



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
GRUPO DE PESQUISA EM QUÍMICA ANALÍTICA**

**DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E NÃO  
ESSENCIAIS EM MOLUSCOS BIVALVES E SEDIMENTOS DA  
BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL**

**Isa dos Santos Barbosa**

Salvador, BA, Brasil  
2013

## TERMO DE APROVAÇÃO

ISA DOS SANTOS BARBOSA


Distribuição de Elementos Essenciais e Não Essenciais em Moluscos Bivalves e Sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn – Orientadora  
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

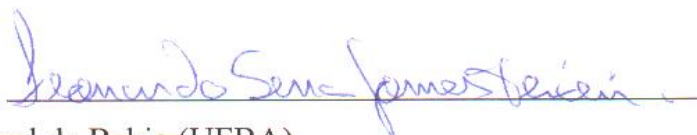


Profa. Dra. Leticia Malta Costa



Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)  
Universidade Federal de Minas Gerais

Profa. Dra. Leonardo Sena Gomes Teixeira  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia



Salvador, 03 de maio de 2013.

**Isa dos Santos Barbosa**

**DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E NÃO  
ESSENCIAIS EM MOLUSCOS BIVALVES E SEDIMENTOS DA  
BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Química da Universidade  
Federal da Bahia como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Química.**

Orientadora: Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn

Salvador, BA, Brasil  
2013

## Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Barbosa, Isa dos Santos .

Distribuição de elementos essenciais e não essenciais em moluscos bivalves e sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil / Isa dos Santos Barbosa. - 2014.

98 f. : il.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria das Graças Andrade Korn.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

1. Molusco - Todos os Santos, Baía de (BA). 2. Sedimentos marinhos. 3. Elementos químicos . 4. Análise espectral. I. Korn, Maria das Graças Andrade. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 594.1

CDU – 543.3:539.4

"Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta."

*Chico Xavier*

## ***Agradecimentos***

- ✚ À ***Deus*** que é a força fundamental da minha vida.
- ✚ Aos meus pais, pelo amor, dedicação e apoio em cada momento da minha vida.
- ✚ Ao meu marido por seu amor e compreensão, mais principalmente por não desistir.
- ✚ À Profa Dra Maria das Graças Andrade Korn pela oportunidade de aprendizado, pela orientação, pela paciência e boa vontade, mais principalmente pela amizade e por acreditar em mim.
- ✚ À Profa Dra Elane Santos da Boa Morte por todo aprendizado e pela oportunidade de conhecer uma pessoa tão especial. A verdadeira Flor é você!
- ✚ À Profa Dra Daniele Muniz pela disponibilidade em ajudar e também pelos momentos divertidos da menina sapeca.
- ✚ Aos integrantes do grupo GPQA que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial, Geysa, Gabriel, Flávia, Fernanda e Cristiane.
- ✚ À Profa Dra. Andrea Fernandes pelos ensinamentos e conversas.
- ✚ Ao Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Daniel Lima pela ajuda e paciência nas várias horas de análise no ICP-MS.
- ✚ As geminianas, Milena, Taiana e Thaís pelo auxílio no laboratório e principalmente pelas risadas, que tornam o dia a dia mais alegre.
- ✚ Aos alunos do GRPQQ, pela colaboração, em especial a Fernanda Alves.
- ✚ Aos funcionários do Instituto de Química, em especial a senhor Wilson pela dedicação e momentos descontraídos.

- ✚ À Professora Dra. Marlene C. Peso-Aguiar e a todos os pesquisadores do LAMEB, pela contribuição para a realização deste trabalho.
- ✚ Aos meus amigos pela torcida e também pela compreensão quando estou ausente.
- ✚ À Mauro Guida e Lília Bispo pela oportunidade de conviver com pessoas tão iluminadas e queridas (*in memoriam*).
- ✚ Aos órgãos financiadores: CNPq, CAPES, FAPESB e PETROBRÁS.

