

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
aliada à quimiometria na determinação de íons metálicos no molusco
Mytella falcata para discriminação de estuários potiguares

George Queiroz de Brito

Tese de Doutorado
Natal/RN, fevereiro de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

GEORGE QUEIROZ DE BRITO

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado aliada a quimiometria na determinação de íons metálicos no molusco *Mytella falcata* para discriminação de estuários potiguares

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Vitória de Moura

NATAL – RN

2010

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Brito, George Queiroz de.

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado aliada à quimiometria na determinação de íons metálicos no molusco *Mytella falcata* para discriminação de estuários potiguares / George Queiroz de Brito. Natal, RN, 2010. 164 f.

Orientadora: Maria de Fátima Vitória de Moura

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Íons metálicos – Molusco *Mytella falcata* - Tese. 2. Estuários - Molusco *Mytella falcata* - Tese. 3. *Mytella falcata* – Molusco - Tese. 4. Bioindicador – Molusco *Mytella falcata* - Tese. 5. Análise de componentes principais - Tese. I. Moura, Maria de Fátima Vitória de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 546.3

GEORGE QUEIROZ DE BRITO

**ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE
ACOPLADO ALIADA À QUIMIOMETRIA NA DETERMINAÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS NO MOLUSCO *Mytella falcata* PARA DISCRIMINAÇÃO DE
ESTUÁRIOS POTIGUARES**

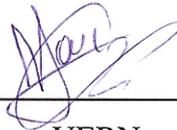
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 26 de fevereiro de 2010.

Comissão Examinadora:



Dr. Henrique Eduardo Bezerra da Silva – UFRN



Dr. Luiz Di Souza – UERN



Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN



Dr. Kássio Michell Gomes de Lima – UFRN



Dra. Maria de Fátima Vitória de Moura (orientadora) – UFRN

Aos meus pais e irmão,
A minha esposa e minha filha;
pela compreensão na importância da realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante em minha vida.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Programa de Pós-Graduação em Química, por proporcionar a realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Edna Maria da Silva, Pró-reitora de Pós-Graduação, pessoa idônea e extremamente profissional, que no momento mais difícil na viabilização deste trabalho auxiliou-me incondicionalmente e possibilitou a sua conclusão; o meu muito obrigado.

À orientadora Prof^a. Dra. Maria de Fátima Vitória de Moura pela paciência, dedicação e estímulo na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva, Coordenador do NEPGN – Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural, que autorizou a realização das análises neste núcleo, tornando possível a conclusão do trabalho.

À equipe do NEPGN – Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural, pela colaboração inestimável que possibilitou a obtenção das leituras no Espectrofotômetro de Emissão Óptica (ICP-OES) e no Espectrofotômetro de fluorescência de Raio X.

À Gisele (secretária da Pós-Graduação) e demais colegas Ângela, Antônio Marcos, Daniel, Lenildo, Rosimere e Raquel, e aos colegas da graduação Geovane e Denise entre outros pelo agradável convívio neste período de nossas vidas.

Ao Prof. Dr. Kássio Michell Gomes de Lima pela ajuda no tratamento estatístico dos dados desse trabalho.

A Profa. Dra. Aline Schwarz, colega da disciplina de Toxicologia, pela sua compreensão.

Aos verdadeiros colegas do Curso de Farmácia da UFRN pelo apoio.

Aos pescadores, pessoas simples que auxiliaram na coleta das amostras, e a Janilson (pescador) presente em todas as coletas no litoral do Rio Grande do Norte.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“O conhecimento é no mínimo fluido, mudando constantemente, sempre crescendo, mas sempre sujeito à revisão mesmo que a revisão, algumas vezes, envolva o abandono de opiniões firmemente seguras”.

(Louis P. Hammett, 1935).

RESUMO

Este trabalho procurou verificar a possibilidade do uso do molusco bivalve *Mytella falcata* como amostra bioindicadora para detectar íons metálicos em vários estuários potiguares, pois as espécies que acumulam substâncias em seus tecidos devido as suas características filtradoras tem sido utilizadas para o monitoramento ambiental. A quimiometria através da análise de componentes principais foi utilizada para reduzir a dimensão dos dados originais com a finalidade de estabelecer um padrão de distribuição dos íons metálicos estudados. As amostras foram coletadas em três pontos diferentes nos estuários Curimataú, Guaraíra-Papeba, Potengi, Galinhos-Guamaré e Piranhas-Assu tendo o local sido marcado com a utilização de GPS (Global Positioning System). A determinação do teor de umidade e a digestão das amostras foram realizadas segundo metodologia descrita no compêndio de normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005) e a determinação dos íons metálicos dos elementos Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn e Zn foram realizadas por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente como descrito pela metodologia USEPA 6010C. Os resultados obtidos mostram que é possível utilizar o molusco *Mytella falcata* presente nos estuários do Estado do Rio Grande do Norte para a determinação de íons metálicos. Os dados foram submetidos à análise de componentes principais (PCA) o que possibilitou verificarmos o padrão de distribuição dos íons metálicos estudados nos vários estuários potiguares e agrupá-los de acordo com os íons metálicos em comum e relacionar a presença com as atividades desenvolvidas em cada região.

Palavras-chave: Íons metálicos. Estuários. *Mytella falcata*. Bioindicador. Análise de componentes principais.

ABSTRACT

This work examined the possibility of using mussel *Mytella falcata* as bioindicator sample to detect metal ions in several estuaries potiguares, since species substances that accumulate in their tissues due to its characteristics filter feeders have been used for environmental monitoring. The chemometrics by principal components analysis was used to reduce the size of the original data in order to establish a pattern of distribution of metal ion. Samples were collected at three different points in the estuaries Curimataú, Guaraíra-Papeba, Potengi, Galinhos-Guamaré and Piranhas-Assu having been marked with the location using GPS (Global Positioning System). The determination of humidity content and digestion of the samples were performed using methods described in the Compendium of analytical standards of the Institute Adolfo Lutz (2005) and the determination of metal ions of the elements Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn and Zn were performed by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma as described by USEPA method 6010C. The results show that it is possible to use this molluscum *Mytella falcata* in the estuaries of Rio Grande do Norte for the determination of metal ions. The data were subjected to principal components analysis (PCA) which enabled us to verify the distribution pattern of the metal ions studied in several estuaries potiguares and group them according to the metal ions in common with and relate them to the activities in each region.

Keywords: Metal ions. Estuaries. *Mytella falcata*. Bioindicator. Principal component analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 Manguezal do Rio Curimataú/RN – Coleta de sururu (<i>Mytella falcata</i>).....	28
Figura 02 Vista da entrada do estuário do Rio Curimataú/RN.....	31
Figura 03 Bacias Hidrográficas do Rio Grande do Norte.....	33
Figura 04 Bacia Hidrográfica Apodi/Mossoró.....	34
Figura 05 Bacia Hidrográfica Piranhas/Assu.....	36
Figura 06 Bacia Hidrográfica Faixa Litorânea Norte de Escoamento Difuso – Estuário Guamaré-Galinhos.....	37
Figura 07 Estuário Galinhos-Guamaré/RN.....	38
Figura 08 Bacia Hidrográfica Potengi/RN.....	39
Figura 09 Estuário do Rio Potengi.....	40
Figura 10 Bacia Hidrográfica Curimataú/RN.....	41
Figura 11 Estuário do Rio Curimataú/RN – Fazenda de Camarão.....	42
Figura 12 Bacia Hidrográfica Jacu – Guaraíra-Papeba/RN.....	43
Figura 13 Bacia Hidrográfica Ceará-Mirim/RN.....	44
Figura 14 Estuário do Rio Potengi/RN – Poluição Antropogênica.....	46
Figura 15 <i>Mytella Falcata</i> (sururu) coletado no Estuário do Rio Potengi/RN.....	58
Figura 16 Representação esquemática do princípio de absorção atômica (AAS) e emissão ótica (OES). Adaptado de Petry (2003).....	64
Figura 17 Representação de uma tocha de ICP (H = Campo magnético induzido, I = Bobina de indução) Adaptado de Petry (2003).....	65
Figura 18 Esquema de um espectrômetro de emissão com plasma indutivamente acoplado. (1) argônio, (2) amostra, (3) bomba peristáltica, (4) nebulizador, (5) câmara de nebulização, (6) dreno, (7) tocha, (8) gerador de radiofrequência, (9) detector, (11) microprocessador, (12) computador. (Adaptado de Lötter, 2008).....	66
Figura 19 Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma.....	67
Figura 20 Arranjo experimental para análise com espectrômetro de fluorescência de raio X. Adaptado de Sampaio (2007).....	69

Figura 21 Decomposição de uma matriz X com N linhas e K colunas em vetores de scores (t) e loadings (p) e uma matriz de erros E. Adaptado de Matos et al. (2003).....	71
Figura 22 Pré-processamento de dados para 10 variáveis fictícias: (a) dados originais, (b) dados centrados na média (média igual a zero) e (c) dados autoescalados (média igual a zero e desvio padrão igual a 1). As linhas horizontais representam a média de cada variável. Adaptado de Matos et al. (2003).....	73
Figura 23 Estuário do Rio Potengi/RN.....	79
Figura 24 Estuário do Rio Curimataú/RN.....	79
Figura 25 Estuário Guaraíra/Papeba/RN.....	80
Figura 26 Estuário Galinhos/Guamaré/RN.....	81
Figura 27 Localização dos principais estuários no litoral oriental do Rio Grande do Norte. Estuário Ceará-Mirim (A), Estuário Potengi (B), Estuário Guaraíras/Papebas (C), Estuário Curimataú (D).....	82
Figura 28 Estuário Piranhas/Assu/RN.....	82
Figura 29 Localização dos principais estuários no litoral setentrional do Rio Grande do Norte. Estuário Apodi/Mossoró (A), Estuário Piranhas/Assu (B), Estuário Galinhos/Guamaré (C).....	83
Figura 30 Fluxograma do procedimento analítico.....	88
Figura 31 Dados da determinação do teor de umidade em moluscos (<i>Mytella falcata</i>) coletados em estuários Potiguares.....	95
Figura 32 Comparação entre os locais de coleta de Silva et. al. 2006 e do presente trabalho.....	106
Figura 33 Dados da determinação de íons metálicos nas amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> desidratados (secos) coletados nos estuários Potiguares, scores da PC1 x PC2.....	116
Figura 34 Dados da determinação de íons metálicos nas amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> desidratados (secos) coletados nos estuários Potiguares, loadings da PC1 x PC2.....	116
Figura 35 Dados da determinação de íons metálicos nas amostras do molusco <i>Mytella falcata in natura</i> , coletados nos estuários Potiguares, scores da PC1 x PC2.....	118

Figura 36 Dados da determinação de íons metálicos nas amostras do molusco *Mytella falcata* in natura, coletados nos estuários Potiguares, *loadings* da PC1 x PC2.....

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Equipamentos utilizados para a realização das análises	77
Tabela 2	Coordenadas geográficas dos locais de coletas nos estuários Potiguares (Litoral Oriental).....	80
Tabela 3	Coordenadas geográficas dos locais de coletas nos estuários Potiguares (Litoral Setentrional).....	81
Tabela 4	Condições de Operação do Espectrofotometro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES).....	86
Tabela 5	Comprimento de onda para cada íon metálico, limite de detecção e quantificação e coeficiente de correlação linear das curvas-analíticas.....	86
Tabela 6	Dados do controle de qualidade. Valores obtidos a partir das leituras das soluções utilizadas para controle das análises.....	87
Tabela 7	Dados da determinação do teor de umidade dos moluscos (<i>Mytella falcata</i>) coletados nos estuários Potiguares estudados. Análises em triplicata para cada ponto de coleta (%)......	95
Tabela 8	Resultados do teste de recuperação dos íons metálicos adicionados às amostras de <i>Mytella falcata</i> em triplicatas (Método da adição de padrão).....	100
Tabela 9	Resultados do teste de recuperação realizado no trabalho de Pererira et al. (2002) na determinação de Pb, Cd, Cu e Zn.....	100
Tabela 10	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Curimataú/RN – amostras secas ($\mu\text{g/g}$).....	101
Tabela 11	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Guaráiras/Pabebas/RN – amostras secas ($\mu\text{g/g}$).....	103
Tabela 12	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Potengi/RN – amostras secas ($\mu\text{g/g}$)..	104
Tabela 13	Dados das médias das concentrações ($\mu\text{g/g}$ peso seco) \pm limite de confiança (L.C) de 95% para íons metálicos em amostras de <i>Mytella charruana</i> coletadas no estuário do Rio Potengi/RN por Silva et. al; 2006.....	106

Tabela 14	Dados das médias das concentrações ($\mu\text{g/g}$ peso seco) \pm desvio padrão para íons metálicos em amostras de <i>Mytella falcata</i> coletadas no estuário do Rio Potengi/RN.....	105
Tabela 15	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Galinhos/Guamaré/RN – amostras secas ($\mu\text{g/g}$).....	107
Tabela 16	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Piranhas/Assu/RN – amostras secas ($\mu\text{g/g}$).....	109
Tabela 17	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Curimataú/RN – amostras <i>in natura</i> ($\mu\text{g/g}$).....	110
Tabela 18	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Guaraíra/Papeba/RN – amostras <i>in natura</i> ($\mu\text{g/g}$).....	112
Tabela 19	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Potengi/RN – amostras <i>in natura</i> ($\mu\text{g/g}$).....	113
Tabela 20	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Galinhos/Guamaré/RN – amostras <i>in natura</i> ($\mu\text{g/g}$).....	114
Tabela 21	Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas no Estuário Piranhas/Assu/RN – amostras <i>in natura</i> ($\mu\text{g/g}$).....	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	- Agência Nacional de Vigilância Sanitária
A.O.A.C	- Associação Oficial de Química Analítica (do inglês, Association of Official Analytical Chemists)
ARE	- Avaliação de Risco Ecológico
CONAMA	- Conselho Nacional de Meio Ambiente
CV	- Coeficiente de Variação
DP	- Desvio Padrão
Ecur	- Estuário Curimataú, município de Canguaretama
Egag	- Estuário Galinhos/Guamaré, município de Guamaré
Lgua	- Estuário Guaraíra/Papeba, município de Arês
EPA	- Environmental Protection Agency
Epia	- Estuário Piranhas/Assu, município de Macau
Epot	- Estuário Potengi, município de Natal.
FRX	- Espectroscopia de Fluorescência de Raio X (do inglês, X-ray Fluorescence)
FAO	- Food and Agriculture Organization
g	- Grama
GPS	Sistema de Posicionamento Global (do inglês, Global Positioning System)
IBAMA	- Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis
ICP/OES	- Espectroscopia de Emissão Óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (do inglês, Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
IDEMA/RN	- Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente do RN
IFRN	- Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
km	- Quilometro
L	- Litro
LD	- Limite de Detecção
LMT	Limite Máximo de Tolerância
LQ	- Limite de Quantificação

µg	-	Micrograma
mg	-	Miligrama
mL	-	Mililitro
MS	-	Ministério da Saúde
ND	-	Não Detectado
NEPGN	-	Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural
OMS	-	Organização Mundial da Saúde
PC1	-	Componente Principal 1 (do inglês, “Principal Component 1”),
PC2	-	Componente Principal 2 (do inglês, “Principal Component 2”),
PCA	-	Análises de Componentes Principais (do inglês, “Principal Component Analysis”)
ppb	-	Partes por bilhão
ppm	-	Partes por milhão
PTFE	-	Politetrafluoretileno
SEMARH	-	Secretaria do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos
SERHID	-	Secretaria Estadual de Recursos Hídricos
SVS	-	Secretaria de Vigilância Sanitária
USEPA	-	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, United States Environmental Protection Agency)

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	-	Alumínio
Ba	-	Bário
Cd	-	Cádmio
Cr	-	Cromo
Cu	-	Cobre
Mn	-	Mangânes
Ni	-	Níquel
Pb	-	Chumbo
Sn	-	Estanho
Zn	-	Zinco
®	-	Marca Registrada
λ	-	Comprimento de Onda
%	-	Porcento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS.....	23
1.1.1	Geral	23
1.1.2	Específicos	23
1.2	JUSTIFICATIVA	23
2	REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1	ESTUÁRIOS.....	27
2.1.1	Impactos Ambientais	30
2.1.2	Caracterização das áreas dos estuários estudados	32
2.2	ÍONS METÁLICOS.....	44
2.2.1	Considerações Sobre Efeitos Tóxicos dos íons metálicos	49
2.3	MOLUSCOS BIVALVES.....	54
2.4	ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	62
2.4.1	Emissão Atômica	64
2.4.2	Plasma Indutivamente Acoplado	65
2.4.3	Principais Compartimentos de um ICP	66
2.4.4	Funcionamento do Plasma	67
2.5	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	68
2.6	QUIMIOMETRIA.....	70
2.6.1	Análises de Componentes Principais – (PCA)	70
3	MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.1	MATERIAIS	76
3.1.1	Reagentes	76
3.1.2	Vidrarias	76
3.1.3	Equipamentos	77
3.1.4	Material biológico utilizado para as análises (amostras)	77
3.2	MÉTODOS.....	78

3.2.1	Coleta das amostras.....	78
3.2.2	Preparação das amostras	83
3.2.3	Determinação de umidade	83
3.2.4	Determinação de íons metálicos.....	84
3.2.4.1	Teste de Recuperação (Método da Adição).....	85
3.2.5	Condições de Operação do Espectrofotômetro de Emissão Óptica (ICP/OES).....	85
3.2.6	Análise estatística	89
3.2.6.1	Análise de Componentes Principais	89
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
4.1	MATERIAL UTILIZADO PARA AS ANÁLISES (AMOSTRAS).....	91
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	92
4.3	DETERMINAÇÃO DE UMIDADE.....	94
4.4	DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS.....	96
4.4.1	Teste de Recuperação (Método da Adição).....	100
4.4.2	Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> coletadas nos estuários potiguares.....	101
4.4.2.1	Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> desidratadas (secas) coletadas nos estuários potiguares (µg/g).....	101
4.4.2.2	Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco <i>Mytella falcata</i> “in natura” coletadas nos estuários potiguares (µg/g).....	109
4.5	ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) APLICADAS AOS TEORES DE ÍONS METÁLICOS NAS AMOSTRAS SECAS (DESIDRATADAS).....	115
4.6	ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) APLICADAS AOS TEORES DE ÍONS METÁLICOS NAS AMOSTRAS <i>IN NATURA</i>	118
5	CONCLUSÕES	122
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	124
	REFERÊNCIAS	126
	APÊNDICES	140
	ANEXOS	152

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Um grande número de compostos químicos é utilizado no mundo. Nos anos oitenta, o total de compostos incluindo praguicidas, fármacos, aditivos alimentares e outros chegaram a 60.000 e cerca de 50 a 100 novos compostos eram criados todo ano. Sendo assim, uma grande quantidade dessas substâncias é lançada no meio ambiente todos os dias (FATORELLI; CORSEUIL, 2004).

No fim dos anos 80, ferramentas e metodologias para conduzir a análise de risco à saúde humana começam a ser padronizadas com a publicação da metodologia “Ambient Water Quality Criteria”, o programa de praguicidas “Standard Evaluation Procedures”, e “Superfund’s Environmental Evaluation Manual” pela EPA (U.S Environmental Protection Agency) (FATORELLI; CORSEUIL, 2004).

No ano de 1998 foi publicado pela EPA o “Guidelines for Ecological Risk Assessment, um documento que descreve de maneira clara o processo da Avaliação de Risco Ecológico (ARE): formulação do problema, fase de análise e caracterização do risco. Na condução da avaliação do risco ecológico, esse guia tornou-se um documento chave para muitos gerenciadores de risco e para trabalhos acadêmicos (FATORELLI; CORSEUIL, 2004).

Nos dias atuais em países onde a avaliação de risco já é bastante utilizada, tem sido realizados trabalhos para o desenvolvimento e refinamento de metodologias de avaliação de risco e para a sua reprodução regional com o objetivo de produzir literatura relevante e disponibilizar uma quantidade substancial de dados ecotoxicológicos que sustentem a análise de risco. Muitas aproximações são utilizadas na ARE, como a modelagem ecológica, testes toxicológicos, os biomarcadores e os bioindicadores. Todos ainda são pouco utilizados e estudados, mas são ótimas ferramentas para a condução da avaliação de risco. Para a realização de uma avaliação de risco ecológico mais realista e confiável, muitos ecologistas recomendam a integração entre o uso dos modelos ecológicos e a toxicologia com o objetivo de avaliar os riscos para populações ou para níveis ecológicos de organização maiores e alcançar maior relevância (FATORELLI; CORSEUIL, 2004).

Os estuários são setores de ambiente marinho que apresentam as maiores variabilidades de efeitos e interações físicas, químicas e biológicas, e são fortemente influenciados pela geografia e pelos fluxos de maré. Eles constituem sistemas de interface

George Queiroz de Brito

localizados entre os rios e o oceano e são caracterizados por massas de água complexas, variação de salinidade, elevada carga de sedimento, química complexa e principalmente, pelas deformações provocadas no sistema pelas atividades humanas (ANDRADE et al., 2006).

Essas regiões são de alta produtividade, e formam áreas de refúgio e crescimento para uma grande variedade de formas de vida, como peixes e crustáceos de importância comercial. No entanto, os estuários são vulneráveis tanto quanto são produtivos, e nas suas margens existe um grande número de cidades. Sendo assim, o homem retira dos estuários o alimento e, contraditoriamente lança sobre esses ambientes despejos domésticos e industriais; além de usar áreas de estuário como zonas de aterro para posterior urbanização. Dessa maneira, o duplo impacto de introduzir poluentes e depredar provoca uma grande tensão sobre o ecossistema do estuário (ANDRADE et al., 2006).

Os estuários têm sido afetados pela utilização antrópica dos recursos naturais e pelas atividades urbanas, agrícolas e industriais. Dentre os principais problemas, observa-se um aumento das concentrações de metais pesados. Dejetos orgânicos e inorgânicos são gerados a partir da atividade industrial. Os orgânicos são degradados naturalmente ao longo do tempo, se em condições favoráveis. Os inorgânicos, principalmente os íons metálicos, não sofrem essa degradação e tendem a se acumular nesse ecossistema, tornando-se biodisponíveis (MELO, 2004).

Os rios urbanos são os que mais sofrem agressões, através do lançamento de esgotos “in natura” ou mesmo servindo como áreas de deposição de lixo de natureza diversa, como por exemplo, os lixos domésticos, hospitalares e/ou industrial (GUEDES et al., 2005).

As análises de água e sedimentos são importantes para avaliação da contaminação ambiental por metais pesados em sistemas fluviais, porém não fornecem dados reais sobre a disponibilidade dos elementos aos organismos aquáticos. Assim, torna-se necessário correlacionar os poluentes químicos, o ambiente onde estes poluentes se encontram e são liberados bem como a biota presente no ecossistema a ser analisado (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

No Rio Grande do Norte são muitas as agressões aos manguezais devido ao crescimento populacional desordenado, a grande quantidade de viveiros para a criação de camarão, ao despejo de esgotos industriais e domésticos sem tratamento e à produção de sal. Além de alterar a qualidade da água e devastar áreas de mata, estas atividades comprometem a ação de filtro biológico que faz dos manguezais os principais responsáveis da depuração dos corpos de água (FERREIRA; PIMENTA, 2005).

Data da década de 60, o emprego da biota para pesquisas de monitoramento ambiental e foi utilizada na tentativa de quantificar a contaminação das águas da Califórnia por radionuclídeos. Atualmente, a biota tornou-se uma importante ferramenta em programas de monitoramento ambiental, uma vez que a biodisponibilidade é medida diretamente, sem suposições, como ocorre em outros métodos analíticos (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

A medida da capacidade que um elemento químico tem para ser absorvido pelos seres vivos é a sua biodisponibilidade, estando esta característica diretamente relacionada com a forma química deste composto no meio ambiente. A maior parte desses elementos pode ser transportada basicamente de dois modos: como espécies dissolvidas na água e/ou associadas às partículas sólidas (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

As espécies que acumulam íons metálicos ou outras substâncias em seus tecidos, e por essa razão podem ser usadas no monitoramento da biodisponibilidade destes compostos em um ambiente particular, recebem o nome de biomonitores ou bioindicadores. Esses organismos, fornecem medidas de tempo-integral dos níveis de biodisponibilidade de uma substância, aspecto que faz com que essas análises sejam superiores se comparadas com as realizadas em amostras de água e sedimentos, que podem variar extensamente devido à pequenas mudanças temporal (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

Os moluscos são importantes monitores biológicos. Ostras, mexilhões e outros bivalves têm sido utilizados com sucesso como bioindicadores da presença de contaminantes, incluindo os metais traços, em ambientes aquáticos (CHAGAS-SPINELLI et al., 2006).

Moluscos bivalves têm sido amplamente usados na avaliação de metais pesados em ambiente aquáticos, por fornecerem informações exatas e integradas sobre o impacto ambiental e biodisponibilidade de tais elementos (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

Os mexilhões e ostras, por serem filtradores e concentrarem poluentes presentes na água onde vivem, são utilizados mundialmente como indicadores de poluição marinha (PEREIRA et al., 2002).

A forma mais comum de acumulação de contaminantes nos tecidos de invertebrados marinhos é através do contato direto das partículas em suspensão na coluna de água com o tecido branquial ou através da assimilação destas como alimento. Uma vez nos organismos, o destino dos metais traços pode ser o transporte interno para outros órgãos, que pode reduzir os efeitos citotóxicos permitindo assim a bioacumulação sem danos letais aos organismos; ou ainda, pode ocorrer a excreção do contaminante (CHAGAS-SPINELLI et al., 2006).

As concentrações de metais para as diferentes espécies da biota e para o homem podem tornar-se altamente tóxicas com os processos de bioacumulação e biomagnificação (PEREIRA et al., 2002; MACHADO et al., 2002).

Nos programas de monitoração, as espécies representativas são aquelas que se apresentam em maior abundância e distribuição (PEREIRA et al., 2002).

Nos complexos estuarinos e região costeira do litoral potiguar, podem ser identificados três espécies de moluscos de interesse econômico: Sururu (*Mytella falcata*), Sarnambi ou Unha-de-velho (*Tagellus plebeius*) e ostra-de-mangue (*Crassostrea rhizophora*).

Os riscos ao homem e ao meio ambiente causado pela presença de íons metálicos têm despertado a atenção das autoridades ambientais para o controle da emissão de poluentes e monitorização (PEREIRA et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2001).

O primeiro e mais importante princípio do Direito Ambiental, expresso pela Constituição Federal de 1988, no artigo 225, dispõe que: “Todos têm o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e a coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para a presente e as futuras gerações” (BRASIL, 1988).

Sendo assim, os resultados deste trabalho poderão auxiliar no conhecimento da biodisponibilidade dos elementos estudados de forma a fornecer dados para futuros trabalhos de monitoramento de íons metálicos em regiões do litoral Potiguar que estejam em acelerado processo de desenvolvimento e, portanto sob ameaça de degradação de seus ecossistemas pela poluição. O tratamento dos dados pela quimiometria através da análise de componentes principais verificará a existência de similaridades entre as amostras analisadas correspondendo à semelhança entre os estuários na composição dos grupos de íons metálicos que caracteriza cada região. Estas informações poderão ser úteis na tomada de decisões pelas autoridades ambientais no controle da poluição ambiental.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Determinar íons metálicos em moluscos bivalves (*Mytella falcata*) coletados em cinco estuários do Rio Grande do Norte: Piranhas/Assú, Guamaré/Galinhas, Potengi, Guaraíra/Papebas, Curimataú utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

1.1.2 Objetivos Específicos

Verificar a possibilidade de utilizar o molusco bivalve, *Mytella falcata*, como amostra (bioindicador) para determinar íons metálicos (alumínio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, manganês, níquel e zinco).

Utilizar o conhecimento da biodisponibilidade desses íons para avaliar o risco à saúde humana consumidora desses moluscos através da comparação com os valores Limites Máximos de Tolerância estabelecidos pela legislação brasileira.

Utilizar a Análise de Componentes Principais, que é um método quimiométrico para reduzir a dimensão dos dados originais, para estabelecer um padrão de distribuição dos íons metálicos presentes nos estuários Potiguares.

1.2 JUSTIFICATIVA

A química analítica tem ganhado muitos avanços em função do desenvolvimento da instrumentação, no entanto em muitos casos a instrumentação disponível não apresenta sensibilidade analítica suficiente para a determinação de traços. Sendo assim, um dos grandes

desafios quando se estuda metais em amostras ambientais, é a complexidade dessas matrizes, pois apresentam muitas espécies em concentrações abaixo do limite de detecção das técnicas empregadas (CARASEK et al., 2002; OLIVEIRA, 2006). As etapas de extração e pré-concentração dos analitos são ainda o “calcanhar de Aquiles” do procedimento analítico, pois são lentas e apresentam possibilidade de contaminação e perda do analito de interesse durante o manuseio das amostras (CARASEK et al., 2002).

O desenvolvimento de procedimentos com o objetivo de separação e pré-concentração de contaminantes de matrizes ambientais têm sido propostos, tais como: extração líquido-líquido, co-precipitação, extração ponto nuvem, resinas trocadoras de íons, eletrólises e extração em fase sólida (CARASEK et al., 2002).

O procedimento analítico para quantificação de metais ao nível de traços em amostras reais não é satisfatoriamente conduzida sem etapas iniciais para separação e/ou pré-concentração, mesmo quando são utilizados métodos sensíveis, como por exemplo, a espectrometria de absorção atômica com gerador de hidretos ou atomização eletrotérmica e a espectrometria de emissão atômica utilizando plasma (TEIXEIRA et al; 2004).

Os moluscos bivalves são bons bioindicadores capazes de determinar a concentração de metais pesados em áreas costeiras. Essa característica de bioacumulador de metais se dá pelo hábito alimentar filtrador de alguns desses moluscos. Junto à matéria orgânica filtrada está o metal pesado retido no organismo durante o processo de alimentação do animal (FISHER et al., 1996 apud MELO, 2004).

Assim, os íons metálicos são absorvidos e acumulam-se nos invertebrados aquáticos atingindo concentrações mais elevadas em unidade de peso do que a concentração do metal nas águas do entorno. A monitorização de metais é, geralmente, conduzida com a utilização de organismos sedentários que apresentam uma ampla distribuição geográfica e que acumulam metais refletindo as condições ambientais. Os moluscos, como filtradores da água, são muito utilizados nestas avaliações determinando-se metais em seus tecidos moles (PEDROZO, 2004).

Em todo experimento as análises dos dados gerados é parte essencial sendo univariada quando somente uma variável é medida sistematicamente para várias amostras. O modelo estatístico dos métodos multivariados considera a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade muito maior de informações. Nas últimas décadas, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos, dando origem a uma nova disciplina, denominada Quimiometria (SENA et al., 2000).

A Análise de Componentes principais é uma técnica aplicada para o reconhecimento de padrão, sendo possível explicar a discrepância de um grande número de variáveis correlacionadas. Indica também as associações entre variáveis reduzindo, assim, a dimensão do número de dados (SANTOS et al., 2008).

Sendo as Análises de Componentes Principais um método quimiométrico para redução da dimensão dos dados originais, utilizamos esta ferramenta para estabelecer um padrão de distribuição dos íons metálicos determinados nos estuários estudados.

Portanto, este trabalho pretende verificar a viabilidade do uso do molusco bivalve, *Mytella falcata*, presente nos estuários potiguares como amostra, pois devido as suas características de organismo filtrador, naturalmente realizaria uma etapa de pré-concentração dos analitos (íons metálicos) facilitando a detecção através do procedimento analítico para verificar os níveis de contaminação dos estuários do litoral potiguar, uma vez que a literatura é escassa de trabalhos com este molusco no nosso Estado, e não existe nenhuma pesquisa que tenha utilizado esta amostra para verificar a presença de íons metálicos simultaneamente em vários estuários do litoral do Estado do Rio Grande do Norte, mantendo assim uma referência para comparar os níveis de contaminação entre todos os estuários estudados e estabelecendo um padrão de distribuição desses íons metálicos através do tratamento dos dados utilizando a análise de componentes principais que é um método quimiométrico.

CAPÍTULO 2
Revisão da Literatura

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ESTUÁRIOS

O estuário é um ecossistema de elevada produtividade biológica, onde se incorpora uma teia de interrelações bióticas de relevância para o equilíbrio de um sistema ecológico. Um estuário se caracteriza como sendo um corpo d'água costeiro, semifechado, no qual existe a transição entre os ecossistemas limnético e marinho e, em regiões tropicais e sub-tropicais, esses ambientes costeiros se caracterizam pela presença de uma vegetação típica, denominada de mangue (SÔNIA-SILVA; ROCHA, 1999).

Nos últimos anos, devido ao acelerado crescimento urbano-industrial das cidades, tem aumentado de maneira considerável o aporte de cargas poluentes para os ecossistemas aquáticos costeiros, como lagoas, lagos e estuários, que são ecossistemas de grande importância para a manutenção de diversas espécies de animais e plantas. Os efeitos danosos ocasionados pelo aporte de poluentes comprometem a qualidade ambiental dos ecossistemas, tornando necessário o uso de indicadores e/ou índices para avaliação dessas alterações (MARINS et al., 2007).

A preocupação com os estuários decorre de suas características ambientais únicas, que resultam em elevada produtividade biológica. Esses ecossistemas desempenham papel ecológico importante como exportadores de nutrientes e matéria orgânica para águas costeiras adjacentes, *habitats* vitais para espécies de importância comercial, além de gerarem bens e serviços para a população local (SILVA; FIGUEIREDO, 2002).

Os valores ambientais e econômicos do mangue são bem conhecidos em todo mundo. Esse berço oferece um potencial para reflorestamento, aquíicultura, agricultura e também o eco-turismo. Sabe-se também que diversos mangues ao redor do mundo são mantidos para a produção de carvão, estabilização da área costeira, produtos pesqueiros tais como: peixes, moluscos e crustáceos, e produção de algas para a indústria alimentícia e química. O uso humano da região está ligado aos benefícios e serviços da área, modificados continuamente pela economia e culturas locais (SILVA et al., 2006).

O Brasil tem a segunda maior área de mangue do mundo. Oitenta por cento desses mangues estão no Nordeste. São ecossistemas que ficam nas zonas de estuários, áreas de transição entre os ambientes marinho e terrestre. Apesar de serem protegidos por lei desde

1983, os manguezais brasileiros diminuíram 46,4% nos últimos 14 anos, segundo a Universidade Rural de Pernambuco (SILVA et al., 2006).



Figura 1 – Manguezal do Rio Curimataú/RN – Coleta de sururu (*Mytella falcata*).
Fonte: o autor.

Os assentamentos urbanos e o desenvolvimento de atividades industriais, portuárias, pesqueiras, turísticas e de exploração mineral, entre outras, sem planejamento adequado, vêm colocando em risco os atributos básicos dos estuários brasileiros e ecossistemas associados, resultando na degradação da qualidade de vida da população local (SILVA; FIGUEIREDO, 2002). A **Figura 01** mostra a coleta de sururu por pessoas da população local.

Uma importante causa à degradação dos estuários é seu contínuo uso como áreas para despejo de poluentes, resultando no desaparecimento da fauna e redução da capacidade suporte do sistema (FIDELMAN, 1999).

Os estuários têm uma importância histórica e fundamental para o desenvolvimento da humanidade, uma vez que 2/3 das cidades do planeta estão localizadas nas proximidades dos estuários (SILVA; FIGUEIREDO, 2002).

Os manguezais possuem importância relevante quanto aos aspectos ecológico. As comunidades biológicas de mangue são comuns em estuários tropicais e sub-tropicais. As árvores de mangue são plantas halófitas facultativas, e ocupam as faixas entre marés, determinando uma dinâmica de fixação de sedimentos com alta percentagem de matéria orgânica, que fazem dessas comunidades altamente produtivas. Sendo assim, vários são os motivos importantes para a preservação dos manguezais. Um dos motivos para sua preservação é que são uns dos ecossistemas mais biodiversos e produtivos, pois alojam um grande número de espécies de seres vivos, e produzem e reciclam grandes quantidades de matéria orgânica do planeta. Essas áreas são berçários de inúmeros peixes, crustáceos e mariscos que precisam de águas calmas e refúgio para se reproduzir e se alimentar. A destruição destas áreas altera os ciclos reprodutivos e alimentares, desestrutura as redes alimentares costeiras e diminui a pesca, com graves conseqüências sociais e econômicas (FERREIRA; PIMENTA, 2005).

Outro motivo para a preservação dos manguezais é que atuam como um filtro biológico que retém, nas algas e árvores, no sedimento e na comunidade animal, diversos poluentes como a matéria orgânica que têm origem nos esgotos urbanos e industriais, substâncias químicas e íons metálicos, etc. contribuindo dessa maneira com a saúde pública. Além disso, os manguezais criam, estabilizam e mantêm regiões costeiras submetidas ao movimento das marés. Os sedimentos que o mangue retém, se estes são cortados, são carregados pelas marés com a conseqüente perda de territórios e invasão de áreas do estuário pela força da maré, gerando problemas de erosão e degradação costeira (FERREIRA; PIMENTA, 2005).

As plantas dos mangues produzem oxigênio sendo de fundamental importância para o planeta que apresenta o seu ar comprometido pelos poluentes que a expansão urbana e industrial geram. Ao mesmo tempo retém a umidade, criando microclimas mais benignos para o ser humano. Por isto, os manguezais serão fundamentais para enfrentar os efeitos do crescente aquecimento global que também atingirá o Nordeste elevando em vários graus a temperatura da região. Por ser parte de um ecossistema global, a sua destruição causa alterações na dinâmica costeira na região e no planeta, com conseqüências imprevisíveis. Além disso, os manguezais são patrimônio cultural e turístico e isto significa divisas em

educação, turismo, pesquisa e até produção de alimentos, se preservados e manejados racionalmente (FERREIRA; PIMENTA, 2005).

2.1.1 Impactos ambientais

O Estado do Rio Grande do Norte possui um dos litorais mais extensos do Brasil com 410 km. Na região litorânea, os setores econômicos de maior importância são o comércio, a indústria e os serviços. As atividades econômicas baseiam-se no turismo, pesca, agropecuária, indústria, mineração e na extração do petróleo. Além dessas atividades, no litoral do estado encontra-se um dos maiores pólos de produção de camarões em cativeiro do Brasil, onde as fazendas são construídas nas margens dos estuários e lagoas (OLIVEIRA; LEITE, 1999).

No seu livro intitulado Cidade Sustentável, a promotora de Justiça de Defesa do Meio Ambiente da Comarca de Natal/RN, Gilka da Mata Dias, diz que a carcinicultura é a cultura de camarões criados em cativeiros ou viveiros e que a atividade por si é considerada potencialmente poluidora, porque pode gerar impactos negativos de grandes proporções sobre o solo, sobre os recursos hídricos, sobre a biodiversidade, além de impactos químicos e socioeconômicos.

Recentemente a carcinicultura tem buscado uma tecnologia sustentável, tanto para não prejudicar os animais, quanto para não produzir efluentes prejudiciais ao meio. No entanto, na ração estão presentes diversos compostos orgânicos e inorgânicos, que contribuem de maneira significativa para que as águas dos tanques de cultivo se tornem ricas em matéria orgânica e metais dissolvidos, que podem ser altamente reativos do ponto de vista químico sendo necessário procedimento adequados para minimizar a presença de resíduos (OLIVEIRA, 2006).

Na composição da ração comercial comumente utilizada pelos criadores de camarão em média em 1 kg estão presentes os seguintes minerais: 400 mg de magnésio, 10 mg de manganês, 50 mg de cobre, 100 mg de zinco, 0,3 mg de iodo e 0,15 mg de selênio, além de outros ingredientes (OLIVEIRA, 2006).

Ikem e Egilla (2008) determinaram o teor de íons metálicos em amostras de ração para peixes utilizando ICP/OES. A concentração média em mg/Kg de ração (peso seco) obtidas foram: arsênio 1,81; cádmio 2,37; cobalto 0,10; cromo 1,42; cobre 8,0; Ferro 404; manganês

35,9; níquel 0,51; chumbo 9,16; selênio 1,71; estanho 20,7; vanádio 0,09; zinco 118 e mercúrio 0,07.

O conceito legal de impacto ambiental vem detalhado na resolução CONAMA 01/86 (Conselho Nacional de Meio Ambiente) nos seguintes termos: Considera-se impacto ambiental qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; e a qualidade dos recursos ambientais (DIAS, 2009).

Os principais impactos ambientais identificados na região do Rio Grande do Norte estão relacionados às atividades econômicas desenvolvidas na região. Desta forma, a exploração petrolífera, a indústria do sal, o turismo, a extração da madeira, a degradação de lagoas costeiras, e a carcinicultura, etc, tem afetado o meio ambiente (OLIVEIRA; LEITE, 1999).



Figura 02 – Vista da entrada do estuário do Rio Curimataú/RN.

Fonte: o autor.

Na região litorânea do Estado, diversos rios importantes, como Apodi-Mossoró, o Potengi, o Cunhaú e outros, se desenvolvem ao longo de seus cursos, planícies fluviais e

George Queiroz de Brito

marinhas inundáveis. Nas planícies marinhas existe vegetação de mangues, formando regiões estuarinas (OLIVEIRA; LEITE, 1999). A **Figura 2** apresenta uma visão parcial do estuário do rio Curimataú, Barra do Cunhaú-RN.

As zonas costeiras e estuarinas são ambientes de grande complexidade, onde a implantação desordenada de várias atividades econômicas tem causado, nos últimos anos, uma grande variedade de impactos. De fato, a intensa pressão antrópica sobre estas regiões, consideradas como locais ideais para a exploração de atividades de pesca, navegação, implantação de empreendimentos turísticos, entre outros, têm causado uma significativa quantidade de degradações ambientais, que podem se tornar irreversíveis se não forem gerenciadas adequadamente (D'ASSUNPÇÃO et al., 2007).

