ ); Cu (2.12 to 52.13  $\mu\text{g g}^{-1}$ ); Cd (0.02 to 0.13  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) Ni (from 0.26 to 0.48  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and Co (<LOQ) showed variations in the same order of magnitude observed for the species. The Pb had the highest average (1,94  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and variation (0.47 to 4.70  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) described for this species, considering the studies here evaluated. The specimen that showed the highest level of Pb apparently did not have good health, which may be related to accumulation found. However, the high average observed may reflect the local environmental contamination caused by mining, that was previously held in the Ribeira of Iguape river, and can indicate a possible trophic transfer, since the diet is a major route of exposure to the metal. As in other researchs, correlations were not observed in the accumulation of metals between the sexes and the body length of the animals. However, there were higher concentrations of the essential metals in infants that are related to the period of rapid post-natal growth. The study emphasizes the use of the Guiana dolphin as a sentinela specie for the evaluation of non-essential metals, this being an important approach for environmental monitoring, since it allows direct measurement of the bioavailability.

**Keywords:** Marine Mammals. Dolphins. Sentinel species. Contamination. Lead.

### 3.3 INTRODUÇÃO

O estudo de contaminantes em mamíferos marinhos teve início após a década de 70, quando foi observada grande mortalidade, aumento da susceptibilidade a doenças e declínio de algumas populações residentes em regiões poluídas (GERACI; LOUNSBURY, 1993). Hoje, estes animais são amplamente usados como indicadores da saúde ambiental e da poluição química, que já é considerada como grande ameaça, em especial aos cetáceos, que devido suas



características biológicas e ecológicas, possuem grande potencial para a acumulação de altos níveis de contaminantes em seus tecidos (O'SHEA, 1999; SICILIANO; ALVES; HACON et al., 2005; MOURA et al., 2014).

A acumulação dos contaminantes em mamíferos aquáticos pode ocorrer através de cinco vias de entrada: alimentação (sendo este meio o mais comum de acumulação), inalação, absorção cutânea, amamentação e transferência placentária (LAW et al., 1991). Segundo Das et al. (2000) as concentrações de metais em mamíferos aquáticos variam de acordo com fatores biológicos e ecológicos, como a localização geográfica, as vias de exposição, o estado nutricional, os hábitos alimentares, a idade e o sexo, a distribuição visceral, a taxa metabólica e a taxa de excreção.

Há seletividade na acumulação de metais entre os diferentes órgãos. O fígado se mostra com maior potencial acumulativo, devido à sua função no metabolismo de agentes toxicantes (LAW et al., 1991). Adicionalmente, as metalotioneínas possuem a capacidade de se ligar a determinados metais e controlar suas concentrações, desempenhando um papel importante no controle e na detoxificação de metais não essenciais. Em comparação a outros mamíferos, os cetáceos possuem altas concentrações destas proteínas no fígado e rins (DAS et al., 2000).

Outros fatores que devem ser considerados são as adaptações fisiológicas e morfológicas dos cetáceos ao ambiente aquático, que podem influenciar na susceptibilidade ou resistência aos poluentes, como o tamanho dos animais, adaptações fisiológicas e bioquímicas para o mergulho, grandes compartimentos de estoque e grande amplitude sazonal para mobilização e reserva de gordura. No entanto, as amplitudes em que estes fatores podem afetar as acumulações de metais nestes organismos permanecem ainda desconhecidas (O'HARA; O'SHEA, 2001). Além disso, variações nas técnicas de amostragem, preservação e procedimentos analíticos, podem também interferir nas avaliações de contaminantes em mamíferos aquáticos (KORN et al., 2010).

Apesar do crescente número de estudos com contaminantes em mamíferos marinhos do Brasil, pouco se sabe sobre a saúde destes animais e o quanto a contaminação por essas substâncias tóxicas está afetando as diversas populações de cetáceos que ocorrem em nossas águas (SICILIANO; ALVES; HACON et al., 2005; LEMOS et al., 2013; MOURA et al., 2014).

Este estudo visa ampliar estes conhecimentos acerca dos botos-cinza (*Sotalia guianensis*) da costa brasileira. Esta espécie apresenta hábito costeiro e mostra preferência por ambientes estuarinos, que apresentam grande oferta de alimento, abrigo e refúgio de predadores (FLORES; DA SILVA, 2009). Pesquisas demonstram ainda, que a espécie exibe padrões de residência com maior utilização em certas áreas do litoral brasileiro, como por exemplo, na região estuarina de Cananéia (SANTOS; ACUÑA; ROSSO, 2001; SANTOS; ROSSO, 2008), onde estão presentes o ano todo (HAVUKAINEN; MONTEIRO-FILHO; FILLA, 2011). Esta característica torna a espécie um modelo adequado para o monitoramento da poluição de seu habitat (MOURA et al., 2014).

*Sotalia guianensis* apresenta longevidade estimada de cerca de 30 a 35 anos (ROSAS et al., 2003) e possui alimentação baseada em peixes ósseos, crustáceos e cefalópodes (SANTOS et al., 2002; DI BENEDITO; SICILIANO, 2007; CREMER et al., 2012) que, em muitas vezes, são também destinados ao consumo humano, sendo a espécie considerada como modelo para monitoramento das concentrações de contaminantes às quais o homem pode estar exposto pois, assim como os humanos, podem se caracterizar como vítimas finais do processo de acumulação química (MOURA et al., 2014).

O status de conservação de *S. guianensis* é definido por “Dados Deficientes” tanto no Plano de Ação Nacional para Conservação dos Mamíferos Aquáticos do ICMBio (2011) quanto na IUCN (2014). Assim, são ainda necessárias mais pesquisas, principalmente para diagnosticar os impactos causados pela poluição do habitat. De acordo com Lemos et al. (2013) os níveis de poluentes metálicos podem determinar o grau de contaminação e auxiliar no desenvolvimento de estratégias de conservação para esta espécie.

O CELIC abriga diversas áreas de conservação ambiental, no entanto, as porções norte e sul do sistema apresentam características distintas, sendo sua porção norte mais impactada pelas atividades humanas. Os sedimentos desta porção apresentam pontos com contaminação por metais, especialmente chumbo, em decorrência de atividade mineradora na bacia do Rio Ribeira de Iguape (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008b; MAHIQUES et al., 2013) (Ver Capítulo 1 deste trabalho).

Em vista destas características, esforços veem sendo tomados por pesquisadores visando ampliar os estudos e garantir uma área de preservação para

o boto-cinza (FILLA et al., 2008). Colaborando para isso, o propósito deste estudo foi mensurar a bioacumulação de metais no fígado de exemplares de *Sotalia guianensis* (botos-cinza) da região e buscar diferentes padrões de acumulação, comparando os resultados obtidos com a literatura.

### 3.4 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.4.1 Área de estudo

O Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia (Figura 2.1) fica situado no extremo sul do Estado de São Paulo, sudeste do Brasil, e corresponde a um sistema entre quatro grandes ilhas (Cardoso, Cananéia, Comprida e Iguape), situado entre as latitudes de 24° 50` a 25° 10` S e longitudes 47° 25` a 48° 00` W. O sistema possui longos e estreitos canais que se estendem aproximadamente paralelos à costa, denominados de Mar de Cubatão, Mar de Cananéia e Mar Pequeno (BÉRGAMO, 2000).

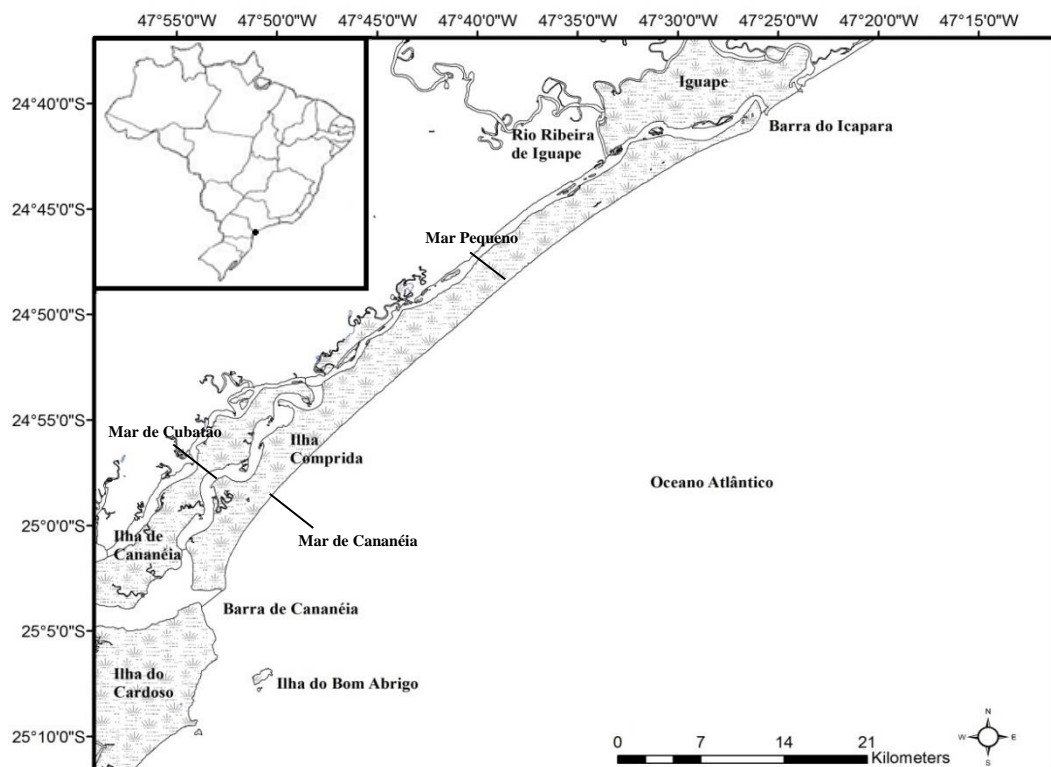


Figura 2.1. Mapa do Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia e sua localização no Brasil. (Adaptado de Oliveira, 2009).

### 3.4.2 Amostragem

Os animais mortos e encalhados ( $n = 21$ ) foram submetidos à biometria e avaliação macroscópica para avaliação das condições das carcaças e identificação do sexo e classe etária, quando possível. A biometria correspondeu ao comprimento curvilíneo do animal, medido desde o lábio superior até o entalhe da nadadeira caudal, seguindo-se a curvatura corporal. As classes etárias dos animais foram estimadas arbitrariamente, conforme o comprimento curvilíneo, sendo que animais com comprimento entre 90 a 110 cm foram classificados como infantes; animais entre 111 a 165 cm como juvenis; e animais a partir de 166 cm como adultos adaptando-se as proposições feitas por Rosas e Monteiro-Filho (2002).

As amostras de fígado foram obtidas de animais encalhados mortos nas praias da região pela equipe do Projeto Boto-cinza, do Instituto de Pesquisas Cananéia (IPeC) entre os anos de 2009 a 2012. As amostras foram coletadas preferencialmente de carcaças frescas ou em estágio inicial de decomposição seguindo-se a determinação apresentada por Geraci e Lounsbury (1993), na qual o código 1 corresponde a animais encalhados vivos; o código 2 a carcaças frescas; o código 3 a animais em estágio inicial de decomposição; o código 4 a carcaças em estágio avançado de decomposição; e o código 5 a carcaças mumificadas ou restos de esqueletos. Através de necropsia, aproximadamente 20 gramas do tecido hepático de cada exemplar foram retirados com bisturi de aço inoxidável, armazenadas em recipientes plásticos e congeladas a  $-20^{\circ}\text{C}$  até as análises de metais.

### 3.4.3 Determinação de metais nas amostras de fígados de botos-cinzas

Em laboratório os procedimentos analíticos seguiram-se um dos métodos apresentados por Más-Rosa (2009), com algumas adaptações, na qual as amostras foram homogeneizadas por maceração e divididas em sub-amostras de aproximadamente 5g (peso-úmido). O método utilizado foi a digestão ácida, com emprego de 30mL de solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  1:1. A digestão foi realizada em refluxo com aquecimento à  $95^{\circ}\text{C}$  por cerca de 12 horas até atingirem o volume de 5mL e completa oxidação, evidenciada por um extrato límpido. Após resfriamento,

as amostras foram filtradas e transferidas para balões volumétricos e tiveram seu volume aferido para 50mL com água deionizada. Todos os reagentes usados foram de grau analítico e os materiais utilizados durante os procedimentos foram previamente descontaminados com lavagem em detergente neutro e banho com solução de ácido nítrico (10%) por 24 horas.

A quantificação de metais nas amostras foi realizada em triplicata e as concentrações dos íons metálicos Fe, Zn, Mg, Co, Cu, Cr, Cd, Pb e Ni foram determinadas em espectrometro de absorção atômica com chama (FAAS) modelo GBC, Avanta, respeitando-se o limite de detecção do método para cada metal (Tabela 2.1). A curva analítica foi preparada através de diluição sucessiva a partir de solução estoque do metal de grau analítico (1000 mg.L<sup>-1</sup>) Merck.

Tabela 2.1. Intervalo de linearidade (IL), coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ), limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método para os metais estudados.