BARBOSA, Isa dos Santos. Distribuição de elementos essenciais e não essenciais em moluscos bivalves e sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. 98 f. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a distribuição de elementos essenciais e não essenciais em amostras de quatro espécies de moluscos bivalves e de sedimentos coletadas na Baía de todos os Santos (BTS), Bahia, Brasil, após digestão em forno de micro-ondas com cavidade. As amostras foram coletadas em sete localidades, entre setembro de 2010 e maio de 2011. As amostras foram analisadas para As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS ). Um procedimento de digestão assistida por micro-ondas otimizado, utilizando ácido nítrico diluído, foi utilizado para digerir as amostras de moluscos bivalves. As amostras de sedimentos foram digeridas em forno de micro-ondas seguindo o procedimento da Agência de Proteção Ambiental, EPA 3051A. A acumulação de metais em tecidos moles dos moluscos bivalves foi dependente da espécie. As amostras da espécie *Lucina pectinata* apresentaram as maiores concentrações de Cd, Cu e Pb quando comparadas com as espécies *Anomalocardia brasiliiana*, *Iphigenia brasiliiana* e *Trachycardium muricatum*. Todas as espécies apresentaram concentrações de As e Cr acima do limite máximo tolerável, especificados nas normas brasileiras. A análise exploratória dos dados por HCA e PCA mostrou uma tendência de formação de agrupamentos e caracterizações distintas entre as amostras das espécies *Lucina pectinata* e *Trachycardium muricatum*. Os resultados obtidos para as amostras de sedimentos indicaram que para a maioria dos elementos, as maiores concentrações foram encontradas na localidade de Tainheiros, sendo que todos os valores encontrados estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação americana e canadense. Este trabalho contribuiu para o fornecimento de informações inéditas sobre as concentrações de elementos essenciais e não essenciais nas espécies *Lucina pectinata*, *Iphigenia brasiliiana* e *Trachycardium muricatum* amostradas em diferentes regiões da BTS. Além disso, foram obtidos dados complementares sobre a espécie *Anomalocardia brasiliiana* e sedimentos, contribuindo assim para o monitoramento da região.

**Palavras-chaves:** moluscos bivalves, sedimentos marinhos, Baía de Todos os Santos, preparo de amostra, espectrometria, elementos essenciais e não essenciais.



BARBOSA, Isa dos Santos. Distribution of essential and nonessential elements in bivalve molluscs and sediments of the Bay Todos os Santos, Bahia, Brazil. 98 f. 2013. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

## ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the distribution of essential and nonessential elements in samples of four species of bivalve molluscs and sediments collected in the Todos os Santos Bay (TSB), Bahia, Brazil, after digestion in microwave oven cavity. The samples were collected from seven sites in the Todos os Santos Bay, Brazil, between September of 2010 and May of 2011. The samples were analyzed for As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V and Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). An optimized microwave-assisted digestion procedure, using nitric acid diluted, was used to digest the bivalve molluscs samples. The sediment samples were digested in a microwave oven following the procedure of the Environmental Protection Agency, EPA 3051A. Accumulation of metals in bivalve mollusks tissues was specie-dependent. The samples of the species *Lucina pectinata* showed the highest concentrations of Cd, Cu and Pb. All species showed As and Cr concentrations higher than the maximum tolerable limit, specified in the Brazilian regulation. The exploratory data analysis by HCA and PCA showed a tendency to form two groups between samples of the species *Lucina pectinata* and *Trachycardium muricatum*. For the most elements in the results obtained for sediment samples, the highest concentrations were found in Tainheiros, and the values obtained are below the limits set by the Canadian and U.S. law. This work contributed to provide new information about the concentrations of essential and nonessential elements in *Lucina pectinata*, *Iphigenia brasiliiana* and *Trachycardium muricatum* species sampled in different regions of the TSB. Furthermore, additional data were obtained for *Anomalocardia brasiliiana* specie and sediment samples, contributing to the monitoring of the region.