A preocupação mundial com o meio ambiente é clara, onde nas últimas três décadas, o desenvolvimento de acordos internacionais, códigos e instrumentos como o Oil Pollution Preparedness, Response and Co-operation (OPRC), a London Dumping Convention, a Conferência Ministerial do Mar do Norte e a convenção MARPOL 73/78 (National Research Council, 1995) apontam uma preocupação crescente e mudanças significativas no controle da poluição marinha em comparação com décadas anteriores. Essa mudança de cenário pode ser vista com o desenvolvimento de conceitos como “ação preventiva e melhor tecnologia disponível” e “restauração ambiental”. Mais ainda, essas idéias têm reflexo no gerenciamento da zona portuária e costeira, suscitando maior atenção aos planos de contingência, derramamento de óleo, tráfego de embarcações e, principalmente, a preservação do sistema estuarino (SILVA; FIGUEIREDO, 2002).

2.1.2 Caracterização das áreas dos estuários estudados

Bacia hidrográfica é a área abrangida pelo rio principal e sua rede de afluentes. A rede hidrográfica do Rio Grande do Norte tem suas principais bacias formadas pelos rios Piranhas-Assu, Apodi-Mossoró, Boqueirão, Maxaranguape, Punaú, Ceará-Mirim, Doce, Potengi, Trairi, Jacu e Curimataú. Existem ainda outros rios menores, tais como: Catu, Guajú, Jundiá, Golandim, Jaguaribe, Mudo, Guajirú, Pium e Pitimbú que formam bacias que deságuam no mar e sub-bacias que represam suas águas em lagoas e açudes. Essas Bacias estão apresentadas na **Figura 03**. As grandes bacias possuem uma capacidade de acumulação máxima de água nos açudes do Estado de 5.000.000.000 m³ (NUNES, 2006).

Todas as bacias estuarinas localizadas no litoral leste e norte do Estado estão com seus estuários e mangues degradados e poluídos pela deposição de lixo de diversas categorias, lançamento de excrementos humanos pelos esgotos urbanos e efluentes das indústrias, venenos agrícolas e fertilizantes químicos, além do desmatamento do manguezal para os diversos interesses. Em consequência, eleva-se o nível de poluição da água do estuário, mesmo com maré alta, comprometendo a quantidade e qualidade do pescado natural ou de viveiros instalado nos estuários (NUNES, 2006).

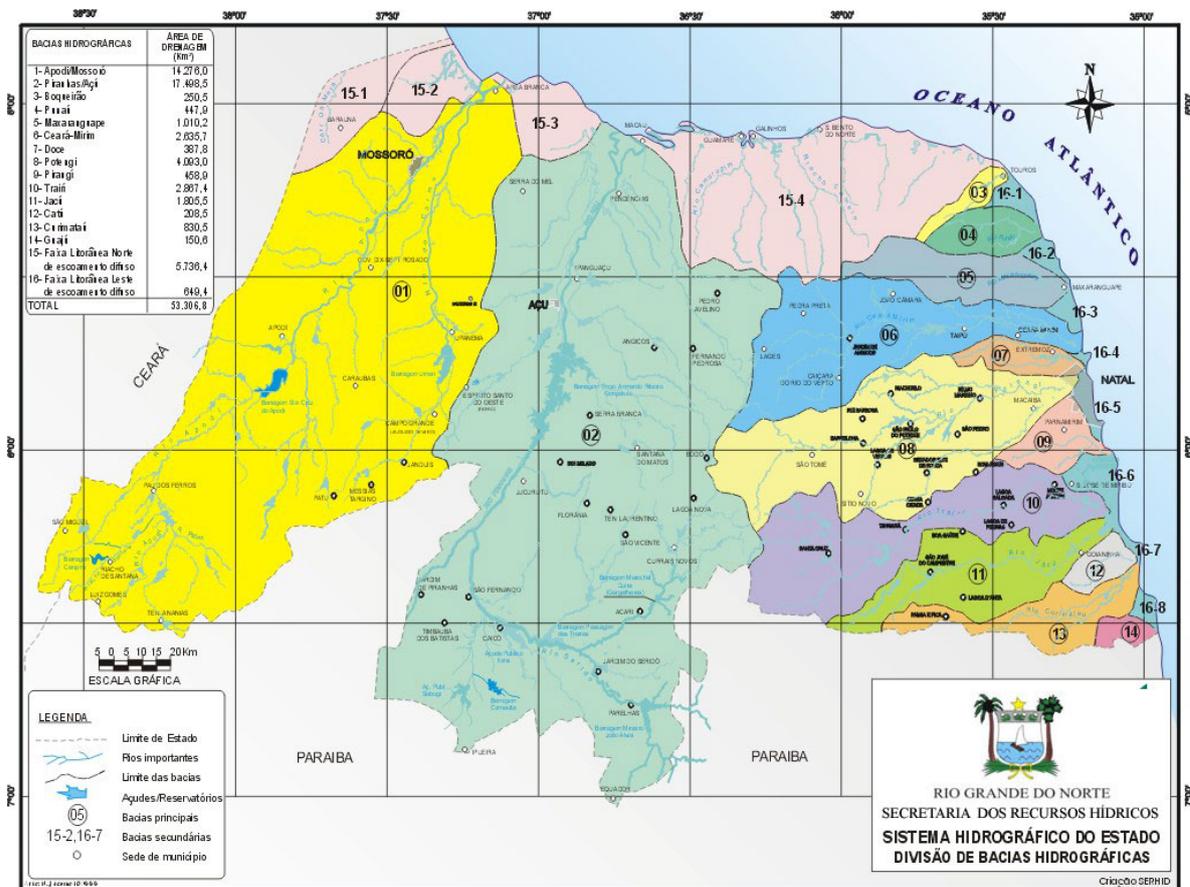


Figura 03 – Bacias Hidrográficas do Estado do Rio Grande do Norte. Disponível em 16/12/2009. http://www.semarh.rn.gov.br/consulta/mapas/mapaRN_AQ_Bacias.jpg

A extensão do litoral do Rio Grande do Norte é de 410 km e com base em aspectos geográficos e sócio-econômicos, divide-se em litoral norte e litoral oriental (Projeto de Zoneamento Ecológico-Econômico do Litoral do Rio Grande do Norte-ZEE/RN, 2005).

O Rio Grande do Norte possui 07 grandes estuários dos rios Apodi-Mossoró, Piranhas-Assu, Guamaré-Galinhos, Ceará-Mirim, Potengi, Curimataú-Barra de Cunhaú e

O clima para essa região é o semi-árido quente e prevalecem estações secas com 7 a 8 meses de duração (junho a janeiro), existe uma estação chuvosa de fevereiro a maio (período úmido) e um período super úmido com mais de 100 mm de precipitação que vai de março até meados de maio. A média anual da precipitação pluviométrica é inferior a 750 mm. A fase de estiagem mais rigorosa ocorre entre agosto e dezembro, pois é quando a média de precipitação não ultrapassa 10 mm (SILVA, 2004).

As menores temperaturas médias do ar ocorrem entre os meses de junho a julho e atingem cerca de 24°C, e o mês de novembro, com temperaturas de máximas superiores a 40°C geralmente constitui a época mais quente do ano. O valor médio da umidade relativa do ar é por volta de 68% podendo variar anualmente em 20%. A insolação nesse litoral é dos mais elevados no país, com médias anuais em torno de 2.600 horas/ano e 7,20 horas/diárias, tais medidas foram obtidas na Estação Meteorológica de Macau/RN entre 1961-1990 (SILVA, 2004).

As características pedológicas na região estuarina são marcadas pelos solos indiscriminados de mangue de natureza aluvionar, salinos, e ricos em matéria orgânica, devido à alta atividade biológica proporcionada pela vegetação de mangue. São ricos em minerais precipitados como apatita, calcita e pirita de ferro, composto por argilas de formas mais intemperizadas, como as caulínicas e as montemoriloníticas, e outros sedimentos finos de rochas cristalinas, como a biotita, que em conjunto conferem alta fertilidade (SILVA, 2004).

Solos salinos do tipo solonchak solonetz também são encontrados, e são característicos de áreas semi-áridas, compostos por areias de espraiamento, ou aluviões mais grosseiros com composição sílico-quartzosa, que se apresentam nos leitos dos rios da região, ou em áreas de interface do tabuleiro costeiro e da área estuarina conformando o acupim. São solos pobres em nutrientes, com alto teor de cloretos em superfície devido às altas taxas de evapotranspiração potencial, relativamente profundos, e com vegetação halófitas, caracterizada por gramíneas como beldroega, capim pé-de-pinto, pirixiu. Em outras bacias, como Piranhas-Assu e Apodi-Mossoró (**Figura 4**) se encontram carnaubais, não tendo sido verificado nos estuários Galinhos-Guamaré (SILVA, 2004).

As atividades econômicas mais evidentes na região dos estuários do litoral setentrional são pesca artesanal, atividade salineira e petrolífera, e a carcinicultura que vem sendo largamente ampliada na região de salinas e sobre as áreas de manguezal (SILVA, 2004).

O complexo estuarino Apodi-Mossoró localiza-se no litoral setentrional (norte) do Rio Grande do Norte e está inserido no contexto geológico da Bacia Potiguar, sendo caracterizado

por uma acentuada instabilidade morfológica ocasionada pela intensa ação de processos costeiros e por forte influência de atividades antrópicas como as industriais petrolífera, salineira e de carcinicultura, dentre outras atividades sócio-econômicas relacionadas às populações locais, como a pesca e atividades portuárias (SILVA et al., 2005).

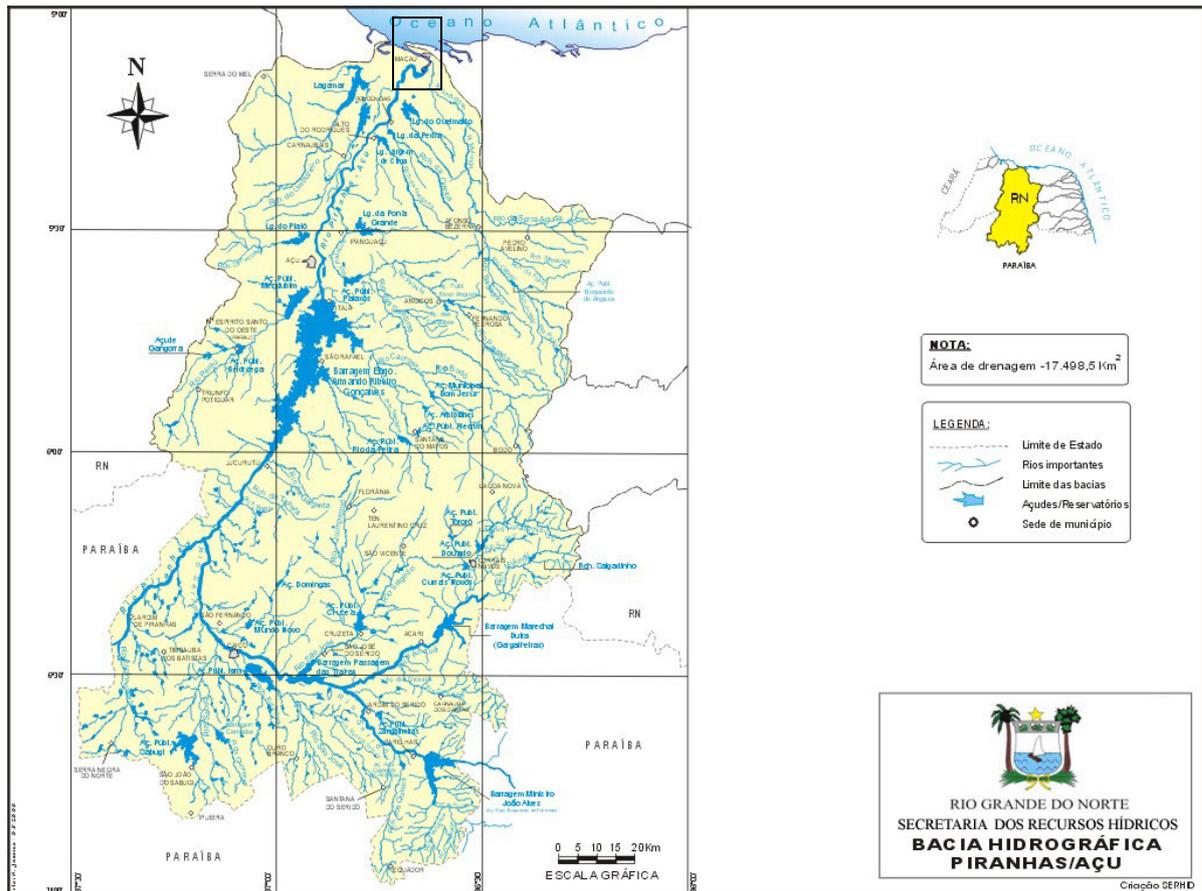


Figura 5 - Bacia Hidrográfica Piranhas/Assu-RN. Disponível em 16/12/2009. http://www.semarh.rn.gov.br/consulta/mapas/mapaRN_AQ_Bacia02.jpg

A bacia hidrográfica do Piranhas-Assu (**Figura 5**) está localizada na região central do Rio Grande do Norte, onde predominam o clima semi-árido, solos rasos e pedregosos. Entretanto, na jusante da Barragem Armando Ribeiro Gonçalves, maior reservatório de água do Estado, está localizado também o maior pólo de fruticultura irrigada do Estado. A Bacia Piranhas-Assu abrange uma área de 17.498 km², correspondendo a 32,8% do território estadual. É importante lembrar que a bacia abrange parte do Estado da Paraíba, onde tem sua nascente (AMORIM et al., 2007).

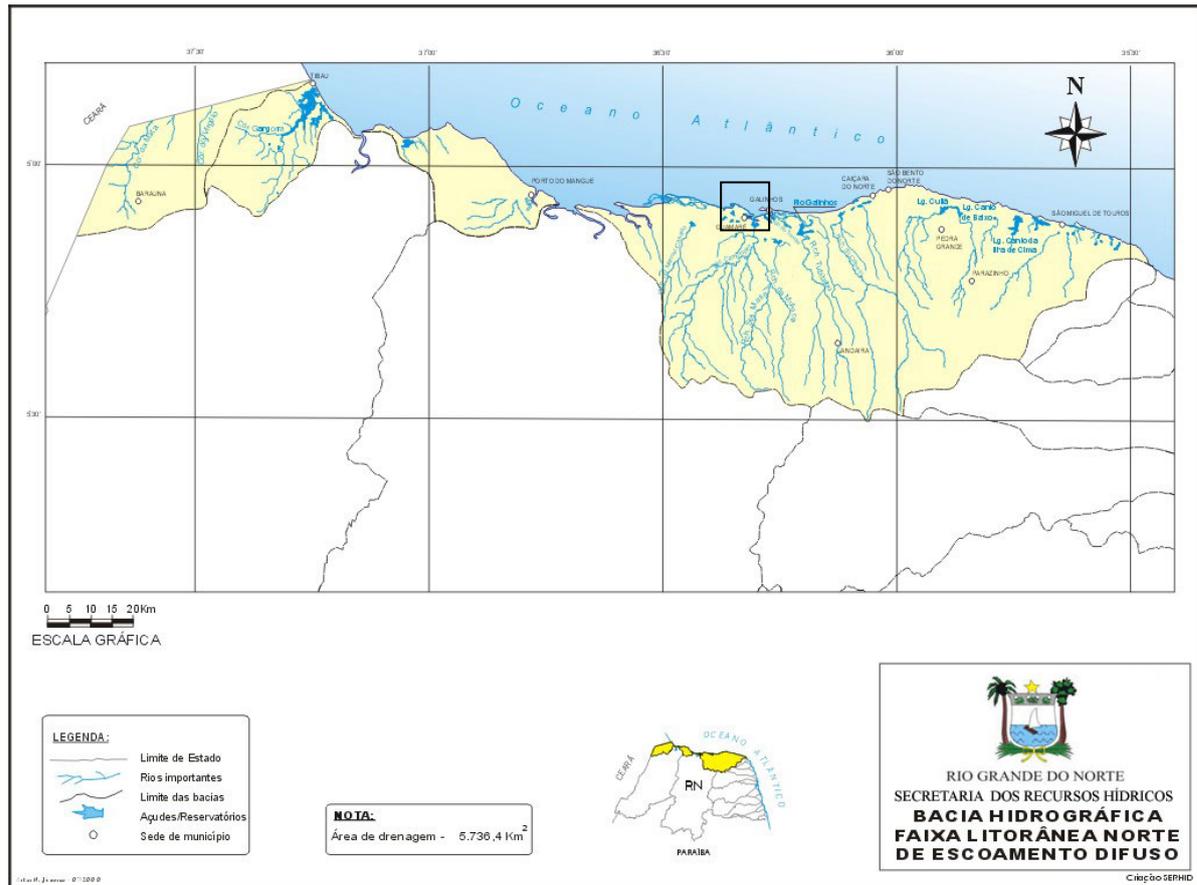


Figura 6 – Bacia Hidrográfica Faixa Litorânea Norte de Escoamento Difuso – Estuário Guamaré/Galinhos – RN. Disponível em: 16/12/2009
http://www.semarh.rn.gov.br/consulta/mapas/mapaRN_AQ_Bacia15.jpg

O Estuário Guamaré-Galinhos (**Figuras 6 e 7**) possivelmente sofre interferência de atividades antrópicas, destacando-se principalmente o Pólo Industrial Petrolífero de Guamaré, bem como a indústria salineira e a expansão da carcinicultura na região (SOUZA et al., 2005).

Na região costeira do Estuário Guamaré-Galinhos, ocorrem atividades de prospecção, exploração e transporte de petróleo devido à presença do Pólo Petrolífero de Guamaré, o maior produtor terrestre de petróleo do Brasil, para o qual converge todo o óleo e gás produzido na Plataforma Continental do Rio Grande do Norte e grande parte da produção terrestre (SOUZA et al., 2005).

No litoral oriental do Estado do Rio Grande do Norte estão outros estuários estudados neste trabalho.

O sistema estuarino-lagunar Papeba-Guaráira, e os estuários dos rios Ceará-Mirim e Potengi (**Figuras 8 e 9**), são estuários e sistemas lagunares rasos, forçados por maré semidiurna, com altura máxima em geral da ordem de 2,0 metros (SILVA et al., 2004) e estão inseridos nas respectivas bacias hidrográficas.



Figura 07 – Estuário Galinhos-Guamaré/RN
Fonte: o autor.

Na porção oriental do Rio Grande do Norte, os rios possuem seus cursos nas nascentes em terreno predominantemente cristalino, nos contrafortes residuais da Chapada da Borborema, se modifica de oeste a nordeste, devido à zona de contato entre o cristalino e a planície sedimentar. Mais a jusante, sob a influência da maré, passam das formas de drenagens dendríticas paralelas, para as meandantes (SILVA et al., 2004).

Praticamente todas as margens desses ambientes costeiros são ocupadas pelas florestas de manguezal. As florestas possuem uma composição florística onde três das principais espécies de árvores são encontradas: a *Rhizophora mangle* (mangue vermelho ou mangue sapateiro) possuindo uma grande predominância, a *Laguncularia racemosa* (mangue branco ou mangue manso) e a *Avicennia germinans* (mangue preto) que se localizam nas regiões mais interiores. Com relação as principais atividades econômicas desenvolvidas nessas regiões estuarinas e lagunares, estão a carcinicultura, o turismo e a pesca artesanal, incluindo a atividade porto-industrial existente no estuário Potengi/RN (SILVA et al., 2004).

O clima é quente e úmido na bacia de drenagem dos rios que contribuem para a formação das massas de água desses ambientes de transição, sendo caracterizado por uma estação seca no verão e chuvosa no inverno. Dados climatológicos da UFRN registram que os meses mais quentes do ano são dezembro, janeiro e fevereiro na estação seca e os mais frios em junho, julho e agosto, na estação chuvosa. A temperatura média anual é de 26,8°C e a

George Queiroz de Brito



Figura 09– Estuário do Rio Potengi
Fonte: o autor.

O estuário do Rio Curimataú localiza-se na porção sul da faixa costeira do litoral oriental do Estado do RN, na altura dos municípios de Tibau do Sul, Canguaretama e Baía Formosa, distando 60 km a sul da Cidade do Natal/RN (SOUZA, 2004).

A bacia do Rio Curimataú (**Figura 10**) possui uma área de 843 km² no Rio Grande do Norte, tem suas nascentes no sertão central paraibano na Serra do Cariri-Velho (PB), na província Borborema. O curso principal de direção sul-norte atravessa praticamente todo Estado da Paraíba em terrenos cristalinos. No Rio Grande do Norte o curso passa a sudoeste-nordeste a partir da localidade de Boqueirão, município de Nova Cruz, sobre coberturas sedimentares. A rede hidrográfica da área em estudo é controlada por um sistema onde se destacam cinco rios principais. Os rios Parari, Espinho, Pequirí, Outeiro e o próprio Curimataú, sendo todos de direção sudoeste-nordeste. Por causa do clima semi-árido em maior parte do seu curso, o Rio Curimataú se pereniza a partir do agreste à zona da mata potiguar, sofre influência da maré a qual chega a penetrar por cerca de 15 km constituindo sua zona estuarina, como pelo regime pluviométrico atuante no baixo curso (SOUZA, 2004).

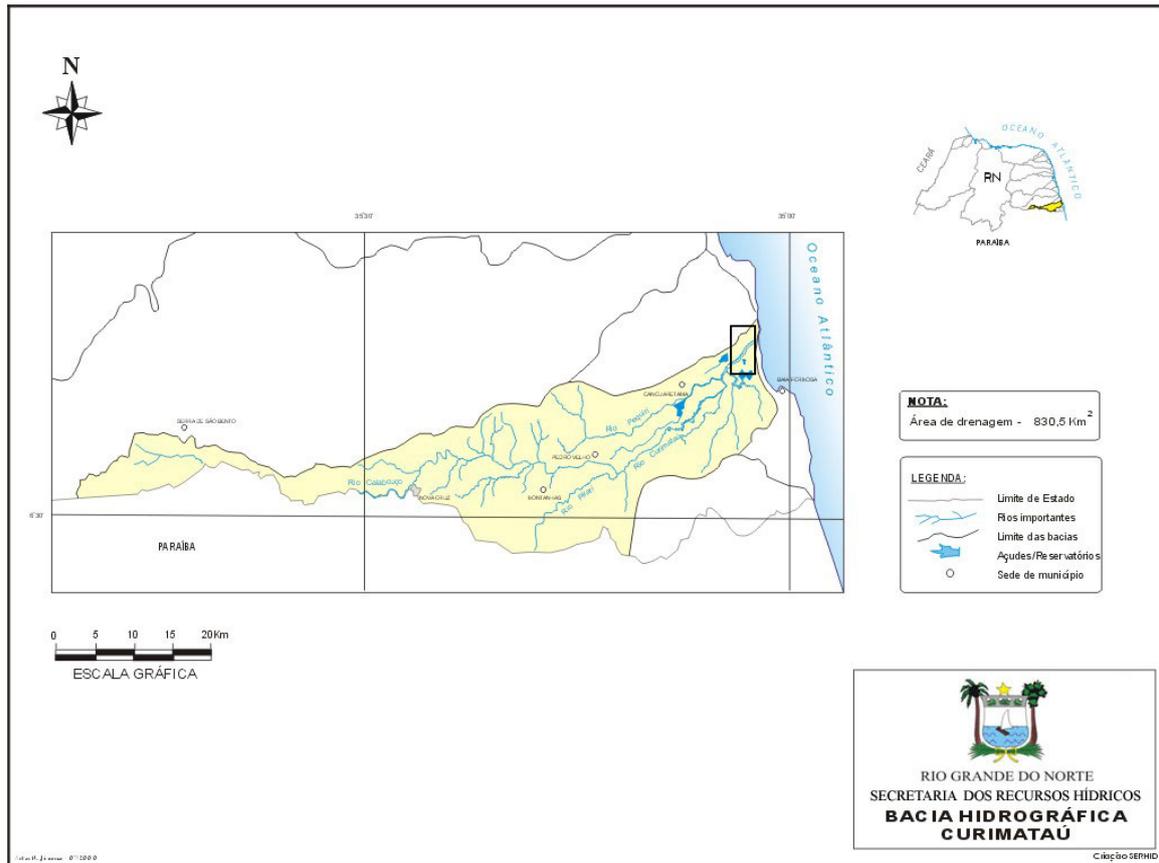


Figura 10 – Bacia Hidrográfica Curimataú - RN. Disponível em: 16/12/2009
http://www.semarnh.rn.gov.br/consulta/mapas/mapaRN_AQ_Bacia13.jpg

Os riachos e córregos secundários que ocorrem apresentam direção norte-sul, afluindo para os cursos principais, constituindo em sua totalidade uma rede de drenagem com padrões dendríticos e paralelos (SOUZA, 2004).

Quanto às atividades econômicas desenvolvidas na área, as principais são a carcinicultura, presente às margens do estuário Curimataú (**Figura 11**) e Catu, a agroindústria canavieira ocupando boa parte dos tabuleiros e encostas dos vales da região. As atividades citadas ocupam lugar de destaque na balança comercial do Estado do Rio Grande do Norte, no entanto, são possíveis causas de sérios riscos ao meio-ambiente (SOUZA, 2004).

Como conseqüências das atividades surgem os impactos ambientais entre eles estão a destruição de manguezais para a construção de fazenda de camarão, a intensa mineração de areias da formação barreiras, nos taludes do tabuleiro costeiro, destruindo a vegetação de mata de tabuleiro, a fim de se construírem as paredes dos viveiros. A população ribeirinha que retira parte do seu sustento da floresta de manguezal, com a coleta de ostras e caranguejos e a

pesca de peixes e camarões, passa a ser prejudicada, e mais ainda marginalizada pela especulação imobiliária advinda da atividade turística (SOUZA, 2004).



Figura 11 – Estuário do Rio Curimataú- RN. Fazenda de Camarão.
Fonte: o autor.

A bacia do rio Jacu (**Figura 12**) possui uma área de 1.805 km², que equivale a 3,4% do território do Estado do Rio Grande do Norte. O rio Jacu nasce na Serra do Cuité que localiza-se no município de Cuité no Estado da Paraíba. O rio entra no Rio Grande do Norte pelo município de Japí, passando por São José de Campestre, onde encontra-se com o Açude Japí II que possui uma capacidade de armazenamento de 20.649.000 m³. O Vale do Rio Jacu localiza-se no baixo curso do rio, onde é plantada a cana-de-açúcar. O rio Jacu passa pelos municípios de Serrinha, Santo Antônio, Brejinho, Espírito Santo e Goianinha. A desembocadura do rio Jacu é no estuário da laguna de Guaraíra, que localiza-se entre os municípios de Arês, Senador Georgino Avelino e Tibau do Sul, no Estado do Rio Grande do Norte (NUNES, 2006).

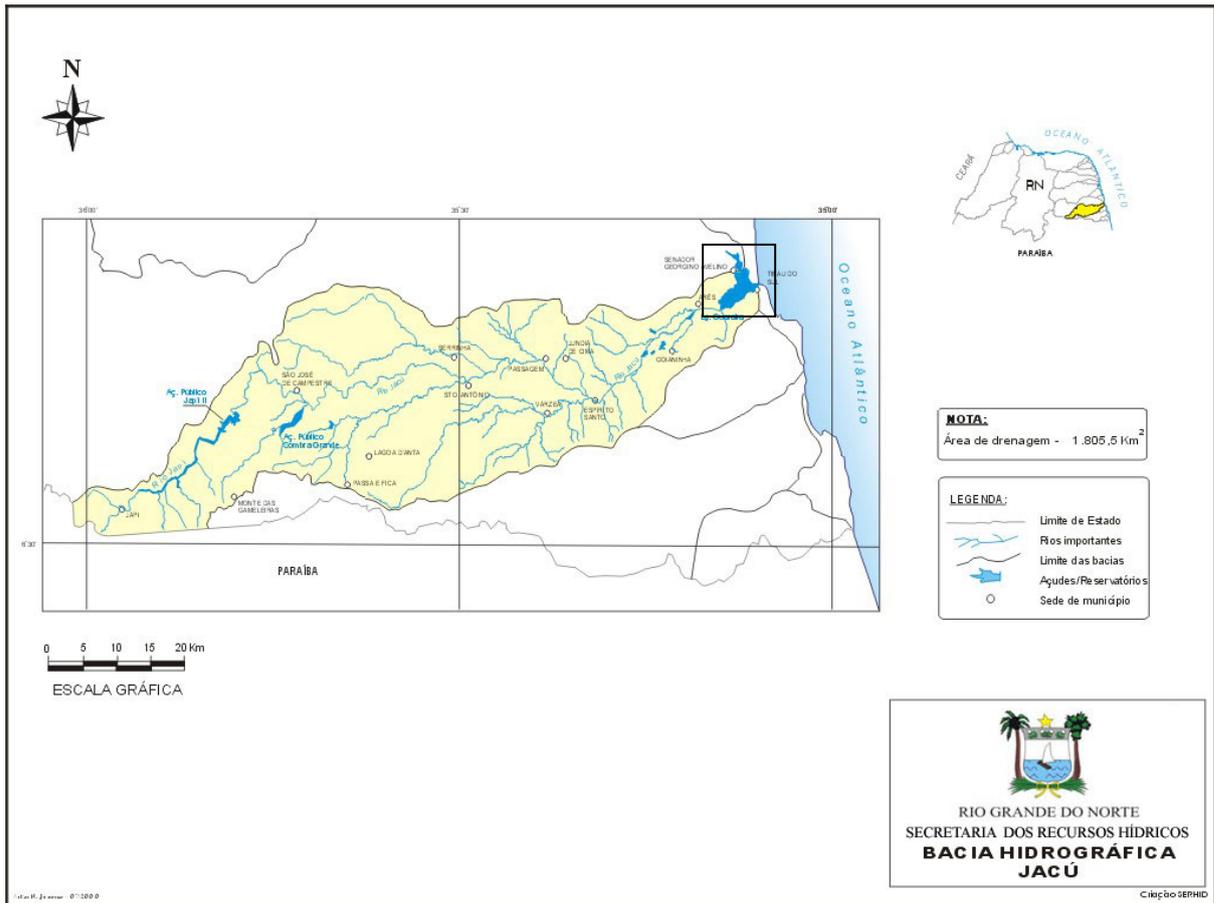


Figura 12 – Bacia hidrográfica Jacu. Guaraira/Papeba-RN. Disponível em: 16/12/2009
http://www.semarnh.rn.gov.br/consulta/mapas/mapaRN_AQ_Bacia11.jpg

O rio Ceará-Mirim constitui a quinta maior bacia (**Figura 13**) com 2.635 km² correspondendo a 4,9% da área do Rio Grande do Norte. No município de Ceará-Mirim ocorre a formação do estuário e deságua no oceano em Barra do Rio-RN.

No Baixo curso do rio encontra-se o maior vale do Estado, o Vale do Rio Ceará-Mirim, cujo solo é de boa fertilidade e capacidade produtiva para a agricultura. Atualmente o vale está totalmente ocupado com o plantio da cana-de-açúcar (NUNES, 2006).

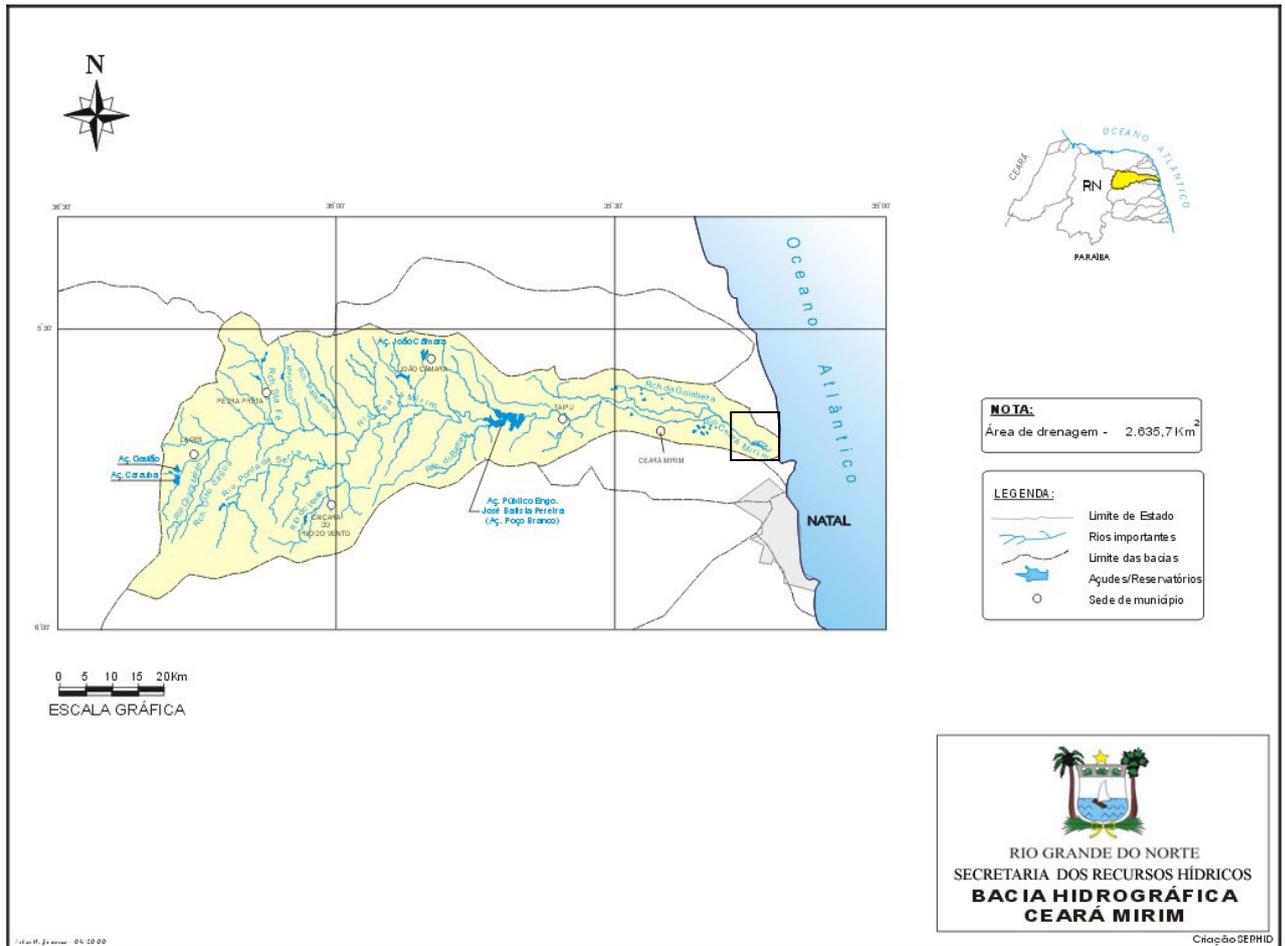


Figura 13 – Bacia Hidrográfica Ceará-Mirim - RN. Disponível em: 16/12/2009 http://www.semarh.rn.gov.br/consulta/mapas/mapaRN_AQ_Bacia06.jpg

2.2 ÍONS METÁLICOS

A expressão “metais pesados”, mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida, podendo-se utilizar como sinônimos, “metais traço”, “elementos traço”, “micronutrientes”, “microelementos”, entre outros (DUARTE; PASQUAL, 2000).

Essa expressão pode ser conferida aos elementos químicos que apresentam massa específica superior a 5 g cm^{-3} . Nessa situação encontram-se mais de 20 elementos que, em relação aos seres vivos, podem ou não ter importância. Sendo assim, os nutrientes Cu, Fe e Zn também são classificados como metais pesados. Elementos como cádmio e chumbo, até o momento, não demonstraram qualquer relação de importância do ponto de vista nutricional,

mas são tóxicos; níquel e cromo, de outra maneira, podem trazer benefícios em determinadas circunstâncias (CAMILLOTI et al., 2007).

O termo “metal pesado” nunca foi definido por qualquer organismo oficial, como por exemplo, a IUPAC. Durante os últimos 60 anos ou mais em que tem sido utilizada em química, foi dado um vasto número de significados sem sentido por diferentes autores. Nenhuma relação pode ser encontrada entre densidade (gravidade específica) com qualquer um dos vários conceitos fisico-químicos que têm sido utilizados para definir metais pesados e a toxicidade ou ecotoxicidade atribuídos aos metais pesados (DUFFUS, 2002).

Compreender a biodisponibilidade é a chave para a avaliação do potencial tóxico de elementos metálicos e seus compostos. A biodisponibilidade depende de parâmetros biológicos, das propriedades fisico-químicas dos elementos metálicos, dos íons, e seus compostos. Estes por sua vez dependem da estrutura atômica dos elementos metálicos, que é sistematicamente descrita na tabela periódica. Assim, qualquer classificação dos elementos metálicos para ser usado com base científica deve ser baseada na tabela periódica ou alguma sub-divisão da mesma (DUFFUS, 2002).

O termo “metal pesado” deve tornar-se obsoleto porque não tem nenhuma coerência científica, e ainda haverá um problema com o uso comum do termo “metal” para se referir a um metal e todos os seus compostos. Isto implica que o metal puro e todos os seus compostos tem as mesmas propriedades fisico-químicas, biológicas e toxicológicas. Sendo assim, de acordo com o termo utilizado o metal sódio e o cloreto de sódio seriam equivalentes. No entanto, ninguém pode engolir o metal sódio sem danos graves e risco à vida, ao passo que todos nós precisamos de cloreto de sódio na nossa alimentação. Como outro exemplo, estudos epidemiológicos mostram que o cromo e suas ligas podem ser usados com segurança em medicina e próteses dentárias embora o cromato seja identificado como uma substância cancerígena (DUFFUS, 2002).

Finalmente, deve-se ressaltar que ninguém utiliza o termo “carbono” para se referir a todos os compostos de carbono. Se isso for feito, então “carbono” teria de ser rotulado como carcinogênico para humanos, pois existem inúmeros compostos de carbono que se enquadram nesta categoria. Se os elementos metálicos estão sendo classificados de bom senso em relação à toxicidade, a classificação deveria assumir o modelo adotado para o carbono, e cada espécie metálica e seus compostos deveriam ser tratados separadamente de acordo com suas propriedades químicas, biológicas e toxicológicas individualmente (DUFFUS, 2002).

No entanto como a expressão “metais pesados” tem sido comumente usada pela grande maioria dos autores e como ainda não há um consenso com relação ao termo mais

adequado, neste trabalho eventualmente utilizamos este termo seguindo o exemplo de alguns artigos aqui referenciados. Porém, optamos por utilizar o termo “Íons Metálicos”.

Como já definido anteriormente, metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico maior que 5 g/cm^3 ou número atômico maior do que 20. Entretanto, o termo “metais pesados” é utilizado para elementos químicos que contaminam o meio ambiente, provocando diferentes danos à biota, podendo ser metais, semimetais e mesmo não metais como o selênio. Os principais elementos químicos enquadrados neste conceito são: alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco. Esses elementos são encontrados naturalmente no solo em concentrações inferiores àquelas consideradas como tóxicas para diferentes organismos vivos. Entre os metais, o arsênio, o cobalto, o cromo, o cobre, o selênio e o zinco são essenciais para os organismos vivos (TSUTIYA, 1999).



Figura 14 – Estuário do Rio Potengi/RN – Poluição antropogênica
Fonte: o autor.

Os elementos químicos (metais e semimetais) denominados metais pesados são geralmente tóxicos aos organismos vivos, sendo, portanto considerados poluentes. Devido à baixa concentração no meio ambiente são conhecidos como metais traços ou elementos traços. Esses metais podem ser encontrados na água como resultado de atividades antropogênicas (mineração, metalurgia, esgotos, lixos, uso de combustíveis) (**Figura 14**) ou de processos naturais, podendo ser encontrado em altos teores em solos ou sedimentos de rios,

associados às anomalias geoquímicas das rochas, determinando quais íons serão mais abundantes nas águas dos rios, não indicando poluição antropogênicas (GUEDES et al., 2005).

Muitos elementos-traço dissolvidos nas águas dos rios têm suas concentrações influenciadas por vários fatores, tais como: a geologia da bacia de drenagem do rio; restrições químicas dentro do próprio sistema aquoso, principalmente pelo equilíbrio particulado-dissolvido, o qual pode envolver sólidos inorgânicos e orgânicos (incluindo a biota) suspensos, e são influenciados por fatores tais como pH e as concentrações dos ligantes complexos; e os acréscimos de origem antropogênicas (GUEDES et al., 2005).

A origem dos íons metálicos nos corpos hídricos provém de fontes difusas, podendo ser dividida em natural (*background*) e cultural (de origem humana). As fontes industriais e urbanas foram identificadas como a causa primária da poluição por metais tóxicos. O lixiviamento dos solos urbanos e as emissões industriais são as mais significativas fontes desses elementos para corpos receptores de água nos arredores dos grandes centros urbanos e de zonas industriais (ANDRADE, 2005).

Os metais ocorrem naturalmente no meio ambiente através da desagregação das rochas. Entretanto, a introdução destes elementos através das atividades antrópicas pode alterar significativamente os ciclos biogeoquímicos naturais dos mesmos em corpos hídricos (ANDRADE, 2005).

Vários estudos têm demonstrado que a forma lábil ou biodisponível desses metais possuem maior toxicidade, do que a forma complexada por ligantes orgânicos ou adsorvidos no material particulado no entanto, a maioria destes elementos exerce um papel biológico significativo na construção de estruturas orgânicas e controle de fluxos de nutrientes e energia nos organismos e por essa importância são classificados como essenciais e não-essenciais. No entanto, alguns elementos traço, tais como, boro, cobre, manganês e zinco, identificados como essenciais para as plantas podem ser tóxicos, quando acima de certos níveis de concentração (ANDRADE, 2005).