Metais	IL (mg.L <sup>-1</sup> )	$r^2$	LD (µg/L)	LQ (µg/L)
Fe	5,0 – 25,0	0,9997	5	15
Zn	1,0 – 5,0	0,9995	3	10
Mn	2,0 – 10,0	0,9954	6	18
Co	1,0 – 5,0	0,9985	4	15
Cu	1,0 – 5,0	0,9963	4	13
Cr	1,0 – 5,0	0,9896	5	16
Cd	1,0 – 5,0	0,9972	2	8
Pb	2,0 – 10,0	0,9954	5	16
Ni	1,0 – 5,0	0,9979	2	6

Uma Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada para ordenar as concentrações dos metais e para sumarizar os dados em poucas variáveis, que representariam a concentração geral dos elementos em estudo. As concentrações de metais foram comparadas entre os estágios de desenvolvimento por uma análise de Kruskal-Wallis, pois os dados não atingiram os pressupostos da ANOVA (homocedasticidade e normalidade dos resíduos, GOTELLI; ELLISON, 2011). Também foi feita uma Análise de Componentes principais (PCA) e foi aplicada uma análise de Kruskal-Wallis com o objetivo de avaliar se as concentrações, em conjunto diferem entre os estágios. Caso significativo, foi realizado um teste múltiplo de comparação dos *ranks* para identificar qual estágio tem a maior ou menor concentração dos metais estudados. Para verificar se as concentrações diferem entre os sexos, em função do tamanho corporal, uma Análise de Co-variância

(ANCOVA) foi utilizada para cada metal e para os principais eixos da PCA. A ANCOVA foi realizada com dados log-transformados para reduzir heterocedasticidade e aproximar os resíduos de uma distribuição normal. Entretanto, os pressupostos ainda assim não foram atingidos. Visto que não há alternativas não paramétricas para a ANCOVA (ao contrário da ANOVA, onde optou-se por utilizar uma Kruskal-Wallis) optou-se por utilizar essa análise paramétrica, pois autores sugerem que ANOVA e suas variações não são grandemente afetadas quando os pressupostos não são completamente atingidos (GOTELLI; ELLISON, 2011). Em todos os casos foi considerada a probabilidade de erro do tipo I de 5% ( $p < 0,05$ ).

### 3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vinte e um botos-cinza, sendo 6 machos, 13 fêmeas e dois não identificados, foram analisados. Os dados sobre os animais coletados constam na Tabela 2.2.

As médias das concentrações determinadas nas amostras de fígado deram-se na seguinte ordem de grandeza: Fe>Zn>Cu>Mn>Cr>Pb>Ni>Cd>Co. Todos os metais apresentaram, em algumas amostras, valores abaixo dos limites de detecção do método. Estes valores foram desconsiderados, por não permitirem futuras análises. Segundo Korn et al. (2010) e Zmozinski et al. (2013), a determinação de elementos metálicos em amostras biológicas pode apresentar diversos problemas, principalmente devido às baixas concentrações de alguns metais e à grande variação existente da matriz de uma amostra para outra, sendo necessário o uso de técnicas altamente sensíveis. Assim, é de grande importância se levar em consideração as técnicas aplicadas pelos diferentes estudos (SEIXAS et al., 2009; MÁ-S-ROSA, 2009; KORN et al., 2010).

Contudo, a comparação com a literatura torna-se indispensável, especialmente neste caso onde a bibliografia é limitada e geralmente envolve um baixo número de indivíduos analisados (SICILIANO; ALVES; HACON, 2005; MÁ-S-ROSA, 2009; SEIXAS et al., 2009; LEMOS et al., 2013). A Tabela 2.3 mostra os valores médios  $\pm$  desvio padrão (DP) das concentrações dos metais estudados, e a variação das médias (valores mínimos e máximos) determinadas entre os animais.

Tabela 2.2. Dados sobre *S. guianensis* amostrados no período de agosto de 2009 a julho de 2012 no Complexo Estuarino-Lagunar de Iguape-Cananéia.

ID Amostra	Data da coleta	Sexo	Comprimento corporal (cm)	Classe etária	Estágio condicional da carcaça
Sg01	30/08/2009	-	-	infante	-
Sg02	10/09/2009	M	208	adulto	-
Sg03	09/01/2010	F	169	adulto	4
Sg04	19/02/2010	F	149	juvenil	3
Sg05	29/03/2010	F	198	adulto	4
Sg06	23/05/2010	F	204	adulto	3
Sg07	09/01/2011	M	155	juvenil	2
Sg08	20/03/2011	F	198	adulto	2
Sg09	30/03/2011	M	164	juvenil	3
Sg10	15/04/2011	F	195	adulto	2
Sg11	11/05/2011	F	208	adulto	2
Sg12	08/08/2011	F	177	adulto	3
Sg13	26/08/2011	F	201	adulto	3
Sg14	02/09/2011	F	98	infante	3
Sg15	13/09/2011	-	-	infante	-
Sg16	22/09/2011	F	208	adulto	2
Sg17	07/10/2011	F	185	adulto	2
Sg18	27/10/2011	F	198	adulto	2
Sg19	11/05/2012	M	205	adulto	2
Sg20	14/06/2012	M	189	adulto	2
Sg21	07/07/2012	M	195	adulto	3

- Dados não disponíveis

\* Estágio condicional da carcaça: Código 1 - Animais encalhados vivos. Código 2 - Carcaças fsecas. Código 3 - Carcaças em estágio inicial de decomposição. Código 4 - Carcaças em estágio avançado de decomposição. Código 5 - Carcaças mumificadas ou restos de esqueletos (GERACI; LOUNSBURY, 1993).

O ferro e o zinco apresentaram as maiores concentrações médias entre os metais estudados, com valores de 82,77 e 37,70  $\mu\text{g g}^{-1}$  (peso úmido), respectivamente, e variações de 32,33 a 141,51  $\mu\text{g g}^{-1}$  para o ferro e 19,88 a 59,82  $\mu\text{g g}^{-1}$  para o zinco. As concentrações encontradas foram inferiores às descritas na literatura para o fígado da espécie (KUNITO et al., 2004; MÁZ-ROSA, 2009; CARVALHO et al., 2008; LEMOS et al., 2013). Estes elementos são necessários

para o correto funcionamento do organismo e sua deficiência pode ocasionar inúmeras disfunções, contudo, quando em excesso, tornam-se tóxicos, da mesma maneira que os metais não essenciais (LEMOS et al., 2013).



Tabela 2.3. Comparação dos valores das concentrações de metais em fígados de *S. guianensis* encontrados neste estudo com a literatura brasileira.

Metal	Concentração Média + DP ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Varição Min-Máx ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Local	Referência
<b>Cd (peso úmido)</b>	<b>0,07 ± 0,03</b>	<b>(0,02 – 0,13)</b>	<b>Cananéia – SP – Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
Peso úmido	0,047	(0,047 – 0,97)	RJ – Brasil	Lemos et al., 2013
Peso seco	0,047	(0,047 – 2,67)	RJ – Brasil	Lemos et al., 2013
Peso seco	-	(<2,74×10 <sup>-3</sup> – 1,2)	BA – Brasil	Korn et al., 2010
Peso seco	-	(0,2 – 4,0)	BA – Brasil	Más-Rosa, 2009
Peso seco	0,39 ± 0,37	(0,01 – 1,48)	RJ – Brasil	Seixas et al., 2009
Peso úmido	0,340	(0,180 – 0,56)	RJ – Brasil	Carvalho et al., 2008
Peso úmido	1,2	-	RJ – Brasil	Dorneles et al., 2007
Peso seco	0,142 ± 0,186	(0,19 – 2,19)	SP/PR – Brasil	Kunito et al., 2004
Peso seco	0,22 ± 0,38	(0,01 – 1,32)	CE – Brasil	Monteiro-Neto et al., 2003
Peso úmido	2,4	-	RJ – Brasil	Lailson-Brito, 2000
<b>Pb (peso úmido)</b>	<b>1,94 ± 1,41</b>	<b>(0,47 – 4,70)</b>	<b>Cananéia – SP – Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
Peso seco	-	(0,040 – 0,3)	BA – Brasil	Korn et al., 2010
Peso seco	<LQ	<LQ	BA – Brasil	Más-Rosa, 2009
Peso seco	1,55 ± 0,75	(0,74 – 2,73)	RJ – Brasil	Seixas et al., 2009
Peso seco	0,063 ± 0,06	(0,028 – 0,197)	SP/PR – Brasil	Kunito et al., 2004
Peso seco	0,11 ± 0,02	(0,10 – 0,12)	CE – Brasil	Monteiro-Neto et al., 2003
<b>Ni (peso úmido)</b>	<b>0,37 ± 0,30</b>	<b>(0,26 – 0,48)</b>	<b>Cananéia – SP – Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
Peso seco	-	(<LQ – 0,30)	BA – Brasil	Más-Rosa, 2009
<b>Fe (peso úmido)</b>	<b>82,77 ± 37,85</b>	<b>(32,33 – 141,51)</b>	<b>Cananéia – SP – Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
Peso seco	-	(567 – 879)	BA – Brasil	Más-Rosa, 2009
Peso seco	794 ± 370	(330 – 1470)	SP/PR – Brasil	Kunito et al., 2004
<b>Zn (peso úmido)</b>	<b>37,7 ± 15,1</b>	<b>(19,88 – 59,82)</b>	<b>Cananéia – SP – Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
Peso úmido	65,85 ± 51,11	(26,20 – 209,3)	RJ – Brasil	Lemos et al., 2013
Peso seco	192,6 ± 124,1	(96,74 – 530,8)	RJ – Brasil	Lemos et al., 2013
Peso seco	-	(161 – 255)	BA – Brasil	Más-Rosa, 2009
Peso úmido	85,40	(65,90 – 107)	RJ – Brasil	Carvalho et al., 2008
Peso seco	192 ± 76	(117 – 348)	SP/PR – Brasil	Kunito et al., 2004
<b>Mn (peso úmido)</b>	<b>2,9 ± 1,02</b>	<b>(1,56 – 4,1)</b>	<b>Cananéia – SP – Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
Peso úmido	2,51 ± 1,13	(0,66 – 5,11)	RJ – Brasil	Lemos et al., 2013
Peso seco	7,34 ± 2,53	(2,73 – 13,05)	RJ – Brasil	Lemos et al., 2013
Peso seco	-	(8,64 – 13,7)	BA – Brasil	Más-Rosa, 2009

<b>Peso seco</b>	9,84 ± 2,75	(5,91 – 15,1)	SP/PR – Brasil	Kunito et al., 2004
<b>Co (peso úmido)</b>	<LQ	<LQ	<b>Cananéia – SP - Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
<b>Peso seco</b>	<LQ	<LQ	BA - Brasil	Más-Rosa, 2009
<b>Peso seco</b>	0,027 ± 0,012	(0,016 – 0,051)	SP/PR - Brasil	Kunito et al., 2004
<b>Cr (peso úmido)</b>	<b>2,84 ± 1,39</b>	<b>1,28 - 4,81</b>	<b>Cananéia – SP - Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
<b>Peso seco</b>	-	0,49 – 0,68)	BA - Brasil	Más-Rosa, 2009
<b>Peso seco</b>	0,93 ± 1,29	0,26 – 5,1)	SP/PR - Brasil	Kunito et al., 2004
<b>Cu (peso úmido)</b>	<b>14,18 ± 19,21</b>	<b>(2,12 - 52,13)</b>	<b>Cananéia – SP - Brasil</b>	<b>Este estudo</b>
<b>Peso úmido</b>	8,120 ± 4,6	(1,180 – 18,03)	RJ - Brasil	Lemos et al., 2013
<b>Peso seco</b>	23,66 ± 11,13	(4,880 – 46,05)	RJ - Brasil	Lemos et al., 2013
<b>Peso seco</b>	-	(18,2 – 50,1)	BA - Brasil	Más-Rosa, 2009
<b>Peso seco</b>	26.48 ± 19.89	(13,44 – 83,77)	RJ - Brasil	Seixas et al., 2009
<b>Peso seco</b>	157 ± 436	(14,5 – 1970)	SP/PR - Brasil	Kunito et al., 2004

\*<LQ - Menor que o limite de quantificação

De acordo com Bowles (1999) elevadas concentrações de Zn e Fe, quando comparados com outros metais, em espécies marinhas, ocorre devido à sua grande abundância no ambiente e ao fato destes participarem ativamente do metabolismo. As maiores concentrações de Fe em mamíferos aquáticos são relatadas no tecido muscular, estando relacionada com as atividades da hemoglobina e da mioglobina, estocadas para o transporte de oxigênio durante os mergulhos (O'SHEA, 1999; KUNITO et al., 2004; MÁ-S-ROSA, 2009). Para o Zn, altos teores foram relatados em diferentes tecidos de *S. guianensis*, como músculo, fígado, pulmão e rins (KUNITO et al., 2004; MÁ-S-ROSA, 2009; SEIXAS et al., 2009). Entretanto, Lemos et al. (2013) relacionaram os altos teores de Zn em fígado dos animais da costa norte do Rio de Janeiro à contaminação ambiental local.

A concentração média obtida para o manganês foi de  $2,90 \mu\text{g g}^{-1}$  (peso úmido), com variação de  $1,56$  a  $4,10 \mu\text{g g}^{-1}$ , assemelhando-se à encontrada por Lemos et al. (2013) em amostras de peso úmido. O Mn foi também o elemento detectado em maior concentração no fígado dos animais quando analisado por peso seco (LEMONS et al., 2013), assimilando-se aos trabalhos de Kunito et al. (2004) e Más-Rosa (2009), que também relataram elevados valores de Mn no fígado da espécie.

O cromo apresentou concentração média de  $2,84 \mu\text{g g}^{-1}$  (peso úmido), com variação de  $1,28$  a  $4,81 \mu\text{g g}^{-1}$ , maior que a apresentada por Kunito et al. (2004) na análise de animais do litoral paranaense e paulista, contudo, a variação observada foi similar. Entretanto, na avaliação feita por Más-Rosa (2009) a variação do metal foi menor.