**Keywords:** bivalve molluscs, marine sediments, Todos os Santos Bay, sample preparation, spectroscopy, elements essential and nonessential.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Conchas de exemplares de molusco bivalve, <i>Anomalocardia brasiliiana</i> .....	23
<b>Figura 2.</b> Concha de exemplares de molusco bivalve, <i>Iphigenia brasiliiana</i> .....	24
<b>Figura 3.</b> Conchas de exemplares de molusco bivalve, <i>Lucina pectinata</i> .....	24
<b>Figura 4.</b> Conchas de exemplares de molusco bivalve, <i>Trachycardium muricatum</i> .....	25
<b>Figura 5.</b> Áreas de amostragem: Acupe/Itapema (L1), Bom Jesus dos Pobres (L2), Ilha de Maré (L3), Madre de Deus/Suape (L4), Mutá (L5), Salinas das Margaridas (L6) e Tainheiros (L7).....	33
<b>Figura 6.</b> Manutenção das populações de bivalves em Laboratório de Malacologia e Ecologia de Bentos – LAMEB, UFBA antes da biometria.....	34
<b>Figura 7.</b> Gráficos das concentrações dos elementos em diferentes espécies de moluscos bivalves coletados em Madre de Deus no período seco. Legenda: <i>A.b.</i> - <i>Anomalocardia brasiliiana</i> ; <i>I.b.</i> - <i>Iphigenia brasiliiana</i> ; <i>L.p.</i> - <i>Lucina pectinata</i> ; <i>T.m.</i> - <i>trachycardium muricatum</i> . ....	57
<b>Figura 8.</b> Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie <i>Lucina pectinata</i> separadas por classe de tamanho, coletados em Madre de Deus no período seco. Legenda: P=pequeno; M=médio; G= grande. ....	61
<b>Figura 9.</b> Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie <i>Lucina pectinata</i> separadas por classe de tamanho, coletados em Mutá no período seco. Legenda: P=pequeno; M=médio;G=grande.....	62
<b>Figura 10.</b> Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie <i>Iphigenia brasiliiana</i> separadas por classe de tamanho, coletadas em Salinas no período seco. Legenda: P=pequeno; M=médio; G=grande.....	64

<b>Figura 11.</b> Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie <i>Trachycardium muricatum</i> separadas por classe de tamanho, coletados em Bom Jesus dos Pobres no período seco, Legenda: P=pequeno; M=médio; G=grande.....	65
<b>Figura 12.</b> Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie <i>Trachycardium muricatum</i> separadas por classe de tamanho, coletados em Madre de Deus no período seco, Legenda: P=pequeno; M=médio; G=grande.....	66
<b>Figura 13.</b> Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie <i>Anomalocardia brasiliiana</i> , coletadas no período seco em sete localidades do entorno da BTS. Legenda: L1-Acupe/Itapema; L2-Bom Jesus dos Pobres; L3-Ilha de Maré; L4-Madre de Deus/Suape; L5-Mutá; L6-Salinas; L7-Tainheiros. ....	68
<b>Figura 14.</b> Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie <i>Anomalocardia brasiliiana</i> , coletadas em sete localidades do entorno da BTS em dois períodos, seco e chuvoso. Legenda: P1- Período seco; P2= período chuvoso.....	69
<b>Figura 15.</b> Dendograma corresponde à classificação de 66 amostras de diferentes espécies de moluscos bivalves. Legenda: <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (vermelho), <i>Iphigenia brasiliiana</i> (azul), <i>Lucina pectinata</i> (verde) e <i>Trachycardium muricatum</i> (preto).....	73
<b>Figura 16.</b> Gráficos PC1 versus PC2. (a) <i>loadings</i> e (b) <i>scores</i> . Legenda: <i>Anomalocardia brasiliiana</i> (vermelho); <i>Iphigenia brasiliiana</i> (azul); <i>Lucina pectinata</i> (verde); <i>Trachycardium muricatum</i> (preto).....	74
<b>Figura 17.</b> Gráficos de correlação para os resultados obtidos por ICP-MS e ICP OES, (a) correlação entre os resultados obtidos por ICP-MS modo padrão de operação (ICP-MS (mp)) e ICP OES, (b) correlação entre os resultados obtidos por ICP-MS modo padrão de operação e ICP-MS modo CCT. ....	82
<b>Figura 18.</b> Gráficos das concentrações dos elementos encontradas nas amostra de sedimentos coletadas no período seco e no período chuvoso em Ilha de Maré, Madre de Deus e Tainheiros.....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Trabalhos descritos na literatura sobre determinação de elementos em diferentes espécies de moluscos bivalves.....	22
<b>Tabela 2.</b> Trabalhos descritos na literatura sobre determinação de elementos em sedimentos marinhos.....	26
<b>Tabela 3.</b> Localização das sete áreas de amostragem referenciadas com GPS (Global Positioning System).....	33
<b>Tabela 4.</b> Locais de coleta das amostras de moluscos bivalves e sedimentos marinhos coletados em dois períodos, seco (1 <sup>a</sup> coleta) e chuvoso (2 <sup>a</sup> coleta).....	35
<b>Tabela 5.</b> Condições operacionais de medida do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	38
<b>Tabela 6.</b> Condições operacionais de medidas do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	40
<b>Tabela 7.</b> Rampa de aquecimento empregada na digestão ácida em forno de micro-ondas para as amostras de moluscos bivalves.....	41
<b>Tabela 8.</b> Rampa de aquecimento empregada na digestão parcial em forno de micro-ondas para as amostras de sedimentos marinhos.....	42
<b>Tabela 9.</b> Variação dos volumes dos reagentes utilizados para otimização da digestão em forno de micro-ondas para amostras de moluscos bivalves.....	42
<b>Tabela 10.</b> Percentuais de recuperação obtidos na otimização do procedimento de digestão em forno de micro-ondas utilizando diferentes volumes de HNO <sub>3</sub> , aplicados ao CRM 1566b- <i>oyster tissue</i> (tecido de ostra) para determinação dos analitos por ICP-MS e ICP OES.....	44
<b>Tabela 11.</b> Equação da reta e coeficiente de correlação para cada elemento determinado por ICP-MS.....	45
<b>Tabela 12.</b> Estimativa do limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), em	