A composição natural das águas é o resultado de uma quantidade enorme de reações químicas e processos físicos. Os metais traços são geralmente elementos reativos e persistentes, que entrando nos rios e/ou estuários podem reagir com o material suspenso, com a matéria orgânica dissolvida e ânions sendo, finalmente, removidos para o sedimento de fundo. Assim, esta ligação de metais com a matéria orgânica dissolvida é uma ligação específica, e dependente da quantidade e grupamentos ligantes presentes nas moléculas orgânicas (ANDRADE, 2005).

Para a incorporação à cadeia alimentar no sistema aquático, os metais podem ser classificados de acordo com a sua disponibilidade. Eles podem estar disponíveis, potencialmente disponíveis ou não disponíveis. Estão disponíveis quando dissolvidos em águas superficiais e intersticiais ou adsorvidos à fase sólida mineral ou orgânica, potencialmente disponíveis quando estão complexados com a matéria orgânica na forma de sulfetos, co-precipitados com óxidos de ferro e manganês na forma de carbonatos ou hidróxidos e não disponíveis quando estão na forma de silicatos ou estão constituindo a estrutura cristalina de minerais primários ou secundários (COSTA, 2007).

Inúmeros processos biológicos ocorrem no ambiente aquático, e podemos citar como exemplo a bioacumulação, onde substâncias dissolvidas e suspensas na água ou contidas no sedimento são absorvidas pelos organismos por difusão de soluções aquosas ou por ingestão (COSTA, 2007).

Os íons metálicos podem ser inseridos nos sistemas aquáticos a partir de processos naturais, assim como por meio de uma diversidade de atividades antrópicas. Os íons metálicos podem estar presentes na água nas formas particuladas, coloidal e dissolvida sendo constantemente redistribuídos entre essas fases durante o transporte e, dependendo de sua forma química, podem ser acumulados pelos organismos vivos (CARVALHO, 2006).

Em consequência a esse processo dinâmico de transporte e redistribuição dos metais nas diferentes fases, concentrações aparentemente baixas na coluna de água e nos sedimentos, podem estar potencialmente disponíveis para acúmulo pelos organismos, tornando-se eventualmente tóxicas (CARVALHO, 2006).

A biodisponibilidade de um íon metálico e sua toxicidade dependem da forma química e física na qual o íon se encontra. Assim, esses íons podem estar na forma dissolvida ou associados à matéria particulada em suspensão na coluna de água ou, ainda, associados ao plâncton (CARVALHO, 2006).

Atualmente, uma das grandes preocupações ecológicas está no impacto ambiental provocado pela liberação antrópica de metais pesados nos diversos ambientes naturais e, de maior importância, naqueles de maior interação com a população humana. Águas, materiais particulados, sedimentos e organismos aquáticos têm sido utilizados nesta avaliação, sendo que os três últimos compartimentos bióticos citados são preferidos devido às facilidades de coleta, estocagem e tratamento das amostras (minimização de contaminação ou perdas), e às maiores concentrações encontradas, dispensando etapas de pré-concentração e facilitando os procedimentos de análises das amostras (JESUS et al., 2004).

2.2.1 Considerações sobre efeitos tóxicos dos íons metálicos

a) Chumbo-Pb

É um elemento tóxico e constitui um contaminante ambiental devido ao seu grande emprego industrial, como por exemplo: indústrias extrativa, petrolífera, de baterias chumbo-ácido, corantes, cerâmica e bélica. O chumbo é encontrado veementemente no meio onde o homem vive, a população urbana convive com este problema devido à constante emissão por veículos automotores, pelas indústrias, como também pela ingestão de alimentos sólidos e líquidos contaminados (DUARTE; PASCOAL, 2000).

O chumbo, tanto a forma elementar como compostos inorgânicos ou orgânicos, são substâncias que apresentam riscos de intoxicação aos organismos que a ele se expõem. Intoxicações severas por chumbo incluem efeitos decorrentes da ação no sistema nervoso central (SNC) e no sistema renal. Com relação à exposição ao chumbo inorgânico, crianças e mulheres grávidas merecem maiores cuidados, em virtude das características cinéticas específicas do metal nos organismos em formação, ou ainda não-fisiologicamente formados, como o de crianças na primeira infância. Efeitos tóxicos em crianças expostas ao chumbo incluem: deficiência no aprendizado, dificuldades na leitura, desordens comportamentais, retardo no crescimento, perda de audição, etc. (MÍDIO, 2000).

O chumbo pode se ligar a componentes enzimáticos como grupos sulfidrila e amidas, alterando suas configurações e diminuindo suas atividades. Um exemplo bem estudado é a relação entre o chumbo e as enzimas envolvidas na produção do heme, sendo essa produção encontrada em todas as células (MELO, 2004; PAOLIELLO; DE CAPITANI, 2004).

b) Cádmio-Cd

O cádmio é um elemento traço cuja concentração na crosta terrestre oscila de 0,15 a 0,20 ppm, o mineral fonte é a greenockita CdS, a maior parte de cádmio utilizado pela indústria foi produzido nos últimos 20 anos. O cádmio pode ser empregado em várias áreas,

tais como, em fungicidas, baterias, tratamento de borracha, produção de pigmentos, em indústrias de galvanoplastia com a finalidade de conferir brilho e resistência à corrosão a objetos (DUARTE; PASCOAL, 2000).

A toxicidade do cádmio se expressa em vários órgãos e tecidos, entretanto os órgãos-alvo são os rins e o fígado (CHASIN; CARDOSO, 2004; SEMMLER, 2007). Órgãos como testículos, pâncreas, tireóide, glândulas adrenais, ossos, sistema nervoso central e pulmões foram estudados quanto aos efeitos tóxicos do cádmio (CHASIN; CARDOSO, 2004).

A evidência de carcinogenicidade do Cd em humanos é fraca, porém consistente em estudos com animais. Experimentos com ratos mostraram que a exposição por inalação a várias formas químicas do Cd, a que foram submetidos os ratos durante 18 meses, causou tumores de pulmão (CHASIN; CARDOSO, 2004).

O cádmio é, provavelmente, teratogênico, tendo sido comprovado o aparecimento de exencefalia, hidrocefalia, fendas palatal e labial, microftalmia e outras malformações congênitas em animais de experimentação (CHASIN; CARDOSO, 2004).

c) Níquel-Ni

Este metal ocupa o 24º lugar em abundância na crosta terrestre, as fontes mais importantes são os minérios na forma de sulfeto de níquel e o processamento de minerais. Sendo assim, a produção e o uso do níquel tem causado contaminação ambiental por esse metal. O principal uso do níquel é na produção de ligas metálicas, na galvanoplastia, fabricação de baterias (Ni/Cd), produtos de petróleo, pigmentos e como catalisadores (DUARTE; PASCOAL, 2000).

O níquel, assim como outros metais pesados interagem com receptores de íons em locais diferentes do organismo. Os mecanismos destas interações não estão completamente elucidados, conhecendo-se, atualmente, algumas hipóteses relativas à sua toxicodinâmica (OLIVEIRA, 2004).

A administração de íons divalentes de níquel em animais induz um largo espectro de respostas agudas, e muito desses efeitos podem ser mediados por espécies reativas de oxigênio em órgão-alvo. Tais espécies podem ser produzidas nas células.

Os principais efeitos nocivos da exposição ocupacional ao níquel são: rinite e sinusite; câncer das cavidades nasais, do pulmão e de outros órgãos (OLIVEIRA, 2004).

A carcinogenicidade do níquel é extensivamente debatida na literatura e a carcinogenicidade do níquel e seus compostos, verificada em trabalhadores expostos e em animais de experimentação (OLIVEIRA, 2004).

Outros efeitos ainda associados com a exposição ao níquel são a embriotoxicidade e a teratogenicidade em animais. Investigações mostraram que os efeitos embriotóxicos e teratogênicos do níquel aparecem em camundongos, hamsters e ratos quando se usa uma variedade de compostos, e diferentes vias de introdução. Alta incidência de malformações congênitas, decréscimo no peso do feto e atraso na calcificação do esqueleto são efeitos relatados em ratas (OLIVEIRA, 2004).

d) Cobre-Cu

Níveis excessivos de cobre inibem os grupos sulfidrilas das enzimas, tais como glicose-6-fosfatase e glutathione-redutase, as quais são responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais livres. A inibição da glicose-6-fosfatase leva à hemólise. A intoxicação aguda por cobre causa erosão do epitélio gastrointestinal associado à necrose centrilobular do fígado e necrose tubular dos rins (PEDROZO, 2004).

A exposição crônica pode levar a um espessamento e esverdeamento da pele, dentes e cabelo. Ao nível pulmonar, pode-se observar irritação das fossas nasais, úlceras e perfuração de septo, além de hepatotoxicidade. Pode haver diminuição da fertilidade em animais de experimentação, tanto em machos como em fêmeas (PEDROZO, 2004).

e) Cromo-Cr

A toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação, sendo o cromo (VI) de maior toxicidade que o cromo (III). Acredita-se que um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade seja a grande habilidade do cromo (VI) em penetrar nas células, em comparação com o cromo (III) (SILVA, 2004).

Os compostos de cromo (VI) podem provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e, em menor extensão nos rins. O cromo (III) é menos tóxico (SILVA, 2004).

A exposição ao cromato está associada a um aumento da incidência de cânceres do pulmão e certos cânceres das vias respiratórias altas (LOURIA, 1990).

f) Zinco-Zn

Em termos de quantidade, o zinco é o 25º elemento na crosta terrestre. Ocorre em vários minerais e em diferentes formas (sulfetos ou carbonatos de zinco), o seu principal uso é na galvanização de produtos de ferro, proporcionando uma cobertura resistente à corrosão. Também tem sido utilizado em baterias, fertilizantes, aros e rodas de veículos, tintas, plásticos, borrachas, em alguns cosméticos como pós e bases faciais e produtos farmacêuticos como no caso de complexos vitamínicos (DUARTE; PASCOAL, 2000).

O zinco é um metal essencial e, por isso, tanto ausência quanto a exposição excessiva podem trazer efeitos nocivos. Existem mais de 200 metaloenzimas que utilizam o zinco como cofator, e sua deficiência pode gerar diversos efeitos. Já foram relatadas falhas no crescimento, retardo na maturidade sexual, que é acompanhada de desnutrição calórico-protéica, pelagra, deficiência de folato e ferro, relacionados à deficiência de zinco (SILVA, 2004).

Os níveis de zinco que produzem efeitos nocivos à saúde são muito maiores que os valores máximos permitidos recomendados de ingestão na dieta, de 15mg/dia para o homem e de 12mg/dia para a mulher. Se altas doses de zinco (10-15 vezes maiores que as referidas) são ingeridas por curto período de tempo, dores estomacais, náuseas e vômitos podem ocorrer. Ingerir altas doses de zinco por vários meses pode causar anemia, danos pancreáticos e diminuição de HDL no sangue. Não se sabe se altos níveis de zinco afetam a fertilidade ou causam efeitos no feto de humanos (SILVA, 2004).

g) Estanho-Sn

O estanho pode contaminar os alimentos a partir da migração de embalagens que contém este metal. A ingestão pode causar tontura, cefaléias, náuseas, gosto metálico e um odor de alho na respiração do indivíduo intoxicado (LOURIA, 1990).

h) Bário-Ba

Há dois efeitos colaterais principais. Após ingestão acidental ou intencional de grandes doses ocorre dor abdominal, vômitos e aumento da peristalse. Se suficientemente absorvido, o potássio é deslocado para o espaço intracelular, resultando em hipocalcemia substancial, que por sua vez produz paralisia flácida, arritmias cardíacas potencialmente perigosas, insuficiência renal e paralisia respiratória (LOURIA, 1990).

i) Alumínio-Al

Como mecanismo de ação, as maiores buscas estão voltadas para definir a relação entre a existência de alumínio no organismo e o desenvolvimento de problemas neurológicos, principalmente do mal de Alzheimer. Em estudos realizados com ratos, foram observadas alterações no desempenho de memória em função do aprendizado, em animais que receberam injeções subcutâneas ou intracerebrais de alumínio sugerindo, então, a existência de alguma associação deste efeito e a exposição ao alumínio (SANTOS, 2004).

A doença de Alzheimer e outras doenças têm sido relacionadas por alguns autores ao alumínio, pois nos pacientes com a doença foi detectado o aumento da concentração de alumínio no cérebro, músculo e ossos. Nos anos 80, alguns pesquisadores encontraram níveis elevados de elementos como alumínio, mercúrio, chumbo, bromo e ferro no cérebro de pacientes que faleceram em função do mal de Alzheimer, mas a relação entre esses fatores não foi confirmada por outros autores, além disso, existe a hipótese de que o acúmulo dessas substâncias seja conseqüências e não causa da doença. Algumas teorias tentam explicar a

causa do Mal de Alzheimer em idosos baseando-se na genética, na auto-imunidade e em outros fatores (DANTAS et al., 2007).

j) Manganês-Mn

Os alvos primários da ação do manganês são os pulmões e o sistema nervoso central, embora efeitos em outros órgãos tenham sido, eventualmente, observados. Os efeitos do manganês não são específicos e ainda não foi estabelecido um indicador biológico capaz de relacionar-se proporcionalmente com a dose absorvida. As relações exposição-efeito e exposição-resposta não puderam ainda ser estabelecida para o Mn. Portanto, torna-se difícil a associação dos efeitos com níveis de exposições progressas (MARTINS, 2004).

2.3 MOLUSCOS BIVALVES

O filo *mollusca*, o segundo maior em número de espécies, apresenta um enorme grau de disparidades morfológicas e representantes em quase todos os ambientes. Participam do cotidiano do homem desde a pré-história, principalmente como alimento, mas também como adorno, vetores de doenças, itens de coleção, produtores de pérolas, etc. Os representantes deste filo ocorrem desde as fossas abissais até as montanhas; das geleiras da antártica até desertos tórridos. Em certos ambientes representam grande biomassa e podem ser importantes na reciclagem de nutrientes (RIBEIRO, 2004).

Estimativas do número de espécies de moluscos no mundo variam de 80.000 e 120.000, sendo que, destas, aproximadamente 1.600 ocorrem na costa do Brasil. Os manguezais, apesar de sua grande importância econômica como fonte de várias espécies comestíveis, tem sido muito pouco estudados quanto a malacofauna economicamente tão interessante. Mesmo espécies de grande interesse econômico, carecem ainda de estudos sistemáticos profundos (RIBEIRO, 2004).

O estudo da diversidade da fauna e da flora dos ecossistemas aquáticos, pela biologia e diversas outras áreas do conhecimento humano, formou uma base científica para o estabelecimento do que se entende atualmente como qualidade ambiental. Sem uma

compreensão dos fenômenos naturais desses ambientes, não seria possível o desenvolvimento de atitudes conservacionistas e/ou preservacionistas no caso da degradação ambiental (FERRAZ, 2006).

Os moluscos bivalves podem bioacumular poluentes antropogênicos originados de várias fontes, localizadas próximas à área de ocorrência do animal ou em locais distantes. Muitos poluentes incluindo os metais pesados são altamente tóxicos para organismos aquáticos, causando deteriorização letal ou sub-letal. Estes animais são altamente tolerantes a vários poluentes e possuem características que lhes conferem a capacidade de acumular metais pesados, além disso, são abundantes em ecossistemas aquáticos e terrestres, estando facilmente disponíveis para coleta. Sendo assim, estes organismos vem sendo considerados promissores bioindicadores de contaminação ambiental. Várias espécies de bivalves que possuem a capacidade de acumular metais ocorrem em abundância nas regiões costeiras e desenvolvem papel importante no biomonitoramento da poluição por metais traços, tais como, cádmio (Cd) e chumbo (Pb), em programas de monitoramento global (TEIXEIRA et al., 2007).

As espécies que acumulam metais-traços em seus tecidos são denominadas biomonitores, pois apontam a fração biodisponível do contaminante capaz de provocar uma reação ecotoxicológica direta. Estes indivíduos são sedentários, fáceis de identificar, abundante e tolerante às mudanças dos parâmetros físico-químicos. Os moluscos bivalves são usados em muitos programas de monitoramento de poluição em corpos d'água, conhecidos como "Mussel Watch Programs". A diferença na utilização de um bioindicador e de compartimentos abióticos do mesmo local consiste em que o primeiro apresenta as concentrações efetivamente biodisponíveis, isto é, a fração potencialmente tóxica e ecotoxicologicamente relevante, enquanto as concentrações nos compartimentos abióticos não estão na sua totalidade disponíveis para incorporação pela biota (LOPES et al., 2005).

O uso do biomonitoramento é uma importante ferramenta para avaliar e monitorar as mudanças no ambiente aquático, geralmente provocado por ações antropogênicas. Isto se deve a um processo natural chamado bioacumulação, que é a transmissão de compostos, que não são metabolizados ou excretados pelos organismos, para o nível superior da cadeia trófica. (FERRAZ, 2006).

Os indicadores biológicos são organismos que podem ser utilizados para quantificar o nível biologicamente disponível de contaminantes em ecossistemas aquáticos. O uso desses indicadores no monitoramento da poluição aquática tem como premissa básica o fato de terem a capacidade de refletir os níveis de contaminação no ambiente (FERRAZ, 2006).

A concentração total de metais traços pode ser elevada e altamente variável em águas estuárias. A amostragem necessária para uma boa aproximação e caracterização da concentração dos metais traços no ambiente estuarino requer um longo período e um grande número de amostras, o que torna este tipo de controle muito caro. Atualmente amostradores automáticos são utilizados para fazer coletas em intervalos pré-determinados de tempo ou em resposta a qualquer mudança ambiental. Além da amostragem, a preparação das amostras também requer atenção, estudos demonstraram que a filtração das amostras com equipamentos que utilizam pressão negativa ou positiva para obtenção da fração dissolvida, podem interferir na concentração dos elementos traço tornando o resultado das análises e as predições sobre a concentração da fração lábil não representativa para o ambiente (ANDRADE, 2005).

As dificuldades e limitações no monitoramento da água devido à contaminação e à precisão das análises promovida por uma baixa concentração presente principalmente da fração lábil, aumentaram o uso de bioindicadores biológicos no monitoramento de metais nas últimas duas décadas que, além de acumular, informam exatamente a disponibilidade biológica dos metais na água. Análise com os organismos é simples e, sobretudo é integrado através do tempo (ANDRADE, 2005).

Em particular, os mexilhões e ostras são amplamente utilizados para monitorar e comparar concentrações de metais em zonas costeiras, pois reflete melhor a biodisponibilidade de poluentes e exibem maiores concentrações em seus tecidos que a maioria dos organismos, além de não regularem as concentrações dos metais acumulados (ANDRADE, 2005).

Sendo assim, os bioindicadores apresentam vantagens óbvias sobre o monitoramento de metais na água e no sedimento.

Os estudos de bioacumulação podem ajudar a identificar a biodisponibilidade de produtos químicos em sedimentos marinhos e águas, uma vez que ao contrário das análises químicas, a bioacumulação fornece uma medição dos contaminantes biodisponíveis (NIPPER, 2000).

A quantificação de elementos traço na fração lábil, que é incorporada pelos organismos, ou seja, íons livres ou ligados fracamente a complexos, tem apresentado grande importância devido a sua elevada toxicidade (ANDRADE, 2005).

Os moluscos bivalves são reconhecidamente amostradores biológicos de escolha, por sua eficiente ação filtradora em ambiente marinho. Bactérias e metais pesados podem ser

encontrados nos tecidos dos bivalves, em taxas de acúmulo de 100 a 1000 vezes superiores à quantidade presente na água circundante (FERRAZ, 2006).

O Brasil é um participante ativo no “Internacional Mussel Watch Program”, e vários autores têm também realizado estudos independentes de bioacumulação com bivalves. As espécies mais comumente utilizadas para esse fim, foram as dominantes e mais comuns dos bivalves betônicos da costa brasileira, como por exemplo: o marisco *Anomalocardia brasiliana*, o mexilhão *Perna perna*, e a ostra do mangue *Crassostrea rhizophorae*. *A. brasiliana* foi sugerido por Tavares e colaboradores em 1988 como um adequado bioindicador de poluentes orgânicos, com base em estudos da bioacumulação de hidrocarbonetos policíclicos (PCB) e D.D.T da Baía de Todos os Santos-BA. O *P. perna* foi utilizado para estabelecer os níveis de contaminação e biodisponibilidade de metais na costa do Rio Grande do Sul por Furley e Niencheski em 1993. Furley e Oliveira em 1997 verificaram a bioacumulação de metais e compostos organoclorados nas proximidades de uma fábrica de papel e celulose em Vitória-ES. A *C. rhizophorae* foi utilizada por Meyer e colaboradores em 1998 para a avaliação de longo prazo do teor de mercúrio em um estuário contaminado próximo a Recife-PE (NIPPER, 2000).

O programa global denominado “Mussel Watch Program” (EPA, 1980 Apud FERRAZ, 2006) sugere a utilização de *Mytilus sp.* para determinar e monitorar o nível de contaminantes ao longo do tempo. Portanto, os mexilhões são utilizados como sentinelas da qualidade do ecossistema marinho.

De acordo com o relatório final da primeira fase da implementação do *International Mussel Watch Project*, os principais atributos dos mexilhões, no sentido de sua utilização como organismos-sentinela são:

- A existência de uma forte correlação entre a quantidade de poluentes no organismo e sua concentração no ambiente;
- São organismos cosmopolitas o que minimiza o problema que poderia surgir, caso seja necessário comparar dados de diferentes áreas, e as espécies estudadas sejam diferentes, o que poderia diminuir a confiabilidade dos resultados;
- São muito resistentes a vários tipos de poluentes e podem existir em *habitats* altamente contaminados;
- são animais sedentários, o que resulta em uma expressão mais representativa do local de amostragem do que outros animais que se locomovem;
- São geralmente abundantes em populações relativamente estáveis e podem, assim, serem amostrados repetidamente em diferentes períodos;

- Possuem um tempo de vida relativamente longo, o que possibilita serem monitorados ao longo de um ano ou mais, se desejado;
- Possuem uma boa morfologia, fornecendo uma quantidade de tecidos adequada para as análises;
- São de fácil coleta e podem facilmente sobreviver em laboratório;
- Possuem alta tolerância a diferentes fatores ambientais como salinidade, disponibilidade de oxigênio e pH, podendo desta maneira ser facilmente transplantados para outras áreas;
- Possuem valor comercial e, portanto a medida da contaminação dos locais de coleta dos mexilhões tornam-se de interesse da saúde pública.

Levando em consideração as vantagens citadas, vários trabalhos de monitoramento marinho têm sido realizados, utilizando mexilhões como organismo-sentinela. O programa Mussel Watch Project realizou um extenso monitoramento das águas da América do Norte, na década de 70, numa tentativa de estabelecer critérios qualitativos para a contaminação do ambiente marinho. Este programa apresentou um resultado interessante, pois os mexilhões expressaram melhor o nível de contaminação ambiental do que os peixes, que eram preferencialmente utilizados anteriormente (ALMEIDA, 2003).



Figura 15 – *Mytella falcata* (sururu) coletado no estuário do Rio Potengi/RN
Fonte: o autor.

Sendo assim, embora existam estudos com relação à determinação de metais pesados em moluscos (ex: ostras) em alguns estuários do Rio Grande do Norte; não foi encontrado trabalhos relacionados à determinação da fração biodisponível destes elementos medidas diretamente nos moluscos *Mytella falcata* (sururu) em vários estuários simultaneamente. Apenas no trabalho de Silva et al., (2006) verificou-se a utilização de 5 moluscos bivalves (*Crassostrea rhizophorae*, *Mytella charruana*, *Anomalocardia brasiliiana*, *Anadara ovalis*, *Phacoides pectinata*), para a determinação de alguns metais, no entanto o *Mytella charruana* foi coletado apenas no estuário do Rio Potengi-RN.

Alguns trabalhos utilizando o molusco *Mytella falcata* com bioindicador de contaminação ambiental foram realizados em outros locais. No Estado do Maranhão Carvalho et al., (2000) realizaram uma avaliação preliminar dos níveis de íons metálicos utilizando o *Mytella falcata* do estuário do rio Bacanga em São Luís-MA, onde foram medidas as concentrações de Cu, Zn, Pb e Cd, a fim de avaliar uma possível influência do lançamento de esgotos domésticos *in natura* na qualidade deste recurso estuarino.

ROJAS et al. (2007) determinaram os teores de Zn e Cu em ostras (*Crassostrea rhizophorae*) e Sururu (*Mytella falcata*) através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica. As amostras de ostra e sururu foram coletadas no estuário do rio Bacanga em São Luís (MA), durante a estação chuvosa. A mineralização da amostra foi realizada pelo método de digestão por via úmida (sistema aberto), com uma mistura de ácido nítrico/octanol. Os resultados obtidos, em base seca, para as ostras foram Cu (66,35 – 125,09 µg.g⁻¹) e Zn (123,86 – 140,71 µg.g⁻¹) e para o sururu, Cu (21,33 – 31,51 µg.g⁻¹) e Zn (31,23 – 45,41 µg.g⁻¹). Estes resultados mostram influência de fatores antrôpicos quando comparados com aqueles encontrados para a ostra de *background* do Campo de Perdizes (Cu 4,22 µg.g⁻¹ ± 0,06; Zn – 120,44 µg.g⁻¹ ± 0,03). Os resultados indicam a necessidade de estudos mais detalhados sobre íons metálicos com o objetivo de monitorar o ecossistema do estuário do rio Bacanga (MA).

Costa & Silva (2008) realizou uma pesquisa que objetivou avaliar as concentrações de íons metálicos no molusco bivalve *Mytella falcata*, presente na área do estuário do rio Timbó em Paulista (PE), utilizando-o como bioindicador da área em estudo, bem como avaliar sua adequabilidade para consumo humano. As coletas foram realizadas no período chuvoso (agosto de 2007) e seco (dezembro de 2007), durante baixa-mar, em banco natural usado para pesca. Os parâmetros hidrológicos foram quantificados *in situ* de acordo com *The Standard Methods for Examinations of Water and Wasterwater*. As partes moles dos bivalves foram

pesadas, secadas em estufa a 105 °C por 24 horas, calcinadas a 950 °C por 30 minutos para eliminar material orgânico, e solubilizadas em solução de 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) (1+1). A concentração dos metais foram medidas em Espectrômetro de Emissão Ótica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). O trabalho teve como objetivo determinar as concentrações de Zn, Mn, Cu, Fe, Al, Cd, Ni, Ba e Cr no molusco *Mytella falcata* (Orbigny, 1846), porém para o Cd, Ni, Ba e Cr foram encontrados valores abaixo do limite de quantificação do método utilizado no experimento, não sendo considerados. Os valores médios obtidos de Zn, Mn, Cu, Fe e Al foram respectivamente 6,1; 4,3; 1,2; 47,9 e 185,7 mg.kg⁻¹ na estação chuvosa e de 11,8; 3,3; 7,0; 38,4 e 143,1 mg.kg⁻¹ na estação seca. Os resultados de Zn e o Cu estavam abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação Brasileira, Decreto do Ministério da Saúde n° 55.871 de 26 de março de 1965 que determina 50,0 mg.kg⁻¹ para o Zn e 30,0 mg.kg⁻¹ para o Cu para os contaminantes inorgânicos que podem ser encontrados nos alimentos, mais especificamente em pescados. Com relação ao Mn, o valor médio encontrado no período da estação seca estava abaixo do recomendado pela *environmental Protection Agency* (EPA) que adota o valor de 0,1 mg/L em moluscos marinhos. Na estação chuvosa, porém, o valor médio estava acima. Os valores obtidos para o Fe estavam acima do determinado pela *World Health Organization* (WHO) que adota um valor diário tolerável de 0,8 mg.kg⁻¹. Os resultados hidrológicos obtidos neste trabalho estava, dentro dos valores determinados pelo CONAMA n° 357/2005 para águas salinas. Quanto aos resultados para o Zn e Cu, estavam dentro dos valores máximos permitidos pela legislação brasileira. Para o Mn, o valor médio obtido para a estação seca, estava abaixo do recomendado pela EPA, e na estação chuvosa, o Mn apresentou valores acima do que é recomendado pela instituição. Os resultados do ferro estavam, em média, acima do valor diário tolerável recomendado pela WHO.

Em outra pesquisa, as concentrações de cádmio, cromo e chumbo foram determinadas por TAPIA et al. (2010) em bivalves, *Ameghinomya antiqua*, *Aulacomya atra* e *Mytilus chilensis* no Chile numa região onde são amplamente consumidos. As duas últimas espécies são da mesma família do *Mytella falcata*.

Um outro trabalho que utilizou o molusco *Mytella falcata* foi o realizado por Lira et al. (2004), nessa pesquisa foram avaliados o perfil de ácidos graxos, a composição centesimal e valor calórico de alguns moluscos em Maceió/AL. Entre os resultados obtidos, o valor do teor de umidade foi de 76,68 % (± 1,25). Este dado é importante, pois quando é determinado a concentração de íons metálicos em amostras de moluscos, os valores podem ser expressos em função da amostra seca (desidratada) ou na amostra *in natura*. Quando a concentração é

expressa na amostra *in natura* é necessário conhecer a umidade para poder obter a concentração dos íons metálicos na amostra nessa condição. Portanto este valor será importante para comparar com os resultados de umidade das amostras do presente trabalho.

O molusco bivalve *Mytella falcata* é uma espécie bentônica, estuarina e comumente conhecido por sururu, tendo ampla distribuição em toda a costa brasileira. *Mytella falcata* é considerado por alguns autores como sinonímia de *Mytella charruana* e segundo Pereira e Graça-Lopes (1995 Apud. COSTA; NALESSO, 2002); nos últimos 10 anos, os trabalhos publicados vêm considerando a espécie em sua maioria, como *Mytella falcata*.

A influência da idade dos mexilhões no acúmulo de íons metálicos varia com fatores como o estágio do ciclo de vida e a natureza do metal. Estudos em mexilhões e ostras têm relatado a variação sazonal da concentração de metais traços nos tecidos desses organismos. Estes estudos têm descrito uma concentração máxima no período de inverno-primavera e uma concentração mínima no verão. A dinâmica da sazonalidade parece estar relacionada com o intenso crescimento das gônadas antes da reprodução e associado ao aumento do peso do corpo. No trabalho realizado por Ruelas-Inzunza; Páez-Osuma (2000), foi observado valores máximos para o Fe, Mn e Ni para ostras e Fe, Ni, Pb, Cr e Cu nos mexilhões durante o período inverno-primavera.

Outros fatores também não são conclusivos com relação à influência no acúmulo de íons metálicos por moluscos bivalves, Ferreira et al. (2004) observaram uma variação espacial significativa ($p < 0,05$) para o Cr, Pb e Ni, com valores mais altos para Barra do Furado, um dos locais estudado. No entanto, nenhuma variação significativa foi observada para o Cd, Cu, Fe, Mn e Zn entre três áreas estudadas.

A variação temporal também foi significativa ($p < 0,05$) para todos os metais estudados exceto para o Cu, na região denominada Barra do Furado. No local Ponta do Retiro variação temporal significativa ($p < 0,05$) ocorreu para todos os metais. E no local denominado Buena não foi observado variação temporal para o Mn e o Cu. No entanto nenhuma tendência foi observada. Segundo Ferreira et al. (2004), a variação das concentrações dos metais no molusco *Perna perna*, foi influenciado possivelmente por vários fatores, entre eles a biodisponibilidade do metal, a estação e a fisiologia dos moluscos.

Segundo Ruelas-Inzunza; Paez-Osuma (2000) algumas explicações tem sido propostas para as flutuações sazonais de metais traços presentes em moluscos, tais como: variação associada com o fornecimento de alimento; variação no *run-off* de metal particulado nas águas costeiras devido à alta precipitação; mudanças na atividade bioquímica, por exemplo, taxa de filtração, ou mudanças relacionadas ao ciclo reprodutivo; mudanças na atividade bioquímica

ou biológica de outros organismos associados com bivalves, por exemplo, atividade microbiana ou absorção de metais de fitoplanctons; e alterações nas concentrações biodisponíveis, formas (sólidas, adsorvidas e coloidal) ou espécies dos metais.

Os moluscos bivalves têm sido bastante utilizados como bioindicadores de contaminação ambiental por íons metálicos. Entretanto, existem poucos estudos sobre qual o mais adequado método de preservação das amostras de tecidos moles de moluscos para a determinação dos níveis de contaminação (CHAGAS-SPINELLI et al., 2006).

Chagas-Spinelli et al. (2006) realizaram um estudo comparativo entre diferentes procedimentos utilizados na preservação de moluscos bivalves para a determinação de íons metálicos onde foram avaliados métodos realizando a análise imediata e após congelamento e métodos por secagem em estufa e por liofilização. Os resultados indicaram que não há diferença entre os métodos de preservação, no entanto os autores recomendam a preservação por secagem em estufa ou, quando disponível, a liofilização, uma vez que estes procedimentos permitem maior tempo de armazenamento das amostras de tecidos de moluscos bivalves. O trabalho também concluiu que os diferentes métodos de preservação das amostras não causam diferenças nas análises de metais traços em moluscos bivalves. Na pesquisa realizada pelos autores citados anteriormente, a mineralização das amostras foi realizada através do uso de bombas de teflon e uso de HNO_3 , no entanto, para análises imediata dos moluscos (amostras frescas), mostra-se inviável quando se pretende analisar grandes quantidades de amostras, em função da rápida deterioração do material biológico. O método de congelamento (-18°C), foi abandonado no início do experimento, pois não foi adequado uma vez que a perda de água devido ao processo de resfriamento em *freezer* promove ressecamento (*frost-free*) e pode resultar em amostras comprometidas quanto ao volume de água nos tecidos.

2.4 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-OES).

O estudo de metais em amostras ambientais apresenta um grande desafio devido a sua complexidade. Essas matrizes apresentam muitas espécies em concentrações abaixo do limite de detecção das técnicas utilizadas. Mesmo estando em concentrações muito baixas, cada

espécie colabora para a contaminação da biota aquática, e também para o desequilíbrio do sistema aquático (OLIVEIRA, 2006).

A sensibilidade constitui um problema particular nesse tipo de amostra onde as concentrações dos elementos individuais são realmente muito baixas. Sendo assim, a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) vem sendo freqüentemente utilizada na determinação de metais traços em amostras ambientais, pois oferece limite de quantificação adequado para determinar simultaneamente elementos como Cu, Zn, Al, Ba, V e Cr (OLIVEIRA, 2006).

Pereira et al. (2002) utilizou a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) para fazer a determinação de Pb, Cd, Zn e Cu em três moluscos bivalves entre eles o *Mytella falcata* coletados no litoral da Baixada Santista, as amostras apresentaram resultados dentro dos limites estabelecidos pela legislação brasileira.

Também utilizando o ICP/OES Guimarães; Sígolo (2008) determinaram Cu, Zn, Cd e Pb em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) coletados em diversos trechos do Rio Ribeira de Iguape - SP e verificaram que o Pb apresenta valores preocupantes pois, a concentração encontra-se acima do valor estabelecido pela ANVISA (Agência de Vigilância Sanitária).

As análises em ICP/OES se baseiam no processo de excitação e relaxamento atômico. A amostra em solução é introduzida no plasma na forma de aerossol tendo argônio como gás de arraste. A energia térmica excita as espécies atômicas e iônicas formadas no plasma. Por ser instável neste estado, o átomo tende a retornar ao estado fundamental emitindo energia na forma de luz. Como cada elemento químico apresenta níveis de energia diferentes, as emissões variam na mesma razão, o que torna possível a determinação analítica elementar. Os resultados, para a maioria dos elementos, são expressos em mg kg^{-1} ou porcentagem (%) (MORAES, 2003).

A técnica de ICP/OES apresenta como atrativo o fato de ser uma técnica multielementar e atender às necessidades analíticas de uma ampla variedade de matrizes como materiais geológicos, alimentos, agricultura, águas, solos, etc. A técnica também permite a determinação de não-metais, tais como cloro, bromo, iodo e enxofre. Porém, assim como a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), as determinações em ICP/OES necessitam que as amostras estejam em solução para análise. De um modo geral, as matrizes sólidas requerem um pré-tratamento, geralmente utilizando ácidos fortes, agentes oxidantes e tempo relativamente longo de digestão (MORAES, 2003).

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é utilizada no Brasil desde a década de setenta, quando foram instalados os primeiros equipamentos. Desde então, seus componentes ópticos e sistemas de detecção vem sendo aprimorados, a fim de se obter resultados mais exatos e precisos. Um exemplo considerável é o emprego da vista axial do plasma (a radiação emitida é focalizada pelo sistema óptico ao longo do canal central do plasma), que proporciona melhores limites de detecção em relação à vista radial (apenas uma pequena parte da radiação é focalizada), embora os efeitos de matriz sejam mais acentuados. Os efeitos da matriz podem ser minimizados pelo uso de um plasma mais robusto, que é obtido mediante o uso de alta potência de radiofrequência (RF) e baixa vazão do gás de nebulização, deixando o plasma em condições onde as interferências são menos severas (PETRY, 2005).

2.4.1 Emissão Atômica

Considere inicialmente um átomo de um elemento químico no estado fundamental e na forma gasosa. Um átomo encontra-se no estado fundamental quando os seus elétrons encontram-se nos orbitais mais próximos ao núcleo, e em níveis energéticos mais baixos. Sendo E_0 um nível de menor energia de um átomo, e E_1 um nível de energia mais elevado, o esquema do princípio de emissão óptica está apresentado na **Figura 16**.

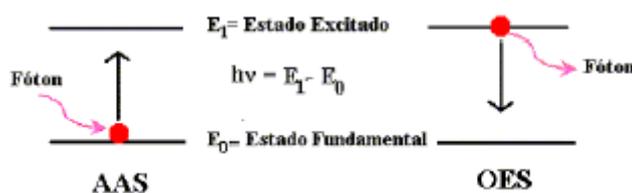


Figura 16 – Representação esquemática do princípio de absorção atômica (AAS) e emissão óptica (OES).
Adaptado de PETRY (2003).

Ao aplicar uma quantidade de energia ao átomo no estado fundamental ele pode ser excitado. O átomo absorve radiação de um determinado comprimento de onda e o elétron mais externo é promovido para uma configuração menos estável, ocorre assim o fenômeno de George Queiroz de Brito

absorção atômica. Como o estado excitado é instável, o átomo após absorver a radiação retorna ao estado de energia mais estável, liberando a energia adquirida sob a forma de radiação, com o comprimento de onda diretamente relacionado com a transição eletrônica que ocorreu, sendo esse processo chamado de emissão atômica. Portanto, a espectrometria de emissão baseia-se na propriedade dos átomos neutros ou íons em estado gasoso de emitir, quando excitados termicamente ou eletricamente, radiações com comprimento de onda característico nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético. A radiação emitida em cada comprimento de onda permite identificar o elemento emissor, e a medida da intensidade da radiação permite a determinação da concentração do elemento na amostra (PETRY, 2003; SKOOG 2007).

2.4.2 Plasma Indutivamente Acoplado

Um gás parcialmente ionizado constitui o plasma, produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), mediante aquecimento por indução em uma tocha de radiofrequência, que trabalha com frequência e potência apropriadas (PETRY, 2003).

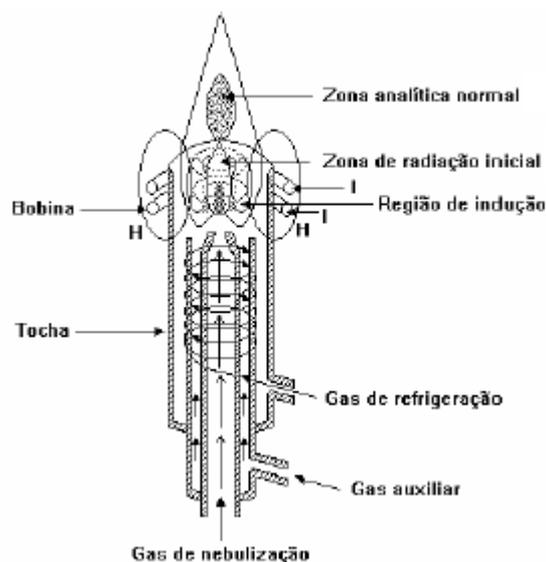


Figura 17 – Representação de uma tocha de ICP (H = Campo magnético induzido, I = Bobina de indução) Adaptado de Petry (2003).

A tocha é um dispositivo para este tipo de plasma e consiste em três tubos de quartzo concêntricos abertos nas extremidades através dos quais circula o gás de argônio. Pelo tubo interno, central, flui a corrente de argônio que leva a amostra sob a forma de aerossol até o centro do plasma onde os átomos são excitados. No tubo intermediário passa o fluxo de argônio responsável pela estabilidade do plasma, a tocha do plasma é alimentada por esse fluxo sendo excitado pela fonte de radiofrequência. Um gerador de radiofrequência acoplado no plasma por meio de uma bobina de indução fornece a energia necessária para manter a tocha do plasma (**Figura 17**). O tubo externo tem a função de refrigerar a tocha ao mesmo tempo em que elimina os depósitos de sais das paredes da tocha confinando o plasma em uma única região (MEDEIROS, 2008; SKOOG 2007).

2.4.3 Principais Compartimentos de um ICP.

Os sistemas de introdução de amostras, o sistema óptico e o sistema de detecção constituem os principais componentes de um espectrômetro de emissão óptica (NASCIMENTO, 2008) (**Figura 18**).