A concentração de cobre variou de  $2,12$  a  $52,13 \mu\text{g g}^{-1}$  (peso úmido), com valores médios de  $14,18 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os maiores valores de Cu foram observados nos indivíduos Sg14 e Sg15, dois animais infantis, corroborando com o estudo feito na costa da Bahia por Más-Rosa (2009), que também verificou maiores concentrações deste metal presentes em filhotes. Kunito et al. (2004) também encontraram altas concentrações de Cu no fígado de animais da espécie com idade inferior a um ano. As pesquisas de Lavery et al. (2008) e Endo et al. (2007) mostram uma tendência decrescente do metal no tecido hepático com o aumento do comprimento corporal em mamíferos marinhos, podendo o órgão atuar como reservatório para estes elementos em período rápido de crescimento pós natal (MASON et al., 1980).

De acordo com Woshner et al. (2001) o declínio das concentrações de Cu com a idade pode ser resultado da perda do elemento ao longo do tempo, como por exemplo, a diluição do teor com o aumento da massa muscular devido à idade (comprimento total) ou à diminuição dos níveis do elemento requeridos para as atividades metabólicas no organismo dos cetáceos.

A avaliação do cobalto e do níquel em tecidos de cetáceos é bastante escassa e existem poucos dados na literatura em *S. guianensis*. Geralmente, os teores de Co no fígado de golfinhos são baixos (KUNITO et al., 2004) e, em alguns casos, não chega a ultrapassar os limites de quantificação do método (MÁS-ROSA, 2009), como visto também nesta pesquisa ( $Co < LQ$ ). O Ni apresentou média de  $0,37 \mu\text{g g}^{-1}$  (peso úmido), variando de  $0,26$  a  $0,48 \mu\text{g g}^{-1}$ , com valores semelhantes aos apresentados por Más-Rosa (2009).

De modo geral, é esperado que as concentrações dos metais essenciais (Fe, Zn, Mn, Cu, Cr, Co e Ni) sejam reguladas e apresentem baixa variabilidade (LAW et al., 1991; CARVALHO et al., 2008), contudo, deve-se levar em conta que os dados apresentados provém de animais encalhos, portanto, não necessariamente representantes de condições saudáveis (SEIXAS et al., 2009). Adicionalmente, a coleta de amostras é feita em tempo pós morte desconhecido e alguma perda de contaminantes pode ter ocorrido. Porém, o cádmio e o chumbo são metais de elevado potencial tóxico e seus efeitos estão relacionados principalmente a distúrbios nos sistemas hematológico, nervoso, hepático e renal em mamíferos aquáticos (O'SHEA, 1999), merecendo especial atenção.

O Cd apresentou concentração média de  $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ , com variação de  $0,02$  a  $0,13 \mu\text{g g}^{-1}$  (peso úmido), sendo inferior apenas ao valor descrito por LEMOS et al. (2013) em animais da costa do Rio de Janeiro. O Pb apresentou concentração média de  $1,94 \mu\text{g g}^{-1}$ , variando de  $0,47$  a  $4,70 \mu\text{g g}^{-1}$  (peso úmido). Esta média foi a maior observada para a espécie na costa brasileira. Adicionalmente, o espécime Sg18 apresentou elevada concentração ( $4,70 \mu\text{g g}^{-1}$ ) sendo a média mais alta reportada deste metal em *S. guianensis*, comparando com os trabalhos de Monteiro-Neto, Itavo e Moraes (2003), Kunito et al. (2004), Seixas et al. (2009), Más-Rosa (2009) e Korn et al. (2010).

A fim de se entender estas acumulações, os hábitos alimentares das espécies e a complexidade da cadeia trófica devem ser observados, uma vez que desempenham importante papel na acumulação destes poluentes (O'SHEA, 1999;

DORNELES et al., 2007; KORN et al., 2010; LEMOS et al., 2013), sendo que em mamíferos aquáticos, a principal via de exposição aos metais é através da alimentação (LAW et al., 1991; DAS et al., 2000).

O boto-cinza têm a maior parte de sua dieta baseada em peixes ósseos, no entanto, a espécie exibe diferentes proporções de itens alimentares e presas diferenciadas de acordo com a localidade em que se encontra e a disponibilidade de alimentos no local, podendo ainda a dieta oscilar com a disponibilidade temporal de presas (SANTOS et al., 2002; DI BENEDITO; SICILIANO, 2007; CREMER et al., 2012). Para a região em estudo, segundo Santos et al. (2002) observaram-se um predomínio de presas entre 32 a 92 mm, com espécies de peixes da família *Sciaenidae* sendo os mais representativos itens alimentares.

A acumulação do cádmio, em especial, tem sido frequentemente relacionada com o hábito alimentar das espécies (LAILSON-BRITO et al., 2000; DORNELES et al., 2007; SEIXAS et al., 2009; LEMOS et al., 2013). Este acúmulo está relacionado com a predação de cefalópodes, que são conhecidos por sua capacidade natural de acumular altos teores do metal. Assim, as espécies de golfinhos que possuem lulas como predominate item alimentar apresentam maiores teores de cádmio quando comparados a espécies que predam predominantemente peixes (O'SHEA, 1999; DAS et al., 2000; DORNELES et al., 2007; CARVALHO et al., 2008). Ainda, de acordo com Carvalho et al. (2008) e Korn et al. (2010), os hábitos alimentares dos golfinhos podem também refletir seus hábitos costeiros ou oceânicos, uma vez que cadeias alimentares mais longas, vistas em ambientes oceânicos, pode favorecer a ocorrência de níveis mais elevados de cádmio nos predadores.

No entanto, estudos têm demonstrado que nem todos os cefalópodes podem ser considerados vetores importantes da transferência do metal para cetáceos da costa brasileira, principalmente, devido a diferenças na capacidade de bioacumulação do cádmio entre as diferentes espécies de lula, em função de aspectos ambientais e fisiológicos (DORNELES et al., 2007). Os cefalópodes da família *Loliginidae*, que vivem mais próximo à costa, apresentam concentrações de cádmio mais baixas em comparação a outras famílias que vivem em ambientes oceânicos abertos (DORNELES et al., 2007). No estuário em estudo, a predação de lulas foi descrita por Santos et al. (2002) e Lopes et al. (2012). Segundo Lopes et al. (2012) a ingestão da espécie *Lolliguncula brevis* foi mais representativa para os animais que habitam as águas internas do estuário, enquanto que a espécie

*Doryteuthis plei* foi mais representativa para os animais de águas costeiras, sendo ambas espécies da família *Loliginidae*.

Desse modo os botos-cinza mostram baixa acumulação do cádmio, com valores inferiores a  $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$  sendo comumente reportados em seus tecidos (LAILSON-BRITO et al., 2000; MONTEIRO-NETO et al., 2003; KUNITO et al., 2004; DORNELES et al., 2007; SEIXAS et al., 2009; MÁZ-ROSA, 2009; KORN et al., 2010), e devido à sua função filtradora, os maiores teores do metal são reportados para o tecido renal (O'SHEA, 1999; DORNELES et al., 2007; KORN et al., 2010).

Este fato pode explicar a baixa ingestão de cádmio nos boto-cinza da área estudada e a variação das concentrações entre os animais. Assim, não só os hábitos alimentares da espécie, mas os hábitos alimentares de cada indivíduo amostrado aparentam ter grande influência na ingestão e, conseqüentemente, na acumulação do elemento metálico. No entanto, os aspectos ambientais devem ser igualmente levados em consideração na busca de explicações para as baixas concentrações de cádmio encontradas no fígado dos botos-cinza amostrados. Todavia, a biodisponibilidade do metal não foi observada para a região em estudo (Ver capítulo 1 deste trabalho).

Neste estudo, o metal que despertou maior preocupação foi o chumbo. Pesquisas relatam que a maior acumulação de Pb em mamíferos aquáticos dá-se nos ossos, contudo há poucas informações da sua toxicidade nestes organismos, uma vez que a concentração geralmente é menor do que  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  nos tecidos moles (O'HARA; O'SHEA, 2001). A maior concentração do metal em tecidos de cetáceos que se tem registro, foi relatada em Kemper et al. (1994), com o valor de  $62 \mu\text{g g}^{-1}$  nos ossos de um filhote da espécie nariz-de-garrafa enalhado morto próximo a uma fundição de chumbo na costa australiana. Esta investigação demonstra a influência dos aspectos ambientais na exposição dos golfinhos aos poluentes metálicos, bem como a importância da investigação da saúde de seu habitat.

O caso descrito por Shlosberg et al. (1997) apresenta os efeitos diretos da intoxicação por chumbo que resultou em morte em curto período. Os autores analisaram um golfinho nariz-de-garrafa que veio a óbito em um aquário em Israel por ingerir, inadvertidamente, 55 balas de chumbo (25 g) e verificaram a concentração de  $3,6 \mu\text{g g}^{-1}$  no fígado. Segundo os autores, esta concentração foi responsável por diversas disfunções no organismo do animal, com a observação de

hemossiderose (acúmulo de hemossiderina) no fígado e rins, esponjose no cérebro e vacuolização do nervo óptico.

Os sinais clínicos da intoxicação por chumbo variam de acordo com o grau e o tempo de exposição, com efeitos agudos geralmente vistos nos sistemas nervoso e digestivo. Contudo, a intoxicação crônica, que se dá através da contínua ingestão, como se vê em animais selvagens, por exemplo, traz efeitos mais sutis, evidentes apenas na observação contínua, podendo ao longo do tempo induzir efeitos sub-letais e excepcionalmente levar a morte (SHLOSBERG et al., 1997; REIJNDERS; AGUILAR; DONOVAN, 1999). Além disso, necropsias detalhadas que podem identificar os efeitos da acumulação à diferentes níveis (molecular, celular e de organismo), são raramente conduzidas em animais encalhados. Assim, deve-se ter cautela ao inferir efeitos da contaminação por poluentes metálicos nestes animais sem uma profunda investigação interdisciplinar, pois apesar do Pb ser inegavelmente tóxico em altos níveis de exposição, os efeitos causados por baixas concentrações são pobremente conhecidos (REIJNDERS; AGUILAR; DONOVAN, 1999; RONALD, 2000).

O espécime Sg18 que apresentou a alta concentração média de  $4,47 \mu\text{g g}^{-1}$  trata-se de uma fêmea adulta, lactante, encontrada morta (Figura 2.2 A) próxima a Ilha da Casca, no Mar Pequeno perto da Ilha do Cardoso, no dia 27 de outubro de 2011. A causa da morte é ainda desconhecida, sendo esta uma determinação dificultosa, que necessita de análise detalhada sobre a saúde do animal e as condições do encalhe sendo, por muitas vezes, inconclusiva. Este animal apresentava ferimentos causados por rede de pesca nas nadadeiras peitorais e no rosto, evidenciando a interação com o artefato pesqueiro (Figura 2.2 B) e mostrando a sua convivência com este estressor ambiental, quando em vida. Contudo, devido ao histórico do encalhe e aos achados patológicos durante a necropsia, não é possível concluir que o fato poderia ter ocasionado a morte do animal.

Esta fêmea estava produzindo leite, o que mostra que provavelmente estava amamentando seu filhote de uma recente gestação (Figura 2.2 C). Durante os períodos de gestação e amamentação ocorrem inúmeras alterações no organismo dos cetáceos, entre elas alterações metabólicas e hormonais, que influenciam na condição nutricional e na imunidade do animal. A remobilização de alguns metais entre os tecidos pode ocorrer durante este período estando vinculados à estes

fatores (YANG et al., 2008). A condição nutricional também afeta a acumulação dos poluentes, no entanto, não é certo como as mudanças nas condições nutricionais afetam as concentrações de poluentes não lipofílicos nos tecidos. Em indivíduos em estado nutritivo pobre ocorre a redução da massa de proteínas e aumento do fígado, mudanças estas que, provavelmente, influenciem a dinâmica da acumulação dos metais nestes tecidos (REIJNDERS; AGUILAR; DONOVAN, 1999).

Foi ainda observada a presença de parasitos, o trematóide *Braunina cordiformis* no estômago e o nematóide *Halocercus brasiliensis* nos pulmões (Figura 2.2 D). Estes parasitos são encontrados com frequência em *Sotalia guianensis*, contudo, quando em grande quantidade, causam lesões de significância mínima à severa nos tecidos em que se encontram, podendo afetar a saúde e, subsequentemente, a sobrevivência do animal. Estas infecções podem ainda ser agravadas em animais imunocomprometidos por contaminantes, outros agentes infecciosos, lesões ou desnutrição (MEASURES, 2001).

A análise do espécime Sg18 revelou um nível médio de ambas às parasitoses, sendo um indicativo da debilidade do estado de saúde do animal. Observou-se também uma necrose na terceira câmara do estômago, que pode ter sido ocasionada pela presença dos parasitos (Figura 2.2 E). Marigo (2010) encontrou as duas espécies de parasitos em *S. guianensis* da região de Cananéia e do litoral do Paraná. A autora concluiu que, apesar da presença de pequenos pontos de lesões gástricas causadas por *B. cordiformis*, provavelmente estes não afetariam a saúde dos animais. No entanto, a elevada quantidade de *H. brasiliensis* encontrados no pulmão e a evidência de pneumonias parasitárias através de análises histopatológicas em alguns animais, indicaram que esta poderia ser uma importante condição debilitante para a espécie.

Extensas lesões dérmicas foram observadas por todo o corpo do espécime Sg 18, que podem indicar uma possível infecção por Poxvírus (sem laudo laboratorial) (Figura 2.2 F). A manifestação do Poxvirus em cetáceos se reflete na pele e na mucosa, produzindo lesões com áreas de hiperpigmentação em marcas de pinhole, sendo chamada de lesões "tattoo", que permanecem relativamente planas, e em alguns estágios avançados, podem formar depressões ligeiramente escuras no centro.