$\mu\text{g L}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}$ para a metodologia da determinação de elementos traço em amostras de molusco bivalve por ICP-MS.....	46
<b>Tabela 13.</b> Dados comparativos entre valor obtido e o certificado, em $\text{mg kg}^{-1}$ , dos analitos certificados em CRM 1566b ( <i>oyster tissue</i> ) e CRM2977,( <i>mussel tissue</i> ).....	47
<b>Tabela 14.</b> Percentuais de recuperação para os analitos em três níveis de concentração, em amostra de moluscos bivalves da espécie <i>Lucina pectinata</i> .....	47
<b>Tabela 15.</b> Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de <i>Anomalocardia brasiliana</i> coletadas no período seco. (média $\pm$ s; n=3).....	49
<b>Tabela 16.</b> Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de <i>Anomalocardia brasiliana</i> coletadas no período chuvoso. (média $\pm$ s; n=3).....	50
<b>Tabela 17.</b> Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de <i>Iphigenia brasiliana</i> coletadas no período seco. (média $\pm$ s; n=3).....	51
<b>Tabela 18.</b> Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de <i>Iphigenia brasiliana</i> coletadas no período chuvoso. (média $\pm$ s; n=3).....	52
<b>Tabela 19.</b> Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de <i>Lucina pectinata</i> coletadas no período seco. (média $\pm$ s; n=3).....	53
<b>Tabela 20.</b> Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de <i>Lucina pectinata</i> coletadas no período chuvoso. (média $\pm$ s; n=3).....	54
<b>Tabela 21.</b> Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de <i>Trachycardium muricatum</i> coletadas no período seco. (média $\pm$ s; n=3).....	55
<b>Tabela 22.</b> Resultados, em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de <i>Trachycardium muricatum</i> coletadas no período chuvoso. (média $\pm$ s; n=3).....	56
<b>Tabela 23.</b> Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, encontrados em estudos	

realizados com amostras da espécie <i>Anomalocardia brasiliiana</i> coletadas em Madre de Deus.....	59
<b>Tabela 24.</b> Níveis máximos recomendados pela ANVISA e por NOAA para concentração de elementos em moluscos.....	76
<b>Tabela 25.</b> Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso úmido, encontrados nas amostras dos moluscos das espécies <i>Anomalocardia brasiliiana</i> e <i>Lucina pectinata</i> .....	79
<b>Tabela 26.</b> Dados comparativos entre o valor obtido e o certificado, em $\text{mg kg}^{-1}$ , dos analitos certificados em CRM 2702, sedimento marinho, determinados por ICP-MS no modo padrão de operação, ( $\text{média}\pm\text{s}$ , $n=3$ ).....	80
<b>Tabela 27.</b> Dados comparativos entre o valor obtido e o certificado, em $\text{mg kg}^{-1}$ , dos analitos certificados em CRM 2702, sedimento marinho, determinados por ICP-MS no modo CCT, ( $\text{média}\pm\text{s}$ , $n=3$ ).....	80
<b>Tabela 28.</b> Dados comparativos entre valor obtido e o certificado, em $\text{mg kg}^{-1}$ , dos analitos certificados em CRM 2702, sedimento marinho, determinados por ICP OES, ( $\text{média}\pm\text{s}$ , $n=3$ ).....	81
<b>Tabela 29.</b> Equação da reta e coeficiente de correlação para cada elemento determinado por ICP-MS.....	83
<b>Tabela 30.</b> Estimativa do limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), em $\mu\text{g L}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}$ para a metodologia da determinação de elementos traço em amostras de sedimento marinho por ICP-MS.....	84
<b>Tabela 31.</b> Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, encontrados nas amostras de sedimentos marinhos coletadas em ambos os períodos de coleta, seco e chuvoso. ( $\text{média}\pm\text{s}$ , $n=3$ ).....	86