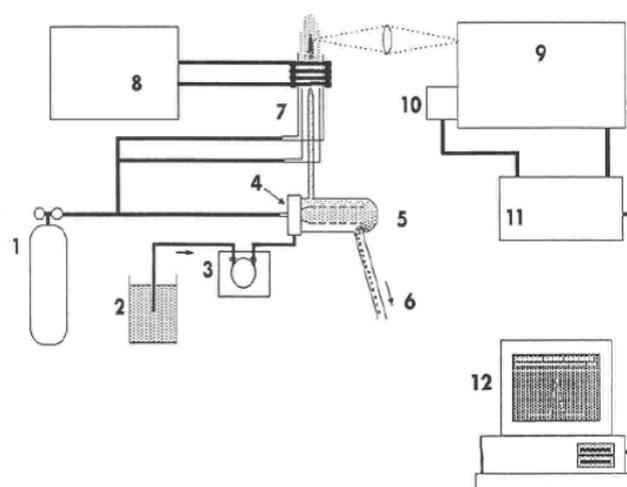


Figura 18 – Esquema de um espectrômetro de emissão com plasma indutivamente acoplado. (1) argônio, (2) amostra, (3) bomba peristáltica, (4) nebulizador, (5) câmara de nebulização, (6) dreno, (7) tocha, (8) gerador de radiofrequência, (9) detector, (11) microprocessador, (12) computador. (Adaptado de Lötter, 2008).

As amostras podem ser introduzidas no ICP pelo argônio fluindo através do tubo central de quartzo. A amostra pode ser um aerossol, um vapor gerado termicamente ou um pó finamente dividido. A amostra é transportada para o nebulizador pelo processo de aspiração, onde a alta velocidade do gás dispersa o líquido em gotículas finas de diversos tamanhos, as quais são carregadas para o plasma. No caso em que se usa o nebulizador de fluxo cruzado, o gás a alta velocidade flui cruzando um capilar em ângulo reto, provocando a aspiração da amostra. Nesse tipo de nebulizador, usualmente o líquido é bombeado através do capilar por uma bomba peristáltica (SKOOG et al. 2007).

2.4.4 Funcionamento do Plasma

A amostra em aerossol participará de uma série de eventos físicos durante o transporte (**Figura 19**). Gotículas do aerossol de tamanhos uniformes são inicialmente dessolvatadas no plasma à alta temperatura, removendo o solvente da amostra, resultando em partículas de sais microscópicas.

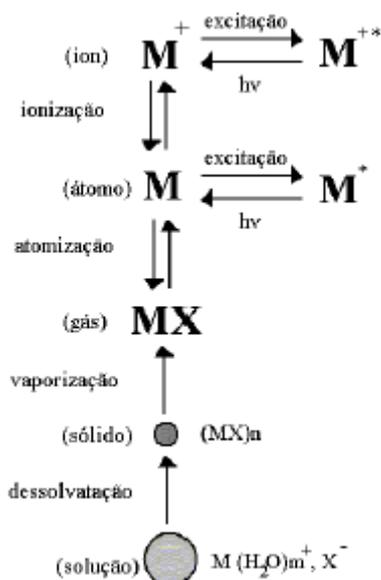


Figura 19 – Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma.

A vaporização das partículas sólidas após a dessolvatação é a próxima etapa envolvida no processo de emissão. A dissociação dos compostos em átomos livres ocorre em uma região do plasma onde o elemento M, no estado fundamental, está pronto para absorver radiação de George Queiroz de Brito

determinado comprimento de onda. Depois que o aerossol da amostra é dessolvado, vaporizado e ocorrer a atomização dos elementos, estes podem sofrer excitação ou ionização. Estes processos não são facilmente compreendidos, mas acredita-se que a maioria das excitações e ionizações no ICP resultam de colisões de átomos do analito com elétrons energéticos. No estágio final há a emissão de radiação, a qual é detectada pelo detector do instrumento (PETRY, 2003).

A radiação emitida pelo analito é medida na região do plasma conhecida como zona analítica normal, onde as temperaturas atingem de 6500 a 6800K. A radiação emitida é direcionada para o sistema óptico do espectrômetro, formado por uma fenda de entrada que seleciona a radiação que preenche a fenda, que deve estar alinhada para focalizar a região do plasma onde a emissão do analito é maior e a intensidade do sinal de fundo menor. Os sistemas óptico são classificados em simultâneos quando medem todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo, e seqüenciais quando medem os comprimentos de onda um após o outro). E após a seleção do comprimento de onda pelo monocromador as radiações UV e visível separadas são direcionadas para um detector cuja função é converter os fótons incidentes em sinal elétrico (PETRY, 2003).

2.5 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.

As primeiras pesquisas exploratórias em amostras de origem ambiental com emprego dos raios X ocorreram no início do desenvolvimento da técnica em 1922. A. Hadding utilizou os espectros de raios X emitidos por amostras de material coletadas das margens do Tâmbisa, para efetuar análise de sua composição química (SAMPAIO, 2007).

O tema ambiental na agenda política das nações teve início a partir da década de 70, quando ocorreu à primeira crise mundial do petróleo, cuja elevada demanda havia exposto regiões de vários países a altos índices de poluição e degradação ambiental (SAMPAIO, 2007).

Utilizando a fluorescência de raios-x, Pinheiro et al. (2007) determinaram o teor de Ni, S e Zn em amostras de lodo do esgoto da estação de tratamento de esgotos de Barueri – região metropolitana de São Paulo-SP com o objetivo de verificar se existia um padrão de alteração dessas concentrações em função da precipitação pluviométrica.

Simini (2004) estudou a interação entre hidroxiapatita sintética e a fase óssea inorgânica, com íons metálicos Zn^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} . A quantificação dos íons metálicos foi realizada através das técnicas de fluorescência de raio X (FRX) e espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Também foi utilizada a fluorescência de raios-x por Pataca (2006) para realizar a determinação de alguns íons metálicos em amostras de própolis bruta coletadas de abelhas da espécie *Apis mellifera*.

A técnica analítica de fluorescência de raios-x é bastante utilizada na determinação de uma grande variedade de elementos tais como elementos maiores Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn e elementos traços como Rb, Sr, Nb, Y, Cr, Zr, Cr, Ni, Cu, Zn, Ga, Ba, Pb, Th e U (MORAES, 2003).

Os raios X são radiações eletromagnéticas ionizantes de frequências entre 3×10^{16} Hz e 3×10^{19} Hz, com comprimentos de onda variando entre 1×10^{-8} m e 1×10^{-11} m, cuja produção ocorreu por desaceleração de elétrons de alta energia ou transições de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos (SAMPAIO, 2007).

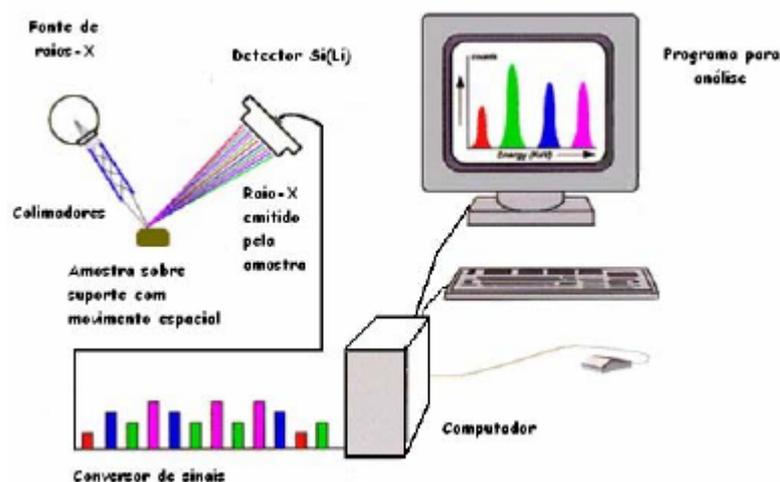


Figura 20 – Arranjo experimental para análise com espectrômetro de fluorescência de raio X. Adaptado de Sampaio (2007).

O princípio da técnica é a irradiação da amostra por raios X primários com posterior emissão de raios X secundários (**Figura 20**). A interação de fótons de raios X com átomos da amostra causa ionização, por deslocamento de elétrons. Neste estado os elétrons de níveis superiores decaem rapidamente para ocupar as vacâncias criadas. Esta transição de elétrons

em átomos da amostra gera os raios fluorescentes. Cada elemento da amostra emitirá radiação característica, de intensidade diretamente proporcional à concentração (MORAES, 2003).

2.6 QUIMIOMETRIA

A Análise de dados constitui uma etapa essencial em todo experimento, sendo univariada quando somente uma variável é medida sistematicamente para várias amostras. Nas últimas décadas, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos e dando origem a uma nova disciplina, denominada Quimiometria. O modelo estatístico dos métodos multivariados considera a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade muito maior de informação (SENA, 2000; HENRIQUES, 2008).

Nos estudos de caráter ambiental o uso da quimiometria tem contribuído muito como suporte nas tomadas de decisão. Na literatura já existem relatos sobre um novo ramo, o da ambientometria, do inglês *environmetrics*, que seria uma quimiometria aplicada a amostras ambientais (FAGNANI, 2009).

2.6.1 Análises de componentes principais - (PCA)

O estudo e a interpretação dos resultados de um universo de dados envolvem a análise de um grande número de variáveis, fazendo com que o trabalho se torne difícil e demorado, podendo ocorrer erros na interpretação e perda de informações importantes. A análise de componentes principais constitui um método multivariado e sua utilização destaca-se como uma importante ferramenta para o tratamento de um grande número de dados (SANTOS, 2006).

A Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis*), simplificada pela sigla PCA, é uma técnica de redução do conjunto de dados quando esses apresentam redundância, ou seja, variáveis altamente correlacionadas (CORREIA; FERERIRA, 2007; FAGNANI, 2009).

A PCA é uma ferramenta quimiométrica bastante conhecida e utilizada para reduzir a dimensão dos dados originais. Assim, uma quantidade infinita de informações pode ser organizada em uma matriz de dados X formada por N linhas e M colunas. Como exemplo, as linhas podem ser amostras de água de diferentes locais ou diferentes tratamentos, e as colunas são as variáveis que podem ser características físico-químicas ou até mesmo concentrações de espécies químicas (MATOS et al., 2003; CORREIA; FERERIRA, 2007)

Com essa ferramenta, a dimensão dos dados originais é diminuída para um menor conjunto de dimensões chamadas de Componentes Principais (PC's). Portanto, as principais vantagens da PCA estão na simplificação, modelamento, detecção de amostras anômalas, classificação e previsão (MATOS et al., 2003).

Dois novos conjuntos de dados são gerados a partir dos PC's são os scores e os loadings. Estes dois conjuntos fornecem informações sobre as amostras e as variáveis, respectivamente. A **Figura 21** mostra a decomposição dos dados originais em *scores* (t) e *loadings* (p) e uma matriz de erros E. Combinando os dados dos scores é possível realizar um estudo mais detalhado dos dados originais sem perda de informações relevantes. No entanto, antes de utilizar a PCA sobre dados numéricos torna-se necessário efetuar algum tipo de pré-processamento nos dados originais.

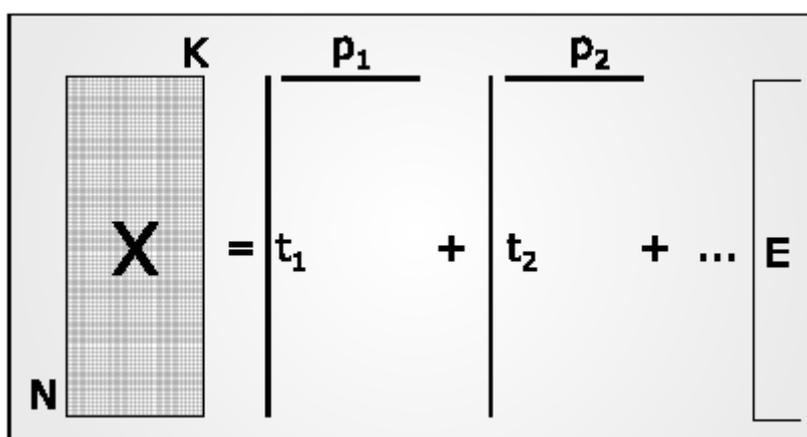


Figura 21- Decomposição de uma matriz X com N linhas e K colunas em vetores de *scores* (t) e *loadings* (p) e uma matriz de erros E. Adaptado de Matos et al. (2003).

O centrado na média (CM) e o autoescalamamento (AS) são os principais tipos de pré-tratamento utilizados. Com relação ao CM, calcula-se a média de cada variável, através da equação 1:

$$\bar{X}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_{ij} \quad (1)$$

onde X_j é a média dos dados X_{ij} contidos em uma coluna (variáveis). Em seguida, subtrai-se os dados originais pela média calculada (equação 2):

$$X_{ij(cm)} = X_{ij} - \bar{X}_j \quad (2)$$

No AS, calcula-se a variância dos dados s^2 (equação 3):

$$s_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_j)^2 \quad (3)$$

em seguida, subtrai-se os dados originais pela média (equação 1), e divide-se pelo desvio padrão, utilizando a equação 4:

$$X_{ij(as)} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{s_j} \quad (4)$$

O pré-processamento CM é mais utilizado para dados espectrais e o AS quando se quer dar a mesma importância para todas as variáveis. A Figura 22 mostra apresenta os tipos de pré-processamento comentado. Na **Figura 22a** existem 10 (retângulos) de tamanhos diferentes. Quando utilizamos o pré-processamento centrado na média colocamos todas as médias em zero (**Figura 22b**). Na **Figura 22c** os dados estão autoescalados e o tamanho das variáveis são praticamente iguais (MATOS, 2003).

Esse método de análise multivariada é utilizado para projetar dados n-dimensionais em um espaço de baixa dimensão, normalmente duas ou três. Esse procedimento é feito através do cálculo de componentes principais obtidas fazendo-se combinações lineares das variáveis originais. Em uma análise de componentes principais, o agrupamento das amostras define a estrutura dos dados através de gráficos de *scores* e *loadings*, cujos eixos são componentes principais (PCs) nos quais os dados são projetados. Os *scores* fornecem a composição das PCs em relação às amostras, enquanto os *loadings* fornecem essa mesma composição em relação às variáveis. Como as PCs são ortogonais, é possível examinar as relações entre amostras e variáveis através dos gráficos dos scores e dos loadings. O estudo do conjunto de scores e loadings ainda permite estimar a influência de cada variável em cada amostra (FERREIRA, 2002), (VIEIRA, 2007).

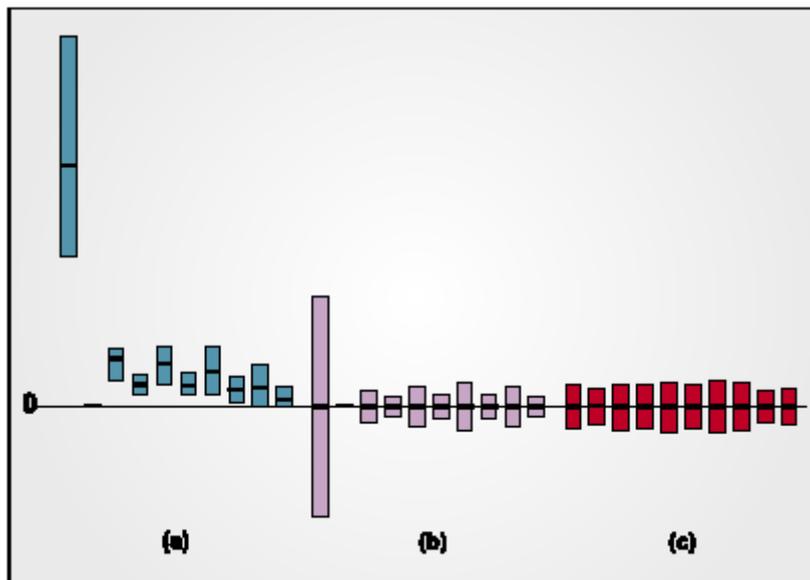


Figura 22 – Pré-processamento de dados para 10 variáveis fictícias: (a) dados originais, (b) dados centrados na média (média igual a zero) e (c) dados autoescalados (média igual a zero e desvio padrão igual a 1). As linhas horizontais representam a média de cada variável. Adaptado de MATOS et al. (2003).

Sousa et al. (2006) determinaram os teores de íons metálicos em amostras de água de coco processada e natural. Os pesquisadores utilizaram a técnica de ICP/OES para a determinação de Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Al, Se, Cd e Pb. As concentrações das espécies determinadas nas amostras constituem dados multivariados e, por esse motivo, foram interpretados utilizando-se Análise de Componentes Principais (PCA).

Em outro trabalho Santana; Barroncas (2007) realizaram um estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) em água e sedimento na Bacia do Tarumã-Açu em Manaus-AM. A análise de Componentes Principais foi utilizada para descrever a similaridade entre as amostras considerando o conjunto total de variáveis e as correlações entre essas variáveis; e encontrar conjuntos de variáveis que possam ser consideradas redundantes.

Barrento et al. (2009) determinaram S, As, Br, Sr, Cd, Hg e Pb em duas populações de *Cancer pagurus* (espécie de caranguejo), para avaliar as implicações quanto ao consumo humano. A determinação dos íons metálicos foi realizada em diferentes partes dos caranguejos (ex: gônadas, músculo, hepatopâncreas e brânquias). A PCA foi utilizada para classificar os grupos quanto à origem da captura, ao sexo e a contaminação em cada parte analisada. Ficou evidenciado que o hepatopâncreas continha teor de preocupante de cromo para consumidores frequentes.

Utilizando a Análises de Componentes Principais e mexilhões coletados em diferentes áreas de várias regiões do mundo Szefer et al. (2006) realizaram um estudo comparativo para avaliar por meio da análise multivariada o uso de espécies de *Mytilidae* como biomonitor no controle da contaminação por íons metálicos em todo o mundo.

Sendo assim, utilizamos a Análises de Componentes Principais para tratar os dados analíticos obtidos no presente trabalho.

CAPÍTULO 3
MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos utilizados para a realização deste trabalho de pesquisa. São abordados procedimentos para coleta das amostras, localização dos pontos de coletas, preparação das amostras, determinação de umidade e determinação dos íons metálicos.

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados neste trabalho: água destilada, soluções preparadas a partir dos reagentes (item 3.1.1), vidrarias (item 3.1.2) e equipamentos (item 3.1.3), materiais de uso comum em laboratório e o material biológico objeto deste estudo foram amostras do molusco *Mytella falcata* (sururu).

3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nesta pesquisa foram do tipo grau analítico entre eles ácido clorídrico, ácido nítrico e soluções padrão Marca Specsol® nas concentrações de 1.000 mg/L (p.p.m) em HNO₃ 5% para Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn, em HCl 5% para Al, Cr e em HNO₃/HCl 5% para o Sn a partir dos quais foram preparadas as soluções de uso.

3.1.2 Vidrarias

A vidraria de uso comum do laboratório de química analítica tais como: dessecadores, béqueres, pipetas volumétricas, balões volumétricos, provetas, cápsulas de porcelana, cadinhos de porcelana e funis analíticos foram utilizadas para a realização deste trabalho.O

material utilizado foi lavado com detergente neutro, água corrente, ácido nítrico 10% e água destilada.

3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho de pesquisa estão listados na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Equipamentos utilizados para a realização das análises.

Item	Equipamentos	Marca/Modelo
01	Espectrofotômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP/OES)	Thermo Analítica/iCAP 6300
02	Espectrofotômetro de Fluorescência de Raio X	Shimadzu XRF-1800
03	Granulômetro a laser	CILAS, modelo 1064
04	Balança analítica	Tecnal/Mark 210A
05	Chapa aquecedora	Ética Equip. Cient. S.A / 208.3
06	Bico de Bunsen	Biomatic – Aparelhos Científicos Ltda.
07	Forno tipo mufla	EDG equipamentos, EDG3P-S
08	Estufa com ventilação forçada	QUIMIS/Q-314M243

3.1.4 Material Biológico utilizado para análise (amostras)

Neste trabalho são apresentados os resultados das análises de 15 amostras (composta cada uma por aproximadamente 400 moluscos bivalves - *Mytella falcata*), coletadas em 15 estações (pontos de coleta) em 5 estuários (**Figuras 23 a 26 e 28**) entre os principais do litoral do Estado do Rio Grande do Norte (**Figuras 27 e 29**). As coletas foram realizadas em triplicata (3 pontos de coleta) para cada estuário no período de abril a agosto de 2009. As coordenadas geográficas de cada ponto de coleta estão apresentadas nas **Tabelas 2 e 3**.

3.2 MÉTODOS

Análises químicas

Os métodos utilizados nesta pesquisa foram realizados de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Inicialmente foi realizada a determinação de umidade (itens 3.2.4) e em seguida a determinação dos íons metálicos (item 3.2.5). Sendo assim foram realizadas as análises das amostras coletadas nos estuários em estudo, onde se procedeu à determinação dos íons metálicos, utilizando-se à Espectrofotometria de Emissão Óptica (OES) com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP) cujas condições de operação estão descritas no item 3.2.4 **Tabela 4**, e segundo o método 6010c, da *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*.

3.2.1 Coleta das amostras

As coletas das amostras de *Mytella falcata* (sururu) foram realizadas entre os meses de abril e agosto de 2009, sendo obtidos cerca de 1200 indivíduos em cada estuário, não levando em consideração o sexo, idade e estágio de maturação. Após a coleta as amostras foram medidas através do uso de paquímetro plástico para cálculo da média de tamanho.

Este período foi necessário, pois a coleta foi realizada por uma única equipe, havendo a necessidade de que o procedimento fosse realizado sempre na maré baixa e pelo período da manhã para que fosse possível o deslocamento até o local de coleta, e a coleta propriamente dita ainda com o dia claro, em seguida o retorno ao laboratório e pré-tratamento das amostras o que levava aproximadamente uma semana.

Foram considerados como pontos de coletas áreas dentro dos estuários selecionados previamente nos quais as amostras foram coletadas, considerando dificuldades de acesso, a existência dos moluscos no local e proximidades a áreas com atividades antropogênicas tais como: centros urbanos, criadouros de camarões, esgotos domésticos, etc.

Um dos problemas encontrado para que as coletas fossem realizadas no período mais próximo possível uma das outras é o fato que o tempo da maré baixa varia de um dia para o

outro e uma nova maré baixa pela manhã após uma semana ocupada com o pré-tratamento das amostras coletada só era possível com aproximadamente 20 a 30 dias, ou seja, quase um mês depois.

LOCAIS DE COLETAS



Figura 23 - Estuário Potengi/RN

Fonte: *Google Earth*



Figura 24 - Estuário Curimataú/RN

Fonte: *Google Earth*

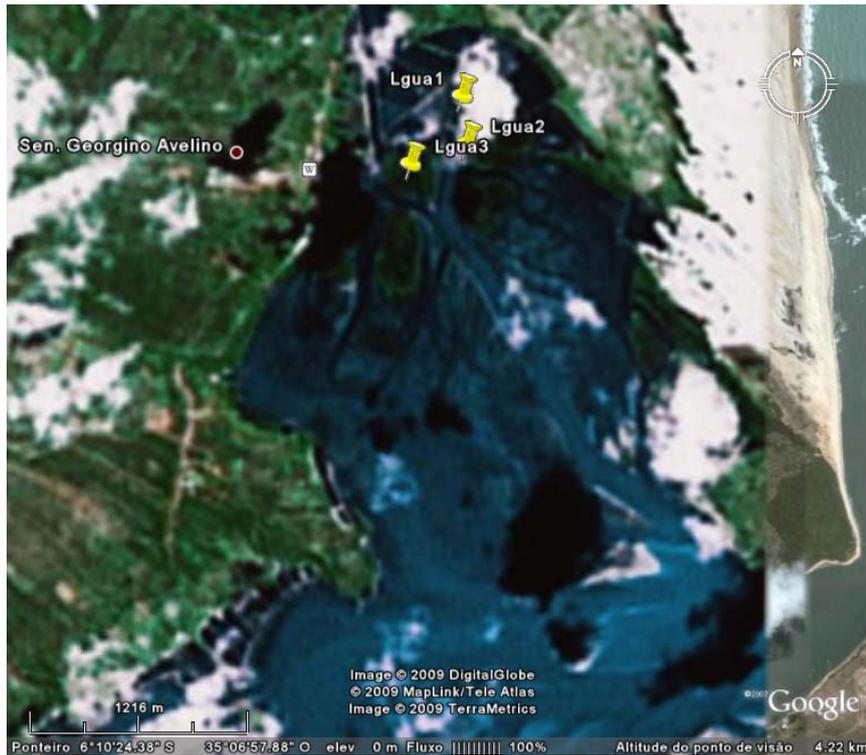


Figura 25 - Estuário Guarairá/Papeba/RN
 Fonte: *Google Earth*

Tabela 2 - Coordenadas geográficas dos locais de coletas nos estuários Potiguares (Litoral Oriental).

Estuário	Ponto Coleta	Latitude	Longitude
Curimataú	Ecur1	06°20'21.5''S	35°03'44.1''W
Curimataú	Ecur2	06°19'43.3''S	35°03'31.0''W
Curimataú	Ecur3	06°19'46.4''S	35°03'31.1''W
Guaraíras/Papebas	Lgua1	06°09'35.5''S	35°06'55.2''W
Guaraíras/Papebas	Lgua2	06°09'44.2''S	35°06'54.3''W
Guaraíras/Papebas	Lgua3	06°09'47.9''S	35°06'45.6''W
Potengi	Epot1	05°47'46.5''S	35°15'21.6''W
Potengi	Epot2	05°47'39.8''S	35°15'20.5''W
Potengi	Epot3	05°47'49.8''S	35°15'28.1''W

Tabela 3 - Coordenadas geográficas dos locais de coletas nos estuários Potiguares (Litoral Setentrional).

Estuário	Ponto Coleta	Latitude	Longitude
Galinhos/Guamaré	Egag1	05°06'22.0''S	36°19'45.3''W
Galinhos/Guamaré	Egag2	05°06'23.3''S	36°20'00.6''W
Galinhos/Guamaré	Egag3	05°06'23.4''S	36°19'44.1''W
Piranhas/Assu	Epia1	05°06'15.8''S	36°38'20.6''W
Piranhas/Assu	Epia2	05°06'13.4''S	36°38'14.4''W
Piranhas/Assu	Epia3	05°06'12.5''S	36°38'9.7''W

**Figura 26** - Estuário Guamaré/Galinhos-RNFonte: *Google Earth*

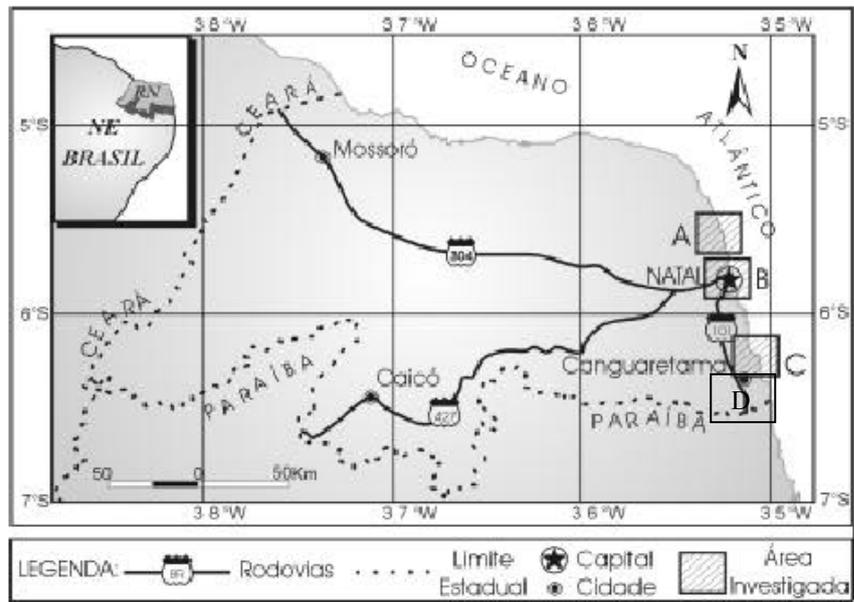


Figura 27. Localização dos principais estuários no litoral oriental do Rio Grande do Norte. Estuário Ceará-Mirim (A), Estuário Potengi (B), Estuário Guaraiaras/Papebas (C), Estuário Curimataú (D). Fonte: Adaptado de Silva, 2004.



Figura 28 – Estuário Piranhas/Assu-RN
 Fonte: *Google Earth*

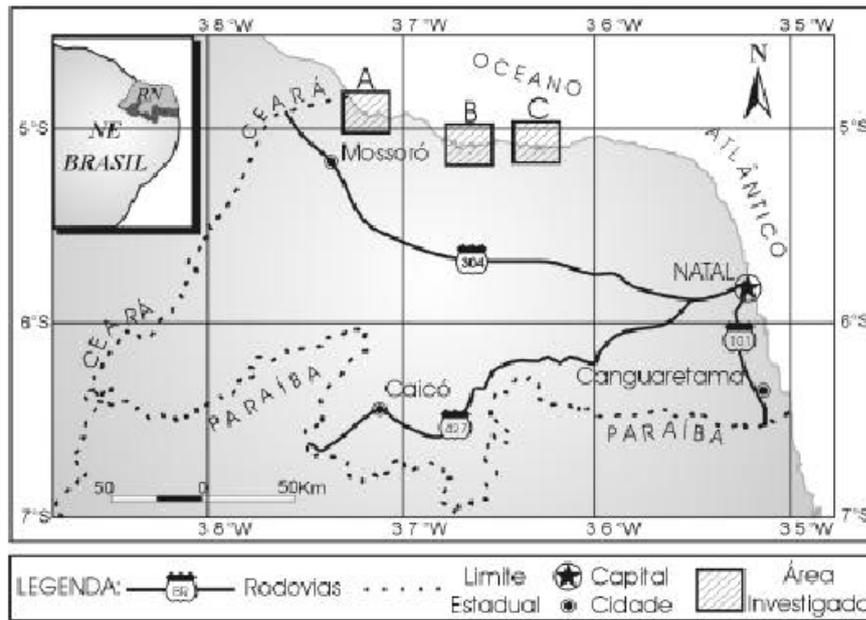


Figura 29. Localização dos principais estuários e no litoral setentrional do Rio Grande do Norte. Estuário Apodi /Mossoró (A), Estuário Piranhas/Assu (B), Estuário Galinhos/Guamaré (C). Adaptado de Silva, 2004.

3.2.2. Preparação das amostras

As amostras foram coletadas com a ajuda de um pescador previamente contatado para coleta das amostras frescas, sendo devidamente acondicionada em saco plástico, isopor e gelo para o transporte até o laboratório, onde foram previamente limpas com água destilada para retirada de resíduos não desejáveis (areia, restos de folhas, etc.) e preparada para as análises.

Na preparação para as análises foi considerada apenas a parte comestível (tecido mole) dos moluscos.

Para cada determinação a preparação da amostra seguiu o procedimento constante na literatura oficial, citada anteriormente, utilizando os moluscos coletados em cada estuário.

3.2.3 Determinação de umidade

A determinação de umidade foi feita segundo o método descrito no compêndio de normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005). Pesou-se cerca de 5 g de cada amostra em

cápsula de porcelana, previamente limpas e taradas, que foram levadas à estufa na temperatura de 105 °C, mantidas por 36 horas e posteriormente transferida para dessecador até alcançar a temperatura ambiente e pesadas. As operações aquecimento/resfriamento foram repetidas até que se obtivesse peso constante.

O cálculo do teor de umidade foi feito como descrito a seguir: (peso da cápsula + peso da amostra) – (peso da cápsula + peso do resíduo seco) = peso da umidade perdida a 105 °C.

Para o cálculo do percentual de umidade na amostra foi feito o seguinte: peso da umidade perdida x 100 / peso inicial da amostra. O valor de umidade obtido por esse procedimento foi utilizado posteriormente para o cálculo da conversão dos resultados obtidos na amostra desidratada para a amostra *in natura*.

3.2.4 Determinação de íons metálicos

Em laboratório, cada amostra coletada em triplicata para cada estuário foi então seca em estufa a 105°C nas mesmas condições utilizadas para a determinação da umidade citada no item 3.2.3, em seguida triturada em grau de porcelana e peneirada em malha de plástico para melhor homogeneização do material e para que fosse possível a comparação posterior entre os diferentes valores encontrados nos 05 estuários do Estado do Rio Grande do Norte, estudados neste trabalho. A análise do tamanho (diâmetro) das partículas das amostras do molusco *Mytella falcata* desidratadas foi realizada utilizando um granulômetro a laser da marca CILAS e modelo 1064 do laboratório de Petróleo (LAPET) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Estas amostras com granulometria semelhante foram então acondicionadas em frascos plásticos, em ambiente seco, ao abrigo da luz e calor até o momento da análise química realizadas segundo o método descrito no compêndio de normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005), sendo assim para cada um dos três pontos de coleta dos estuários foi pesado 5,0g da amostra desidratada em triplicata. Depois de incineradas em bico de Bunsen e calcinadas em forno tipo mufla por 4 horas a 550°C, as cinzas foram umedecidas com 0,5 mL de água desmineralizada e dissolvidas em 1 mL HNO₃ P.A, em seguida foram aquecidas em chapa aquecedora até secura e retornaram para a mufla à 450°C por uma hora, essa etapa foi repetida duas vezes para a obtenção de cinzas isentas de carvão. Em seguida, as cinzas foram umedecidas com 0,5 mL de água desmineralizada e dissolvidas em 5 mL HCl/ HNO₃ a 10% e filtradas para balão volumétrico de 100 mL e o volume

George Queiroz de Brito

completado com HNO_3 a 5% para que a concentração final de ácido seja a mesma que a das soluções-padrão. Todas as análises foram realizadas utilizando triplicatas das amostras e foram acompanhadas por branco de reagentes também em triplicatas. As análises foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.4.1 Teste de Recuperação (Método da adição de padrão)

Como descrito no item 3.2 o método utilizado para a determinação dos íons metálicos foi o constante nas Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Para o estudo da recuperação dos íons metálicos pelo procedimento analítico descrito anteriormente foi utilizado o método da adição de padrão e posterior cálculo da recuperação, onde foram preparados 3 brancos de reativos, 3 replicatas não adicionadas e 3 replicatas adicionadas com padrões de Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn da marca Specsol®. A adição foi realizada de maneira que o valor final a ser detectado para obter recuperação de 100% foi de 1 $\mu\text{g/mL}$ para o Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn; e 10 $\mu\text{g/mL}$ para o Al. Esses valores foram escolhidos com base em resultados prévios das análises de algumas amostras.

Após o procedimento analítico, os resultados das amostras adicionadas e não adicionadas foram subtraídos dividido pelo valor adicionado e multiplicado por 100 para obter a porcentagem de recuperação para cada íon adicionado.

3.2.5 Condições de Operação do Espectrofotômetro de Emissão Óptica (ICP/OES)

A quantificação dos íons metálicos Al, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Sn, Mn, Ni e Zn foi realizada no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, utilizando um ICP-OES, modelo iCAP 6300 da marca Thermo Analítica, que realiza medições seqüencialmente e possui configuração ótica duo, com vista de observação axial, para determinar elementos menores, e radial para os elementos maiores

durante uma mesma análise. As condições de operação do ICP-OES estão apresentados na **Tabela 4** e os comprimentos de onda para cada íon metálico, o limite de detecção e quantificação e o coeficiente de correlação linear das curvas-analíticas (APÊNDICE A) estão apresentados na **Tabela 5**. Os dados do controle de qualidade obtidos a partir das leituras das soluções utilizadas para controle das análises estão apresentadas na **Tabela 6**.

Tabela 4 - Condições de operação do ICP/OES.

Parâmetros	Condições
Potência do plasma	1150 W
Gás refrigerante	4,0 L m ⁻¹
Gás auxiliar	0,5 L min ⁻¹
Visão	Axial
Nebulizador	MiraMist®
Pressão do nebulizador	0,16 µPa

Tabela 5 - Comprimento de onda para cada íon metálico, limite de detecção e quantificação e coeficiente de correlação linear das curvas-analíticas.

METAL	λ (nm)	L.D (mg/L)	L.Q (mg/L)	r
Al	394,401	0,0025	0,0083	0,999585
Ba	233,527	0,0010	0,0032	0,999564
Cd	214,438	0,0008	0,0028	0,999622
Pb	220,353	0,0009	0,0031	0,999485
Cu	327,396	0,0015	0,0050	0,999515
Cr	359,349	0,0016	0,0053	0,999033
Sn	189,989	0,0008	0,0026	0,999720
Mn	257,610	0,0012	0,0042	0,999334
Ni	216,556	0,0010	0,0033	0,999322
Zn	206,200	0,0008	0,0027	0,999735

λ = comprimento de onda, L.D = Limite de Detecção, L.Q = Limite de Quantificação, r = Coeficiente de correlação linear.

Tabela 6 - Dados do controle de qualidade. Valores obtido a partir das leituras das soluções utilizadas para controle das análises.

Metal	Valor teórico (µg/L)	Valor obtido (µg/L)	Recuperação %
Al	1000	1013	101,3
Ba	1000	1048	104,8
Cd	1000	1039	103,9
Cr	1000	1079	107,9
Cu	1000	1033	103,3
Mn	1000	1046	104,6
Ni	1000	1030	103,0
Pb	1000	1043	104,3
Sn	1000	1050	105,0
Zn	1000	1024	102,4

A **Figura 30** apresenta o fluxograma dos procedimentos analíticos realizados nas amostras do molusco bivalve *Mytella falcata* coletas nos estuários potiguaras.

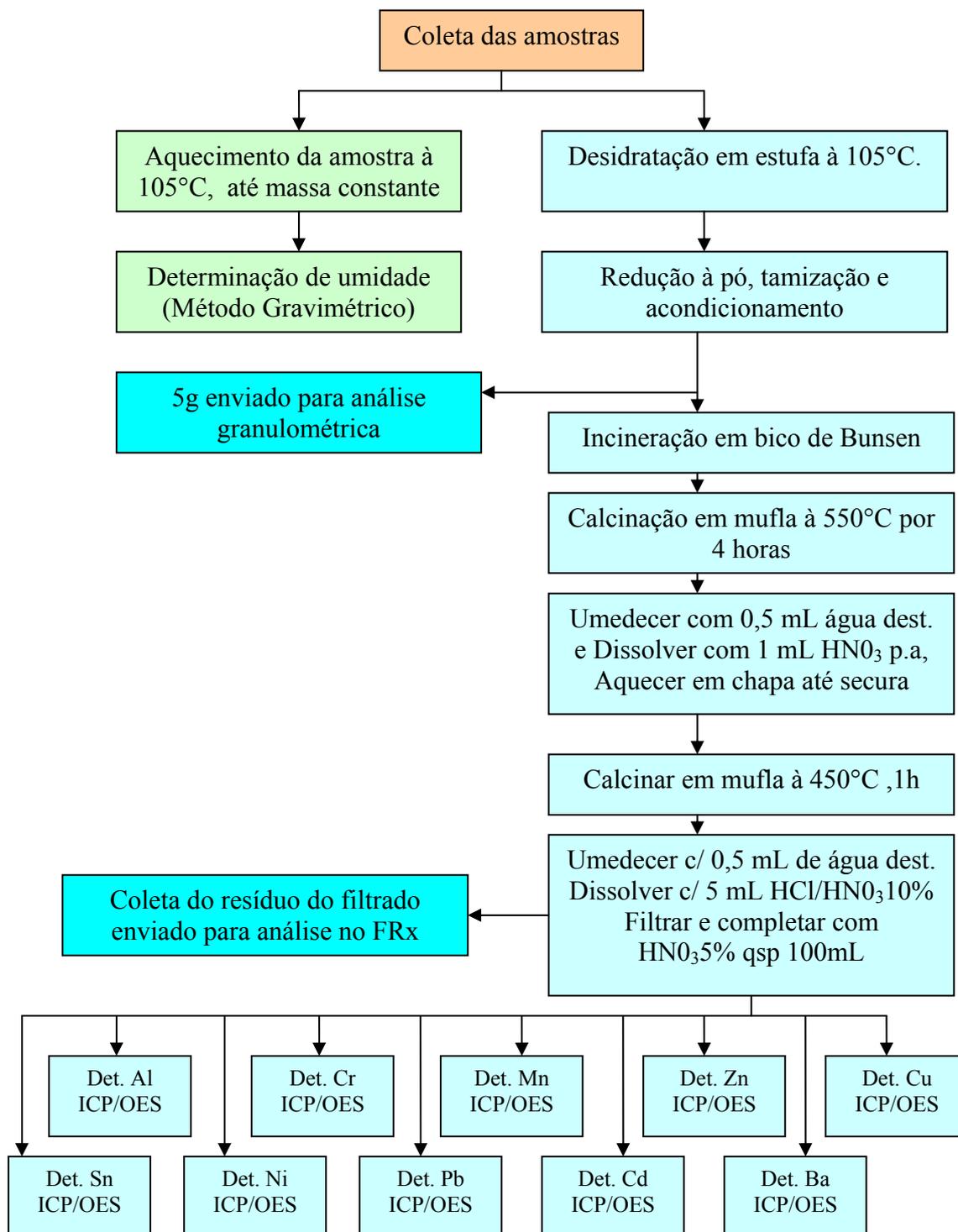


Figura 30 – Fluxograma do procedimento analítico.

3.2.6 Análise estatística

Os dados obtidos nas determinações dos íons metálicos nos estuários estudados foram submetidos à Análise de Componente Principal, empregando o programa estatístico Unscrambler® 9.8.

3.2.6.1 Análise de Componentes Principais

Sendo assim, a partir dos valores obtidos para cada replicata (3) das amostras (5), foi construída uma matriz de dados (15x10) onde as amostras foram dispostas em linhas e as concentrações dos diferentes íons metálicos (10 variáveis) em colunas. Utilizando o autoescalamamento os dados foram pré-processados onde os dados das médias foram centrados e em seguida divididos cada um pelo desvio padrão, assim todas as variáveis passam a ter o mesmo peso. Utilizando o método de Análises de Componentes Principais (PCA) foram classificadas as 15 amostras considerando-se as replicatas através do programa Unscrambler® 9.8.