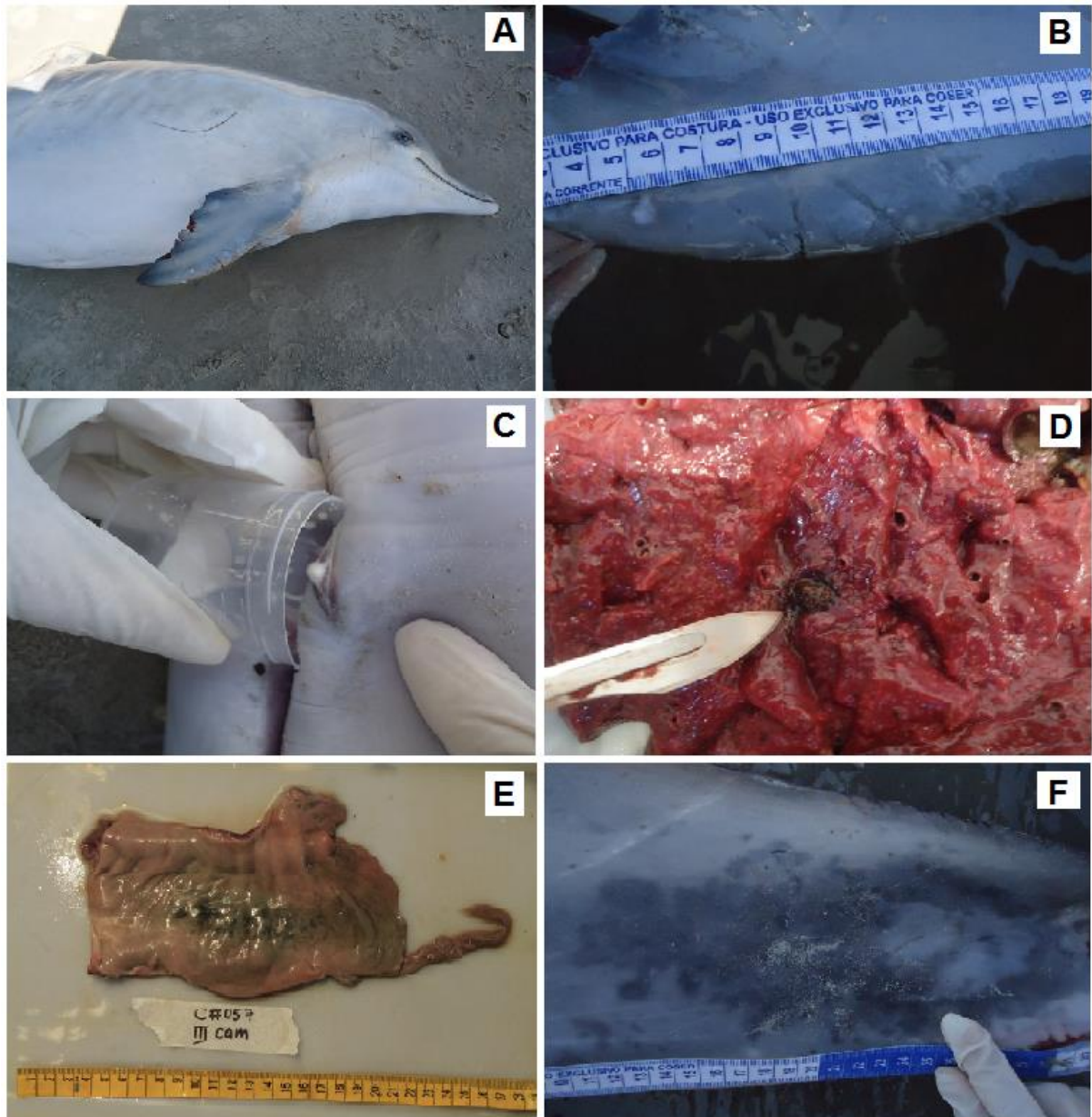


Figura 2.2. Interações e sinais observados durante a necropsia do espécime Sg18. A) Encalhe do espécime Sg18. B) Marcas na nadadeira peitoral causadas por redes de pesca, evidência de interação com atividade pesqueira. C) Coleta de leite, indicativo de recente gestação. D) Cistos de *H. brasiliensis* nos brônquios pulmonares. E) Necrose observada no tecido estomacal da terceira câmara do estômago. F) Lesões dérmicas no pedúnculo caudal, indicação de infecção por Poxvírus. Fonte: Arquivo IPeC.

Estas marcas podem estar localizadas ou generalizadas pelo corpo e sua gravidade e duração são variáveis, porém, há a associação da ocorrência e da gravidade das lesões com os animais sob considerável estresse ambiental ou aqueles que apresentam más condições gerais de saúde (GERACI et al, 1979). Dentre os fatores ambientais, os contaminantes imunossupressores parecem desempenhar um papel no surgimento e patogenicidade de epidemias associadas ao Poxvírus em golfinhos, contribuindo para a infecção em adultos, casos de

infecções progressivas (evidenciados pelo grande número de lesões), bem como a reincidência (VAN BRESSEM et al., 2009).

A habilidade dos metais de causar imunossupressão, doenças secundárias e tumores, têm sido demonstrada em diversos estudos com animais domésticos, selvagens e de laboratório (REIJNDERS; AGUILAR; DONOVAN, 1999). Os metais podem influenciar as funções imunocompetentes das células por uma variedade de mecanismos, por meios diretos e indiretos, que incluem alterações na proliferação celular, na fagocitose, na expressão de proteínas ou outras funções celulares. Os efeitos resultantes podem incluir a imunossupressão humoral, bem como processos inflamatórios agudos ou crônicos que conduzem à hipersensibilidades ou doenças auto-imunes (KAKUSCHKE; PRANGE, 2007).

Os efeitos adversos do chumbo nas funções imunológicas foram demonstrados por Pellisso et al. (2008), que observaram a supressão da linfoproliferação *in vitro* em células sanguíneas de golfinhos de cativeiro da espécie *Tursiops truncatus* expostas à concentrações inferiores do que  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , o que pode acarretar na redução da resistência a doenças infecciosas. Por outro lado, as doenças podem afetar os níveis de poluentes nos tecidos de diferentes maneiras, causando o empobrecimento da condição nutritiva, alterações das funções fisiológicas normais e a redução da capacidade reprodutiva, resultando geralmente em um aumento nos níveis de poluentes e uma redistribuição pelos tecidos dos indivíduos doentes (REIJNDERS; AGUILAR; DONOVAN, 1999).

Para a investigação desta potencial relação entre o nível de contaminação e doenças é necessário um programa de monitoramento em longo prazo, com o uso de estudos patológicos detalhados combinados com a consideração dos encargos dos poluentes químicos. O estabelecimento de relações de causa e efeito entre os biomarcadores e os produtos químicos, torna-se um desafio no estudo com cetáceos, uma vez que há uma ausência de trabalhos experimentais que permitam esta observação, especialmente no Brasil, onde o cativeiro destes animais não é permitido.

Para o espécime Sg18, é provável que a alta concentração de chumbo pode ter tido influência, como agente imunossupressor, no aparecimento de doenças secundárias, contribuindo para o mau estado de saúde constatado no encalhe do animal. Todavia, os períodos de gestação e amamentação e o acometimento pelas

doenças parasitárias e infecciosas, podem causar uma redistribuição de poluentes entre os tecidos dos indivíduos, geralmente, levando a um aumento destes níveis.

A variação das concentrações do Pb entre os animais pode ser explicada pela ingestão de diferentes itens alimentares, uma vez que esta varia de acordo com a idade e o sexo do indivíduo e ocupação de diferentes áreas entre os espécimes. Entretanto, neste caso, o histórico ambiental local desempenha um importante papel no entendimento da biodisponibilidade do metal na região, que pode se refletir na concentração média encontrada nos golfinhos (Ver Capítulo 1 deste trabalho).

A Análise de Componentes Principais sumarizou 51,4% da variação dos dados no seu primeiro componente e 18,7% no segundo, totalizando 70,1% da variação total. Todos os metais foram negativamente correlacionados com o primeiro componente, contudo os elementos Cu, Cr e Co foram positivamente correlacionados com o segundo (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Correlação das variáveis originais com os dois primeiros eixos da Análise de Componentes Principais para os elementos metálicos estudados no fígado de *S. guianensis*.

<b>Metais</b>	<b>Componente 1</b>	<b>Componente 2</b>
<b>Fe</b>	-0,39	0,00
<b>Zn</b>	-0,43	0,00
<b>Mn</b>	-0,45	0,00
<b>Co</b>	-0,10	0,45
<b>Cu</b>	-0,26	0,43
<b>Cr</b>	-0,34	0,26
<b>Cd</b>	-0,37	-0,37
<b>Pb</b>	-0,32	-0,32
<b>Ni</b>	-0,16	-0,54

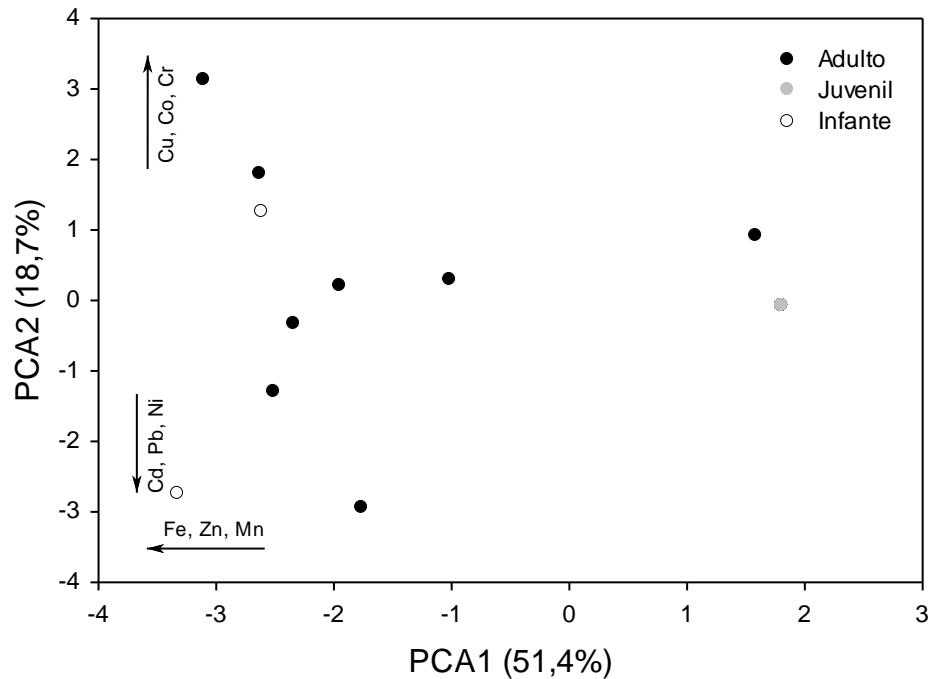


Figura 2.3. Análise de componentes principais resumindo os indivíduos de *Sotalia guianensis* em relação às concentrações de metais quantificados no fígado. Adultos, juvenis e infantes estão diferenciados no gráfico. As porcentagens de explicação de cada eixo também estão mostradas, assim como as variáveis que mais contribuem com cada eixo (veja também Tabela 2.4). Nesse caso, somente os dois primeiros eixos são interpretáveis segundo o critério de *broken-stick*.

A análise de PCA revelou grande variação nas concentrações dos metais entre os animais adultos ( $n=15$ ), menores concentrações dos metais e variação por animais juvenis ( $n=2$ ) e maiores concentrações de metais essenciais por infantes ( $n=3$ ).

A variação entre as concentrações nos adultos, provavelmente está relacionada à sua maior capacidade de deslocamento, que conseqüentemente leva a ocupação de diferentes áreas e a ingestão de diferentes itens alimentares entre os indivíduos (MONTEIRO-NETO; ITAVO; MORAES, 2003; KUNITO et al., 2004; CARVALHO et al., 2008; SEIXAS et al., 2009). As maiores concentrações de metais essenciais no fígado dos infantes, provavelmente estejam associadas ao estoque feito pelo órgão em função do rápido crescimento pós-natal que ocorre nos mamíferos aquáticos (LAVERY et al., 2008; KUNITO et al., 2004; MÁZ-ROSA, 2009). Os menores valores observados para os juvenis pode ter ocorrido devido ao fato destes animais já terem perdido o estoque de metais feito pelo fígado na infância, sem tempo suficiente para a bioacumulação destes elementos na vida adulta. Contudo, um baixo número de animais infantes e juvenis foi avaliado nesta pesquisa, o que pode prejudicar a análise dos resultados discutidos.

Os dois primeiros componentes foram utilizados como variáveis indicadoras de concentração geral dos elementos metálicos (PCA1 e PCA2) nas análises de

Kruskal-Wallis e covariância. Foram observadas influências do estágio de desenvolvimento para o primeiro componente das concentrações gerais dos metais (PCA1), com infantes apresentando maiores concentrações em relação à animais juvenis ( $H=0,79$ ;  $p=0,02$ ). Animais infantes também apresentaram maiores concentrações de Fe ( $H=5,62$ ;  $p=0,06$ ), Zn ( $H=8,64$ ;  $p=0,01$ ), Mn ( $H=9,46$ ;  $p=0,01$ ) e Cu ( $H=7,75$ ;  $p=0,02$ ) (Tabela 2.5).

Não foram observadas influência do sexo e do tamanho corporal em relação às concentrações de nenhum dos metais analisados no fígado dos animais, e para os dois primeiros eixos da PCA (Tabelas 2.5 e 2.6).