Dessa maneira foram analisadas as amostras de *Mytella falcata* desidratadas, ou seja, secas e *in natura* coletados em 5 estuários potiguares.

Utilizamos a PCA com o objetivo de verificar as semelhanças entre as amostras com base nos resultados dos íons metálicos determinados nos moluscos *Mytella falcata* coletados nos estuários potiguares. Pois assim, poderemos estabelecer um padrão de distribuição dos íons metálicos nos estuários estudados no Estado do Rio Grande do Norte.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através das análises dos moluscos bivalves coletados nos 5 estuários potiguares estudados estão apresentados a seguir. A partir dos resultados obtidos foi verificado um padrão de distribuição dos íons metálicos estudados e a possibilidade de que as atividades antropogênicas desenvolvidas nessas regiões podem estar contribuindo para a presença dos íons metálicos nos estuários.

4.1 MATERIAL UTILIZADO PARA AS ANÁLISES (AMOSTRAS)

O molusco utilizado neste trabalho como bioindicador de contaminação ambiental foi o *Mytella falcata*. Sendo assim, dois indivíduos deste molusco coletados para a realização das análises foram encaminhados ao Departamento de Oceanografia e Limnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte para identificação. Segundo a literatura a classificação taxonômica deste molusco é a seguinte:

FILO: *Mollusca*
CLASSE: *Bivalvia*
SUB-CLASSE: *Lamellibranchia*
SUPERORDEM: *Mytilida*
ORDEM: *Mytiloidea*
FAMÍLIA: *Mytilidae*
GÊNERO: *Mytella*
ESPÉCIE: *Mytella falcata*

Para a realização das análises foram coletadas amostras de *Mytella falcata* sem levar em consideração o sexo dos moluscos, uma vez que uma grande quantidade de moluscos seriam coletados tornando-se praticamente impossível abrir um a um e separar por sexo, além do risco de obtermos em campo um número muito maior de um sexo que de outro. Além

disso, os dados da literatura mostram resultados controversos quanto à influência do sexo no acúmulo de metais por moluscos bivalves.

Como exemplo de dados não conclusivos podemos verificar que no trabalho de Ferreira et al., (2004) não é possível definir a influência do sexo no acúmulo dos íons metálicos. No trabalho foram realizadas as determinações das concentrações de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn no molusco bivalve *Perna perna*, da Família *Mytilidae*, a mesma do *Mytella falcata*, e nesse estudo observaram que não ocorreram diferenças significativas para a maioria dos metais (Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn). No entanto no trabalho de Lima (1997), citado por Ferreira et al., (2004), foi observado uma diferença significativa entre os sexos para os metais Cd, Cu e Zn com valores mais elevado para os machos.

Segundo a literatura a influência da idade dos moluscos na absorção dos metais tem sido reconhecida, portanto foram selecionados para estudo os moluscos bivalves com tamanho entre 32 a 74 mm para que todos os indivíduos estivessem numa faixa etária semelhante. Portanto, no presente trabalho os fatores aqui citados na revisão da literatura tais como: variações temporal, sazonal, espacial e sexo que ainda não estão esclarecidos quanto a influencia no acúmulo dos íons metálicos não foram estudados, porém poderá ser avaliado em um futuro trabalho.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O problema do congelamento das amostras e conseqüente ressecamento pode ser observado no início do presente estudo, quando não havia o conhecimento das informações do trabalho de Chagas-Spinelli et al., (2006), citado anteriormente. Portanto, optamos por preparar as amostras imediatamente após a chegada do material no laboratório. No presente trabalho os resultados foram expressos em $\mu\text{g/g}$ da amostra seca e da amostra *in natura* sendo necessário determinar o teor de umidade das amostras.

Sendo assim, como analisamos um grande número de amostras coletadas em vários estuários, optamos pelo uso da desidratação das amostras e acondicionamento até o momento da determinação dos íons metálicos.

No preparo das amostras optamos por desidratar um grande número de moluscos para obtermos uma alíquota mais representativa estatisticamente, e minimizar a possibilidade de erro na quantificação, pois um número muito pequeno poderia não mostrar valores adequados,

além disso, correríamos o risco de coletarmos indivíduos que apresentassem variações fisiológicas diferentes da maioria na retenção dos metais, contribuindo assim, para resultados divergentes da realidade, em função de uma variação da susceptibilidade individual dos efeitos tóxicos dos poluentes do meio ambiente onde foi realizada a coleta. Essa importante informação foi obtida através do trabalho de David et al. (2008), pois segundo o autor os impactos de poluentes em um organismo podem ser observados por alterações na complexidade funcional em diferentes níveis. O estudo sugere que alterações ocorridas nas brânquias do *Mytella falcata* seriam uma tentativa de impedir a entrada de poluentes através das brânquias. Sendo assim, para cada estuário estudado foram selecionados três pontos de coleta onde em cada um deles foram coletados aproximadamente 400 moluscos. Diante dessa escolha no preparo das amostras foi selecionada a calcinação por via seca, pois possibilita o uso de um maior número de amostras.

De acordo com Bisnoti e Jardim (2004) para a avaliação da contaminação e ecotoxicidade de determinado ambiente é importante à realização de uma amostragem representativa, uma extração completa do analito e a quantificação por um método que possua baixo limite de detecção, elevada seletividade e baixo custo. Segundo os autores a determinação das espécies orgânicas de metais pesados nas várias matrizes ambientais é extremamente importante quando se procura avaliar a contaminação no ambiente, pois a concentração total do metal não é suficiente para predizer a sua toxicidade. Sendo assim, neste trabalho apesar de não ter sido realizada a especiação das formas orgânicas procuramos determinar a concentração total de cada íon metálico biodisponível, ou seja, a fração do íon absorvida pelos organismos e que poderá produzir efeitos tóxicos.

No preparo ideal de uma amostra deveriam ser eliminados todos componentes co-extrativos e o procedimento analítico não deveria causar perdas dos componentes de interesse. No entanto, na prática, raros são os processos que eliminam todos os co-extrativos e sempre ocorre alguma perda do analito. Para a realização das análises alguma desintegração da amostra é necessária, a exceção é para materiais já pulverizados, líquidos ou pastosos. Quando uma moagem for necessária é recomendável que o tamanho das partículas sejam de 0,5 a 1,0 mm. Para determinações de minerais, a amostra deve ser capaz de passar por uma peneira de 20 mesh (SOARES, 2006).

Portanto, neste trabalho as amostras depois de trituradas em grau de porcelana foram tamizadas através de uma malha de plástico com o objetivo de uniformizar o tamanho das partículas entre o material coletado de todos os estuários e reduzir erros na quantificação. Para conhecer o tamanho das partículas uma amostra submetida ao procedimento de pulverização e

tamização foi analisada utilizando-se um granulômetro a laser onde foi verificado que a maioria das partículas obtidas apresentaram diâmetros que variam de 222,7 a 881,0 μm . Sendo assim todas as amostras de todos os estuários estudados apresentaram este padrão de granulometria. Segundo Alves et al. (2001), cujo trabalho determinou íons metálicos em amostras em suspensões, o tamanho das partículas e a falta de homogeneidade da amostra são fatores que afetam a precisão e a exatidão das análises, quando a amostragem de suspensão é utilizada. O tamanho da partícula é um fator crítico no preparo das suspensões e, por esse motivo, os erros de quantificação podem ser minimizados quando utilizamos partículas com tamanho pequeno. Conceição (2005), determinou metais pesados em aterros urbanos no município de Rio Grande/RS e também fez referência à influência do tamanho das partículas e da homogeneidade da amostra. Sendo assim, mesmo não utilizando amostragem de suspensão ou solo, mas acompanhando este raciocínio uniformizamos o tamanho das partículas de todas as amostras para minimizarmos possíveis erros, uma vez que as amostras seriam processadas para a quantificação de íons metálicos e comparadas entre os vários estuários estudados.

4.3 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

A determinação da umidade foi realizada segundo o método descrito no compêndio de Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005) e citado no item 3.2.4. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 7**.

De acordo com os resultados apresentados na **Tabela 7**, os moluscos *Mytella falcata* coletados nos estuários Potiguares apresentaram valores de umidade que variaram de $83,01 \pm 1,05$ a $86,57 \pm 0,94$. Estes resultados estão próximos aos obtidos por Lira et al., (2004) que determinaram o teor de umidade do *Mytella falcata* coletados na Lagoa Mundaú (Maceió-AL), cujo valor foi de $76,68 \pm 1,25$ sendo que as amostras foram adquiridas em lotes de 300g e destinadas à pesquisa. É importante citar que no presente trabalho os moluscos foram coletados exclusivamente para essa pesquisa e abertos ainda vivos, cortando o músculo adutor para promover a abertura das valvas e retirar o tecido mole dos moluscos. Sendo assim, a variação do teor de umidade entre os dois trabalhos pode estar relacionada à metodologia para obtenção das amostras. Segundo Sombrio (2005), os mexilhões apresentam teor de umidade

em torno de 83%. Portanto, os resultados obtidos estão de acordo com os dados da literatura como pode ser verificado através da **Figura 31**.

Tabela 7 – Dados da determinação do teor de umidade dos moluscos (*Mytella falcata*) coletados nos estuários Potiguares estudados. Análises em triplicata para cada ponto de coleta (%).

Pontos de coleta	Curimataú	Guaraíras	Potengi	Guamaré Galinhos	Piranhas açu
	87,1671	85,8022	84,8660	87,0140	85,8779
Ponto 1	87,4571	85,4649	84,0662	87,2407	85,8724
	88,3032	86,5679	82,4830	87,2069	84,4335
	86,0366	83,3071	81,9590	86,9594	83,6006
Ponto 2	85,6526	83,7017	82,5607	87,2916	83,2314
	86,8542	84,1336	83,2314	87,1220	84,7497
	86,0772	86,7753	81,9505	82,6832	84,4626
Ponto 3	86,1641	86,2396	83,8845	82,3800	84,2218
	85,4166	86,5041	82,1365	83,1540	82,7614
$x \pm d.p$	86,5698 (0,9415)	85,3885 (1,3329)	83,0153 (1,0514)	85,6724 (2,2111)	84,3568 (1,0715)

x = média

d.p = desvio padrão

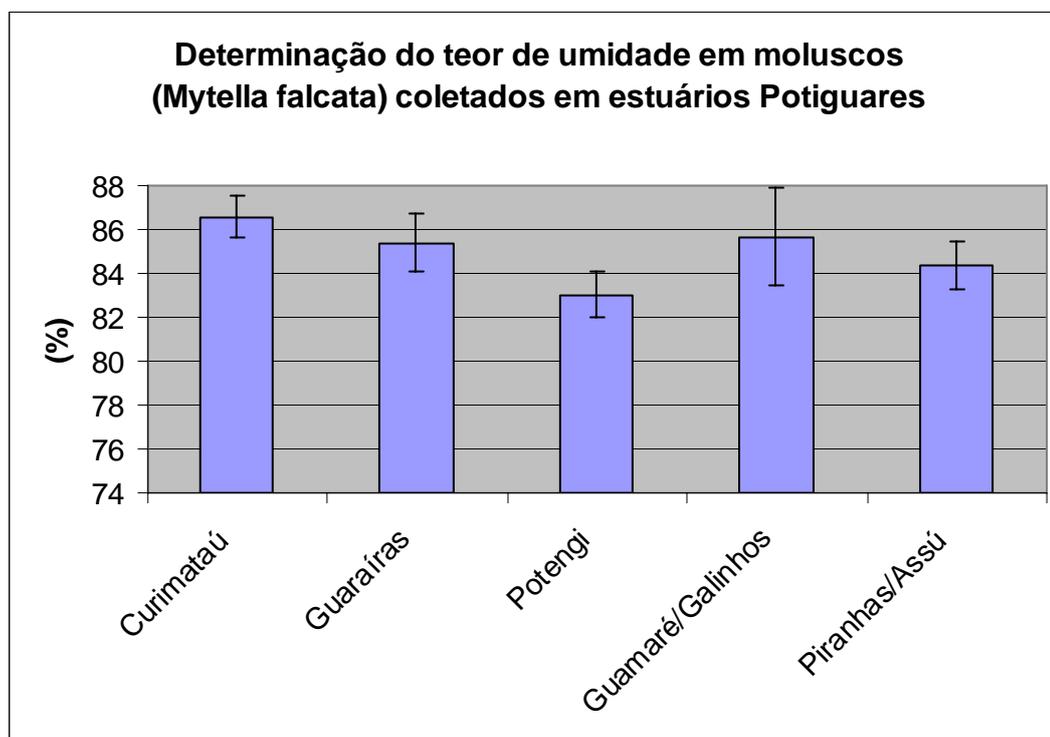


Figura 31 – Dados da determinação do teor de umidade em moluscos (*Mytella falcata*) coletados em estuários Potiguares (médias \pm d.p.).

4.4 DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Neste trabalho a digestão das amostras foi realizada por via seca (carbonização em bico de Bunsen), e em seguida a calcinação em mufla.

A digestão por via seca é a técnica mais simples, no caso da mineralização de amostras, e baseia-se na destruição da matéria orgânica em uma mufla elétrica na presença do oxigênio do ar, obtendo-se um resíduo inorgânico, em forma de cinza, que é solubilizado em ácidos apropriados, clorídrico ou nítrico, concentrados ou diluídos (VIANA, 2005).

A vantagem da via seca sobre a via úmida é permitir digerir maior quantidade de amostra, o que possibilita a sua utilização na análise de contaminantes inorgânicos em alimentos por técnicas menos sensíveis (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

No Brasil, a calcinação é o método empregado pelos laboratórios de análises do Instituto Agrônomo de Campinas, além de ser citado, dentre outros, no manual de análises química de solos, plantas e fertilizantes da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA para a análise de Al, B, Ca, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Si e Zn. A simplicidade de execução, a determinação de vários elementos e a possibilidade de trabalhar com massas superiores a 1g são as principais vantagens do método de calcinação (VIANA, 2005).

Sendo assim, a opção pela digestão via seca possibilitou o uso de 5g da amostra desidratada do molusco *Mytella falcata* coletado nos estuários Potiguares, o que pode contribuir para aumentar a possibilidade de detecção dos elementos traço. Além disso, durante o procedimento de abertura das amostras foi necessário apenas de pequena quantidade de ácido clorídrico, ácido nítrico e água destilada, ou seja, uso de poucos reagentes. Portanto, pode-se dizer que o procedimento apresenta a vantagem de se enquadrar dentro do conceito de “química verde”.

A química verde pode ser definida como a utilização de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso de solventes, reagentes ou a geração de produtos e subprodutos que são nocivos à saúde humana ou ao meio ambiente (VIEIRA et al., 2007).

Os principais inconvenientes desta técnica são: as possíveis perdas de elementos voláteis, contaminação da amostra por partículas aerotransportadas e sorção irreversível dos analitos retidos à sílica (VIANA, 2005).

Como descrito no item 3.2.4.1 o estudo da recuperação do método analítico foi realizado utilizando o método da adição de padrão cujos valores de recuperação obtidos para cada um dos íons estudados estão apresentados na **Tabela 8**. Este recurso foi utilizado, pois devido a problemas de logística não foi possível adquirir material de referência de moluscos com íons metálicos para o controle de qualidade das análises. Com relação à contaminação por partículas aerotransportadas, todas as análises foram acompanhadas de branco de reativos em triplicatas para verificar tal ocorrência.

Durante o procedimento de mineralização das amostras na fase de dissolução das cinzas obtidas, foi observado a presença de um pequeno resíduo no papel de filtro utilizado para filtrar a solução obtida com as cinzas. Diante dessa observação, como havia o risco de que alguns íons metálicos ficassem retidos, com conseqüente perda de parte do analito, então, amostras desse resíduo foi coletado e analisado por espectrometria de fluorescência de raio X para verificar se estava presente alguns dos íons em estudo. De acordo com o resultado obtido verificamos que havia a presença de apenas um dos íons metálicos de interesse, no caso, o alumínio. Portanto, é provável que todos os outros íons foram solubilizados e filtrados passando para a solução de leitura do espectrofotômetro de emissão óptica (ICP-OES), possibilitando a detecção dos íons estudados.

Segundo Viana (2005) esse problema encontrado na calcinação diz respeito às perdas de analitos retidos ao resíduo insolúvel, fenômeno que é fortemente dependente da natureza das espécies químicas presentes na amostra, por exemplo, a matriz de plantas contém alumínio e principalmente silício em concentrações que pode chegar a 10%, e os ácidos clorídrico ou nítrico, geralmente utilizados, não garantem a solubilização dos compostos de sílica e conseqüentemente dos elementos inicialmente associados ou retidos durante a calcinação.

Como possível solução, em 1975 o Comitê Inter-Institutos d'Etudes des Techniques Analytiques propôs a inclusão do ácido fluorídrico (HF) na oxidação por via seca de materiais biológicos e a volatilização da sílica (VIANA, 2005).

No entanto, alguns cuidados devem ser tomados quando se utiliza o ácido fluorídrico. As vidrarias devem ser evitadas, pois a sílica presente nestes materiais pode ser atacada, sendo necessária à utilização de recipientes de politetrafluoretileno (PTFE) ou de outros materiais plásticos, além desse problema, a sua manipulação exige cuidados redobrados, pois este ácido provoca queimaduras sérias na pele de difícil cicatrização (VIANA, 2005).

Neste trabalho as determinações dos íons metálicos foram realizadas segundo o método descrito no compêndio de Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2005) citado no item 3.2.4. e apresentado no fluxograma do procedimento analítico através da **Figura 30**.

As amostras foram analisadas em triplicatas e determinado a média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV). Nos resultados onde o coeficiente de variação foi superior a 10%, o valor da triplicata que elevava o CV foi eliminado para que o resultado fosse menor ou igual a 10%, melhorando assim a precisão dos resultados.

O CV é uma medida usada por pesquisadores que trabalham com a mesma variável para avaliar a precisão de cada um de seus experimentos, sendo importante que se conheça na literatura os valores mais frequentes do CV para a resposta que está sendo estudada (CLEMENTE; MUNIZ, 2002).

Gill (1987 apud. CLEMENTE; MUNIZ, 2002) afirmou que o pesquisador deve estar atento sobre os valores considerados razoáveis do CV em sua área de pesquisa. Segundo ele, coeficientes de variação menores que 1% são raros em Ciências Biológicas, o que talvez não seja nas Ciências Físicas, pois muitas características biológicas apresentam coeficiente de variação na faixa entre 5 e 50%.

Como exemplo, nos ensaios agrícolas, para experimentos de campo, Gomes (2000 apud. CLEMENTE; MUNIZ, 2002) considera os coeficientes de variação como baixos, quando inferiores a 10%; médios, quando de 10 a 20%; alto, quando entre 20 e 30%, e muito alto, quando superiores a 30%.

No presente trabalho as amostras de *Mytella falcata* (sururu) foram analisadas utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica em plasma com acoplamento indutivo (ICP/OES), pois se trata de uma técnica multielementar o que torna o procedimento rápido e simples na determinação das concentrações dos íons metálicos de interesse neste estudo. As concentrações dos íons determinados nas amostras constituem dados multivariados, portanto foram interpretados utilizando-se Análise de Componentes principais que é um método quimiométrico de classificação. Sendo assim, os resultados das concentrações dos íons metálicos presentes nos moluscos coletados nos estuários potiguares possibilitaram estabelecer um padrão de distribuição desses íons em cada estuário.

No trabalho realizado por Sisti (2001) foi analisada a aplicação de diferentes metodologias na preparação de matrizes orgânicas para a determinação voltamétrica de elementos traços, segundo o autor a determinação dos elementos presentes em baixa concentração como o Cd e o Pb mostraram-se inviáveis com o uso de equipamentos como forno para digestão de amostras tipo frasco aberto e mufla com fonte de microondas, sendo

que a determinação foi prejudicada pelo fator de diluição. A obtenção de resultados satisfatórios para esses elementos só seria possível através da utilização de no mínimo 5 g de amostra, o que justificaria a utilização do pré tratamento de queima parcial da matriz.

Segundo Leite (2003) reduzir o tamanho de amostras sólidas é fundamental, tanto para garantir eficiência nas reações químicas que poderão ocorrer quanto para garantir melhor homogeneidade.

O trabalho de Garcia et al., (1997) determinou alumínio em amostras de fluídos de diálise através da Espectrometria de Absorção Atômica e em seu trabalho os autores citam que os maiores problemas da determinação de alumínio a nível biológico estão na imprecisão dos métodos e na contaminação. A grande imprecisão dos métodos está relacionada diretamente à baixa concentração do analito somada à grande complexidade das matrizes, devido à elevada concentração salina no caso dos fluidos de hemodiálise ou pelo elevado número de constituintes no caso do sangue. No caso das amostras utilizadas no presente trabalho, trata-se de material biológico, conseqüentemente uma matriz complexa e como é de origem marinha também possui elevada concentração salina sendo assim provavelmente alguns destes fatores também podem ter interferido nos resultados da determinação do alumínio, pois entre todos os íons metálicos analisados no presente trabalho o alumínio foi o que apresentou o menor valor de recuperação que foi de 84,70% conforme apresentado na **Tabela 8**.

A seguir estão apresentados os resultados das análises realizadas nas amostras coletadas nos estuários estudados. As concentrações dos íons metálicos determinados no molusco bivalve *Mytella falcata* estão expressos em peso úmido e em peso seco, pois a Legislação Brasileira apresenta seus limites máximos de tolerância em concentração de determinado íon metálico por peso úmido do organismo. Porém, vários autores publicam seus dados em concentração de determinado íon metálico por peso seco do organismo. Sendo assim, para a comparação com trabalhos anteriores os resultados obtidos estão expresso de duas formas diferentes, por peso seco e *in natura*.

Os resultados obtidos a partir das amostras do molusco bivalve *Mytella falcata* coletadas nos estuário estudados no estado do Rio Grande do Norte são apresentados a seguir.

4.4.1 Teste de Recuperação (Método da adição)

De acordo com os resultados obtidos no método da adição e recuperação de padrão podemos verificar através da **Tabela 8** que os valores da recuperação foram de 84,70% para o Al; 106,00% para o Cd; 99% para o Pb; 113% para o Cu; 96% para o Cr; 113% para o Ni e 99% para o Zn. Portanto todos os resultados obtidos apresentam valores próximos a 100% de recuperação. Sendo assim podemos verificar que o método utilizado para a determinação dos íons metálicos é adequado para a quantificação dos analitos de interesse.

Tabela 8 – Resultados do teste de recuperação dos íons metálicos adicionados às amostras de *Mytella falcata* em triplicatas (método da adição de Padrão).

Íon metálico adicionado	Quantidade de padrão adicionado $\mu\text{g/mL}$	Quantidade de padrão recuperado $\mu\text{g/mL}$ (D.P)	Recuperação (%)
Alumínio	10	8,47 (0,33)	84,70
Cádmio	1	1,06 (0,06)	106,00
Cromo	1	0,96 (0,05)	96,00
Cobre	1	1,13 (0,07)	113,00
Níquel	1	1,13 (0,03)	113,00
Chumbo	1	0,99 (0,05)	99,00
Zinco	1	0,99 (0,07)	99,00

Tabela 9 – Resultados do teste de recuperação realizado no trabalho de Pereira et al. (2002) na determinação de Pb, Cd, Cu e Zn.

Íon metálico adicionado	Recuperação (%)
Chumbo	90
Cádmio	94
Cobre	94
Zinco	95

Comparando os resultados do presente trabalho (**Tabela 8**) com os obtidos por Pereira et al. (2002) apresentados na **Tabela 9**, onde foram determinados os teores de Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos utilizando o método oficial da AOAC e a recuperação também foi avaliada pelo método da adição de padrão para o Pb, Cd, Cu e Zn e analisados por ICP/OES, podemos observar que os valores da recuperação foram 90% para o Pb; 94% para o Cd e Cu; e 95% para o Zn nas análises de Pereira et. al (2002), portanto com base nos resultados obtidos no teste de recuperação dos íons metálicos analisados no presente trabalho podemos verificar que estão adequados para a quantificação dos analitos.

4.4.2 Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados nos estuários potiguares.

As Tabelas de números 10, 11, 12, 15 e 16 apresentam os resultados com os teores dos íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* desidratadas (secas) e as Tabelas de número 17 a 21 em amostras *in natura*.

4.4.2.1 Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* desidratadas (secas) coletados nos estuários potiguares ($\mu\text{g/g}$).

Tabela 10 – Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Curimataú/RN – amostras secas ($\mu\text{g/g}$).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* \pm dp		Média* \pm dp		Média* \pm dp	
Bário	4,0577	0,0350	2,7906	0,0051	3,0768	0,0078
Cádmio	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**
Chumbo	0,2354	0,0011	0,0524	0,0008	0,0908	0,0001
Cobre	12,1624	0,0402	11,8371	0,0196	11,5723	0,0717
Cromo	0,5676	0,0054	0,3717	0,0026	0,4891	0,0026
Estanho	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**
Manganês	29,2161	0,1476	23,9634	0,0411	29,4380	0,0656
Níquel	3,6704	0,0083	5,8753	0,0102	5,8584	0,0039
Zinco	68,6439	0,2028	66,7077	0,1225	62,2211	0,2257
Alumínio	367,8389	1,0853	147,2049	0,8248	277,9525	2,0152

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado.

De acordo com a **Tabela 10** podemos verificar que os teores mais elevados para os íons metálicos presentes no molusco *Mytella falcata* coletado no estuário Curimataú/RN foram obtidos no ponto de coleta 1 cujos valores são para o bário 4,0577 µg/g, para o chumbo 0,2354 µg/g, o cobre 12,1624 µg/g, o cromo 0,5676 µg/g, o zinco 68,6439 µg/g e o alumínio 367,8389 µg/g. A exceção foram o manganês no ponto de coleta 3 com teor de 29,4380 µg/g e o níquel do ponto 2 com valor de 5,8753 µg/g. Podemos observar através da **Figura 24** no item 3.2.1 os locais de coleta e verificar que o ponto 1 está em uma área onde o leito do rio é mais largo, talvez isto facilite a distribuição dos íons metálicos. Os pontos 2 e 3 estão localizados em um trecho mais estreito no entanto essa região possui intensa atividade de carcinicultura o que pode justificar a presença de alguns desses íons. O cádmio e o estanho não foram detectados nas áreas selecionadas para estudo.

O valor obtido para o zinco foi o mais elevado entre todos os estuários estudados cuja concentração foi de 68,64 µg/g no ponto de coleta 1. Esse resultado é superior ao valor encontrado por Rojas et al. (2007) em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no rio Bacanga (São Luís-MA) que obteve valores variando de 31,23 a 45,41 µg/g.

A **Tabela 11** apresenta os resultados obtidos na região denominada de Guaraíra/Papeba/RN e podemos verificar que os locais de coleta 1 e 3 apresentaram os valores mais elevados na área estudada para a maioria dos elementos. No local 1 o teor de bário foi de 2,2752 µg/g, o cádmio apresentou valor de 0,2037 µg/g tendo sido o único local entre todos os estuário estudados em que foi detectado este elemento. Para o níquel o teor foi de 2,7322 µg/g. Para o local 3 as maiores concentrações foram para o chumbo com 0,1096 µg/g, o cobre com 12,0718 µg/g, o cromo com 0,4686 µg/g, o zinco com 56,6509 µg/g e o alumínio que obteve valor de 307,2451 µg/g. O mangânes apresentou maior teor no ponto de coleta 2 com valor de 31,6462 µg/g. Não foi detectado cádmio nos ponto 2 e 3, e estanho não foi detectado em nenhum dos pontos de coleta. Esta região também se caracteriza pela intensa atividade de carcinicultura.

Tapia et al. (2010) realizaram o estudo do teor de cádmio, cromo e chumbo em moluscos bivalves no Oceano Pacífico (Maule-Chile). Foram analisadas as espécies *Ameghinomya antiqua*, *Aulacomya atra* e *Mytilus chilensis* em três regiões do Chile. A segunda e terceira espécies citadas são da mesma família do *Mytella falcata*, portanto utilizamos os resultados para comparação, pois no estudo foram determinados cádmio, cromo e chumbo.

No ponto de coleta 1 do presente trabalho foi encontrado 0,20 µg/g de cádmio, este valor é inferior ao encontrados no trabalho de TapiaA et al. (2010) onde os menores valores

para o cádmio na espécie *Aulacomya atra* variaram de 0,22-0,52 µg/g e os maiores valores variaram de 2,75-3,21 µg/g em três pontos diferentes de coleta. Para a espécie *Mytilus chilensis* as menores concentrações variaram de 0,21-0,50 µg/g e os maiores valores variaram de 2,58-3,40 µg/g.

Para o cromo o valor determinado no estuário Guaraíra/Papeba/RN os valores variaram de 0,41-0,47 µg/g. E os menores valores obtidos pelo trabalho citado anteriormente foram para *Aulacomya atra* 0,42-0,87 µg/g e os maiores valores variaram de 3,23-3,94 µg/g. Para o *Mytilus chilensis* os menores valores foram 0,38-0,44 µg/g e os maiores 2,76-2,91 µg/g. Sendo assim, os valores obtidos no trabalho atual é bastante semelhante aos menores valores obtido por Tapia et al. (2010) no Chile.

Tabela 11 – Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Guaraíra/Papeba/RN – amostras secas (µg/g).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* ± dp		Média* ± dp		Média* ± dp	
Bário	2,2752	0,0028	1,8927	0,0073	1,4880	0,0055
Cádmio	0,2037	0,0009	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**
Chumbo	0,0677	0,0002	0,0409	0,0007	0,1096	0,0028
Cobre	10,7881	0,0152	9,3068	0,0402	12,0718	0,0606
Cromo	0,4577	0,0024	0,4125	0,0019	0,4686	0,0025
Estanho	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**
Manganês	23,5879	0,0372	31,6462	0,1184	16,1080	0,0214
Níquel	2,7322	0,0058	2,4091	0,0026	2,0021	0,0036
Zinco	55,2784	0,0315	52,5155	0,0537	56,6509	0,0532
Alumínio	288,2341	1,1422	239,6231	1,5374	307,2451	1,0568

* média de triplicatas

** N.D – Não Detectado

Os resultados apresentados na **Tabela 12** mostram que no estuário Potengi os teores obtidos para os íons metálicos estudados presentes no *Mytella falcata* do local de coleta 1 foram os mais elevados, com exceção do cobre pois o valor de 12,8256 µg/g foi detectado no local de coleta 3. No local 1 os teores foram os seguintes: bário 3,8633 µg/g, chumbo 0,2872 µg/g, cromo 0,9837 µg/g, manganês 48,6169 µg/g, níquel 3,3690 µg/g, zinco 56,1006 µg/g e alumínio 307,6705 µg/g. O cádmio e o estanho não foram detectados em nenhum dos locais de coleta deste estuário.

Nessa região já existiu a atividade de curtimento de couro durante alguns anos por empresas interessadas nesse tipo de matéria-prima. Esta atividade provavelmente é responsável pela presença do cromo detectado nas amostras analisadas.

Essa possibilidade é reforçada com base no trabalho de Leme et al. (2009) que analisaram resíduos de couro, pois o grande volume desse material gerado no Brasil contém altos teores de cromo que é um elemento utilizado no processo de curtimento do material. Por não ser degradável, o cromo torna-se um risco de contaminação do solo e do lençol freático nas regiões onde os resíduos são depositados. No trabalho citado os teores de Cr determinados indicam a toxicidade dos resíduos avaliados, pois os valores encontrados estavam acima dos limites estabelecidos.

Tabela 12 – Dados dos teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Potengi/RN – amostras secas ($\mu\text{g/g}$).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* \pm dp		Média* \pm dp		Média* \pm dp	
Bário	3,8633	0,0009	2,6856	0,0052	2,6014	0,0071
Cádmio	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**
Chumbo	0,2872	0,0016	0,1949	0,0006	0,2122	0,0005
Cobre	11,0274	0,0230	11,9090	0,0375	12,8256	0,0223
Cromo	0,9837	0,0022	0,7688	0,0023	0,7188	0,0014
Estanho	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**	N.D**
Manganês	48,6169	0,1059	40,1410	0,2003	40,9173	0,1404
Níquel	3,3690	0,0013	3,1966	0,0020	3,1488	0,0024
Zinco	56,1006	0,0501	54,8536	0,0563	55,8913	0,0201
Alumínio	307,6705	0,9280	187,9481	0,8730	153,5086	0,9547

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado

A literatura é escassa de trabalhos que utilizaram o molusco *Mytella falcata* como bioindicador de contaminação ambiental no estado do Rio Grande do Norte, no entanto em 2006 foi publicado o artigo de Silva et al. (2006), onde entre algumas espécies de biomonitoradores estudados foram determinadas concentrações de metais traços em *Mytella charruana* coletados em 2001 no estuário do Rio Potengi/RN. As amostras foram coletadas em seis locais nesse estuário cujas coordenadas geográficas são as citadas a seguir limitando-

se a apenas três locais para a coleta do *Mytella falcata*: ponto 3 (5° 46' 49,8'' S e 35° 14' 30,5'' W), ponto 4 (5° 47' 02,9'' S e 35° 15' 04,5'' W) e ponto 5 (5° 48' 11,9'' S e 35° 15' 15,9'' W), onde foram coletados 10 organismos. Para o presente trabalho os locais de coletas foram os seguintes: ponto 1 (05°47'46.5''S, 35°15'21.6''W), ponto 2 (05°47'39.8''S, 35°15'20.5''W), ponto 3 (05°47'49.8''S, 35°15'28.1''W) onde foram coletados aproximadamente 400 indivíduos em cada ponto. Como pode ser verificado através das coordenadas geográficas e da **Figura 32** os locais são relativamente próximos. Comparando os resultados entre os íons metálicos estudados nos dois trabalhos e apresentados nas **Tabelas 13 e 14** podemos verificar que são bastante semelhantes principalmente quando levamos em consideração a faixa de concentração do limite de confiança dos resultados apresentados por Silva et al. (2006), pois assim, a maioria dos resultados obtidos nesse trabalho encontram-se dentro da faixa de confiança dos resultados de Silva et al. (2006) quando consideramos o ponto 5 que está mais próximo dos pontos 1, 2 e 3 do presente trabalho como pode ser visualizado através da **Figura 32**, a exceção é para o cobre, mas os valores são muito próximos. É importante esclarecer que a comparação não leva em consideração que são amostras coletadas em períodos diferentes e em locais diferentes, no entanto devido à falta de dados desse tipo na literatura achamos interessante confrontar os dados existentes.

Tabela 13 – Dados das médias das concentrações ($\mu\text{g/g}$ peso seco) \pm limite de confiança (L.C) de 95% para íons metálicos em amostras de *Mytella charruana* coletadas no estuário do Rio Potengi/RN por Silva et al. (2006).

Pontos de coletas	Zn	L.C 95%	Cu	L.C 95%	Mn	L.C 95%	Ni	L.C 95%
3	90,8	73,3-112	20,2	15,2-26,9	86,5	64,9-115	15,3	11,1-21,2
4	88,5	70,6-111	15,3	13,1-18,0	64,6	48,5-85,9	12,4	8,2-18,8
5	70,2	51,4-95,9	16,9	14,3-19,9	50,1	35,7-70,3	5,0	3,1-8,1

Tabela 14 – Dados das médias das concentrações ($\mu\text{g/g}$ peso seco) \pm desvio padrão para íons metálicos em amostras de *Mytella falcata* coletadas no estuário do Rio Potengi/RN.

Pontos de coletas	Zn	Desvio padrão	Cu	Desvio padrão	Mn	Desvio padrão	Ni	Desvio padrão
1	56,1006	0,0501	11,0274	0,0230	48,6169	0,1059	3,3690	0,0013
2	54,8536	0,0563	11,9090	0,0375	40,1410	0,2003	3,1966	0,0020
3	55,8913	0,0201	12,8256	0,0222	40,9173	0,1404	3,1488	0,0024



Figura 32 – Comparação entre os locais de coleta de Silva et. al. (2006) e do presente trabalho. Legenda: MC 3,4 e 5; locais de coleta de Silva et. al. (2006). Epot 1,2 e 3; locais de coleta do presente trabalho.

O valor mais elevado para o cobre nas amostras desidratadas foi obtido no estuário do rio Potengi no ponto de coleta 3 cuja concentração foi de $12,82 \mu\text{g/g}$. Resultados superiores foram encontrados por Rojas et al. (2007) que determinaram os teores de Cu e Zn em *Mytella falcata* no estuário do rio Bacanga em São Luis (MA), cujos valores variaram de $21,33$ a $31,51 \mu\text{g/g}$.

Importante citar que a cidade do Natal/RN está localizada as margens deste estuário e que segundo Nunes (2006) trata-se do maior estuário do Estado do Rio Grande do Norte.

O vale do rio Potengi localiza-se no baixo curso do rio entre os municípios de São Gonçalo do Amarante/RN e Macaíba/RN, o solo aluvial ou neossolo argiloso tem sido intensamente utilizado por indústrias cerâmicas na produção de telhas e tijolos (NUNES, 2006).

No estuário Galinhos/Guamaré os íons metálicos estudados apresentaram valores mais elevados no ponto de coleta 2, sendo assim, de acordo com os resultados apresentados na **Tabela 15**, o bário apresentou teores de $9,1944 \mu\text{g/g}$ sendo que para este íon metálico todos

os pontos de coleta apresentaram os maiores valores em relação aos outros estuários; o chumbo 1,2159 µg/g; o cromo 1,2472 µg/g; o níquel 13,1337 µg/g; e o alumínio que apresentou o maior teor entre todos os estuários obteve valor de 1.131,4592 µg/g. O ponto de coleta 1 apresentou maior valor para o zinco com 57,8077 µg/g; e o ponto 3 apresentou maiores valores para o cobre com 8,7891 µg/g e o manganês com 45,3597 µg/g.

Tabela 15 – Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Galinhos/Guamaré/RN – amostras secas (µg/g).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* ± dp		Média* ± dp		Média* ± dp	
Bário	8,7957	0,0050	9,1944	0,0183	7,9619	0,0062
Cádmio	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Chumbo	1,0267	0,0029	1,2159	0,0051	1,0220	0,0091
Cobre	7,4623	0,0378	8,0705	0,0132	8,7891	0,0180
Cromo	0,8672	0,0008	1,2472	0,0063	0,7742	0,0010
Estanho	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Manganês	31,8514	0,0389	33,4421	0,0462	45,3597	0,0787
Níquel	8,8338	0,0112	13,1337	0,0163	8,2776	0,0060
Zinco	57,8077	0,0878	56,7316	0,0732	54,0148	0,0553
Alumínio	765,5970	0,0683	1131,4592	0,5367	692,9692	1,9947

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado

Para este estuário é importante lembrar que nele localiza-se o Pólo Petrolífero de Guamaré, e como já citado anteriormente, é o maior produtor terrestre de petróleo do Brasil, onde ocorrem atividades de prospecção, exploração e transporte de petróleo.

Segundo Guimarães e Rossi (2008) durante as atividades petrolíferas, os fluídos de perfuração têm importância fundamental, pois são eles que devem permitir o resfriamento da broca e a manutenção da estabilidade do poço. Vários fluidos de perfuração apresentam constituintes com características tóxicas, corrosivas, ou danosas ao meio ambiente.

Entre os aditivos mais comuns utilizados nos fluídos de perfuração estão os polímeros, surfactantes, sais e bentonitas, e ainda podem ser usados aditivos tais como a baritina, os fosfato, os taninos, os carbonatos, os paraformaldeídos e outros. A baritina (sulfato de bário) pode controlar a densidade do fluido de perfuração, e isso justifica seu uso (GUIMARÃES e ROSSI, 2008).

Os resultados encontrados podem ser justificados por informações da literatura, pois segundo Silva (2000), a água produzida na extração do petróleo é potencialmente perigosa ao meio ambiente por causa dos vários elementos que podem estar presentes. A combinação de um ou mais desses elementos, a quantidade e as características do local onde o efluente for descartado devem ser levados em conta para avaliar um possível impacto ambiental, pois poderá ocorrer poluição em rios, mar, lagos, contaminação de aquíferos e do solo, como também danos à flora e à fauna. Alguns metais pesados podem estar presentes em águas produzidas e o problema deve-se a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar. Vários metais pesados podem ser encontrados tais como: Bário, manganês, mercúrio, zinco, etc.

Sendo assim, existe a possibilidade de que os níveis detectados de bário e níquel neste estuário possam estar relacionados às atividades desenvolvidas no local.

Os resultados obtidos no Estuário Piranhas/Assu estão apresentados na **Tabela 16**. De acordo com os resultados podemos observar que os teores mais elevados foram detectados no ponto de coleta 1, onde o valor de bário foi 3,2804 µg/g; chumbo 0,1725 µg/g; cobre 8,1443 µg/g; cromo 1,0032 µg/g; zinco 55,1951 µg/g e alumínio 564,4798 µg/g. O ponto de coleta 3 apresentou maiores concentrações nesse estuário para os íons metálicos manganês com 57,2682 µg/g e níquel com 5,3150 µg/g. O cádmio e o estanho não foram detectados.

Nesse estuário as principais atividades econômicas desenvolvidas são a agricultura, a salineira, petrolífera e carcinicultura. Araújo (2005 apud. VIEIRA 2007) demonstra preocupação com a grande atividade industrial de confecções de redes de dormir e outros produtos artesanais que são tratados com tintas e o excesso é despejado diretamente no rio.

Em 14/12/2006 foi publicado no site da Secretaria do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos-RN (SEMARH) que a poluição do rio Piranhas/Assu é considerada crítica, no trecho entre o paredão da Barragem Engenheiro Armando Ribeiro Gonçalves, em Itajá/RN, e o município de Macau/RN. Sendo nesse trecho que estão localizadas fazendas e pequenos produtores de frutas, que estavam sendo apontados por especialistas do Centro Federal de Educação Tecnológico, hoje IFRN (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte), pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e Secretaria Estadual de Recursos Hídricos (SERHID), como os responsáveis pela emissão de metais pesados (agrotóxicos) nas águas do rio e destruição das matas ciliares.

Tabela 16 – Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Piranhas/Assu/RN – amostras secas ($\mu\text{g/g}$).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* \pm dp		Média* \pm dp		Média* \pm dp	
Bário	3,2804	0,0065	2,7068	0,0072	2,5218	0,0050
Cádmio	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Chumbo	0,1725	0,0006	0,0619	0,0002	0,1219	0,0008
Cobre	8,1443	0,0184	7,3120	0,0318	7,3410	0,0097
Cromo	1,0032	0,0025	0,7917	0,0042	0,8305	0,0014
Estanho	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Manganês	36,1121	0,1031	42,2535	0,1898	57,2682	0,0309
Níquel	4,8586	0,0037	4,5994	0,0080	5,3150	0,0020
Zinco	55,1951	0,1999	50,4206	0,0865	52,1702	0,0286
Alumínio	564,4798	1,3306	399,5749	2,2150	379,4389	0,5298

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado

Portanto, a presença dos íons metálicos no molusco *Mytella falcata* coletado nesse estuário pode ter origem das atividades que têm sido realizadas na região do estuário.

4.4.2.2 Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* “in natura” coletados nos estuários potiguares ($\mu\text{g/g}$).

Os mariscos (moluscos e crustáceos) são alimentos comumente consumidos em regiões costeiras e são de significativa importância nutricional, pois constituem fontes alimentares de proteínas e minerais (PEDROSA; COZZOLINO, 2001).

O molusco bivalve *Mytella falcata* é uma espécie que vive nos estuários sendo conhecida comumente como sururu. Apresenta importância ecológica e econômica significativa. Serve de alimento para peixes, aves e populações humanas, que exploram o recurso como fonte de renda e alimentação (SANTOS et al., 2004).

Na legislação Brasileira existe o controle para alguns alimentos quanto à presença de contaminantes inorgânicos, metais ou não metais. A presença desses elementos tem limites máximos que são estabelecidos por organismos nacionais e internacionais de controle da qualidade dos alimentos. Como organismo internacional podemos citar a Organização das

Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) e como nacional a Associação Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

O limite máximo permitido por lei para alimentos está regulamentado desde 1965 através do Decreto Lei 55.871-65 no Brasil. Os limites foram atualizados e alguns mantidos pelo Mercosul (Resoluções GMC 102-94, 103/94 e 35/96) e pelo Ministério da Saúde (Portaria 685/98 de 27/08/1998) (VIRGA et al., 2007).

A Portaria n°. 685/98 de 27 de agosto de 1998 do Ministério da Saúde, publicado no Diário Oficial da União em 28/08/98 aprova o Regulamento Técnico: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” e seu anexo: “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos” complementa e faz algumas modificações no Decreto Lei n° 55.871. de 26 de março de 1965 (anexos A e B).

Sendo assim, existem valores limites que não podem ser ultrapassados para o teor de alguns elementos químicos em alimentos, para que esse alimento passa ser consumido de maneira que não ofereça risco a saúde dos que utilizam este alimento.

No entanto, a legislação não estabelece valores limites para todos os elementos químicos, estabelecendo limites apenas para alguns.

Tabela 17 – Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Curimataú/RN – amostras *in natura* ($\mu\text{g/g}$).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* \pm dp		Média* \pm dp		Média* \pm dp	
Bário	0,5399	0,0024	0,3858	0,0024	0,4341	0,0007
Cádmio	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Chumbo	0,0299	0,0002	0,0071	0,0001	0,0129	0,0000
Cobre	1,5436	0,0076	1,6358	0,0079	1,6337	0,0118
Cromo	0,0760	0,0001	0,0485	0,0004	0,0691	0,0005
Estanho	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Manganês	3,7084	0,0247	3,3131	0,0203	4,1561	0,0194
Níquel	0,4658	0,0018	0,8123	0,0050	0,8270	0,0030
Zinco	8,7115	0,0398	9,2230	0,0571	8,7854	0,0506
Alumínio	46,6822	0,2131	20,3146	0,0695	39,2638	0,3635

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado

Os resultados apresentados nas **Tabelas 17 a 21** referem-se aos teores dos íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados nos estuários

estudados no Estado do Rio Grande do Norte. Os valores estão expressos em $\mu\text{g/g}$ da amostra “*in natura*”, ou seja, os valores presentes no tecido mole (parte comestível) do molusco com o teor de umidade do mesmo.

Portanto, para avaliar o risco a população exposta aos íons metálicos presentes nos moluscos estudados, os resultados obtidos foram comparados com os valores dos Limites Máximos de Tolerância para cada contaminante inorgânico.

De acordo com a **Tabela 17** que apresenta os resultados obtidos nas amostras coletadas no estuário Curimataú/RN podemos verificar que os valores obtidos para o chumbo estão abaixo dos limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos em alimentos estabelecidos pela Portaria 685/98, que estabelece o valor de $2,0 \mu\text{g/g}$. Quanto ao teor de cromo os valores encontrados foram $0,0760 \pm 0,0001$; $0,0485 \pm 0,0004$ e $0,0691 \pm 0,0005 \mu\text{g/g}$ para os pontos de coleta 1, 2, 3 e estão abaixo dos limites estabelecidos que é de $0,1 \mu\text{g/g}$, no entanto os valores estão próximos ao valor limite. Os teores de cobre detectados estão abaixo dos limites estabelecidos pelo Decreto nº 55.871 que é de $30 \mu\text{g/g}$. Os teores de níquel encontrados nas amostras estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação que é de $5,0 \mu\text{g/g}$. Com relação ao zinco os valores encontrados também estão abaixo dos estabelecidos que é de $50,0 \mu\text{g/g}$. A legislação não estabelece valores limites para o bário, manganês e o alumínio. Quanto ao cádmio e o estanho estes não foram detectados nas amostras analisadas.

A **Tabela 18** apresenta os resultados obtidos no estuário Guaraíra/Papeba/RN e podemos observar que foi determinado $0,0286 \mu\text{g/g}$ de cádmio no ponto de coleta 1 no entanto segundo a Portaria 685/98 da Secretária de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde este valor está abaixo do limite máximo de tolerância estabelecido para peixes e produtos de pesca que é de $1,0 \mu\text{g/g}$. O chumbo obteve teor de $0,0127 \mu\text{g/g}$ no ponto 3 e encontra-se abaixo do valor estabelecido que é de $2,0 \mu\text{g/g}$.

O cobre apresentou teor de $1,6279 \mu\text{g/g}$ no ponto de coleta 3 e os limites estabelecidos pelo Decreto nº 55.871 é de $30 \mu\text{g/g}$. O cromo presente no ponto de coleta 2 apresentou teor de $0,0672 \mu\text{g/g}$ portanto estão abaixo do valor limite. No ponto de coleta 2 o teor detectado para o níquel foi de $0,3924 \mu\text{g/g}$ e para o zinco foi $8,5535 \mu\text{g/g}$; os limites estabelecidos pela legislação é de $5,0$ e $50,0 \mu\text{g/g}$ respectivamente, portanto também estão abaixo dos valores limites estabelecidos.

O cádmio não foi detectado nos pontos de coleta 2 e 3; e o estanho não foi detectado em nenhum ponto de coleta.

Tabela 18 – Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Guaraíra/Papeba/RN – amostras *in natura* ($\mu\text{g/g}$).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* \pm dp		Média* \pm dp		Média* \pm dp	
Bário	0,3199	0,0016	0,3084	0,0020	0,2007	0,0004
Cádmio	0,0286	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Chumbo	0,0097	0,0000	0,0061	0,0001	0,0127	0,0002
Cobre	1,5160	0,0053	1,5163	0,0094	1,6279	0,0052
Cromo	0,0644	0,0006	0,0672	0,0005	0,0639	0,0004
Estanho	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Manganês	3,3166	0,0181	5,1570	0,0322	2,1732	0,0015
Níquel	0,3841	0,0021	0,3924	0,0014	0,2701	0,0004
Zinco	7,7694	0,0316	8,5535	0,0279	7,6433	0,0080
Alumínio	40,5502	0,3155	39,0667	0,3494	41,4643	0,1866

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado

No estuário do Rio Potengi podemos observar através dos dados da Tabela 19 que o valor mais elevado para o chumbo foi obtido no ponto de coleta 1, cujo valor foi de 0,0496 $\mu\text{g/g}$; o teor de cobre no ponto 3 foi de 2,2236 $\mu\text{g/g}$; o cromo obteve valor de 0,1591 $\mu\text{g/g}$ no ponto 1; o níquel foi detectado no ponto 2 tendo sido o mais elevado entre os três pontos de coleta com valor de 0,5568 $\mu\text{g/g}$ e o zinco obteve o maior valor no ponto 2 com teor de 10,4699 $\mu\text{g/g}$. Segundo os valores estabelecidos pela legislação, os limites máximos permitidos para esses íons são 2,0 $\mu\text{g/g}$ (Decreto Lei 55.871) ; 30,0 p.p.m; 0,1 p.p.m; 5,0 p.p.m e 50,0 $\mu\text{g/g}$. (Portaria 685/98) respectivamente. Portanto de acordo com os resultados obtidos e apresentados na **Tabela 19** temos que os teores de cromo detectados nos moluscos *Mytella falcata* em todos os três pontos de coleta estudados no estuário do rio Potengi estão acima dos valores estabelecidos pela legislação para contaminantes químicos em alimentos.

O valor obtido para o cobre no ponto 3 de 2,2236 $\mu\text{g/g}$ e de zinco no ponto 2 com 10,4699 $\mu\text{g/g}$ foram os mais elevados em todos os estuários estudados. No trabalho realizado por Costa & Silva (2008) foi encontrado valores de 1,2 $\mu\text{g/g}$ em agosto de 2007 e 7,0 $\mu\text{g/g}$ em dezembro de 2007 para o cobre e no mesmo período 6,1 $\mu\text{g/g}$ e 11,8 $\mu\text{g/g}$ para o zinco.

Quanto ao cádmio e o estanho estes não foram detectados nas amostras analisadas.

Tabela 19 – Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Potengi/RN – amostras *in natura* ($\mu\text{g/g}$).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* \pm dp		Média* \pm dp		Média* \pm dp	
Bário	0,6257	0,0047	0,4679	0,0024	0,4515	0,0037
Cádmio	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Chumbo	0,0496	0,0003	0,0333	0,0002	0,0368	0,0003
Cobre	1,7843	0,0103	2,0752	0,0130	2,2236	0,0125
Cromo	0,1591	0,0009	0,1339	0,0008	0,1248	0,0010
Estanho	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Manganês	7,8760	0,0655	6,9870	0,0322	7,1051	0,0658
Níquel	0,5456	0,0040	0,5568	0,0021	0,5462	0,0037
Zinco	9,0824	0,0622	10,4699	0,1899	9,6931	0,0596
Alumínio	49,7543	0,2275	32,7228	0,1638	26,5959	0,1870

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado

No estuário Galinhos/Guamaré podemos verificar através dos dados apresentados na **Tabela 20** que os íons metálicos que obtiveram maiores valores no ponto de coleta 3, foram o chumbo com teor de $0,1862 \mu\text{g/g}$; o cobre obteve $1,5173 \mu\text{g/g}$ e o zinco $9,3229 \mu\text{g/g}$. No ponto 2 os valores mais elevados foram para o cromo e o níquel cujos valores foram $0,1605$ e $1,6909 \mu\text{g/g}$ respectivamente. De acordo com a legislação todos os valores estão abaixo dos limites estabelecidos, com exceção do cromo cujos valores obtidos para todos os três pontos de coleta estão acima de $0,1 \mu\text{g/g}$. Novamente o cádmio e o estanho não foram detectados.

Neste estuário os valores mais elevados e seus respectivos pontos de coletas foram: $1,3744 \mu\text{g/g}$ para o bário no ponto 3; $0,1862 \mu\text{g/g}$ para o chumbo no ponto 3; $0,1605 \mu\text{g/g}$ para o cromo no ponto 2; $1,6909 \mu\text{g/g}$ para o níquel no ponto 2 e $147,5824 \mu\text{g/g}$ para o alumínio no ponto 2. Comparando os resultados obtidos por Costa e Silva (2008) temos que o valor obtido para o alumínio foi de $185,7 \mu\text{g/g}$ em agosto de 2007 e $143,1 \mu\text{g/g}$ em dezembro de 2007, portanto, valores bastante próximos aos determinados no presente trabalho.

No estuário Assu/Piranhas podemos verificar através dos dados da **Tabela 21** que os íons metálicos chumbo, cobre e cromo apresentaram maiores valores no ponto 1, tendo os seguintes teores respectivamente: $0,0252 \mu\text{g/g}$, $1,1885 \mu\text{g/g}$, $0,1466 \mu\text{g/g}$. Novamente como ocorreu nos estuários Potengi, Galinhos/Guamaré, os teores de cromo nesse estuário também está acima do limite máximo estabelecido pela legislação. O cádmio e o estanho não foram detectados.

Tabela 20 – Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Galinhos/Guamaré/RN – amostras *in natura* ($\mu\text{g/g}$).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* \pm dp		Média* \pm dp		Média* \pm dp	
Bário	1,1299	0,0017	1,1837	0,0016	1,3744	0,0037
Cádmio	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Chumbo	0,1319	0,0004	0,1565	0,0006	0,1862	0,0019
Cobre	0,9589	0,0058	1,0393	0,0030	1,5173	0,0055
Cromo	0,1114	0,0002	0,1605	0,0007	0,1336	0,0002
Estanho	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Manganês	4,0920	0,0089	4,3055	0,0039	7,8302	0,0259
Níquel	1,1349	0,0025	1,6909	0,0006	1,4287	0,0025
Zinco	7,4267	0,0182	7,3374	0,0032	9,3229	0,0199
Alumínio	98,3502	0,1014	147,5824	0,1710	119,6200	0,4704

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado

No estuário Assu-Piranhas o valor mais elevado entre todos os estuários foi para o manganês que obteve $9,2672 \mu\text{g/g}$, cujo valor é superior aos encontrados por Costa e Silva (2008) que foram de $1,2 \mu\text{g/g}$ em agosto e de $7,0 \mu\text{g/g}$ em dezembro de 2008.

Quanto ao bário, o manganês e o alumínio estes íons metálicos foram detectados em todos os três pontos de coleta de todos os estuários. No entanto, a legislação não estabelece valores para os limites máximos de tolerância.

Os teores encontrados merecem atenção, pois segundo Petersen (2006) o alumínio algumas vezes foi encontrado no cérebro de portadores do mal de Alzheimer e vem sendo assunto de debates há anos. Os resultados das investigações têm sido inconsistentes, e até o momento não existem provas irrefutáveis de que fatores ambientais ou fatores relacionados com o estilo de vida aumentam o risco de uma pessoa desenvolver o mal de Alzheimer.

Quanto à presença do alumínio no molusco *Mytella falcata*, torna-se um fato que merece atenção, pois o molusco tem sido utilizado como fonte de alimentação pela população e esses íons metálicos sofrem bioacumulação.

O estanho não foi detectado em nenhum dos estuários estudados, e o cádmio como já foi comentado anteriormente foi detectado apenas no ponto de coleta 1 do estuário Guaraíra/Papeba/RN.

Tabela 21 – Teores de íons metálicos determinados em amostras do molusco *Mytella falcata* coletados no Estuário Piranhas/Assu/RN – amostras *in natura* ($\mu\text{g/g}$).

Íons metálicos	Ponto de coleta 01		Ponto de coleta 02		Ponto de coleta 03	
	Média* \pm dp		Média* \pm dp		Média* \pm dp	
Bário	0,4795	0,0037	0,4367	0,0020	0,4081	0,0024
Cádmio	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Chumbo	0,0252	0,0001	0,0103	0,0000	0,0197	0,0002
Cobre	1,1885	0,0040	1,1790	0,0045	1,1875	0,0052
Cromo	0,1466	0,0012	0,1276	0,0005	0,1343	0,0005
Estanho	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Manganês	5,2749	0,0349	6,8109	0,0177	9,2672	0,0487
Níquel	0,7097	0,0042	0,7419	0,0024	0,8602	0,0048
Zinco	8,0602	0,0510	8,1331	0,0266	8,4454	0,0528
Alumínio	82,5113	0,6565	64,4357	0,3609	61,3789	0,2614

* média de triplicatas

**N.D – Não Detectado

4.5 ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) APLICADA AOS TEORES DE ÍONS METÁLICOS NAS AMOSTRAS SECAS (DESIDRATADAS).

Para verificarmos as similaridades foi construída um modelo com 2 PCs. Antes de utilizar a PCA os dados originais foram pré-processados utilizando o auto-escalamento para dar a mesma importância para todas variáveis. O Gráfico dos *scores* e *loadings* das amostras secas estão apresentados nas **Figuras 33** e **34**, e explicam 83% da variância dos dados para classificar as 15 amostras analisadas, sendo 54% da variância total descrita pela primeira componente principal e 29% descrita pela segunda componente principal.

Através da PCA dos *scores* PC1 x PC2 apresentado na **Figura 33** podemos verificar que as localidades onde foram realizadas as coletas das amostras foram agrupadas em 4 grupos distintos o que caracteriza uma similaridade para cada localidade contida em seus respectivos grupos.

Sendo assim, o primeiro grupo seria formado pelos estuários de Guaraíra e Curimataú, o segundo pelo estuário Potengi, o terceiro por Assu/Piranhas e o quarto pela localidade de Guamaré.

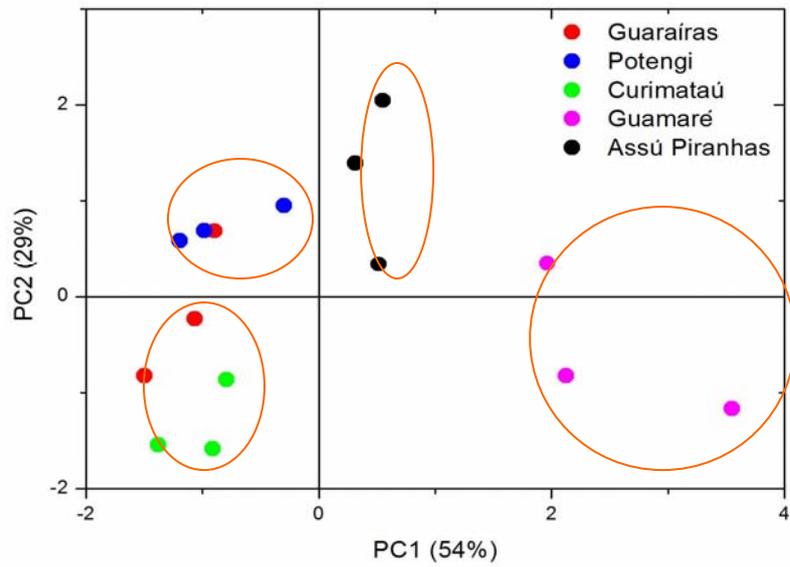


Figura 33 – Dados da determinação de íons metálicos nas amostras do molusco *Mytella falcata* desidratados (secos) coletados nos estuários Potiguares, *scores* da PC1 x PC2.

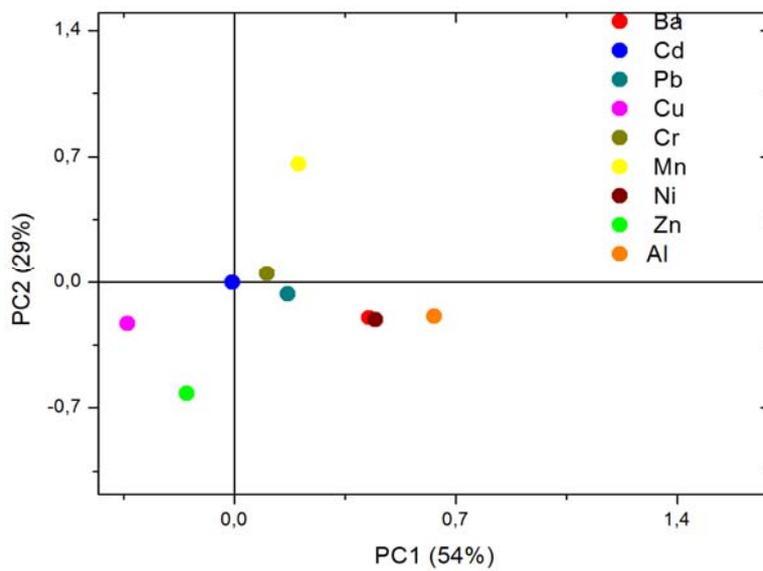


Figura 34 – Dados da determinação de íons metálicos nas amostras do molusco *Mytella falcata* desidratados (secos) coletados nos estuários Potiguares, *loadings* da PC1 x PC2.

Nos resultados apresentados pela PCA dos loadings através da **Figura 34**, podemos observar o padrão de distribuição dos íons metálicos com teores similares nos estuários.

Sendo assim, o grupo Guaraíra e Curimataú apresenta similaridade para a presença de Zn e Cu. Os teores em $\mu\text{g/g}$ de Zn para os três pontos de coleta de cada estuário foram: 68,6439; 66,7077; 62,2211; para Guaraíra e 55,2784; 52,5155; 56,6509; para Curimataú. Quanto ao Cu os teores foram: 12,1624; 11,8371 e 11,5723 para Guaraíra e 10,7881; 9,3068; 12,0718 para Curimataú.

Estes teores de Zn e Cu podem estar relacionados com as atividades econômicas desenvolvidas na região como a carcinicultura que é bastante intensa. Segundo Oliveira (2006), 1 Kg de ração comercial para camarões contém aproximadamente 50 mg de cobre e 100mg de zinco e 10 mg de manganês.

A atividade de carcinicultura lança no estuário e no mar sem nenhum tratamento a água dos viveiros após a despesca, contaminada com restos de ração, antibióticos, hormônios, excrementos e metabissulfito de sódio, produto químico poluente, usado para matar o camarão depois do procedimento da despesca e garantir a dureza do camarão, no transporte, armazenagem e comercialização do produto (NUNES, 2006).

Com relação ao estuário Potengi este pode ser caracterizado pela presença de Mn e Cr. Para o Mn os teores foram de 48,6169; 40,1410; 40,9173 e para o Cr os teores foram 0,9837; 0,7687; 0,7188 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

O estuário Assu/Piranhas caracteriza-se pela presença dos íons metálicos Mn com teores de 36,1121; 42,2535; 57,2682 $\mu\text{g/g}$ respectivamente e Cr com valores de 1,0032; 0,7917; 0,8305 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

O Mn presente nas amostras também pode ter sido contribuição da atividade de carcinicultura presente no estuário do rio Potengi. E o cromo pela presença da atividade de curtimento do couro que existiu há alguns anos na região. No estuário Assu/Piranhas existe uma intensa atividade salineira e atividade de artesanato com tingimento de redes que podem ter contribuído para os teores detectados nas amostras.

No estuário Guamaré podemos observar que apresentou valores similares entre os íons metálicos Ba, Ni. Os teores de Ba foram: 8,7957; 9,1944 e 7,9619 $\mu\text{g/g}$. Para o Ni foram 8,8338; 13,1337 e 8,2776 $\mu\text{g/g}$. Nesta região destaca-se o Pólo Industrial petrolífero de Guamaré, a indústria salineira e a carcinicultura.

A exploração de petróleo e gás *offshore* deve ser considerada uma importante fonte antropogênica de derivados do petróleo. Partículas em suspensão e outras substâncias químicas, como metais pesados que são constituintes de fluidos de perfuração e do petróleo

também podem ser encontrados em áreas de atividade petrolíferas. Os metais mais comuns que resultam dessa atividade são o Ba, Cr, Pb, Zn, Ni, V, Cu, Cd, Mn, As e Hg (NASCIMENTO, 2008).

É importante lembrar que a presença de alguns metais deve-se a contribuição geogênica, no entanto algumas atividades antropogênicas contribuem para elevar os níveis desses metais no meio ambiente.

Segundo Thomas (2001) e Rosa (2006) Apud Nascimento (2008), um poço perfurado já apresenta grandes impactos sobre a fauna e a flora. Sendo assim, é possível que os íons metálicos detectados nas amostras analisadas de *Mytella falcata* podem ter origem das atividades antropogênicas desenvolvidas nas regiões estudadas.

4.6 ANÁLISES DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) APLICADA AOS TEORES DE ÍONS METÁLICOS NAS AMOSTRAS *IN NATURA*.

As similaridades das amostras foram verificadas através da análise de componentes principais utilizando um modelo com 2 PCs. O Gráfico dos *scores* e *loadings* das amostras *in natura* estão apresentados nas **Figuras 35** e **36**, que explicam 91% da variância dos dados para classificar as 15 amostras analisadas, sendo 62% da variância total descrita pela primeira componente principal e 29% descrita pela segunda componente principal.

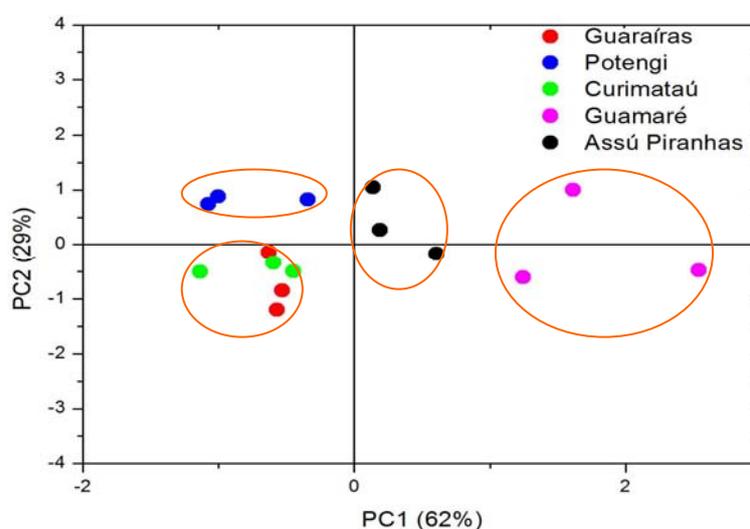


Figura 35 – Dados da determinação de íons metálicos nas amostras do molusco *Mytella falcata in natura*, coletados nos estuários Potiguares, *scores* da PC1 x PC2.

A análise de componentes principais dos *scores* PC1 x PC2 apresentado na **Figura 35** mostra que os estuários foram distribuídos em 4 grupos de maneira muito semelhante ao resultado obtido para as amostras desidratadas. Este fato é coerente, uma vez que amostras diferem apenas pelo seu teor de umidade. Os grupos que apresentaram similaridade foram: Curimataú e Guaraíra/Papeba. O Potengi, Assú/Piranhas e o Guamaré/Galinhos ficaram isolados.

Nos resultados apresentados pela PCA dos loadings através da **Figura 36**, observamos o padrão de distribuição dos íons metálicos com teores similares nos estuários.

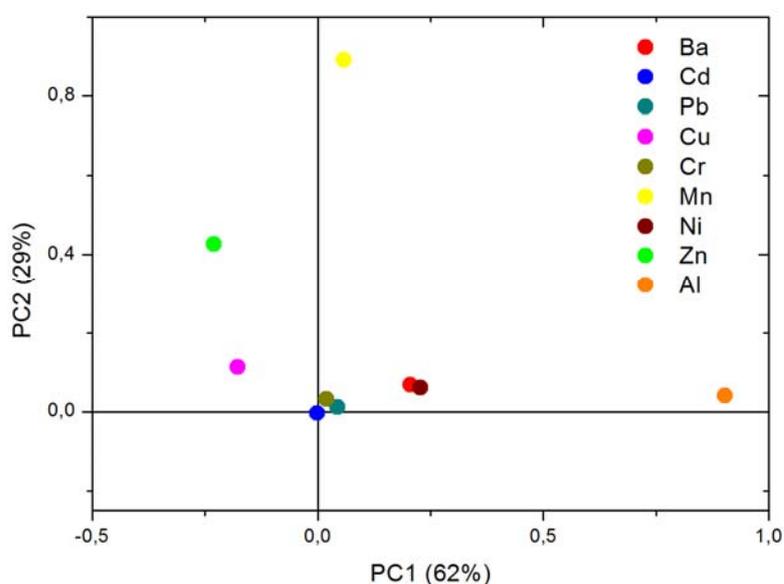


Figura 36 – Dados da determinação de íons metálicos nas amostras do molusco *Mytella falcata* in natura, coletados nos estuários Potiguares, *loadings* da PC1 x PC2.

O Zn e o Cu apresentam similaridade em seus teores para os estuários Guaraíra/Papebas e Curimataú. Os teores de Zn para os três pontos de coletas de cada estuário foram: 7,7694; 8,5535; 7,6433 $\mu\text{g/g}$ para Guaraíra/Papebas e 8,7115; 9,2230; 8,7854 $\mu\text{g/g}$ para Curimataú. Os teores de cobre foram: 1,5160; 1,5163; 1,6279 $\mu\text{g/g}$ para Guaraíra/Papebas e 1,5436; 1,6358; 1,6337 $\mu\text{g/g}$ para Curimataú.

Os estuários Curimataú, Guaraíra/Papeba, e Potengi apresentam valores similares para o Zn cujos valores são 8,7115; 9,2230; 8,7854 $\mu\text{g/g}$; 7,7694; 8,5535; 7,6433 $\mu\text{g/g}$ e 9,0824; 10,4699; 9,6931 $\mu\text{g/g}$ respectivamente. E para o Cu com os seguintes valores são 1,5436; 1,6358; 1,6337 $\mu\text{g/g}$; 1,5160; 1,5163; 1,6279 $\mu\text{g/g}$ e 1,7843; 2,0752; 2,2236 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

O estuário Assu/Piranhas caracteriza-se pela presença de Pb cujos valores são 0,0252; 0,0103; 0,0197 $\mu\text{g/g}$ e pela presença de Cr com os seguintes valores 0,1466; 0,1276; 0,1343 $\mu\text{g/g}$.

Guamaré/Galinhas apresentou valores similares entre os íons Ba e Ni. Os valores foram 1,1299; 1,18,37; 1,3744 $\mu\text{g/g}$ e 1,1349; 1,6909; 1,4287 $\mu\text{g/g}$ respectivamente.

Os teores de alumínio foram mais elevados para todos os locais de coleta do estuário Guamaré/Galinhas com valores de 98,3502; 147,5824 e 119,6200 $\mu\text{g/g}$.

“Todos os que estão seriamente envolvidos na pesquisa científica tornam-se convencidos de que um espírito se manifesta nas Leis do Universo – um espírito amplamente superior ao dos homens, e diante do qual nós com nossos modestos poderes devemos nos sentir humildes”.

Albert Einstein

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Utilizando os moluscos bivalves *Mytella falcata* como amostra foi possível determinar os íons metálicos do alumínio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, manganês, níquel e zinco nos estuários estudados.

Nas amostras desidratadas o estuário Galinhos-Guamaré apresentou valores mais elevados que os outros estuários para o bário, chumbo, cromo, níquel e alumínio.

Nas amostras *in natura* o cromo apresentou valores acima do estabelecido pela Legislação Brasileira em todos os três pontos de coleta nos estuários Potengi, Galinhos-Guamaré e Piranhas-Assu, portanto, nestas condições existe um risco maior à saúde da população consumidora.

Através das Análises de Componentes Principais foi possível estabelecer um padrão de distribuição dos íons metálicos nos estuários Potiguares.

O padrão estabelecido poderá prever a origem de amostras desconhecidas (ex: produto vendido em supermercados) selecionando amostras que oferecem menor risco a população, pois os íons metálicos sofrem bioacumulação no organismo podendo atingir níveis tóxicos na população que consome estes moluscos com maior frequência.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a interferência da sazonalidade sobre o teor de íons metálicos nos moluscos *Mytella falcata*.
- Estudar a interferência da idade dos moluscos *Mytella falcata* sobre o teor dos íons metálicos.
- Realizar coletas periódicas para monitorar os teores de íons metálicos nos moluscos *Mytella falcata* dos estuários Potiguares.
- Realizar a determinação de íons metálicos nos moluscos *Mytella falcata* em outros estuários do Estado do Rio Grande do Norte.
- Estudar a correlação entre o teor de metais no ambiente e os moluscos.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E, A. **Avaliação de variações bioquímicas em moluscos bivalves em resposta ao estresse ambiental**. 2003. 195 f. Tese (Doutorado em Ciências – Área: Bioquímica) Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo/SP. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46131/tde-06082008-150607/>. Acesso em: 27 nov 2009.
- ALVES, F. L.; JARDIM, W, F; CADORE, S; ARRUDA, M, A, Z; SINICHOWSKI, P; MARRERO, J. Emprego da amostragem de suspensão na determinação de Cu e Zn em lapa antártica e Ni em sedimento de rio por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p.756-760, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n6/6781.pdf>. Acesso em: 02 out 2009.
- AMORIM, R, F; ALMEIDA, S, A, S; CUELLAR, M, Z; COSTA, A, M, B; GOMES, C. Mapeamento de uso e ocupação do solo da Bacia hidrográfica Piranhas/Açu, utilizando imagens CBERS e técnicas de classificação supervisionada. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 13., 2007, Florianópolis-SC. **Anais eletrônicos...**, Florianópolis: INPE, 2007. Disponível em: <http://marte.dpi.inpe.br/rep/dpi.inpe.br/sbsr@80/2006/11.14.21.04.51?languagebutton=pt-BR&mirror=dpi.inpe.br/banon/2003/12.10.19.30.54&searchsite=plutao.dpi.inpe.br:1912&searchmirror=dpi.inpe.br/plutao@1912/2009/05.18.14.56>. Acesso em: 01 jun 2009.
- ANDRADE, C, F, F. **Avaliação *IN SITU* da especiação de metais traços no estuário da lagoa dos patos utilizando o sistema DGT**. 2005. 86 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) – Curso de Pós-graduação em Oceanografia Física-Química-Geológica - Universidade Federal de Rio Grande. Rio Grande/RS. Disponível em: http://www.oceanfisquigeo.furg.br/dissertacoes/2005_Carlos_de_Andrade.pdf. Acesso em: 01 fev 2010.
- ANDRADE, R. G. S; ANDRADE, M. R; ALVES, J. P. H. Determinação de chumbo e cobre no sedimento do estuário do rio Japarutuba-SE. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 1, 2006. Natal-RN. **Anais...** Natal: CEFET/RN, 2006.
- BARRENTO, S; MARQUES, A; TEIXEIRA, B; CARVALHO, M. L; VAZ-PIRES, P. Accumulation of elements (S, As, Br, Sr, Cd, Hg, Pb) in two populations of Cancer pagurus: Ecological implications to human consumption. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, p.150-156, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6T6P-4TVJNPT-2-5&_cdi=5036&_user=687335&_pii=S027869150800611X&_orig=search&_coverDate=01%2F31%2F2009&_sk=999529998&_view=c&_wchp=dGLzVzz-zSkzS&_md5=9d5838edd5bdbe1638a66b872e582248&_ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 12 fev 2010.
- BISINOTI, M. C; JARDIM, W. F. **O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e sua importância para o estudo do ambiente**. Campinas-SP: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2004. (Caderno temático-volume 2, Instituto de Química

– IQ; Laboratório de Química Ambiental – LQA). Disponível em:
<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno2.pdf> Acesso em: 03 fev 2010

BRASIL. Constituição (1988). **Constituição da República Federativa do Brasil**: promulgada em 5 de outubro de 1988 / obra coletiva de autoria da Editora Saraiva com a colaboração de Antonio Luiz de Toledo Pinto, Márcia Cristina Vaz dos Santos Windt e Livia Céspedes. – 42. ed. atual. e ampl. – São Paulo: Saraiva, 2009. – (Coleção Saraiva de Legislação).

CAMILOTTI, F; MARQUES, M, O; ANDRIOLI, I; SILVA, A, R; JUNIOR, L, C, T; NOBILE, F, O. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Engenharia Agrícola**; Jaboticabal, v. 27, n.1, p.284-293, jan./abr. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/eagri/v27n1/23.pdf>. Acesso em: 03 jul 2009.

CARASEK, E; TONJES, J.W; SCHARF, M. Pré-concentração de chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**, v.25, n.5, p.748-752, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/11403.pdf>. Acesso em: 10 ago 2009

CARVALHO, G. P; CAVALCANTE, P. R. S; CASTRO, A. C. L; ROJAS, M. O. A. I. Preliminary assessment of heavy metal levels in *Mytella falcata* (Bivalvia, Mytilidae) from Bacanga River estuary, São Luís, State of Maranhão, Northeastern Brazil. **Revista Brasileira de Biologia**, v.60, n.1, p.11-16, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbbio/v60n1/a02v60n1.pdf> Acesso em: 04 fev 2010.

CARVALHO, R, M, W, N. **Determinação de íons metálicos em moluscos bivalves do manguezal da região petrolífera de São Francisco do Conde – Recôncavo Baiano**. 2006. 162 f. Tese (Doutorado em Ciências – Área de concentração Química Analítica) - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. Disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000404269.pdf>. Acesso em: 15 jul 2009.

CHAGAS-SPINELLI, A.C. O; COSTA, M. F; LIMA, E. S. Avaliação de métodos de métodos de preservação de tecidos moles de moluscos bivalves para análise geoquímica e uso como bioindicadores de contaminação ambiental: Caso do estuário de Barra de Jangadas, nordeste do Brasil. **Estudos geológicos**, v.16, n.2, p.67-82, 2006. Disponível em: <http://www.ufpe.br/estudosgeologicos/Chagas-Spinelli%20et%20al.pdf> Acesso em: 20 fev 2008

CHASIN, A, A, M; CARDOSO, L, M, N. Cádmio. In: Azevedo, F, A; Chasin, A. **A Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2004. cap.10, p.263-298, 2004.

CLEMENTE, A. L; MUNIZ, J. A. Avaliação do coeficiente de variação em experimentos com gramíneas forrageiras – Comunicação. **Ciências. Agrotécnica**, v.26, n.1, p.197-203, jan./fev., 2002. Disponível em: http://www.editora.ufla.br/revista/26_1/art23.PDF Acesso em: 14 dez 2009

CONCEIÇÃO, C, O. **Contaminação de aterros urbanos por metais pesados no município de Rio Grande-RS**. 2005. 120 f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia química, física e geológica) – Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande-RS. Disponível em: <http://www.lei.furg.br/atlantica/vol27/Numero2/mestrado.pdf> Acesso em: 09 fev 2010.

CORREIA, P. R. M; FERREIRA, M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p.481-487, 2007. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2007/vol30n2/41-ED05469.pdf> Acesso em: 09 fev 2010.

COSTA & SILVA, S. A. **Avaliação preliminar da concentração de metais pesados em *Mytella falcata* (Orbigny, 1846) em banco natural do estuário do rio Timbó município de Paulista Pernambuco, Brasil.** 2008. 58 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental) Instituto de Tecnologia do Estado de Pernambuco ITEP, Recife-PE. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp103313.pdf> Acesso em: 04 fev 2010

COSTA, J. R. **Distribuição de metais em peixes marinhos ao longo do litoral sudeste do Brasil.** 2007. 43f. Monografia (Bacharel em Ciências Biológicas – Ênfase em Ciências Ambientais) - Centro de Biociências e Biotecnologia – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.institutomilenioestuarios.com.br/pdfs/Monografias/16.JR_Costa.pdf Acesso em: 17 jun 2009

COSTA, K, G; NALESSO, R, C. Cultivo experimental de *Mytella falcata* (Orbigny, 1846) e *M. Guyanensis* (Lamarck, 1819), no Estuário do Rio Piraquê-Açu (Aracruz, ES). **Acta Limnológica Brasileira**, v.14, n.1, p.15-22, 2002. Disponível em: [http://www.sblimno.org.br/acta/my_web_sites/acta_limnologica_contents1401E_files/resumo%202_14\(1\).pdf](http://www.sblimno.org.br/acta/my_web_sites/acta_limnologica_contents1401E_files/resumo%202_14(1).pdf) Acesso em: 08 out 2009

DANTAS, S. T; SARON, E. S; DANTAS, F. B. H; YAMASHITA, D. M; KIYATAKA, P. H. M. Determinação da dissolução de alumínio durante cozimento de alimentos em panelas de alumínio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.2, p.291-297, abr-jun. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n2/13.pdf> Acesso em: 04 fev 2010

D'ASSUMPÇÃO, A. L. G; ALMEIDA, M. M. M; PAULA, D. P; LIMA, Y. C. P; ALEXANDRE, A. M. B. Qualidade da água no estuário do Rio Pirangi-CE. In: XVII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 17., 2007, São Paulo-SP. **Anais...** São Paulo: editora ABRH – Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2007.

DAVID, J. A. O; SALAROLI, R. B; FONTANETTI. The significance of changes in *Mytella falcata* (Orbigny,1842) gill filaments chronically exposed to polluted environments. **Micron**, v.39, p. 1293-1299, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIImg&_imagekey=B6T9N-4S0YXK3-1-C&_cdi=5119&_user=687335&_pii=S0968432808000735&_orig=search&_coverDate=12%2F31%2F2008&_sk=999609991&view=c&wchp=dGLbVtz-zSkzS&md5=b271addaf7cc082becca31c8b912414b&ie=/sdarticle.pdf Acesso em: 08 fev 2010.

DIAS, GILKA da MATA. **Cidade sustentável: fundamentos legais, política urbana, meio ambiente, saneamento básico.** Natal-RN: Ed. do autor, 2009.