Tabela 2.5. Resultados da Análise de Kruskal-Wallis entre as concentrações de metais no fígado e para os dois primeiros eixos da PCA, resumindo todos os metais, entre os estágios de desenvolvimento de *S. guianensis*.

Metal	H	P	Diferenças
Fe	5,62	0,06	Infante > Juvenil*
Zn	8,64	0,01	Infante > Juvenil e Adulto
Mn	9,46	0,01	Infante > Juvenil e Adulto
Co	0,84	0,66	-
Cu	7,75	0,02	Infante > Juvenil
Cr	2,77	0,25	-
Cd	2,77	0,25	-
Pb	2,39	0,30	-
Ni	2,04	0,36	-
PCA1	8,10	0,02	Infante > Juvenil
PCA2	0,79	0,67	-

\*considerando 6% de probabilidade de erro do tipo I

Tabela 2.6. Resultados da Análise de Co-variância com as concentrações de metais dependentes do sexo, do comprimento corporal e da interação entre tais fatores.

Fator	Fe	Zn	Mn	Co	Cu	Cr	Cd	Pb	Ni	PCA1	PCA2
<b>Sexo</b>											
F	2,34	3,09	2,26	0,09	1,40	2,44	0,15	0,81	0,001	1,82	0,56
p	0,15	0,10	0,15	0,77	0,25	0,14	0,70	0,38	0,97	0,20	0,47
<b>Comprimento corporal</b>											
F	0,74;	0,57	1,09	0,72	0,59	0,82	0,14	0,05	0,004	0,59	0,12
p	0,40	0,46	0,31	0,41	0,45	0,38	0,71	0,83	0,95	0,45	0,73
<b>Interação do sexo e do comprimento corporal</b>											
F	2,55	3,32	2,45	0,15	1,57	2,78	0,16	0,71	0,004	1,96	0,73
p	0,13	0,09	0,14	0,70	0,23	0,12	0,69	0,41	0,95	0,18	0,41

De acordo com O'Shea (1999), os mamíferos marinhos geralmente não apresentam diferenças significativas no padrão de acumulação de elementos-traço entre os sexos. Este padrão foi também observado para *S. guianensis* em estudos de Monteiro-Neto, Itavo e Moraes (2003), Kunito et al. (2004) e Seixas et al. (2009).

Neste estudo, não foram observadas correlações entre o acúmulo de metais no fígado e o comprimento corporal dos animais, assim como visto por Carvalho et al. (2008), Seixas et al. (2009) e Lemos et al. (2013). No entanto, algumas pesquisas mostram maiores acumulações de metais em animais adultos e maiores (MONTEIRO-NETO; ITAVO; MORAES, 2003; KUNITO et al., 2004; SEIXAS et al., 2009). Carvalho et al. (2008) observaram que as concentrações de metais aparentam aumentar com o tamanho do corpo, assim, predadores que se alimentam de presas maiores e mais pesadas estão mais suscetíveis a uma maior ingestão de metais e irão apresentar maiores concentrações nos tecidos.

Neste estudo, assim como em outros realizados com animais selvagens, as amostras são geralmente oportunistas e o número de amostras é pequeno, raramente permitindo heterogeneidade entre os grupos e número amostral suficiente para detectar relações. De modo geral, as variações das concentrações entre os estudos são comuns e esperadas em decorrência dos diversos fatores que afetam a acumulação de metais nos mamíferos aquáticos (MÁS-ROSA, 2009; KORN et al., 2009), devendo ser igualmente levadas em consideração, mesmo se tratando de uma mesma espécie (SEIXAS et al., 2009; LEMOS et al., 2013).

### **3.6 CONCLUSÃO**

Os teores de ferro e zinco reportados nesta pesquisa estiveram abaixo dos descritos para a espécie, contudo, deve-se levar em conta que os dados apresentados não são necessariamente representativos de condições saudáveis, uma vez que provém de animais encalhos. Os elementos manganês, cromo, cobalto, níquel e cádmio mostraram concentrações em ordens de magnitudes semelhantes às descritas para espécimes da costa brasileira e, assim como observado por outros estudos, o cobre apresentou maiores médias em infantes. A

concentração de chumbo apresentou maior média e variação descrita para *S. guianensis*.

A divergência das concentrações entre os diferentes estudos são comuns e esperadas tendo em vista os diversos fatores que afetam a acumulação de metais nos mamíferos aquáticos e as diferentes técnicas empregadas nas determinações. Diversos autores tentam avaliar o quanto estes parâmetros e as condições ambientais podem afetar a acumulação, porém, até o momento, os resultados são inconclusivos, uma vez que a quantidade total destes elementos não fornece informação suficiente sobre a origem da contaminação e a toxicidade das amostras analisadas. O animal que apresentou a maior concentração para o metal aparentava não estar em bom estado de saúde, o que poderia ter alguma relação com a concentração reportada no fígado.

Não foram observadas influências do sexo e do tamanho corporal dos animais nas concentrações dos metais no fígado, como relatado por outros estudos com a espécie, devendo ser esta acumulação influenciada por outros parâmetros. No entanto, observaram-se maiores concentrações dos metais essenciais em infantes, que estão relacionadas ao período de rápido crescimento pós-natal.

Levando-se em consideração os valores de chumbo reportados para o sedimento e à biota da região de estudo, a acumulação média encontrada para os fígados de boto-cinza pode refletir à biodisponibilidade do metal no sistema estuarino. Assim, fazem-se necessários estudos mais aprofundados sobre a forma em que estes metais se encontram no ambiente, envolvendo a avaliação de metais na cadeia trófica e estabelecendo relações entre a disponibilidade dos metais na região e os possíveis efeitos tóxicos destes poluentes.

O presente estudo traz novos dados da acumulação de metais em *S. guianensis*, contribuindo para o status de conservação destes animais no Brasil e recomenda o uso da espécie como sentinela da qualidade ambiental de seu habitat, devido suas peculiaridades biológicas e ecológicas. No entanto, é necessário avaliar o quanto parâmetros fisiológicos e condições ambientais interferem no processo de bioacumulação de metais para a espécie.

### 3.7 REFERÊNCIAS

BÉRGAMO, A. L. **Características da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, sul do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé.** 2000. 254f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física), Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BOWLES, D. An overview of the concentrations and effects of metals in cetacean species. **Journal of Cetacean Research Management**, Special issue n. 1, p. 125-148. 1999.

CARVALHO, C. E. V.; DI BENEDITTO, A. P.; SOUZA, C. M. M.; RAMOS, R. M. A.; REZENDE, C. E. Heavy metal distribution in two cetacean species from Rio de Janeiro State, south-eastern Brazil. **J. Mar. Biol. Assoc. UK**, v. 88, p. 1117-1120. 2008.

CREMER, M. J.; PINHEIRO, P. C.; SIMÕES-LOPES, P. C. 2012. Prey consumed by Guiana dolphin *Sotalia guianensis* (Cetacea, Delphinidae) and franciscana dolphin *Pontoporia blainvillei* (Cetacea, Pontoporiidae) in an estuarine environment in southern Brazil. *Iheringia, Série Zoologia*, v. 102, n. 2, p. 131-137. 2012.

DAS, K.; DEBACKER, V.; PILLET, S.; BOUQUEGNEAU, J. M. **Heavy metals in marine mammals.** In: Vos, J. V.; Bossart, G. D.; Fournier, M.; O'Shea, T. (eds). *Toxicology of Marine Mammals*. Washington D.C.: Taylor & Francis, 2000. 135-167pp.

DI BENEDITTO, A. P. M.; SICILIANO, S. Stomach contents of the marine tucuxi dolphin (*Sotalia guianensis*) from Rio de Janeiro, south-eastern Brazil. **J Mar. Biol. Assoc. UK.**, v. 87, p. 253–254. 2007.

DORNELES, P.R.; LAILSON-BRITO, J.; SANTOS, R. A.; COSTA, P. A. S.; MALM, O.; AZEVEDO, A. F.; MACHADO, J. P. T. Cephalopods and cetaceans as indicators of offshore bioavailability of cadmium off Central South Brazil. **Bight. Environ. Pollut.**, v. 148, p. 352-359. 2007.

ENDO, T.; KIMURA, O.; HISAMICHI, Y.; YASUHIKO MINOSHIMA, Y.; HARAGUCHI, K. Age-dependent accumulation of heavy metals in a pod of killer whales (*Orcinus orca*) stranded in the northern area of Japan. **Chemosphere**, v. 67. p. 51-59. 2007.

FILLA, G. F.; ATEM, A. C. G.; BISI, T. L.; DE OLIVEIRA, L. V.; DOMIT, C.; GONÇALVES, M.; HAVUKAINEN, L.; OLIVEIRA, F.; RODRIGUES, R. G.; ROSAS,



F. C. W.; SANTOS-LOPES, A. R.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Proposal for creation of a “zoning with regulation of use in the Cananéia estuarine-lagoon complex” aiming the conservation of the estuarine dolphin, *Sotalia guianensis* (Van Bénédén) (Cetacea, Delphinidae). **PanamJAS**, v. 3, n. 1, p. 75-83. 2008.

FLORES, P. A. C.; DA SILVA, V. M. F. **Tucuxi and Guiana Dolphin (*Sotalia fluvitilis* and *S. guianensis*)**. In: Perrin, W. F.; Wursig, B.; Thewissen, J. G. M. (eds). Encyclopedia of Marine Mammals, 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1188-1192pp.

GERACI, J. R.; LOUNSBURY, V. **Marine Mammals Ashore: A Field Guide for Strandings**. Texas: A&M Sea Grant Publication, 1993. 371p.

GOTELLI, N. J.; ELLISON, A. M. **Princípios de Estatística Em Ecologia**. Porto alegre: ARTMED, 2011.

HAVUKAINEN, L.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A.; FILLA, G. F. Population density of *Sotalia guianensis* (Cetacea: Delphinidae) in the Cananéia region, Southeastern Brazil. **Rev. Biol. Trop.**, v. 59, n. 3, p. 1275-1284. 2011.

ICMBio - Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Plano de ação nacional para a conservação dos mamíferos aquáticos: pequenos cetáceos**. Rocha-Campos, C. C.; Câmara, I. G.; Pretto, D. J. (org). Brasília: ICMBio, 2011. 132p.

IUCN - International Union for Conservation of Nature. ***Sotalia guianensis***. IUCN. Disponível em: <<http://www.iucnredlist.org/details/181359/0>>. Acesso em: 25 set. 2014.

KAKUSCHKE, A.; PRANGE, A. The influence of metal pollution on the immune system: A potential stressor for marine mammals in the North Sea. **Int. J. Comp. Psychol.**, v. 20, p. 179-193. 2007.

KEMPER, C.; GIBBS, P.; OBENDORF, D.; STEVEN, M.; LENGHAUS, C. A review of heavy metal and organochlorine levels in marine mammals in Australia. **Sci. Total Environ.**, v. 154, p. 129-139. 1994.

KORN, M. G. A.; OLIVEIRA, P. V.; ROSA, S. M.; SANTOS, G. L.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of cadmium and lead in Cetacean Delphinidae tissue from the coast of Bahia state in Brazil by GFAAS. **Microchem. J.**, v. 96, p. 12-16. 2010.

KUNITO, T.; NAKAMURA, S.; IKEMOTO, T.; ANAN, Y.; KUBOTA, R.; TANABE, S. ROSAS, F. C.; FILLMANN, G.; READMAN, J. W. Concentration and subcellular distribution of trace elements in liver of small cetaceans incidentally caught along the Brazilian coast. **Marine Poll. Bull.**, v. 49, n. 7-8, p. 574-587. 2004.

LAILSON-BRITO, J.; AZEREDO, M. A. A.; SALDANHA, M. F. C.; FERNANDEZ, M. A.; HERMS, F. **Estudo ecotoxicológico das concentrações de cádmio em tecidos de golfinhos (Cetacea, Delphinidae) de hábitos costeiros e oceânicos, de águas do Estado do Rio de Janeiro.** In: Espíndola, E. L. G.; Paschoal, C. M. R. B.; Rocha, O.; Bohrer, M. B. C.; Neto, A. L. O. (eds). *Ecotoxicologia: Perspectivas para o século XXI*. São Carlos: RIMA, 2000. 183-197pp.

LAVERY, T. J.; BUTTERFIELD, N.; KEMPER, C. M.; REID, R. J. SANDERSON, K. Metals and selenium in the liver and bone of three dolphin species from South Australia, 1888-2004. **Sci. Total Environ.**, v. 390, p. 77-85. 2008.

LAW, R. J.; FILEMAN, C. F.; HOPKINS, A. D.; BAKER, J. R.; HARWOOD, J.; JACKSON, D. B.; KENNEDY, S.; MARTIN, A. R. & MORRIS, R. J. Concentrations of trace metals in livers of marine mammals (seals, porpoises and dolphins) from waters around the British Isles. **Mar. Pollut. Bull.** v. 22, n. 4, p. 183-191. 1991.

LEMOS, L. S.; MOURA, J. F.; HAUSER-DAVIS, R. A.; CAMPOS, R. C.; SICILIANO, S. Small cetaceans found stranded or accidentally captured in southeastern Brazil: Bioindicators of essential and non-essential trace elements in the environment. **Ecotox. Environ. Safe.**, v. 97, p. 166-175. 2013.

MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; SALAROLI, A. B.; ALVES, D. P. V.; ALVES, C. G. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia-Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Environ. Earth Sci.**, v. 68, p. 1073-1087. 2013.

MALUF, J. C. C. **Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas.** 2009. 145f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MASON, R.; BAKKA, A.; SAMARAWICKRAMA, G.P.; WEBB, M. Metabolism of zinc and copper in the neonate: accumulation and function of (Zn, Cu) -metallothionein in the liver of the newborn rat. **Br. J. Nutr.**, v. 45, p. 375-389. 1980.

MÁS-ROSA, S. **Estratégias para determinação de metais e selênio em tecidos de mamíferos aquáticos encalhados no litoral do estado da Bahia por Espectrometria Atômica.** 2009. 176f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

MEASURES, L. N. **Lungworms of marine mammals.** *In:* Samuel, W. M.; Pybus, M. J.; Kocan, A. A. (eds.). Parasitic diseases of wild animals. Iowa: Iowa State Press, 2001. 279-300 pp.

MONTEIRO-NETO, C.; ITAVO, R.V.; MORAES, L.E.S. Concentrations of heavy metals in *Sotalia fluviatilis* (Cetacea: Delphinidae) off the coast of Ceará, northeast Brazil. **Environ. Pollut.**, v. 123, p. 319-324. 2003.

MARIGO, J.; RUOPPOLO, V.; ROSAS, F. C. W. VALENTE, A. L. S.; OLIVEIRA, M. C. DIAS, R. A.; CATÃO-DIAS, J. L. Helminths of *Sotalia guianensis* (Cetacea: Delphinidae) from the South and Southeastern Coasts of Brazil. **J. Wildl. Dis.**, v. 46, n. 2, p. 599-602. 2010.

MOURA, J. F.; HAUSER-DAVIS, R. A.; LEMOS, L.; EMIN-LIMA, R.; SICILIANO, S. **Guiana Dolphins (*Sotalia guianensis*) as Marine Ecosystem Sentinels: Ecotoxicology and Emerging Diseases.** *In:* Whitacre, D. M. (ed). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 1. v. 228. 2014.

O'HARA, T. M.; O'SHEA, T. J. **Toxicology.** *In:* Direaulf, L. A; Gulland, F. M. D. Handbook of marine mammal medicine. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 471-520pp.

O'SHEA, T. J. **Environmental contaminants and marine mammals.** *In:* Reynolds III, J. E.; Rommel, A. S. (eds). Biology of Marine Mammals. Washington and London: Smithsonian Inst. Press, 1999. 485-563pp.

OLIVEIRA, T. C. G. **Diversidade de espécies e comportamento de uma comunidade de aves estuarinas em um baixio no Lagamar de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo, Brasil.** 2009. 132f. Tese (Doutorado em Zoologia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2009. 132p.

PELLISSO, S. C.; MUNOZ, M. J.; CARBALLO, M.; SANCHEZ-VIZCAINO, J. M. Determination of the immunotoxic potential of heavy metals on the functional activity of bottlenose dolphin leukocytes *in vitro*. **Vet. Immunol. Immunop.**, v. 121, n. 3-4, p. 189-198. 2008.

REIJNDERS, P. J. H.; AGUILAR, A.; DONOVAN, G. P. **Report of the workshop on chemical pollution and cetaceans.** In: Reijnders, P. J. H.; Aguilar, A.; Donovan, G. P. Chemical pollutants and cetaceans. Journal of Cetacean Research and Management (Special Issue 1). International Whaling Commission. Cambridge: 1999. 291pp.

ROSAS, F. C. W.; BARRETO, A. S.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Age and growth of *Sotalia guianensis* (Cetacea, Delphinidae) on the coast of Paraná State, Southern Brazil. **Fish. Bull.**, v. 101, n. 2, p. 377-383, 2003.

ROSAS, F. C. W.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Reproduction of the Estuarine Dolphin (*Sotalia guianensis*) on the Coast of Paraná, Southern Brazil. **J. Mammal.**, v. 83, n. 2, p. 507-515, 2002.

SANTOS, M. C. O.; ACUÑA, L.; ROSSO, S. Insights on site fidelity and calving intervals of the marine tucuxi dolphin (*Sotalia fluviatilis*) in south-eastern Brazil. **J. Mar. Biol. Assoc. UK**, v. 81, n. 6, p. 1049-1052. 2001.

SANTOS, M. C. O.; ROSSO, S. Social organization of marine tucuxi dolphins, *Sotalia guianensis*, in the Cananéia estuary of southeastern Brazil. **J. Mammal.**, v. 88, n. 2, p. 347-355. 2008.

SANTOS, M. C. O.; ROSSO, S.; SANTOS, R. A.; LUCATO, S. B.; BASSOI, M. Insights on small cetacean feeding habits in southeastern Brazil. **Aquati. Mamm.**, v. 28, n. 1, p. 38-45, 2002.

SEIXAS, T. G.; KEHRIG, H. A.; DI BENEDITTO, A. P. M.; SOUZA, C. M. M.; MALM, O.; MOREIRA, I. Essential (Se, Cu) and non-essential (Ag, Hg, Cd) elements: What are their relationships in liver of *Sotalia guianensis* (Cetacea, Delphinidae)? **Marine Poll. Bull.**, v. 58, p. 601-634. 2009.

SHLOSBERG, A.; BELLAICHE, M.; REGEV, S.; GAL, R.; BRIZZI, M.; HANJI, V.; ZAIDEL, L.; NYSKA, A. Lead Toxicosis in a Captive Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Consequent to Ingestion of Air Gun Pellets. **J. Wildl. Dis.**, v. 33, n. 1, p. 135-139. 1997.

SICILIANO, S.; ALVES, V. C.; HACON, S. Aves e mamíferos marinhos como sentinelas ecológicas da saúde ambiental: Uma revisão do conhecimento brasileiro. **Cad. Saúde Colet.** v. 13, n. 4, p. 927-946. 2005.

VAN BRESSEM, M. F.; RAGA, J. A.; DI GUARDO, G.; JEPSON, P. D.; DUIGNAN, P. J.; SIEBERT, U.; BARRETT, T.; SANTOS, M. C. O.; MORENO, I. B.; SICILIANO, S.; AGUILAR, A.; WAEREBEEK, K. V. Emerging infectious diseases in cetaceans worldwide and the possible role of environmental stressors. **Dis. Aquat. Org.** v. 86, p. 143-157. 2009.

WOSHNER, V. M., O'HARA, T. M., BRATTON, G. R., SUYDAM, R. S., BEASLEY, V. R. Concentrations and interactions of selected essential and non-essential elements in bowhead and beluga whales of Arctic Alaska. **J. Wildl. Dis.**, v. 37, n. 4, p. 693-710, 2001.

YANG, J.; KUNITO, T.; ANAN, Y.; TANABE, S.; MIYAZAKI, N. Subcellular distribution of trace elements in kidney of a mother-fetus pair of Dall's porpoises (*Phocoenoides dalli*). **Chemosphere**, v. 70, n.7, p. 1203-1210. 2008.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de a região apresentar diversas áreas de conservação ambiental, tanto federais quanto estaduais, ser declarada como Reserva da Biosfera da Mata Atlântica, pela UNESCO (Organização das Nações Unidas para a educação, a ciência e a cultura) e ser reconhecida como o terceiro ambiente de importância quanto à produtividade marinha no Atlântico Sul, os impactos das ações antrópicas na área tornam-se cada vez mais evidentes.

O sistema sofre com perturbações causadas pela crescente ocupação humana, que muitas vezes é feita de forma desordenada com loteamentos que avançam sobre os manguezais e as restingas, constituindo fontes permanentes de poluição, especialmente por esgotos domésticos, que tornam alguns pontos do sistema sujeitos a este tipo de contaminação. Ainda, o impacto antrópico é mais evidente nas proximidades de Iguape, devido a maior ocupação urbana na área, que conta também com algumas poucas atividades industriais, e pela saída do Rio Ribeira de Iguape que drena importantes áreas agrícolas nos estados do Paraná e de São Paulo, além de ter sido alvo de intensa atividade mineradora no século passado.

Levando-se em consideração as altas concentrações e a forte biodisponibilidade encontradas neste estudo para os metais Pb, Zn, Cu, Mg e Fe, juntamente com a alta toxicidade observada pela razão SEM/SVA dos íons metálicos Pb, Cd, Ni, Cu e Zn nos sedimentos de todo o sistema, especialmente nos pontos próximos a cidade de Iguape, pode-se inferir que a disponibilidade destes elementos no ambiente aquático e o potencial tóxico dos sedimentos podem levar a bioacumulação e a biomagnificação através da cadeia trófica. Fator que permite a acumulação destes elementos pela biota, o que pode em altos níveis, trazer efeitos adversos.

Dentre os elementos avaliados, o qual desperta maior preocupação é o chumbo, em função de que o elemento não apresenta nenhuma função biológica e exhibe alta toxicidade até mesmo em baixas concentrações. Os valores reportados para o metal anteriormente pela literatura tanto para a água quanto para os sedimentos do Rio Ribeira de Iguape não deixam dúvidas de que o ambiente foi fortemente alterado pela extração do metal na região e ainda continua a sofrer

efeitos deletérios pela existência das pilhas de rejeitos da mineração em suas margens. No entanto, poucas pesquisas abordam a entrada destes poluentes ao sistema estuarino e a amplitude desta contaminação, sendo ainda escassos os estudos da biodisponibilidade destes metais em todo o sistema.

Os valores relatados para a biota da região em outros estudos mostram grande bioacumulação do metal por diferentes espécies de animais, sendo um provável reflexo da grande biodisponibilidade observada para o elemento neste estudo. A grande acumulação encontrada na população local de botos-cinza é um indicativo de que a biota local não só convive com este passivo ambiental, mas que também podem sofrer com os efeitos adversos destas acumulações, especialmente as espécies aquáticas mais sensíveis.

Contudo, os efeitos da exposição crônica, que se traduzem em efeitos subletais e são geralmente mais sutis, são difíceis de serem observados e podem passar por anos despercebidos nas populações e comunidades naturais, necessitando de abordagens mais detalhadas e precisas, como por exemplo, o uso de biomarcadores para a observação de seus possíveis efeitos. Deste modo, fazem-se necessários estudos mais aprofundados sobre a forma em que este metal se encontra no ambiente estabelecendo relações com sua toxicidade e envolvendo sua avaliação na cadeia trófica local.

Este trabalho apresenta novas informações que visam a colaborar para o status de conservação de *Sotalia guianensis*, contribuindo para a preservação da espécie no Brasil. A geração de novos dados sobre a contaminação por metais e sua biodisponibilidade no CELIC, pode contribuir na avaliação dos possíveis riscos na relação entre os agentes nocivos ao meio ambiente, à biota e à saúde humana. Assim, auxiliando para o entendimento dos processos de bioacumulação e biomagnificação, e o comportamento de poluentes em regiões estuarinas, trazendo atenção para a importância de realizar-se um monitoramento contínuo desses ambientes, dada sua importância ambiental, social e econômica.

## 5 REFERÊNCIAS

ABESSA, D. M. S.; MORAIS, L. G.; PERINA, F. C. DAVANSO, M. B.; BURUAEM, L. M.; MARTINS, L. M. P.; SÍGOLO, J. B. RODRIGUES, V. G. S. Toxicidade de águas e sedimentos em um rio afetado por atividades mineradoras pretéritas. **O Mundo da Saúde**, v. 36, n. 4, p. 610-618. 2012.

AGUIAR, V. M. C. **Variação espacial e temporal das características biogeoquímicas do fósforo e do chumbo e transporte de propriedades no Sistema Estuarino de Santos/S. Vicente e na porção sul do Complexo Estuarino-Lagunas de Cananéia-Iguape (São Paulo)**. 2005. Tese (Doutorado em Oceanografia) Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

ALBA, J. M. F.; SOUZA FILHO, C. R.; FIGUEIREDO, B. R. Análise da assinatura geoquímica de solos e de sedimentos de corrente no Vale do Ribeira (SP) por meio de um sistema de informação geográfica. **Rev. Bras. Geociências**, v. 38, n. 1, p. 66-77. 2008.

AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S. Assessment of metal and trace element concentrations in the Cananéia estuary, Brazil, by neutron activation and atomic absorption techniques. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 278, n. 2. 2008.

AMORIM, E. P.; FÁVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. **Toxic Metal Assessment in estuarine sediments from Cananéia, São Paulo, Brazil, determined by Atomic Absorption Spectrometry**. XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica, Gramado, Rio Grande do Sul, 2011.

ANA (Agência Nacional das Águas). **Dados hidrológicos em tempo real**. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/informacoeshidrologicas/informacoeshidro.aspx> Acesso em: 15/11/2014.

ANDERSEN, J. M. An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. **Water Res.**, v. 10, p. 329-331. 1976.

ANDERSON, M. J. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. **Austral Ecology**, v. 26, p. 32-46. 2001.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Portaria ANVISA nº 685, de 27 agosto de 1998**. Brasília, 1998.



APHA (American Public Health Association). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed., Washington. D.C., 2005.

AUSTIN, A. T.; BUSTAMANTE, M. M. C.; NARDOTO, G. B.; MITRE, S. K.; PÉREZ, T.; OMETTO, J. P. H. B.; ASCARRUNZ, N. L.; FORTI, M. C.; LONGO, K.; GAVITO, M. E.; ENRICH-PRAST, A.; MARTINELLI, L. A. Latin America's Nitrogen Challenge. **Science**, v. 340, p. 149. 2013.

ARMELIN, J. A.; SAIKI, M. INAA applied to the multielemental characterization of a sedimentary column: a contribution to oceanographic studies. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 282, p.91-94. 2009.

BAMBI, P.; DIAS, C. A. A.; PINTO-SILVA, V. Produção primária do fitoplâncton e as suas relações com as principais variáveis limnológicas na baía das pedras, Pirizal Nossa Senhora do Livramento, Pantanal de Poconé MT. **UNICIÊNCIAS**, v. 12, p. 47-64. 2008.