DUARTE, R, P, S; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), Níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n.1, p.46-58, 2000. <http://files.engenharia-ambiental.webnode.com/200000032-7ec0c7fba6/AVALIA%20C%27%20C%83O%20DO%20C%27%81DMIO-CHUMBO-N%20C%8DQUEL%20E%20ZINCO%20EM%20SOLOS%20PLANTAS%20E%20CABELO%20HUMANOS.pdf> Acesso em: 03 fev 2010

DUFFUS, J, H. "Heavy Metal – A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n.5, p. 793-807, 2002. Disponível em: <http://media.iupac.org/publications/pac/2002/pdf/7405x0793.pdf> Acesso em: 19 jun 2009

ENELTON, F. **Mercúrio e sulfetos volatizáveis por ácidos na bacia do rio Jundiá-SP**. 2009. 253 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Faculdade de engenharia civil, arquitetura e urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=000467342> Acesso em: 01 fev 2010

FATORELLI, L; CORSEUIL, H, X. Avaliação de risco ecológico para a estação intermediária de Guaratuba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13., 2004, Cuiabá - MT. **Anais eletrônicos...** Cuiabá: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. 2004 Disponível em: <http://www.remas.ufsc.br/Publicacoes/apcn033.pdf> Acesso em: 01 mai 2009.

FERRAZ, G. M. **Aspectos socioambientais de áreas costeiras com potencialidades aquícola no município de Niterói-RJ**. 2006 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) Programa de Pós-graduação em Ciência Ambiental – Centro de Estudos Gerais – Universidade Federal Fluminense. Niterói-RJ.

FERREIRA, A. G; MACHADO, A. L. S; ZALMON, I. R. Temporal and spatial variation on heavy metal concentrations in bivalves *Perna perna* (LINNAEUS, 1758) on the northern coast of Rio de Janeiro State, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology – an International Journal**, v. 47, n.2, p. 319-327, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/babt/v47n2/20581.pdf> Acesso em: 20 nov 2009

FERREIRA, C. A; PIMENTA, H, C, D. Recuperação e valorização das nascentes do rio Jaguaribe em Natal/RN. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande-MS. **Anais eletrônicos...** Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. Disponível em: <http://bvsde.paho.org/bvsacd/abes23/IV-058.pdf> . Acesso em: 15 fev 2008.

FERREIRA, E. C; RODRIGUES, S. H. B. G; FERREIRA, M. M. C; NÓBREGA, J. A; NOGUEIRA, A. R. A. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. **Ecletica Química**, v. 27, n. especial, p. doi: 10.1590/S0100-46702002000200007 , 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46702002000200007&script=sci_arttex Acesso em: 01 fev 2010

FIDELMAN, P, I, J. Impactos causados por tensores de origem antrópica no sistema estuarino do rio Santana, Ilhéus, Bahia. In: SEMANA NACIONAL DE OCEANOGRAFIA, 12., 1999, Rio de Janeiro-RJ. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro:UERJ, 1999. Disponível em: <http://pedrofidelman.net/pdf/Fidelman.1999.XIISNO.pdf> Acesso em: 08 maio 2009

GARCIA, S. C; GIODA, A; NASCIMENTO, D. B. O problema da contaminação na determinação de traços de alumínio. **Química Nova**, v.20, n.4, p.407-411, 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n4/4966.pdf> Acesso em: 10 fev 2010.

GUEDES, J. A; LIMA, R. F. S; S, L. C. Metais pesados em água do rio Jundiá – Macaíba-RN. **Revista de Geologia**, v.18, n.2, p.131-142, 2005. Disponível em: http://www.revistadegeologia.ufc.br/11_2005.pdf Acesso em: 20 fev 2008

GUIMARÃES, I. B; ROSSI, L. F. S. Estudo dos constituintes dos fluídos de perfuração: Proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 17, 2008, Recife-PE. **Anais eletrônicos ...** Recife:Associação Brasileira de Engenharia Química, 2009.
<http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/congressos/Estudo%20dos%20Constituintes%20dos%20Fluidos%20de%20Perfura%E7%E3o%20proposta%20de%20uma%20Formula%E7%E3o%20Otimizada%20e%20Ambientalmente%20Correta%20COBEQ%202008.pdf>
Acesso em: 18/12/2009

GUIMARÃES, V; SÍGOLO, J.G. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (Corbicula fluminea) – Rio Ribeira de Iguape-SP. **Química nova**, v. 31, n.7, p. 1696-1698, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000700018&script=sci_arttext Acesso em: 08 mai 2009

HENRIQUES, C. B. **Espectrometria de raios-X aliada a quimiometria na determinação de parâmetros de petróleo**. 2008. 208p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000447797> Acesso em: 01 fev 2010

IKEM, A; EGILLA, J. Trace element content of fish feed and bluegill sunfish (Lepomis macrochirus) from aquaculture and wild source in Missouri. **Food Chemistry**, n.110, p. 301-309, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6T6R-4RSRDPH-6-3&cdi=5037&user=687335&pii=S0308814608001659&orig=search&coverDate=09/15/2008&sk=998899997&view=c&wchp=dGLbVzz-zSkzk&md5=c07ff2a55f85a1eb8b28dbcbce9bf0ba&ie=/sdarticle.pdf Acesso em: 28 abr 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. São Paulo: O Instituto, 2005.

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. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2004/vol27n3/03-AR03073.pdf> Acesso em: 14 jul 2009

LEITE, F. Amostragem Analítica. **Revista Analytica**. n.6, p. 52-59. 2003. Disponível em: http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed_anteriores/06/6%20Art%20Amostragem.pdf Acesso em: 10 fev 2010.

LEME, A. B; MONTEIRO, M; MATTOS, K, M. C; GONZALEZ, M. H; NÓBREGA, J. A. Determinação de metais essenciais e tóxicos em resíduos de couro por ICP/OES. In: JORNADA CIENTÍFICA DA UFSCar. 8, 2009, São Carlos-SP. **Anais eletrônicos...**, São Carlos: UFSCar, 2009. <http://www.jornada2009.nit.ufscar.br/cic/uploads/C39/C39-070.pdf> Acesso em: 03 fev 2010.

LIRA, G. M; FILHO, J. M; SANT'ANA, L. S; TORRES, P, R; OLIVEIRA, A. C; OMENA, C. M. B; NETA, M. L. S. Perfil de ácidos graxos, composição centesimal e valor calórico de moluscos crus e cozidos com leite de coco da cidade de Maceió-AL. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.40, n.4, São Paulo, p.529-537, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbcf/v40n4/v40n4a10.pdf> Acesso em: 04 nov 2009.

LOPES, D, V; PIMENTA, M, G, R; SANTOS, J, A; MENEZES, F, G, R; CASCON, H, M; MARINS, R, V; LACERDA, L, D. Contaminação por Cu, Zn e Cd em bivalves nos estuários de Fortaleza. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC. 57, 2005, Fortaleza – CE. **Anais eletrônicos...**, Fortaleza: Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Disponível em: http://www.sbpcnet.org.br/livro/57ra/programas/SENIOR/RESUMOS/resumo_2049.html Acesso em: 05 jun 2009.

LÖTTER, S. J. **Identification and quantification of impurities in zircon, pdz and other reevant zirconium products**. 2008. 135 f. Magister Scientiae. Department of Chemistry, University of the Free State. Disponível em: <http://etd.uovs.ac.za/ETD-db/theses/available/etd-09042009-111752/unrestricted/LotterSJ.pdf> Acesso em: 03 fev 2010.

LOURIA, D, B. Envenenamento por oligoelementos. In: Wyngaarden, J, B; Smith, L, H. (Ed.). **Tratado de Medicina Interna**. 18. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1990. v. 2, Cap. 25, p. 2094-2101.

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. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.61 n.1, p.13-18, 2002. Disponível em: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=LILACS&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=341458&indexSearch=ID> Acesso em: 09 fev 2010

MARINS, R, V; FILHO, F, J, P; ROCHA, C, A, S. Geoquímica de fósforo com indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuáricos do rio Jaguaribe – costa nordeste oriental brasileira. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1208-1214, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500029 Acesso em: 22 fev 2008

MARTINS, I. Manganês. In: Azevedo, F, A; Chasin, A. A. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2004. cap.3, p.67-97, 2004.

MATOS, G. D; PEREIRA-FILHO, E. R; POPPI, R. J; ARRUDA, M. A. Z. M. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Revista Analytica**, n. 6, p.38-50, 2003. Disponível em: http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/ed_anteriores/06/6%20Art%20Quimiometria.pdf Acesso em: 03 fev 2010

MEDEIROS, R. L. S. **Avaliação das condições químicas e físicas dos sedimentos do estuário Jundiá-Potengi**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.

MELO, R, H, M, C. **Estudo da concentração de metais pesados em (*Crassostera rizophorae*), sedimento e água do manguezal do Rio potengi**. 2004. 58f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica). Centro de Biociências. Departamento de Bioquímica. Universidade Federal do Rio grande do Norte, Natal/RN.

MÍDIO, A, F. **Toxicologia de Alimentos**. cap. 3, São Paulo: Varela Editora; Livraria Ltda, p.111-130, 2000.

MORAES, M, P, G, de. **Determinação de metais pesados em lodos de esgoto por espectrometria de fluorescência de raio X**. 2003. 65f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP. Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000309313> Acesso em: 29 out 2009

NASCIMENTO, L. A. **Diagnóstico da possível influência da atividade petrolífera em sedimentos de fundo da Baía Piranhas-Açu, região baixo Açu/RN**. 2008. 124f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Centro de Ciências Exatas e da Terra. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo – PPGCEP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal,RN.

NIPPER, M. Current approaches and future directions for contaminat-related impact assessments in coastal environments: Brazilian perspective. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, n.3, p.433-447, 2000. Disponível em: <http://www.ingentaconnect.com/content/els/14634988/2000/00000003/00000004/art00046> Acesso em: 08 jul 2009

NUNES, E. **Geografia física do Rio Grande do Norte**. Natal-RN: Ed. Imagem Gráfica, 2006.

OLIVEIRA, J, A; CAMBRAIA, J; CANO, M, A, O; JORDÃO, C, P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvínia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal** v.13, n.3, p.329-341, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbfv/v13n3/9263.pdf> Acesso em: 20 fev 2008

OLIVEIRA, J, A; LEITE, T, S. Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da zona costeira e marinha – Caracterização dos ecossistemas costeiros do Estados do Rio Grande do Norte, Ceará e Piauí. Base de Dados Tropicais. Natal, p.1-16, 1999. <http://bdt.fat.org.br/workshop/costa/nordeste> . Acesso em: 24 fev 2005.

OLIVEIRA, J, P. Níquel. In: Azevedo, F, A; Chasin, A. A. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2004.cap. 5, p.127-142, 2004.

OLIVEIRA, M, S, R. **Estudo da especiação de metais traços em sedimentos de um tanque de cultivo de camarão marinho do município de Santa Rita**. 2006. 69f. Dissertação

(Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB. Disponível em: http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/dissertacoes/Dissertacao_Maria_Socorro_Ribeiro.pdf
Acesso em: 03 fev 2010

PAOLIELLO, M, M, B; DE CAPITANI, E, M. Chumbo. In: Azevedo, F, A; Chasin, A. A. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2004. cap. 12, p.353-398, 2004.

PATACA, L. C. M. **Análises de mel e própolis utilizando métodos quimiométricos de classificação e calibração**. 2006. 102f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000406839> Acesso em: 09 fev 2010.

PEDROSA, L. F. C; COZZOLINO, S. M. F. Composição centesimal e de minerais de mariscos crus e cozidos da cidade de Natal/RN. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v.21, n.2, p.154-157, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v21n2/7459.pdf> Acesso em: 21 dez 2009

PEDROZO, M, F, M. Cobre, In: Azevedo, F, A; Chasin, A. A. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2004. cap.6, p.143-185, 2004.

PEREIRA, M, O; HENRIQUES, M. B; ZENEBOM, O; SAKUMA, A; KIRA, C. S. Determinação dos teores de Hg, Pb, Cd, Cu e Zn em moluscos (*Crassostrea brasiliiana*, *Perna perna* e *Mytella falcata*). **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.61, n.1, p.19-25, 2002. http://biblioteca.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=27&func=showdo wn&id=292 Acesso em: 20 fev 2008.

PETERSEN, R. O que causa o mal de Alzheimer. In: _____ **Guia da Clínica Mayo sobre o Mal de Alzheimer**. Tradução por Marcos José da Cunha. Rio de Janeiro: Anima Editora, 2006. cap. 4, p. 41-52.

PETRY, C. F. **Determinação de elementos traços em amostras ambientais por ICP/OES**. 2005. 90f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre, RS. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/4604/000458195.pdf?sequence=1> Acesso em: 03 fev 2010

PINHEIRO, C. H. R; SÍGOLO, J. B. Metais pesados e elementos associados do lodo de esgoto da ETE Barueri – região metropolitana de São Paulo diante do fator sazonalidade. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21, n.2, p.151-166, 2007. Disponível em: <http://sbgq.org.br/arquivos/art10138.pdf> Acesso em: 08 fev 2010.

Projeto de Zoneamento Ecológico-Econômico do Litoral do Rio Grande do Norte-ZEE/RN. “Subsídios para a elaboração de normas do ZEE dos estuários do Rio Grande do Norte”. Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente-IDEMA. 2005. 37p. Natal, Brasil. <http://www.google.com.br/#hl=pt-BR&q=%E2%80%9CSubs%C3%ADdios+para+a+elabora%C3%A7%C3%A3o+de+normas+do+ZEE+dos+estu%C3%A1rios+do+Rio+Grande+do+Norte%E2%80%9D.&meta=&aq=f&oq=%E2%80%9CSubs%C3%ADdios+para+a+elabora%C3%A7%C3%A3o+de+normas+d>

[o+ZEE+dos+estu%C3%A1rios+do+Rio+Grande+do+Norte%E2%80%9D.&fp=100a0d77b1901992](http://www.zee-dos-estuarios-do-rio-grande-do-norte.gov.br/portal/portal.jspx?menu=100a0d77b1901992) Acesso em: 03 fev 2010

RIBEIRO, F, A. Análise do efeito de diferentes métodos de conservação na determinação da contaminação da carne do molusco bivalve *Tivela mactroides* por coliformes totais e fecais. Monografia (Estágio Supervisionado do Curso de Ciências Biológicas) – Centro Universitário da Fundação de Ensino Otávio Bastos, São João da Boa Vista-SP, 2004.

[http://www.costabrasilis.org.br/projetos/berbigao/PDF/Ribeiro%20\(04\)%20Analise%20da%20Qualidade%20microbiologica%20do%20molusco%20bivalve%20Tivela%20mactroides.pdf](http://www.costabrasilis.org.br/projetos/berbigao/PDF/Ribeiro%20(04)%20Analise%20da%20Qualidade%20microbiologica%20do%20molusco%20bivalve%20Tivela%20mactroides.pdf)
Acesso em :07 mai 2009

ROJAS, M. O. A. I; CAVALCANTE, P. R. S; SOUZA, R. C; DOURADO, E. C. S. Teores de zinco e cobre em ostras (*Crassostrea rhizophorae*) e sururu (*Mytella falcata*) do estuário do rio Bacanga em São Luís (MA). **Boletim do Laboratório de Hidrobiologia**, n.20, p.01-08. 2007. Disponível em: http://www.labohidro.ufma.br/upload_art/vol20_artigo01.pdf Acesso em: 09 fev 2010.

RUELAS-INZUNZA, J. R; PAÉZ-OSUMA, F. Comparative bioavailability of trace metals using three filter-feeder organisms in a subtropical coastal environment (Southeast Gulf of Califórnia). **Environmental Pollution**, v.107, n.3, p.437-444, 2000.

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIImg&_imagekey=B6VB5-3YDGBF0-M-16&_cdi=5917&_user=687335&_pii=S0269749199001578&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F2000&_sk=998929996&_view=c&_wchp=dGLbVtb-zSkWA&_md5=30452c78f95f86199848657f270296db&_ie=/sdarticle.pdf Acesso em: 10 dez 2009

SAMPAIO, S. A. **Quantificação de metais em águas e sedimentos do reservatório Billings por fluorescência de raios X com reflexão total e radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2007. 186f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.

SANTANA, G. P; BARRANCAS, P. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus-AM. **Acta Amazônica**, v. 37, n.1, p.111-118.

2007. Disponível em: [http://www.google.com/search?hl=pt-BR&q=de+metais+pesados+\(Co%2C+Cu%2C+Fe%2C+Cr%2C+Ni%2C+Mn%2C+Pb+e+Zn\)+na+Bacia+do+Tarum%C3%A3-A%C3%A7u+Manaus-](http://www.google.com/search?hl=pt-BR&q=de+metais+pesados+(Co%2C+Cu%2C+Fe%2C+Cr%2C+Ni%2C+Mn%2C+Pb+e+Zn)+na+Bacia+do+Tarum%C3%A3-A%C3%A7u+Manaus-) Acesso em: 09 fev 2010.

SANTOS, E. O. **Caracterização, biodegradação e tratabilidade do efluente de uma lavanderia industrial**. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

SANTOS, C, R. Alumínio. In: Azevedo, F, A; Chasin, A. A. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2004.cap.1, p.1-33, 2004.

SANTOS, H. S. S; PALMEIRA, A; ARRUDA, D; TAGLIARO, C. H; BEASLEY, C. R. Monitoramento de mexilhões *Mytella falcata* localizados em Nova Olinda-PA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ZOOLOGIA, 25, 2004, Brasília-DF. **Anais eletrônicos...**, Nova Olinda: Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos / SEMARH, 2004.Disponível em: <http://www.semarh.rn.gov.br/detalhe.asp?IdPublicacao=5899> em:21 dez 2009.

SANTOS, J, S; SANTOS, M, L, P; OLIVEIRA, E. Estudo da mobilidade de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semi-árido brasileiro aplicando análises de componentes principais. **Química Nova**, v. 31, n.5, p.1107-111, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422008000500032&script=sci_arttext Acesso em: 27 jan 2010

SEMMLER, M. G. M. C. Biomonitorização de Hg, Cd, Pb e outros elementos em áreas costeiras do Estado de São Paulo por meio do mexilhão transplantado *Perna perna* (LINNAEUS, 1758). 2007, 155 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo-SP. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Marilia%20Gabriela%20Miranda%20Catharino%20Semmler_D.pdf Acesso em: 12 fev 2010.

SENA, M, M; POPPI, R, J; FRIGHETTO, R, T, S; VALARINI, P, J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análises de solo. **Química nova**, v. 23, n.4, p. 547-556, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n4/2656.pdf> Acesso em: 01 fev 2010

SILVA, C, A, R; SMITH, B, D; RAINBOW, P, S. Comparative biomonitors of coastal trace metal contamination in tropical South América (N. Brazil). **Marine Environmental Research** v.61, n.4 p.439-455, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6V7H-4JDN6F1-1-5&cdi=5843&user=687335&pii=S0141113606000171&orig=search&coverDate=05%2F31%2F2006&sk=999389995&view=c&wchp=dGLbVlz-zSkWA&md5=08ba34b077b6075116b0a4b90cb5c762&ie=/sdarticle.pdf Acesso em: 17 dez 2009

SILVA, C, S. Cromo. In: Azevedo, F, A; Chasin, A. A. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2004.cap. 2, p.35-65, 2004.

SILVA, C. A. R (Org.). Caracterização física, físico-química e química dos estuários Apodi, Conchas, Cavalos, Açú, Guamaré, Galinhos, Ceará-Mirim, Potengi, Papeba e Guaraíra. 2004. 45p. Departamento de Oceanografia e Limnologia. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. Relatório Final: Físico-química Marinha (Litoral Oriental). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Brasil. Disponível em: [http://www.idema.rn.gov.br/arquivos/8/Produto1%20\(Litoral%20Oriental\)/Dados%20f%EDsicos%20-%20Estu%ELrios%20Lit%20Oriental.pdf](http://www.idema.rn.gov.br/arquivos/8/Produto1%20(Litoral%20Oriental)/Dados%20f%EDsicos%20-%20Estu%ELrios%20Lit%20Oriental.pdf) Acesso em: 03 mar 2008

SILVA, C. A. R (Org.). Caracterização física, físico-química e química dos estuários Apodi, Conchas, Cavalos, Açú, Guamaré, Galinhos, Ceará-Mirim, Potengi, Papeba e Guaraíra. 2004. 54p. Departamento de Oceanografia e Limnologia. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. Relatório Final: Físico-química Marinha (Litoral Setentrional). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Brasil. Disponível em: [http://www.idema.rn.gov.br/arquivos/8/Produto2%20\(Litoral%20Setentrional\)/Litoral%20Setentrional%20\(Quimica\).PDF](http://www.idema.rn.gov.br/arquivos/8/Produto2%20(Litoral%20Setentrional)/Litoral%20Setentrional%20(Quimica).PDF) Acesso em: 03 mar 2008

SILVA, C. R. R. **Água produzida na extração de petróleo**. 2000. 27 f. Monografia (Curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na industria) - Escola Politécnica – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal da Bahia. Disponível em:

http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/monografias/mono_remi_r_silva.pdf Acesso em: 18 ago 2009

SILVA, D, R, V; AMARO, V, E; SOUZA, F, E, L; SOUTO, M, V, S; ARAÚJO, A, B; SOUZA, A, S; LIMA, F, B; MELO, B, S; FERREIRA, A, T, S; ROGÉRIO, A, P, C. Uso de imagens IKONOS de alta resolução como base para o mapeamento temático em escala 1: 10.000 do Sistema Estuário Apodi-Mossoró e seus entornos no litoral setentrional do Rio Grande do Norte. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 12., 2005, Goiânia-GO. **Anais eletrônicos...** Goiânia: INPE, 2005. Disponível em: <http://marte.dpi.inpe.br/rep/ltid.inpe.br/sbsr/2004/11.19.19.36> Acesso em: 28 mai 2009

SILVA, E, S. Zinco. In: Azevedo, F, A; Chasin, A. A. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2004.cap.7, p.187-201, 2004.

SILVA, G. S; BRITO, V. B; NASCIMENTO, A. E; CAMPOS-TAKAKI, G. M. Águas estuarinas e sustentabilidade social local: um estudo da pesca artesanal do camarão-branco (*Litopenaeus schmitti* Crustácea, de capoda, penaeidae) no estuário do Rio Formoso, Pernambuco, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. Suplemento especial.n.1.2 semestre, p.40-47, 2006. <http://eduep.uepb.edu.br/rbct/sumarios/resumos/aguasestuarinas.htm> Acesso em: 17 dez 2009

SILVA, O, R; FIGUEIREDO, P, J, M. Considerações Ambientais para o desenvolvimento sustentável da atividade portuária: uma análise da interfase porto-estuário. **Revista de Ciência e Tecnologia**. v.11, n. 20, p.99-104, 2002. Disponível em: <http://www.unimep.br/phpg/editora/revistaspdf/rct20art12.pdf> Acesso em: 26 fev 2008

SIMONI, D. A. **Adsorção de Zn^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} em fosfatos de cálcio e fase Óssea inorgânica**. 2004. 105f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas-SP. Disponível em: <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000375933.pdf> Acesso em: 08 fev 2010.

SKOOG, D. A; WEST, D. M; HOLLER, F. J; CROUCH, S. R. Espectroscopia atômica. In: _____. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução por Marco Grassi; Revisão técnica por Célio Pasquini. 8. Ed. São Paulo: Thomson Learning, 2007. Cap. 28, p. 796-829.

SOARES, L. V. Preparo de amostras. In: _____. **Curso básico de instrumentação para analistas de alimentos e fármacos**. Barueri, SP: Manole, 2006. cap.1.

SISTI, C. **Aplicação de diferentes metodologias na preparação de matrizes orgânicas para a determinação voltamétrica de elementos traços**. 2001. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo-SP. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Cristina%20Sisti_M.pdf Acesso em: 10 fev 2010.

SOMBRIO, P. S. **Produção de conserva de mexilhões (Perna perna) em embalagem flexível - Avaliação sensorial e instrumental da textura**. 2005. 72f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) Centro Tecnológico Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC. Disponível em: <http://www.tede.ufsc.br/teses/PEAL0057.pdf> Acesso em: 03 fev 2010

SÔNIA-SILVA, G; ROCHA, P.D. Prospecção da macrofauna bêntica no manguezal de Rio Formoso, litoral sul de Pernambuco, Brasil. **Revista Symposium** – Ciências, Humanidades e Letras, Nova Fase, v. 3, n. 2, jul/dez., 1999. Universidade Católica de Pernambuco, Recife-PE.

SOUZA, C, F; CASTRO, A, F; AMARO, V, E; VITAL, H. Sistema de informações geográficas para o monitoramento de derrames de óleo no litoral norte do Estado do Rio Grande do Norte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005. Salvador-BA. **Anais eletrônicos...**, Salvador: Associação Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 2009. Disponível em: http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0411_05.pdf 01 jun 2009.

SOUZA, F, E, S. **Evolução morfodinâmica da região de influência estuarina do rio Curimataú/RN, com ênfase nas alterações do meio ambiente deposicional de manguezal e a integração de geodados em SIG.** 2004.169 f. Tese (Doutorado em Geodinâmica e Geofísica. Programa de Pós-graduação em Geodinâmica e Geofísica. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN. Disponível em: http://bdtd.bczm.ufrn.br/tesesimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=361 Acesso em: 15 jun 2009

SOUZA, R. A; NETO, W. B; POPPI, R. J; BACCAN, N; CADORE, S. Classificação de água de coco processada e natural por meio de HCA, PCA e teores de íons metálicos determinados por ICP/OES. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p.654-656, 2006.

SZEFER, P; FOWLER, S. W; IKUTA, K; PAEZ OSUMA, F; ALI, A. A; KIM, B, S; FRENANDES, H. M; BELZUNCE, M. J; GUTERSTAM, B; KUNZENDORF, H; WOLOWICZ, M; HUMMEL, H; DESLOUS-PAOLI, M. A comparative assessment of heavy metal accumulation in soft parts and byssus of mussels from subarctic, temperate, subtropical and tropical marine environments. **Environmental Pollution**, v.139, p.70-78, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6VB5-4GMJ9CK-1-3&_cdi=5917&_user=687335&_pii=S0269749105002538&_orig=search&_coverDate=01%2F31%2F2006&_sk=998609998&_view=c&_wchp=dGLzVtb-zSkWz&_md5=fa08499fbfc8ae722f26b2131a266969&_ie=/sdarticle.pdf Acesso em: 08 fev 2010.

TAPIA, J; VARGAS-CHACOFF, L; BERTRÁN, C; CARRASCO, G; TORRES, F; PINTO, R; URZÚA, S; VALDERRAMA, A; LETELIER, L. Study of the content of cadmium, chromium and lead in bivalve molluscs of the Pacific Ocean (Maule Region, Chile). **Food Chemistry** (2010), doi: 10.1016/j.foodchem.2009.12.091 Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6T6R-4Y5GY3C-1-5&_cdi=5037&_user=687335&_pii=S0308814610000397&_orig=search&_coverDate=01%2F15%2F2010&_sk=999999999&_view=c&_wchp=dGLbVzz-zSkWb&_md5=1957a21ae0cad0933e4870ee375bf2dd&_ie=/sdarticle.pdf 08/02/2010 Acesso em: 08 jan 2010.

TEIXEIRA, R, R; SIMÕES, R, C; BRANDÃO, J, M; MATOS, W, N; FONTES, V, M, S; FERNANDEZ, L, G. Análise da capacidade de bioacumulação de metais pesados por quatro

espécies de moluscos bivalves (*Anomalocardia brasiliana*, *Brachidontes exustus*, *Iphigenia brasiliana*, *Crassostrea* sp.) da praia de Cabuçu (Saubára, Bahia). In: CONGRESSO DE ECOLOGIA DO BRASIL, 8, 2007, Caxambu-MG. **Anais eletrônicos...**, Caxambu: Sociedade de Ecologia do Brasil. <http://www.seb-ecologia.org.br/viiiiceb/pdf/262.pdf> Acesso em: 1 jul 2009.

TEIXEIRA, V, G; COUTINHO, F, M, B; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, v, 27, n.5, p.754-762, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a15v27n5.pdf> Acesso em: 10 ago 2009

TSUTIYA, M. T. Metais pesados: O principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgotos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20., 1999, Rio de Janeiro-RJ. **Anais eletrônicos...**, Rio de Janeiro: Associação de Engenharia Sanitária e Ambiental. Disponível em: <http://www.google.com.br/#hl=pt-BR&q=Metais+pesados%3A+O+principal+fator+limitante+para+o+uso+agr%C3%ADcola+de+bioss%C3%B3lidos+das+esta%C3%A7%C3%B5es+de+tratamento+de+esgotos.&meta=&aq=f&oq=Metais+pesados%3A+O+principal+fator+limitante+para+o+uso+agr%C3%ADcola+de+bioss%C3%B3lidos+das+esta%C3%A7%C3%B5es+de+tratamento+de+esgotos.&fp=100a0d77b1901992> Acesso em: 03 fev 2010.

VIANA, R, D. **Otimização de métodos de digestão de amostras de tecido vegetal em sistemas fechado utilizando planejamento fatorial e matriz Doehlert**. 2005. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-graduação e Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe. Aracajú-SE. <http://www.dominiopublico.gov.br/download/texto/cp010801.pdf> Acesso em: 18 nov 2009.

VIEIRA, A, T; TERRONES, M, G, H; EPOGLOU, A; BATISTA, A, C, F. Os princípios da Química verde e suas aplicações na produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 4., 2007, Varginha-MG. **Anais eletrônicos...**, Varginha: Universidade Federal de Lavras, Prefeitura Municipal de Varginha e Sest/Senat. Disponível em: http://oleo.ufla.br/anais_04/artigos/pdfs/a4191.pdf Acesso em: 16 nov 2009

VIEIRA, M. F. P. **Determinação de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn e Zn em Tainha (Mugil Brasiliensis) nos estuários potiguares**. 2007. 183 f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

VIRGA, R. H. P; GERALDO, L. P; SANTOS, F. H. Avaliação de contaminantes por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.4, p.779-785, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/cta/v27n4/17.pdf> Acesso em: 23 dez 2007.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Curvas-Analíticas

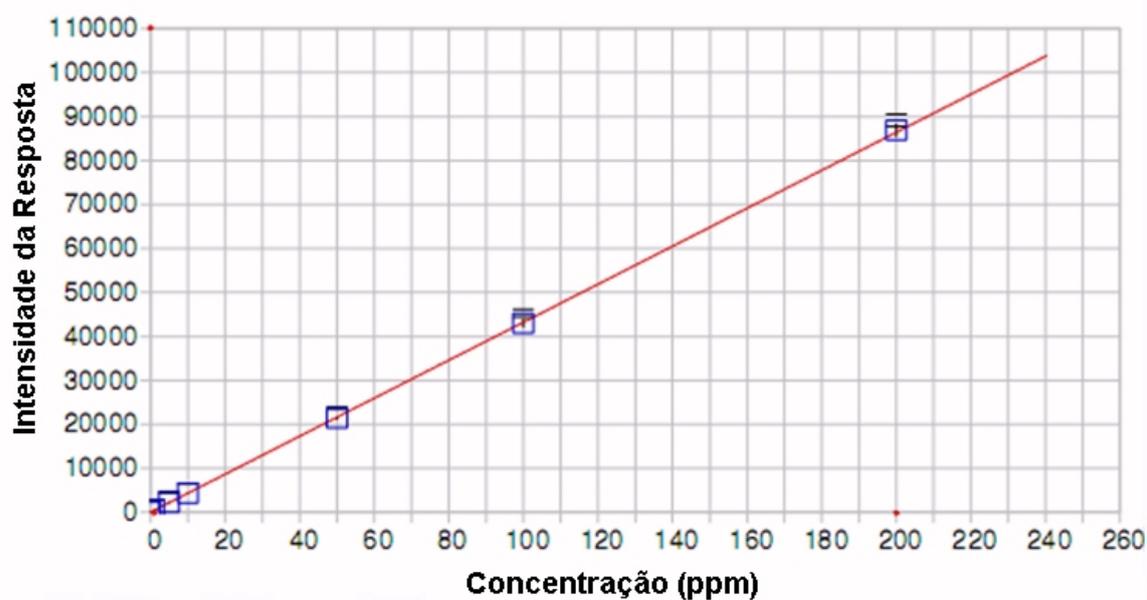
1. CURVAS-ANALÍTICAS DOS ÍONS METÁLICOS

As análises das amostras foram realizadas conforme descrito no item 3.2.4, os padrões foram preparados a partir das soluções-padrão de 1000 p.pm. conforme descrito no item 3.1.1 de acordo com a faixa de concentração aceita para o método.

1. ALUMÍNIO

Comprimento de onda: 394,401 nm

$r = 0,999585$

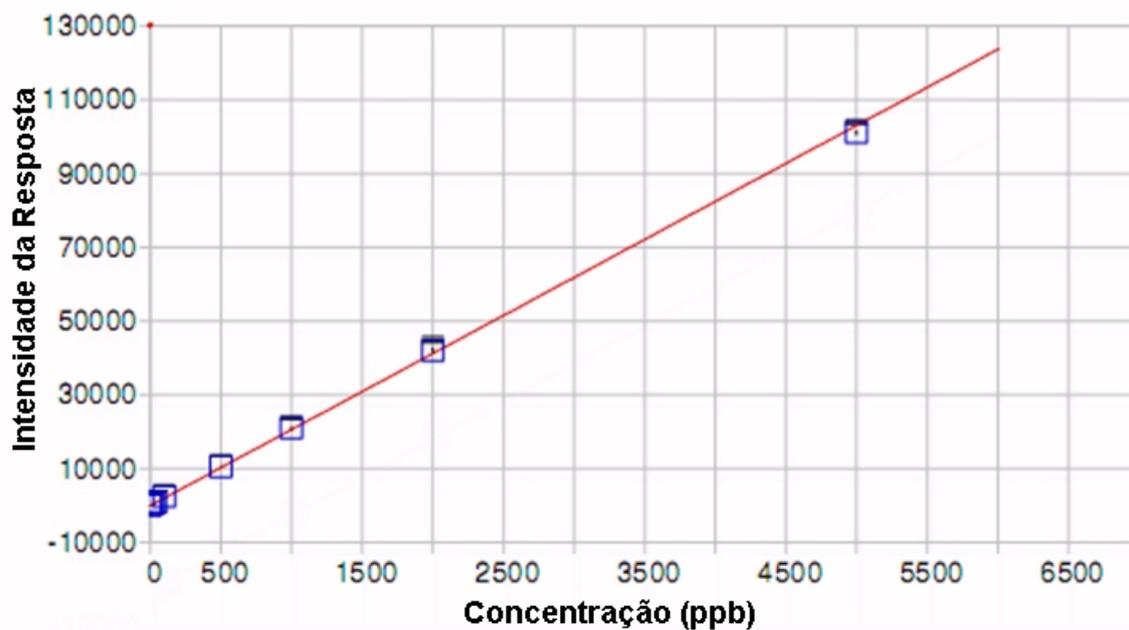


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,00009
1ppm AlFe	1,0000	1,1024
5ppm AlFe	5,0000	5,1038
10ppm AlFe	10,000	9,8014
50ppm AlFe	50,000	49,435
100ppm	100,00	99,412
200ppm	200,00	201,14

2. BÁRIO

Comprimento de onda: 233,527 nm

$r = 0,99564$

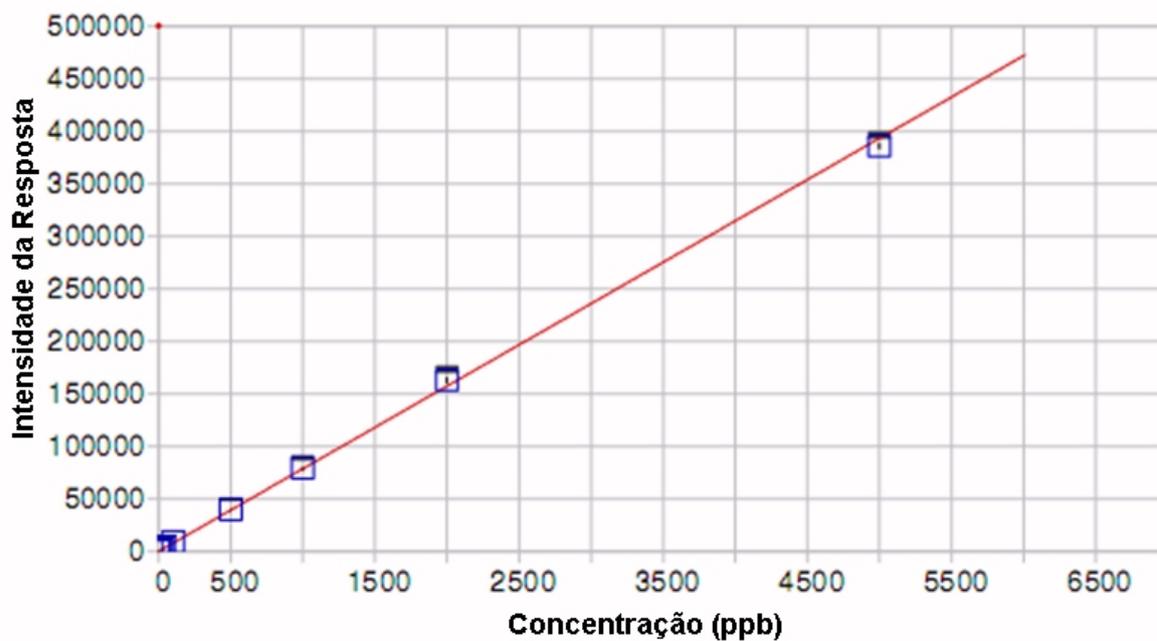


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,00663
10ppb	10,000	12,526
50ppb	50,000	57,440
100ppb	100,00	116,03
500ppb	500,00	511,84
1000ppb	1000,0	1016,5
25ppb	25,000	26,517
2000ppb	2000,0	2039,6
5000ppb	5000,0	4904,5

3. CÁDMIO

Comprimento de onda: 214,438 nm

$r = 0,999622$

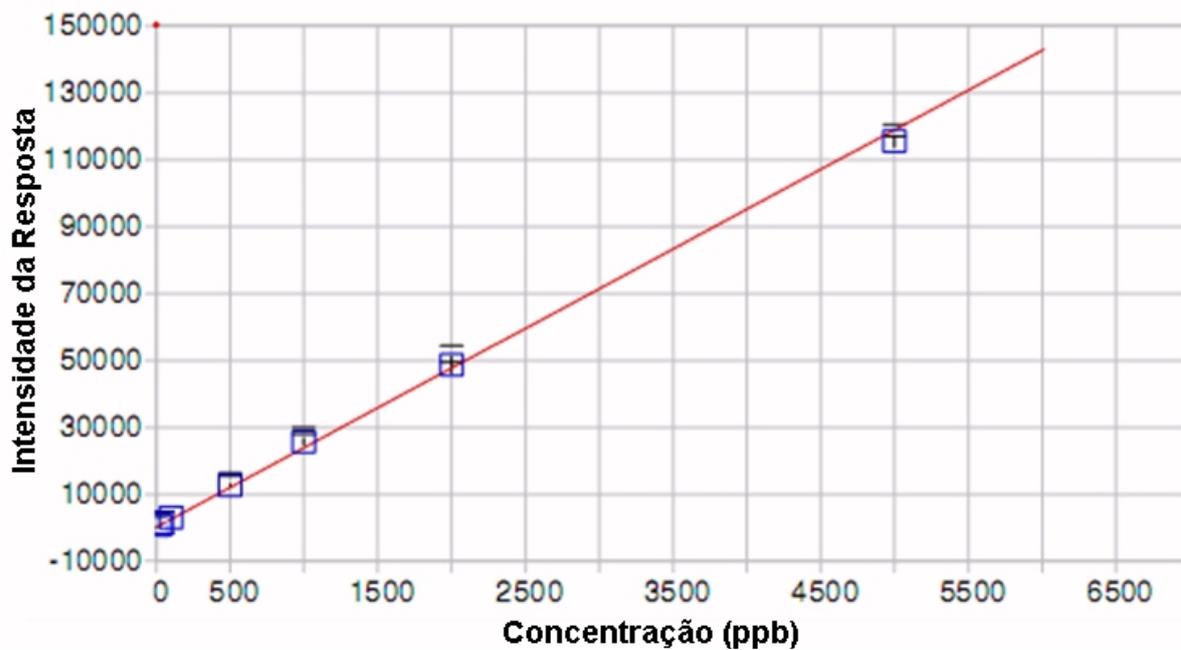


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,00399
10ppb	10,000	11,354
50ppb	50,000	55,053
100ppb	100,00	112,07
500ppb	500,00	502,12
1000ppb	1000,0	1002,3
25ppb	25,000	25,465
2000ppb	2000,0	2071,8
5000ppb	5000,0	4904,8

4. CROMO

Comprimento de onda: 359,349 nm

$r = 0,999033$

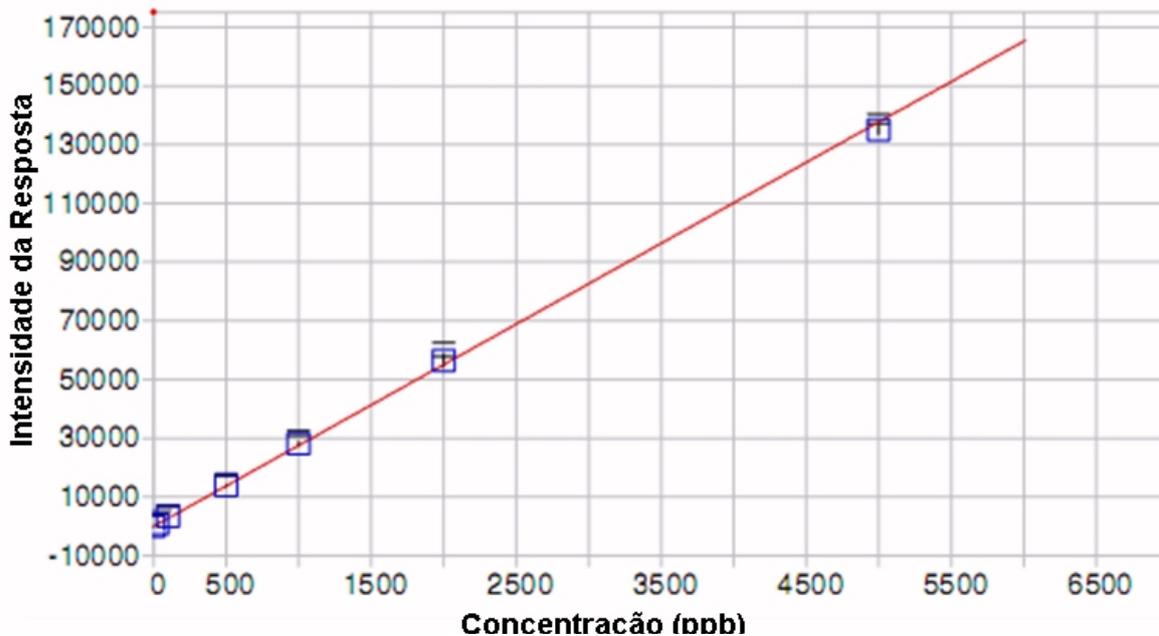


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-10,565
50ppb	50,000	50,252
100ppb	100,00	115,59
500ppb	500,00	521,47
1000ppb	1000,0	1072,8
25ppb	25,000	18,290
2000ppb	2000,0	2041,4
5000ppb	5000,0	4855,2

5. COBRE

Comprimento de onda: 327,396 nm

r = 0,999515

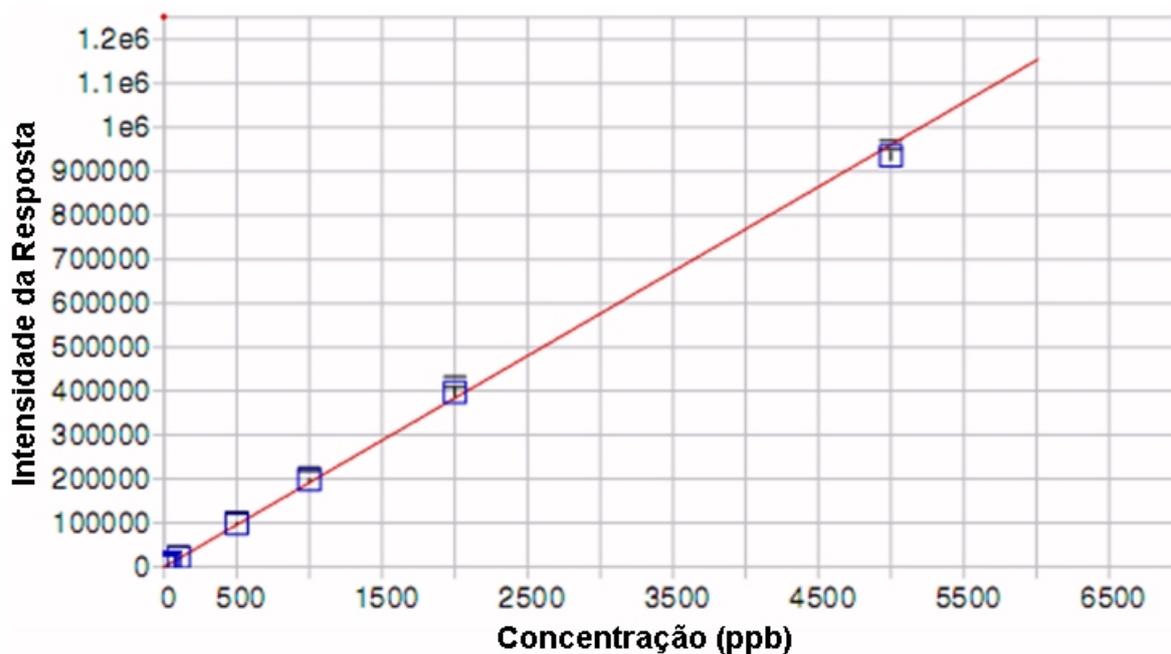


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,00916
50ppb	50,000	59,669
100ppb	100,00	121,03
500ppb	500,00	504,82
1000ppb	1000,0	1019,2
25ppb	25,000	28,049
2000ppb	2000,0	2049,8
5000ppb	5000,0	4902,1

6. MANGANÊS

Comprimento de onda: 257,610 nm

$r = 9,99334$

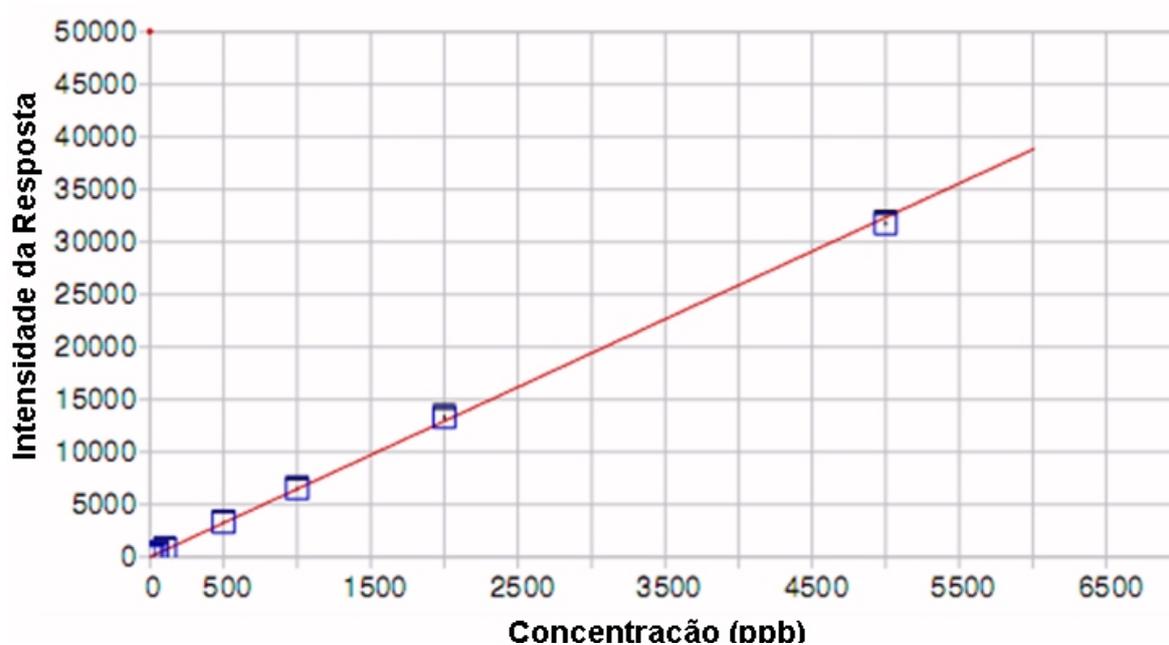


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,00679
10ppb	10,000	12,128
50ppb	50,000	57,582
100ppb	100,00	117,24
500ppb	500,00	512,30
1000ppb	1000,0	1028,0
25ppb	25,000	27,091
2000ppb	2000,0	2065,1
5000ppb	5000,0	4865,6

7. NÍQUEL

Comprimento de onda: 216,556 nm

$r = 0,999322$

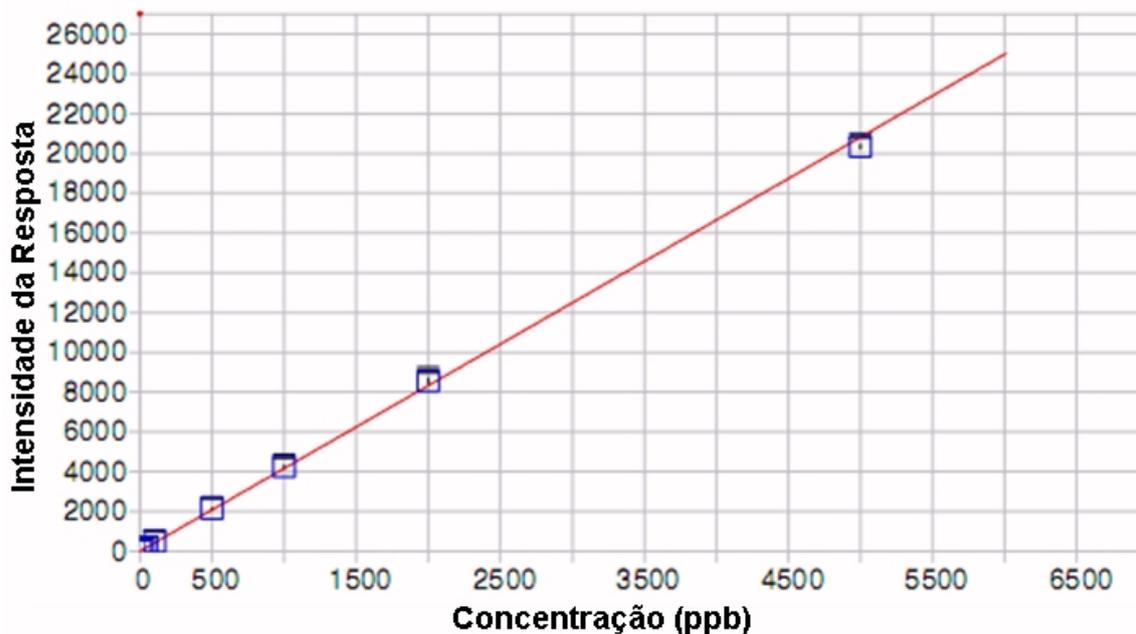


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,00942
25ppb	25,000	26,374
50ppb	50,000	56,838
100ppb	100,00	115,43
500ppb	500,00	508,96
1000ppb	1000,0	1004,4
2000ppb	2000,0	2052,5
5000ppb	5000,0	4910,5

8. CHUMBO

Comprimento de onda: 220,353 nm

$r = 0,999485$

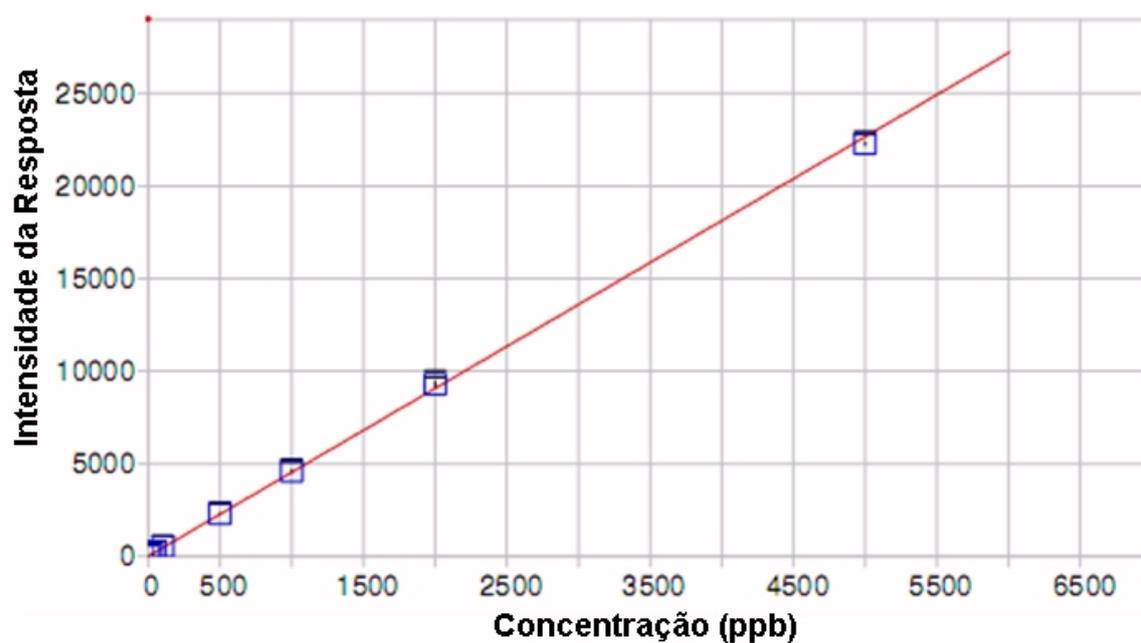


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,01061
50ppb	50,000	56,906
100ppb	100,00	116,99
500ppb	500,00	515,16
1000ppb	1000,0	1017,5
25ppb	25,000	26,579
2000ppb	2000,0	2056,6
5000ppb	5000,0	4885,3

9. ESTANHO

Comprimento de onda: 189,989 nm

$r = 0,999720$

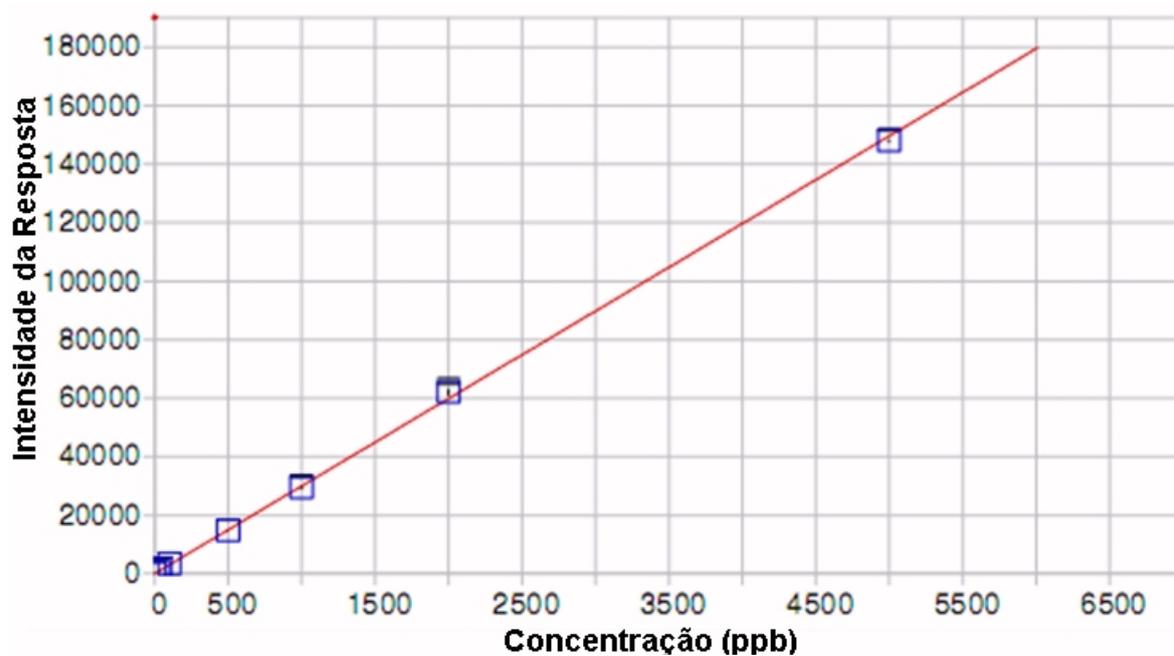


Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,00749
50ppb	50,000	55,453
100ppb	100,00	113,18
500ppb	500,00	504,93
1000ppb	1000,0	1010,7
25ppb	25,000	25,785
2000ppb	2000,0	2045,7
5000ppb	5000,0	4919,3

10. ZINCO

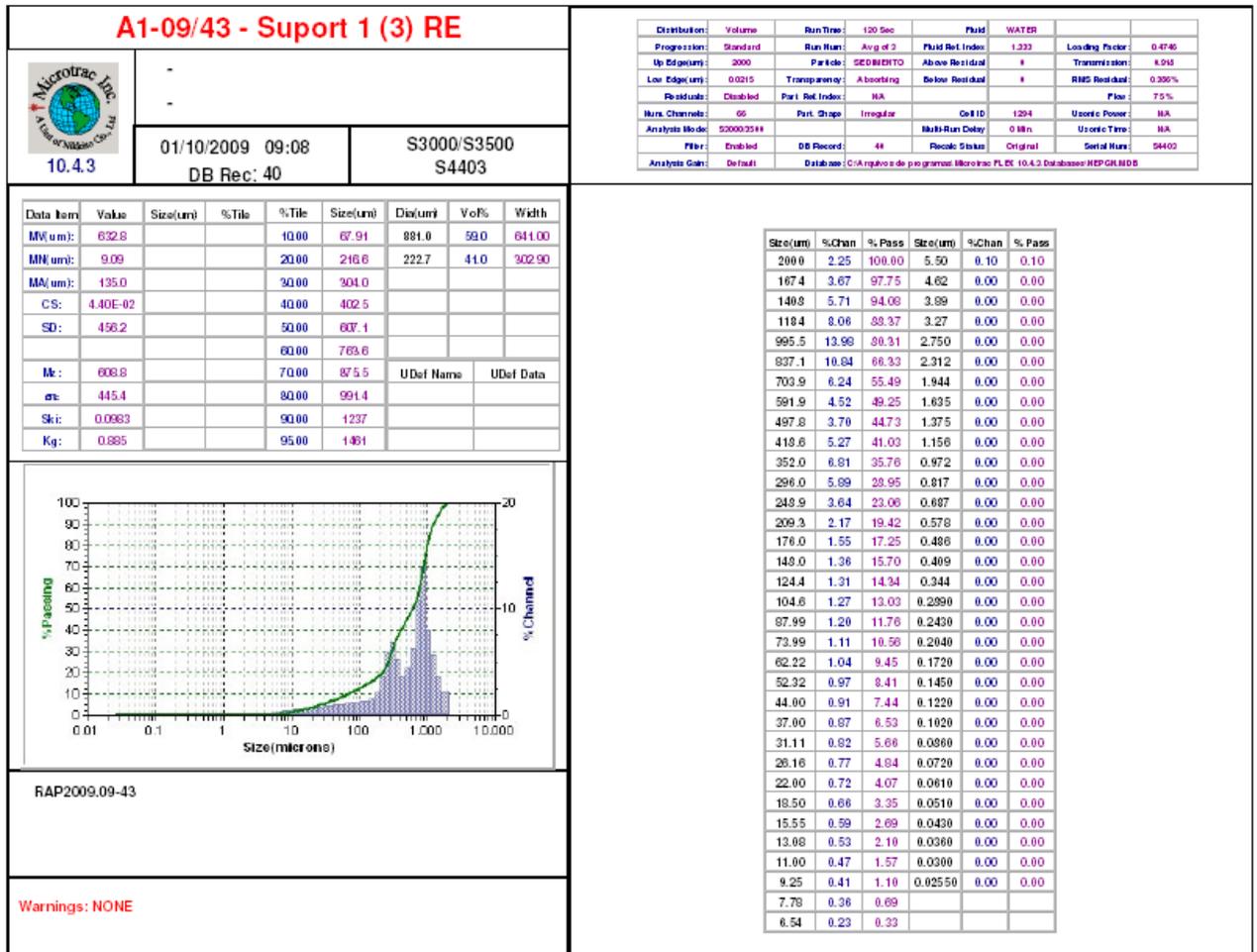
Comprimento de onda: 206,200 nm

$r = 0,999735$



Std. Name	Stated Conc.	Found Conc.
Blank	,00000	-,00258
50ppb	50,000	52,778
100ppb	100,00	109,22
500ppb	500,00	490,41
1000ppb	1000,0	982,41
25ppb	25,000	24,199
2000ppb	2000,0	2070,5
5000ppb	5000,0	4945,5

APÊNDICE B – Curva Granulométrica da amostra



ANEXOS

ANEXO A – Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965.**Título:** Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965**Ementa:** Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962.**Publicação:** D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 09 de abril de 1965**Órgão emissor:** Presidência da República**Alcance do ato:** federal - Brasil**Área de atuação:** Alimentos

- **Exclui parte da Tabela I alterada(o) por:** [Portaria nº 2, de 28 de janeiro de 1987](#)

- **Tabela II incluída(o) por:** [Resolução nº 32 de 1968](#)

Relacionamento(s):**altera:**

- [Decreto nº 50040, de 24 de janeiro de 1961](#)

atos relacionados:

- [Decreto nº 691, de 13 de março de 1962](#)

- Decreto nº 55090, de 28 de novembro de 1964

DECRETO Nº 55.871, DE 26 DE MARÇO DE 1965

Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962.

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA, usando das atribuições que lhe confere o artigo 87, inciso I, da Constituição Federal, e na conformidade do que estatui a letra " b " do número XV do artigo 5º da Constituição Federal e nos termos da Lei nº 2.312, de 3 de setembro de 1954, regulamentada pelo Decreto nº 49.974-A, de 21 de julho de 1961,

DECRETA:

Art 1º Considera-se alimento, para os fins do presente Decreto a substância destinada a ser ingerida pelo homem e fornecer elementos necessários a seu desenvolvimento e manutenção.

§ 1º Inclui-se as bebidas entre os alimentos.

§ 2º As expressões "gêneros alimentícios" e "produto alimentícios" são empregados com o mesmo sentido da palavra alimento.

Art 2º Considera-se aditivo para alimento a substância intencionalmente adicionada ao mesmo com a finalidade de conservar, intensificar ou modificar suas propriedades, desde que não prejudique seu valor nutritivo.

Parágrafo único. Excluem-se do disposto neste artigo, os ingredientes normalmente exigidos para o preparo do alimento.

George Queiroz de Brito

Art 3º Considera-se "aditivo incidental" a substância residual ou migrada, presente no alimento, como decorrência das fases de produção, beneficiamento, acondicionamento, estocagem e transporte do alimento ou das matérias primas nele empregadas.

Parágrafo único. Os aditivos a que se refere este artigo não devem exercer efeito sobre as propriedades do alimento.

Art 4º Os aditivos a que se refere o presente Decreto compreendem:

- 1) Corante - a substância que confere ou intensifica a cor dos alimentos.
- 2) Flavorizante - a substância que confere ou intensifica o sabor e o aroma dos alimentos e aromatizantes a substância que confere e intensifica o aroma dos alimentos.
- 3) Conservador - a substância que impede ou retarda a alteração dos alimentos provocada por microorganismos ou enzimas.
- 4) Antioxidante - a substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa nos alimentos.
- 5) Estabilizante - a substância que favorece e mantém as características físicas das emulsões e suspensões.
- 6) Espumífero e Antiespumífero - a substância que modifica a tensão superficial dos alimentos líquidos.
- 7) Espessante - a substância capaz de aumentar, nos alimentos, a viscosidade de soluções, emulções e suspensões.
- 8) Edulcorante - a substância orgânica artificial, não glicídica, capaz de conferir sabor doce aos alimentos.
- 9) Umectante - a substância capaz de evitar a perda da umidade dos alimentos.
- 10) Antiumectante - a substância capaz de reduzir as características higroscópicas dos alimentos.
- 11) Acidulante - a substância capaz de comunicar ou intensificar o gosto ácido dos alimentos.

Parágrafo único. Para os fins do presente Decreto, a adição de substâncias reveladoras, indicadoras, suplementares, medicamentosas e profiláticas aos alimentos terá seu uso e teor regidos pela legislação específica.

Art 5º Será tolerado o uso do aditivo desde que:

- a) seja indispensável à adequada tecnologia de fabricação;
- b) tenha sido previamente registrado no órgão competente do Ministério da Saúde;

c) seja empregado na quantidade estritamente necessária à obtenção do efeito desejado, respeitado o limite máximo que vier a ser fixado.

Art 6º Ficam isentos do registro prévio os aditivos incluídos na Farmacopéia Brasileira.

Parágrafo único. É obrigatório constar da rotulagem do aditivo o seu nome, o número de registro ou a declaração: "Segundo a Farmacopéia Brasileira".

Art 7º O emprego de novos aditivos dependerá de aprovação pela Comissão Permanente a que se refere o presente Decreto, devendo a solicitação prévia ser instruída com os seguintes elementos:

- a) finalidade do uso do aditivo;
- b) relação dos alimentos aos quais se deseja incorporá-lo;
- c) natureza química e suas propriedades;
- d) documentação científica, com os resultados das provas efetuadas, de ser o mesmo inócuo na quantidade que se propõe usar;
- e) detalhes sobre as medidas a serem tomadas pelo fabricante para o controle do aditivo no alimento, inclusive métodos de análises qualitativa e quantitativa;
- f) nome do tecnologista responsável.

Art 8º É proibido o uso de aditivo em alimentos quando:

- 1) houver evidência ou suspeita de que o mesmo possui toxicidade atual ou potencial;
- 2) interferir sensível e desfavoravelmente no valor nutritivo do alimento;
- 3) servir para encobrir falhas no processamento e nas técnicas de manipulação;
- 4) encobrir alteração ou adulteração na matéria prima ou do produto já elaborado;
- 5) induzir o consumidor a erro, engano ou confusão;
- 6) não satisfazer as exigências do presente decreto.

Art 9º Os alimentos que contiverem aditivos deverão trazer, na rotulagem, a indicação dos aditivos utilizados, explicitamente ou em código, a juízo da autoridade competente, devendo, porém, em ambos os casos, ser mencionada, por extenso, a respectiva classe.

Art 10. Os corantes tolerados pelo presente Decreto compreendem: corantes naturais, caramelo e corantes artificiais.

§ 1º Considera-se "corante natural" o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal.

§ 2º Considera-se "caramelo" o produto obtido, a partir de açúcares, pelo aquecimento e temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia.

§ 3º Considera-se "corante artificial" a substância, corante artificial de composição química definida, obtida por processo de síntese.

Art 11. Nos alimentos contendo corante artificial é obrigatória a declaração "Colorido Artificialmente".

Art 12. Será obrigatório constar da rotulagem do corante: o número do registro; o nome comercial do sinônimo oficialmente reconhecido conforme discriminação deste Decreto e ainda a declaração de que se destina a gêneros alimentícios.

Art 13. Será tolerada a venda de mistura ou solução de, no máximo, três corantes.

Parágrafo único. Deverá constar da rotulagem da mistura ou da solução posta à venda sua composição qualitativa e quantitativa, bem como o número de registro dos corantes componentes.

Art 14. Será tolerado nos alimentos emprego de mistura de antioxidantes na dose máxima de 0,02g (dois centigramas) por cento no total, ressalvados os casos previstos na Tabela I, anexa.

Art 15. Os flavorizantes e os aromatizantes tolerados no presente Decreto compreendem: essências naturais, essências artificiais, extratos vegetais aromáticos e flavorizantes quimicamente definidos.

Art 16. Considera-se "essência natural", "óleo essencial", "óleo etéreo" ou simplesmente "essência", o produto aromático, sávido, volátil, sob a forma oleosa, extraído de vegetais.

§ 1º As essências naturais, puras ou em mistura, podem ser apresentadas " in natura " ou adicionadas de outras substâncias próprias para uso alimentar, devendo constar da rotulagem a natureza do veículo e a concentração da essência.

§ 2º As essências naturais podem ser privadas de algum de seus componentes, desde que satisfaçam às exigências relativas às essências no que lhes seja aplicável, devendo constar da rotulagem as modificações sofridas.

Art 17. Considera-se "essência artificial" o produto constituído por substâncias artificiais aromáticas, contendo ou não substâncias extraídas de vegetais.

Parágrafo único. As essências artificiais podem ser apresentadas em solução ou adicionadas de outras substâncias próprias para uso alimentar, devendo constar da rotulagem a natureza do diluente e o teor da essência.

Art 18. Considera-se "extrato vegetal aromático" o produto aromático e sávido obtido de plantas ou de partes de plantas.

Art 19. Considera-se "flavorizante quimicamente definido" o principio ativo aromático e sávido, natural ou sintético, quimicamente definido.

Art 20. É proibida, aos flavorizantes, a adição:

- a) de corantes, exceto o caramelo;
- b) de substâncias de efeitos fisiológicos indeterminados;
- c) das seguintes substâncias:

Ácidos minerais; ácidos cianídrico e seus derivados; ácido salicílico, seus sais e seus ésteres; ácidos benzóico seus sais e seus ésteres; ésteres de ácido nitroso; ésteres do ácido nítrico; brometo, cloreto e iodeto de etíla; cloroformio; éter etílico; álcool metílico; nitro benzeno; etileno glicol; di-etileno glicol; di-etileno glicol etil-éter; cumarina e outras substâncias prejudiciais à saúde.

Art 21. Nos alimentos contendo essência artificial ou flavorizante sintético será obrigatório a declaração; "Aromatizado artificialmente".

Art 22. Ficam sujeitos ao presente Decreto os produtos alimentícios importados.

Art 23. Os produtos alimentícios destinados a exportação poderão ser especialmente fabricados de acordo com as normas sobre aditivos do país a que se destinem, devendo, nestas circunstâncias, constar da rotulagem a declaração: "Produto destinado a exportação, não podendo ser vendido no território nacional."

Art 24. Constituí infração passível de sanções prevista na legislação em vigor fabricar, manter em depósito, expor à venda ou dar ao consumo produtos em desacordo com o presente Decreto.

Art 25. Fica instituída uma Comissão Permanente de Aditivos para Alimentos (C.P.A.A.), vinculada ao Ministério da Saúde e integrada por um (1) representante da Comissão Nacional de Alimentação, um (1) representante do Serviço de Inspeção de Produtos Agropecuários e Materiais Agrícolas, um (1) representante do Instituto de Fermentação, um (1) representante do Instituto Adolfo Lutz, um (1) representante do Instituto Dr. Francisco Albuquerque, um (1) representante do Laboratório Central de Controle de Drogas, Medicamentos e Alimentos, um (1) representante do Serviço Nacional de Fiscalização da Medicina e Farmácia e um (1) técnico em Bromatologia indicado pela Confederação Nacional da Indústria, sob a presidência do Diretor-Geral do Departamento Nacional de Saúde.

Art 26. Competirá à C.P.A.A. a que se refere o artigo anterior:

- a) dipor sobre a forma do seu funcionamento;
- b) elaborar e rever a lista dos aditivos cuja adição direta ao alimento seja permitida, fixando os respectivos limites de tolerância e estabelecendo seus padrões de identidade e qualidade;
- c) elaborar e rever a lista dos "aditivos incidentais" fixado o respectivo limite de tolerância e estabelecendo, quando necessário, padrões de identidade e qualidade;
- d) encaminhar suas resoluções e deliberações diretamente para publicação nos órgãos oficiais.

§ 1º As listas a que se refere este artigo poderão ser revista por iniciativa da C.P.A.A. ou a requerimento da parte interessada.

§ 2º A proposta de modificação, a que se refere o parágrafo anterior, será formulada na conformidade das normas aprovadas pela C.P.A.A.

§ 3º As resoluções da C.P.A.A. serão publicadas nos órgãos oficiais, podendo delas ser dado conhecimento aos interessados mediante circulares.

§ 4º As deliberações da C.P.A.A. produzirão efeito na data da sua publicação em órgão oficial, excetuados os casos em que a própria C.P.A.A. fixar prazo especial.

§ 5º Caberá recurso de decisão da C.P.A.A. a ela endereçado e sobre o qual a mesma disporá na forma estabelecida em conformidade com a alínea " a " deste artigo.

Art 27. A C.P.A.A. reunir-se-á no período de fevereiro a novembro de cada ano, ordinariamente duas vezes por mês, e extraordinariamente desde que convocada por seu presidente, por iniciativa própria ou a requerimento de mais de um terço de seus membros.

Art 28. Caberá aos diretores das repartições indicadas no artigo 25 designar os respectivos representantes e seus suplentes.

Art 29. Os membros da C.P.A.A. farão jus a gratificação de categoria A, até o máximo de 4 (quatro) reuniões mensais, na forma do Decreto nº 55.090, de 28 de novembro de 1964, correndo as despesas por conta da dotação que couber, do Ministério da Saúde.

Art 30. Ficam mantidos os aditivos constantes das tabelas anexas aos Decretos nº s 50.040-61 e 691-62 com as alterações introduzidas nas Tabelas, que acompanham o presente Decreto, pela Comissão Permanente, instituída pelo art. 25 do Decreto número 50.040-61.

§ 1º A C.P.A.A. poderá excluir qualquer dos aditivos anteriormente permitidos, incluir novos aditivos ou alterar os limites de adição anteriormente fixados, desde que nova concepção científica ou técnica contrarie convicção estabelecida quanto à sua inocuidade ou limites de tolerância.

§ 2º As alterações a que se refere o parágrafo anterior deverão ser devidamente fundamentadas e o teor dessa fundamentação será levado ao conhecimento dos interessados.

Art 31. A aplicação do presente Decreto incumbe em cada caso às autoridades sanitárias federais, estaduais ou municipais, que aplicarão as sanções decorrentes do seu não cumprimento, nos termos da legislação ordinária vigente.

Art 32. Este Decreto entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

Brasília, 26 de março de 1965; 144º da Independência e 77º da República.

H. Castello Branco

Raymundo de Britto

George Queiroz de Brito

ANEXO

Contaminantes Inorgânicos

Contaminante Inorgânicos	Alimentos em que podem ser encontrados	Limite Máximo de Tolerância LMT (ppm)
Antimônio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,20
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,20
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	1,00
	Outros alimentos	2,00
Arsênico	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,20
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,10
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
	Outros alimentos	1,00
Cádmio	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,50
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,20
	Refrescos e refrigerantes	0,20
	Sucos de frutas e xaropes naturais	0,50
	Outros alimentos	1,00
Cobre	Bebidas alcoólicas fermentadas	5,00
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	10,00
	Refrescos e refrigerantes	5,00
	Sucos de frutas e xaropes naturais	30,00
	Outros alimentos	30,00
Cromo	Qualquer alimento	0,10
Estanho	Qualquer alimento	250,00
Mercúrio	Peixes, crustáceos e moluscos	0,50
	Qualquer outro alimento	0,01
Níquel	Bebidas alcoólicas fermentadas	0,10
	Bebidas alcoólicas fermento-	3,00

	destiladas		
	Refrescos e refrigerantes		0,10
	Sucos de frutas e xaropes naturais		3,00
	Produtos hidrogenados		4,00
	Outros alimentos		5,00
Selênio	Alimentos sólidos		0,30
	Alimentos líquidos		0,05
Zinco	Bebidas alcoólicas fermentadas		5,00
	Bebidas alcoólicas fermento-destiladas		5,00
	Refrescos e refrigerantes		5,00
	Sucos de frutas e xaropes naturais		25,00
	Outros alimentos		50,00
Chumbo	Origem animal	"in natura"	Industrializado
	Carnes	0,50	1,00
	Aves	0,20	1,00
	Pescado	2,00	2,00
	Leite	0,05	0,05
	Derivados do leite:	.	.
	queijo	-	1,00
	manteiga	-	0,10
	outros	-	0,20
	Ovos	0,10	0,20
	Origem vegetal	.	.
	Bulbos	0,50	0,50
	Raízes e tubérculos	0,50	0,50
	Cereais	0,50	0,50
	Hortaliças	0,50	0,50
	Leguminosas	0,50	0,50
	Frutas (exceto sucos, néctares, cristalizadas ou glaceadas)	0,50	0,50
	Sucos e néctares de frutas	-	0,40
	Frutas cristalizadas ou glaceadas	-	1,00
	Oleaginosas	0,20	0,20
	Específico		

Óleos e gorduras	-	0,10
Margarina	-	0,10
Refrescos e refrigerantes	-	0,20
Bebidas alcoólicas	-	0,50
Cacau (exceto manteiga de cacau e chocolate adoçado)	-	2,00
Manteiga de cacau	-	0,50
Chocolate adoçado	-	1,00
Chocolate não adoçado	-	2,00
Açúcar (sacarose)	-	2,00
Dextrose (glicose)	-	2,00
Frutose	-	0,50
Xarope de glicose	-	2,00
Lactose	-	2,00
Café torrado e moído	-	1,00
Alimento infantil	-	0,20
Caseína e caseinatos	-	2,00
Outros	0,80	0,80

ANEXO B - Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998.

Título: Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998

Ementa não oficial: Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos".

Publicação: D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 28 de agosto de 1998.

Órgão emissor: SVS/MS - Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária

Alcance do ato: Federal - Brasil

Área de atuação: Alimentos

Mercosul

PORTARIA N ° 685, DE 27 DE AGOSTO DE 1998

O Secretário de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, no uso de suas atribuições legais e considerando:

a necessidade de constante aperfeiçoamento das ações de controle sanitário na área de alimentos visando a proteção à saúde da população;

que é indispensável o estabelecimento de regulamentos técnicos sobre contaminantes em alimentos, com vistas a minimizar os riscos à saúde humana;

o previsto na Resolução GMC 126/94, que determina que a legislação nacional se mantém vigente em cada país até que sejam harmonizados instrumentos quadripartites específicos e estes sejam devidamente incorporados ao ordenamento jurídico nacional;

os pontos já harmonizados no MERCOSUL sobre o tema (Resoluções GMC 102/94, 103/94 e 35/96), resolve:

Art. 1º Aprovar o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos".

Parágrafo único - Nos casos dos alimentos não contemplados no presente Regulamento, permanecem vigentes os limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos já previstos na legislação nacional.

Art. 2º Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação revogando-se as disposições em contrário.

GONZALO VECINA NETO

REGULAMENTO TÉCNICO

PRINCÍPIOS GERAIS PARA O ESTABELECIMENTO DE NÍVEIS MÁXIMOS DE CONTAMINANTES QUÍMICOS EM ALIMENTOS

1 Serão estabelecidos níveis máximos de contaminantes (micotoxinas, contaminantes inorgânicos, resíduos de pesticidas, medicamentos de uso veterinário e de migrantes de embalagens e equipamentos em contato com alimentos) em alimentos que constituam riscos à saúde humana tendo por base as seguintes informações:

1.1 Regulamentos técnicos que definam níveis máximos de contaminantes em alimentos no âmbito regional e/ou internacional.

1.2 Dados representativos da região sobre: incidência do contaminante, antecedentes do problema detectado, dados analíticos e indicações sobre os possíveis problemas para a saúde.

1.3 Relação dos alimentos de maior importância comercial entre os Estados-Partes.

1.4 Dados e informações toxicológicas.

George Queiroz de Brito

1.5 Normas, diretrizes ou recomendações da Comissão do Codex Alimentarius, União Européia, FDA ou outros organismos reconhecidos internacionalmente.

1.6 Dados existentes na literatura científica.

1.7 Boas práticas agrícolas, pecuárias, industriais e analíticas.

1.8 Possibilidades tecnológicas da região.

2. O estabelecimento dos níveis máximos de contaminantes será realizado levando-se em conta, além do estabelecido no ponto 1, o seguinte:

2.1 Estabelecer níveis máximos de contaminantes em alimentos industrializados específicos, quando se justifique em termos de proteção à saúde humana. Nestes casos, devem ser estabelecidos previamente níveis de contaminação nos produtos primários.

2.2 Os níveis máximos de contaminantes em alimentos serão considerados na avaliação de impacto à saúde do consumidor.

2.3 Os níveis máximos serão fundamentados em princípios científicos.

2.4 Quando necessário, os níveis máximos de contaminantes devem ser acompanhados dos sistemas de amostragem e metodologia analítica, assim como dos critérios de aceitação e rejeição.

3. Serão utilizados como guia para o sistema de classificação e numeração de contaminantes as referências do CODEX ALIMENTARIUS.

4. Os critérios de inclusão, exclusão ou modificação são estabelecidos nos pontos 1 e 2 deste Regulamento.

ANEXO

LIMITES MÁXIMOS DE TOLERÂNCIA PARA CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM ALIMENTOS

1. ALCANCE

Este Regulamento Técnico estabelece os limites máximos de tolerância dos contaminantes inorgânicos: arsênio, cobre, estanho, chumbo, cádmio e mercúrio, nas classes de alimentos relacionadas abaixo.

2. LIMITES MÁXIMOS

ARSÊNIO

Gorduras vegetais	0,1 mg/kg
Gorduras e emulsões refinadas	0,1 mg/kg
Gorduras hidrogenadas	0,1 mg/kg

George Queiroz de Brito

Açúcares	1,0 mg/kg
Caramelos e balas	1,0 mg/kg
Bebidas alcoólicas fermentadas	0,1 mg/kg
Bebidas alcoólicas fermento-destiladas	0,1 mg/kg
Cereais e produtos a base de cereais	1,0 mg/kg
Gelados comestíveis	1,0 mg/kg
Ovos e produtos de ovos	1,0 mg/kg
Leite fluído, pronto para o consumo	0,1 mg/kg
Mel	1,0 mg/kg
Peixe e produtos de peixe	1,0 mg/kg
Produtos de cacau e derivados	1,0 mg/kg
Chá, mate, café e derivados	1,0 mg/kg

COBRE

Óleos e gorduras virgens	0,4 mg/kg
Óleos, gorduras e emulsões refinadas	0,1 mg/kg
Caramelos e balas	10 mg/kg
Bebidas alcoólicas fermentadas	10 mg/kg
Frutas, hortaliças e sementes oleaginosas in natura e industrializadas	10 mg/kg
Gelados comestíveis	10 mg/kg
Lactose	2,0 mg/kg
Mel	10 mg/kg

ESTANHO

Sucos de frutas cítricas (enlatados)	150 mg/kg
--------------------------------------	-----------

CHUMBO

Óleos, gorduras e emulsões refinadas	0,1 mg/kg
Caramelos e balas	2,0 mg/kg
Cacau (exceto manteiga de cacau e chocolate adoçado)	2,0 mg/kg
Chocolate adoçado	1,0 mg/kg
Dextrose (glucose)	2,0 mg/kg
Sucos de frutas cítricas	0,3 mg/kg
Leite fluído, pronto para consumo	0,05 mg/kg
Peixes e produtos de pesca	2,0 mg/kg

Alimentos para fins especiais, preparados especialmente para lactentes e crianças até três anos)	0,2 mg/kg
Partes comestíveis cefalópodes	2,0 mg/kg

CÁDMIO

Peixes e produtos da pesca	1,0 mg/kg
----------------------------	-----------

MERCÚRIO

Peixes e produtos da pesca (exceto predadores)	0,5 mg/kg
Peixes predadores	1,0 mg/kg

BRASIL, Portaria n°. 685/98. Aprova o Regulamento Técnico: “Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos” e seu anexo: “Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos” complementa e faz algumas modificações no Decreto Lei n° 55.871. de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=90> . Acesso em: 21/12/2009

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)