BARBIERI, E.; DOI, S. A. Acute toxicity of ammonia on juvenile Cobia (*Rachycentron canadum*, Linnaeus, 1766) according to the salinity. **Aquaculture International**, v. 20, n. 2, p. 373-382. 2012.

BARBIERI, E.; MARQUEZ, H. L. A.; CAMPOLIM, M. B.; SALVARINI, P. I. Avaliação dos impactos ambientais e socioeconômicos da aquicultura na região estuarina-lagunar de Cananéia, São Paulo, Brasil. **Rev. Gest. Cost. Integr.**, v. 14, n. 3, p. 385-398. 2014.

BARCELLOS, R. L.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S.; FURTADO, V. V. Distribuição e características do fósforo sedimentar no sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape, estado de São Paulo, Brasil. **Geochim. Brasil.**, v.19, n. 1, p. 22-36. 2005.

BARCELLOS, R. L.; FURTADO, V. V. Sedimentary organic matter in Cananéia-Iguape lagoonal-estuarine system, São Paulo State, southeastern Brazil. In: Anais do 3º Congresso Latino-Americano de Sedimentologia, abstracts, sessão 6, p.78-80, Museu Goeldi e UFPA, Belém (PA). 2003.

BARRERA-ALBA, J. J.; GIANESELLA, S. M. F.; MOSER, G. A. O. SALDANHA-CORRÊA, F. M. P. Influence of allochthonous organic matter on bacterioplankton biomass and activity in a eutrophic, sub-tropical estuary. **Estuar. Coast. Shelf. S.**, v. 82, n. 1, p. 84-94. 2009.

BATISTA, S. S.; COELHO, L. H. F.; BRAGA, E. S. Estudo da distribuição espacial do ferro e do fósforo dissolvidos no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. III Congresso Brasileiro de Oceanografia – CBO'2010, Rio Grande do Sul, 2010.

BÉRGAMO, A. L. **Características da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, sul do Mar de Cananéia e Baía do Trapandé.** 2000. 254f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física), Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BERNARDINO, A. D.; FORTES, M.; FERREIRA, W. R. Modelagem dinâmica de bacia hidrográfica: avaliação dos componentes manganês e fósforo no Rio das Mortes, MG. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 17, n. 1, p. 43-51. 2013.

BONETTI-FILHO, J.; MIRANDA, L. B. Estimativa de descarga de água doce no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. **Rev. Bras. Oceanogr.**, v. 45, n. 1/2, p. 89-94. 1997.

BRAGA, E. S. **Nutrientes dissolvidos e produção primária do fitoplâncton em 2 sistemas costeiros do estado de São Paulo.** 1995. Tese (Doutorado em Oceanografia) Universidade de São Paulo, São Paulo. 1995.

BRICHTA, M. **Biomassa e produção autótrofa no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape.** 2000. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Biológica) Universidade de São Paulo, São Paulo. 2000.

BOWLES, D. An overview of the concentrations and effects of metals in cetacean species. **Journal of Cetacean Research Management**, Special issue n. 1, p. 125-148. 1999.

CAMPANA, O.; RODRÍGUEZ, A.; BLASCO, J. Heavy metals bio-availability in the Guadalete River Estuary (SW Spain). **Cienc. Mar.**, v. 31, p. 135-147. 2004.  
CARVALHO, C. E. V.; DI BENEDITTO, A. P.; SOUZA, C. M. M.; RAMOS, R. M. A.;

CASTRO, F. J. V. **Disponibilidade dos metais Cd e Pb e do metalóide As na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape e afluentes: Uma avaliação da contaminação ambiental.** 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.

CHELLA, M. R.; FERNANDES, C. V.S.; FERMIANO, G. A.; FILL, H. D. Avaliação do Transporte de Sedimentos no Rio Barigüi. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 10, n. 3, p. 105-111. 2005.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA n° 344, de 25 março de 2005**. Brasília, 2004.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA n° 357, de 15 março de 2005**. Brasília, 2005. 23 p.

COSTA, W.; MARQUES, M. B.; DELEZUK, J. A. M.; FOLKUENIG, E. S. Avaliação preliminar da qualidade da água do arroio Madureira e afluentes. **Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**. v.12, p.15-22. 2006.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR, São Paulo, Brasil. **Quim. Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45. 2006.

CREMER, M. J.; PINHEIRO, P. C.; SIMÕES-LOPES, P. C. 2012. Prey consumed by Guiana dolphin *Sotalia guianensis* (Cetacea, Delphinidae) and franciscana dolphin *Pontoporia blainvillei* (Cetacea, Pontoporiidae) in an estuarine environment in southern Brazil. *Iheringia, Série Zoologia*, v. 102, n. 2, p. 131-137. 2012.

CUNHA, F. G. **Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná**. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2003.

CUNHA, F. G.; FIGUEIREDO, B. R.; PAOLIELLO, M. M. B.; DE CAPITANI, E. M. SAKUMA, A. M. Human and environmental lead contamination in the Upper Ribeira Valley, southeastern Brazil. **Terrae**, v. 2, p. 28-36. 2005.

DAS, K.; DEBACKER, V.; PILLET, S.; BOUQUEGNEAU, J. M. **Heavy metals in marine mammals**. In: Vos, J. V.; Bossart, G. D.; Fournier, M.; O'Shea, T. (eds). *Toxicology of Marine Mammals*. Washington D.C.: Taylor & Francis, 2000. 135-167pp.

DI BENEDETTO, A. P. M.; SICILIANO, S. Stomach contents of the marine tucuxi dolphin (*Sotalia guianensis*) from Rio de Janeiro, south-eastern Brazil. **J Mar. Biol. Assoc. UK**, v. 87, p. 253–254. 2007.

DINIZ, G. L.; MEYER, J. F. C. A. Estudo e modelagem matemática da dispersão de poluentes em sistemas estuarinos. **Biomatemática**, v. 14, p. 103-118. 2004.

DI TORO, D. M.; MAHONY, J. D.; HANSEN, D. J.; SCOTT, K. J.; CARLSON, A. R.; ANKLEY, G. T. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, p. 96-101. 1992.

DOI, S. A.; BARBIERI, B.; MARQUES, H. L. A. Densidade colimétrica das áreas de extrativismo de ostras em relação aos fatores ambientais em Cananéia (SP). **Eng. Sanit. Ambient.** v.19, n. 2, p. 165-171. 2014.

DORNELES, P.R.; LAILSON-BRITO, J.; SANTOS, R. A.; COSTA, P. A. S.; MALM, O.; AZEVEDO, A. F.; MACHADO, J. P. T. Cephalopods and cetaceans as indicators of offshore bioavailability of cadmium off Central South Brazil. **Bight. Environ. Pollut.**, v. 148, p. 352-359. 2007.

ENDO, T.; KIMURA, O.; HISAMICHI, Y.; YASUHIKO MINOSHIMA, Y.; HARAGUCHI, K. Age-dependent accumulation of heavy metals in a pod of killer whales (*Orcinus orca*) stranded in the northern area of Japan. **Chemosphere**, v. 67. p. 51-59. 2007.

ESTEVEES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 826 p.

FARIAS, M. S. S. **Monitoramento da qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Cabelo**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

FERNANDEZ, W. S.; DIAS, J. F.; BOUFLEUR, L. A.; AMARAL, L.; YONEAMA, M. L.; DIAS, J. F. Bioaccumulation of trace elements in hepatic and renal tissues of the white mullet *Mugil curema* Valenciennes, 1836 (*Actinopterygii, Mugilidae*) in two coastal systems in southeastern Brazil. **Nucl. Instrum. Methods.**, v. 318, p. 94–98. 2014.

FERREIRA, A. P.; HORTA, M. A. P.; CUNHA, C. L. N. Avaliação das concentrações de metais pesados no sedimento, na água e nos órgãos de *Nycticorax nycticorax* (Garça-da-noite) na Baía de Sepetiba, RJ, Brasil. **Rev. Gest. Cost. Integr.**, v. 10, n. 2, p. 229-241. 2010.

FILLA, G. F.; ATEM, A. C. G.; BISI, T. L.; DE OLIVEIRA, L. V.; DOMIT, C.; GONÇALVES, M.; HAVUKAINEN, L.; OLIVEIRA, F.; RODRIGUES, R. G.; ROSAS, F. C. W.; SANTOS-LOPES, A. R.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Proposal for creation of a “zoning with regulation of use in the Cananéia estuarine-lagoon complex” aiming the conservation of the estuarine dolphin, *Sotalia guianensis* (Van Bénédén) (Cetacea, Delphinidae). **PanamJAS**, v. 3, n. 1, p. 75-83. 2008.

FLORES, P. A. C.; DA SILVA, V. M. F. **Tucuxi and Guiana Dolphin (*Sotalia fluvitilis* and *S. guianensis*)**. In: Perrin, W. F.; Wursig, B.; Thewissen, J. G. M. (eds). Encyclopedia of Marine Mammals, 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1188-1192pp.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. **Quím. Nova**, v. 31, n.8, p. 2020-2026. 2008.

GERACI, J. R.; LOUNSBURY, V. **Marine Mammals Ashore: A Field Guide for Strandings**. Texas: A&M Sea Grant Publication, 1993. 371p.

GOTELLI, N. J.; ELLISON, A. M. **Princípios de Estatística Em Ecologia**. Porto alegre: ARTMED, 2011.

GUIMARÃES, V; SÍGOLO, J. B. Interação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape. **Rev. Geologia USP**, v. 8, n. 2, p. 1-10. 2008a.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) - Rio Ribeira de Iguape – SP. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1696-1698. 2008b.

HATJE, V.; BÍCEGO, M. C.; CARVALHO, G. C.; DE ANDRADE, J. B. **Contaminação Química**. In: Hatje, V.; de Andrade, J. B., (eds). Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos. Salvador: Edufba, 2009. 243-2496 pp.

HAVUKAINEN, L.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A.; FILLA, G. F. Population density of *Sotalia guianensis* (Cetacea: Delphinidae) in the Cananéia region, Southeastern Brazil. **Rev. Biol. Trop.**, v. 59, n. 3, p. 1275-1284. 2011.

HOOP, M. A. G. T.; HOLLANDER, H. A.; KERDIJK, H. N. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulphide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. **Chemosphere**, v. 35, n. 10, p. 2307-2316. 1997.

ICMBio - Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. **Plano de ação nacional para a conservação dos mamíferos aquáticos: pequenos cetáceos**. Rocha-Campos, C. C.; Câmara, I. G.; Pretto, D. J. (org). Brasília: ICMBio, 2011. 132p.

IUCN - International Union for Conservation of Nature. **Sotalia guianensis**. IUCN. Disponível em: <<http://www.iucnredlist.org/details/181359/0>>. Acesso em: 25 set. 2014.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox ( $E_H$ ) em matrizes ambientais. **Quim. Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235. 2014.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória – ES. **Quími. Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-389. 2004.

KAKUSCHKE, A.; PRANGE, A. The influence of metal pollution on the immune system: A potential stressor for marine mammals in the North Sea. **Int. J. Comp. Psychol.**, v. 20, p. 179-193. 2007.

KEMPER, C.; GIBBS, P.; OBENDORF, D.; STEVEN, M.; LENGHAUS, C. A review of heavy metal and organochlorine levels in marine mammals in Australia. **Sci. Total Environ.**, v. 154, p. 129-139. 1994.

KORN, M. G. A.; OLIVEIRA, P. V.; ROSA, S. M.; SANTOS, G. L.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of cadmium and lead in Cetacean Dolphinidae tissue from the coast of Bahia state in Brazil by GFAAS. **Microchem. J.**, v. 96, p. 12-16. 2010.

KUNITO, T.; NAKAMURA, S.; IKEMOTO, T.; ANAN, Y.; KUBOTA, R.; TANABE, S. ROSAS, F. C.; FILLMANN, G.; READMAN, J. W. Concentration and subcellular distribution of trace elements in liver of small cetaceans incidentally caught along the Brazilian coast. **Marine Poll. Bull.**, v. 49, n. 7-8, p. 574-587. 2004.

LAILSON-BRITO, J.; AZEREDO, M. A. A.; SALDANHA, M. F. C.; FERNANDEZ, M. A.; HERMS, F. **Estudo ecotoxicológico das concentrações de cádmio em tecidos de golfinhos (Cetacea, Delphinidae) de hábitos costeiros e oceânicos, de águas do Estado do Rio de Janeiro**. In: Espíndola, E. L. G.; Paschoal, C. M. R. B.; Rocha, O.; Bohrer, M. B. C.; Neto, A. L. O. (eds). *Ecotoxicologia: Perspectivas para o século XXI*. São Carlos: RIMA, 2000. 183-197pp.

LAVERY, T. J.; BUTTERFIELD, N.; KEMPER, C. M.; REID, R. J. SANDERSON, K. Metals and selenium in the liver and bone of three dolphin species from South Australia, 1888-2004. **Sci. Total Environ.**, v. 390, p. 77-85. 2008.

LAW, R. J.; FILEMAN, C. F.; HOPKINS, A. D.; BAKER, J. R.; HARWOOD, J.; JACKSON, D. B.; KENNEDY, S.; MARTIN, A. R. & MORRIS, R. J. Concentrations of

trace metals in livers of marine mammals (seals, porpoises and dolphins) from waters around the British Isles. **Mar. Pollut. Bull.** v. 22, n. 4, p. 183-191. 1991.

LEMOS, L. S.; MOURA, J. F.; HAUSER-DAVIS, R. A.; CAMPOS, R. C.; SICILIANO, S. Small cetaceans found stranded or accidentally captured in southeastern Brazil: Bioindicators of essential and non-essential trace elements in the environment. **Ecotox. Environ. Safe.**, v. 97, p. 166-175. 2013.

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método de Tessier. **Quim. Nova**, v. 24, n. 6, 734-742. 2001.

MACHADO, I. C.; MAIO, F. D.; KIRA, C. S.; CARVALHO, M. F. H. Estudo da Ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na ostra de mangue *Crassostrea brasiliiana* do estuário de Cananéia – SP, Brasil. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 61, n. 1, p. 13-18. 2002.

MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R. C. L.; LAVENÉRE-WANDERLEY, A. A. O.; CAPELLARI, B.; ROGACHESKI, C. E.; BARROSO, C. P.; SANTOS, L. A. S.; CORDERO, L. M.; CUSSIOLI, M. C. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: a multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananea-Iguape system (SP Brazil). **Braz. J. Oceanogr.** v. 57, p. 325-37. 2009.

MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; SALAROLI, A. B.; ALVES, D. P. V.; ALVES, C. G. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: the case study of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. **Environ. Earth Sci.**, v. 68, p. 1073-1087. 2013.

MALUF, J. C. C. **Estudo dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas.** 2009. 145f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia), Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MASON, R.; BAKKA, A.; SAMARAWICKRAMA, G.P.; WEBB, M. Metabolism of zinc and copper in the neonate: accumulation and function of (Zn, Cu) -metallothionein in the liver of the newborn rat. **Br. J. Nutr.**, v. 45, p. 375-389. 1980.

MARIGO, J.; RUOPPOLO, V.; ROSAS, F. C. W. VALENTE, A. L. S.; OLIVEIRA, M. C. DIAS, R. A.; CATÃO-DIAS, J. L. Helminths of *Sotalia guianensis* (Cetacea: Delphinidae) from the South and Southeastern Coasts of Brazil. **J. Wildl. Dis.**, v. 46, n. 2, p. 599-602. 2010.

MÁS-ROSA, S. **Estratégias para determinação de metais e selênio em tecidos de mamíferos aquáticos encalhados no litoral do estado da Bahia por Espectrometria Atômica**. 2009. 176f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

MEASURES, L. N. **Lungworms of marine mammals**. In: Samuel, W. M.; Pybus, M. J.; Kocan, A. A. (eds.). Parasitic diseases of wild animals. Iowa: Iowa State Press, 2001. 279-300 pp.

MIRANDA, L. B.; MESQUITA, A. R.; FRANÇA, C. A. S. Estudo da circulação e dos processos de mistura no extremo sul do mar de Cananéia: Condições de dezembro de 1991. **Bolm. Inst. Oceanogr.** v. 43, n. 2, p. 153-164. 1995.

MONTEIRO-NETO, C.; ITAVO, R.V.; MORAES, L.E.S. Concentrations of heavy metals in *Sotalia fluviatilis* (Cetacea: Delphinidae) off the coast of Ceará, northeast Brazil. **Environ. Pollut.**, v. 123, p. 319-324. 2003.

MORAES, R. P. **Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape**. 1997. 94 f. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

MORAIS, L. G.; ABESSA, D. M. S. PSR framework applied to the coastal management of “Complexo Estuarino-Lagunar Iguape-Cananéia” – CELIC (São Paulo, Brazil), in terms of sanitation and public health. **J. Integr. Coast. Zone Management.** v. 14, n. 4, p. 625-635. 2014.

MOURA, J. F.; CARDOZO, M.; BELO, M. S. S. P.; HACON, S.; SICILIANO, S. A interface da saúde pública com a saúde dos oceanos: produção de doenças, impactos socioeconômicos e relações benéficas. **Ciênc. Saúde Colet.**, v. 16, n. 8, p. 3469-3480. 2011.

MOURA, J. F.; HAUSER-DAVIS, R. A.; LEMOS, L.; EMIN-LIMA, R.; SICILIANO, S. **Guiana Dolphins (*Sotalia guianensis*) as Marine Ecosystem Sentinels: Ecotoxicology and Emerging Diseases**. In: Whitacre, D. M. (ed). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 1. v. 228. 2014.

MIYAO, S. Y.; NISHIHARA, L. C.; SARTI C. Características físicas e químicas do sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. **Bolm. Inst. Oceanogr. USP**, n. 34, p. 23-36. 1986.



NIZOLI, E. C.; LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Quim. Nova**, v. 32, n. 2, p. 365-372, 2009.

NRIAGU, J. O. A history of global metal pollution. **Science**. v. 272, n. 5259, p. 223-224. 1996.

O'HARA, T. M.; O'SHEA, T. J. **Toxicology**. *In*: Direaulf, L. A; Gulland, F. M. D. Handbook of marine mammal medicine. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 471-520pp.

O'SHEA, T. J. **Environmental contaminants and marine mammals**. *In*: Reynolds III, J. E.; Rommel, A. S. (eds). Biology of Marine Mammals. Washington and London: Smithsonian Inst. Press, 1999. 485-563pp.

OLIVEIRA, M. R. L.; NICOLODI, J. L. A Gestão Costeira no Brasil e os dez anos do Projeto Orla. Uma análise sob a ótica do poder público. **Rev. Gest. Cost. Integr.**, v. 12, n. 1, p. 89-98. 2012.

OLIVEIRA, M. S. R. **Estudo da especiação de metais traço em sedimentos de um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita – PB**. 2006. 83f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

OLIVEIRA, T. C. G. **Diversidade de espécies e comportamento de uma comunidade de aves estuarinas em um baixio no Lagamar de Cananéia, litoral sul do estado de São Paulo, Brasil**. 2009. 132f. Tese (Doutorado em Zoologia), Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2009. 132p.

PELLISSO, S. C.; MUNOZ, M. J.; CARBALLO, M.; SANCHEZ-VIZCAINO, J. M. Determination of the immunotoxic potential of heavy metals on the functional activity of bottlenose dolphin leukocytes *in vitro*. **Vet. Immunol. Immunop.**, v. 121, n. 3-4, p. 189-198. 2008.

REIJNDERS, P. J. H.; AGUILAR, A.; DONOVAN, G. P. **Report of the workshop on chemical pollution and cetaceans**. *In*: Reijnders, P. J. H.; Aguilar, A.; Donovan, G. P. Chemical pollutants and cetaceans. Journal of Cetacean Research and Management (Special Issue 1). International Whaling Commission. Cambridge: 1999. 291pp.

REZENDE, C. E. Heavy metal distribution in two cetacean species from Rio de Janeiro State, south-eastern Brazil. **J. Mar. Biol. Assoc. UK**, v. 88, p. 1117-1120. 2008.

RICKARD, D.; MORSE, J. W. Acid volatile sulfide (AVS). **Marine Chemistry**, v. 97, 141 – 197, 2005.

RODRIGUES, V. G. S. FUJIKAWA, A.; ABESSA, D. M. S.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; SÍGOLO, J. B. Uso do bivalve límnico *Anodontites tenebricosus* (Lea, 1834) no biomonitoramento de metais do Rio Ribeira de Iguape. **Quim. Nova**, v. 35, n. 3, p. 454-459. 2012.

ROSAS, F. C. W.; BARRETO, A. S.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Age and growth of *Sotalia guianensis* (Cetacea, Delphinidae) on the coast of Paraná State, Southern Brazil. **Fish. Bull.**, v. 101, n. 2, p. 377-383, 2003.

ROSAS, F. C. W.; MONTEIRO-FILHO, E. L. A. Reproduction of the Estuarine Dolphin (*Sotalia guianensis*) on the Coast of Paraná, Southern Brazil. **J. Mammal.**, v 83, n. 2, p. 507-515, 2002.

SAITO, R. T.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; CUNHA, I.I.L.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  geochronologies in the Cananeia-Iguape Estuary (São Paulo, Brazil). **J. radioanalyt. nucl. Chem.**, v. 249, n. 1, p. 257-261. 2001.

SAITO, R. T.; CUNHA, I. I. L.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  levels in sediments, water, and bioindicators in the Cananeia-Iguape estuary - Sao Paulo - Brazil. **Czech. J. Phys.**, n. 53, p. 75-81. 2003.

SALGADO, L. D. **Avaliação das concentrações de metais pesados no Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape, SP**. 80 f. Monografia (Especialização em Gestão integrada de segurança e meio ambiente na indústria do petróleo, gás e biocombustível), Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2011.

SANTOS, M. C. O.; ACUÑA, L.; ROSSO, S. Insights on site fidelity and calving intervals of the marine tucuxi dolphin (*Sotalia fluviatilis*) in south-eastern Brazil. **J. Mar. Biol. Assoc. UK**, v. 81, n. 6, p. 1049-1052. 2001.

SANTOS, M. C. O.; ROSSO, S. Social organization of marine tucuxi dolphins, *Sotalia guianensis*, in the Cananéia estuary of southeastern Brazil. **J. Mammal**, v. 88, n. 2, p. 347-355. 2008.

SANTOS, M. C. O.; ROSSO, S.; SANTOS, R. A.; LUCATO, S. B.; BASSOI, M. Insights on small cetacean feeding habits in southeastern Brazil. **Aquati. Mamm.**, v. 28, n. 1, p. 38-45, 2002.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; MESQUITA, H. S. L.; CINTRON-MOLERO, G. The Canan ia Lagoon Estuarine System, S&o Paulo, Brazil. **Estuaries**, v. 13, n. 2, p. 193-203. 1990.

SEIXAS, T. G.; KEHRIG, H. A.; DI BENEDITTO, A. P. M.; SOUZA, C. M. M.; MALM, O.; MOREIRA, I. Essential (Se, Cu) and non-essential (Ag, Hg, Cd) elements: What are their relationships in liver of *Sotalia guianensis* (Cetacea, Delphinidae)? **Marine Poll. Bull.**, v. 58, p. 601-634. 2009.

SHLOSBERG, A.; BELLAICHE, M.; REGEV, S.; GAL, R.; BRIZZI, M.; HANJI, V.; ZAIDEL, L.; NYSKA, A. Lead Toxicosis in a Captive Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Consequent to Ingestion of Air Gun Pellets. **J. Wildl. Dis.**, v. 33, n. 1, p. 135-139. 1997.

SICILIANO, S.; ALVES, V. C.; HACON, S. Aves e mamíferos marinhos como sentinelas ecológicas da saúde ambiental: Uma revisão do conhecimento brasileiro. **Cad. Saúde Colet.** v. 13, n. 4, p. 927-946. 2005.

SILVA, G. S.; JARDIM, W. F. Um novo índice de qualidade das águas para proteção da vida aquática aplicado ao Rio Atibaia, região de Campinas/Paulínia - SP. **Quím. Nova**, v. 29, n. 4, p. 689-694. 2006.

SILVA, F. B. D.; MONTEIRO, M. I. C.; CASTILHOS, Z. **Avaliação de risco à saúde humana na ingestão de peixes contaminados com metais em Barra Mansa – RJ. Parte I – Mercúrio.** XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Rio de Janeiro, Brasil. 2005.

SMART, M. M.; RADA, R. G.; DONNERMEYER, G. N. Determination of total nitrogen in sediments and plants using persulfate digestion – na evaluation and comparison with the kjeldahl procedure. **Water Res.**, v. 17, p. 1207-1211. 1983.

SOUZA, A. P. R. **Determinação dos íons de cádmio e zinco no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape por voltametria de redissolução anódica.** 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

TAIOLI, F.; GALLAS, J. D. F.; RIBEIRO, V. IEZZI, P. B. T. NASCIMENTO, D. P. V. Desenvolvimento e testes de mini-sonda Wenner para avaliação de contaminações rasas. **Rev. Bras. Geof.** v. 24, n. 4, p. 525-534, 2006.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Quím. Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154. 1992.

TESSLER, M. G.; SOUZA, L. A. P. Dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do Sistema Cananéia-Iguape, SP. **Rev. Bras. Oceanogr.** v. 46, n. 1, p. 69-83. 1998.

U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 610. Acid digestion of sediments, sludges and solids, CAS EPA Contract 7440-66-6**, EUA, 1986.

VAN BRESSEM, M. F.; RAGA, J. A.; DI GUARDO, G.; JEPSON, P. D.; DUGNAN, P. J.; SIEBERT, U.; BARRETT, T.; SANTOS, M. C. O.; MORENO, I. B.; SICILIANO, S.; AGUILAR, A.; WAEREBEEK, K. V. Emerging infectious diseases in cetaceans worldwide and the possible role of environmental stressors. **Dis. Aquat. Org.** v. 86, p. 143-157. 2009.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. 3 ed. Elsevier, 2001.

WHO – World Health Organization. **Copper**. Geneva, Environmental Health Criteria, 200. 1998.

WOSHNER, V. M., O'HARA, T. M., BRATTON, G. R., SUYDAM, R. S., BEASLEY, V. R. Concentrations and interactions of selected essential and non-essential elements in bowhead and beluga whales of Arctic Alaska. **J. Wildl. Dis.**, v. 37, n. 4, p. 693-710, 2001.

YANG, J.; KUNITO, T.; ANAN, Y.; TANABE, S.; MIYAZAKI, N. Subcellular distribution of trace elements in kidney of a mother-fetus pair of Dall's porpoises (*Phocoenoides dalli*). **Chemosphere**, v. 70, n.7, p. 1203-1210. 2008.

ZMOZINSKI, A. V.; PASSOS, L. D.; ESPÍRITO-SANTO, M. A. B.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M. Determination of cadmium and lead in fresh fish samples by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Methods**, 5, 6416 – 6424, 2013.