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ANVISA** Agência Nacional de Vigilância Sanitária.
- BTS** Baía de Todos os Santos
- CCT** do inglês: *Collision Cell Technology* (Tecnologia célula de colisão)
- CETESB** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
- CONAMA** Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CRA** Instituto do Meio Ambiente, antigo Centro de Recursos Ambientais.
- CRM** do inglês: *Certified reference materials* (Material de referência certificado)
- DQS** Diretriz de Qualidade de Sedimento
- EMBRAPA** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
- EPA** do inglês: *Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental).
- ERL** do inglês: *effects range – low*
- ERM** do inglês: *effects range – medium*
- HCA** do inglês: *Hierarchical Cluster Analysis* (Análise hierárquica de agrupamentos)
- ICP-MS** do inglês: *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado)
- ICP OES** do inglês: *Inductively coupled plasma optical emission spectrometry* (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado).
- LOD** do inglês: *Limit of detection* (Limite de detecção)
- LOQ** do inglês: *Limit of quantification* (Limite de quantificação)
- NIST** do inglês: *National institute of Standards and technology* (Instituto nacional de padrões e tecnologia)
- NOAA** do inglês: *National Oceanic and Atmospheric administration* (Administração nacional oceânica e atmosférica)
- PCA** do inglês *principal component analysis* (Análise de componente principal)
- PEL** do inglês: *Probable effect level*
- RCC** do inglês: *Residual Carbon Content* (Teor de Carbono Residual)
- RLAM** Refinaria Landulpho Alves
- RMS** Região metropolitana de Salvador.
- RSD** do inglês: *Relative standard deviation* (Desvio padrão relativo)
- TEL** do inglês: *Threshold effect level*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1 POLUIÇÕES x AMBIENTE AQUÁTICO.....	19
2.2 ÁREA DE ESTUDO: BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	20
2.3 MOLUSCOS BIVALVES.....	20
<b>2.3.1 Moluscos bivalves em estudo.....</b>	<b>23</b>
2.3.1.1 <i>Anomalocardia brasíliana</i> .....	23
2.3.1.2 <i>Iphigenia brasíliana</i> .....	23
2.3.1.3 <i>Lucina pectinata</i> .....	24
2.3.1.4 <i>Trachycardium muricatum</i> .....	24
2.4 SEDIMENTOS.....	25
2.5 PREPARO DA AMOSTRA.....	27
2.6 TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS.....	28
<b>2.6.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....</b>	<b>28</b>
<b>2.6.2 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....</b>	<b>29</b>
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1 Objetivo geral.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>31</b>
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>32</b>
4.1 AMOSTRAGEM.....	32
<b>4.1.1 Moluscos bivalves e sedimentos marinhos.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1.2 Área de estudo (pontos de amostragem).....</b>	<b>32</b>
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
<b>4.2.1 Reagentes e soluções.....</b>	<b>35</b>
<b>4.2.2 Limpeza e descontaminação dos materiais.....</b>	<b>36</b>
4.3 INSTRUMENTAÇÃO E EQUIPAMENTOS.....	36
<b>4.3.1 Liofilização.....</b>	<b>36</b>



<b>4.3.2 Moagem.....</b>	<b>36</b>
<b>4.3.3 Forno de micro-ondas.....</b>	<b>37</b>
<b>4.3.4 Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES).....</b>	<b>37</b>
<b>4.3.5 Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....</b>	<b>38</b>
<b>3.4 PREPARO DE AMOSTRAS.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.1 Procedimento de digestão ácida para amostra de moluscos bivalves.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4.2 Procedimento de digestão parcial para amostras de sedimentos marinhos.....</b>	<b>41</b>
<b>5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS e NÃO ESSENCIAIS EM MOLUSCOS BIVALVES.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1.1 Otimização do procedimento de digestão ácida em forno de micro-ondas para determinação multielementar em moluscos bivalves.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1.2 Validação do procedimento de digestão ácida e determinação dos analitos para amostras de moluscos bivalves.....</b>	<b>44</b>
<b>5.1.3 Avaliação das concentrações dos analitos nas diferentes espécies de moluscos bivalves.....</b>	<b>48</b>
<b>5.1.4 Avaliação da influência do tamanho dos bivalves na concentração dos elementos.....</b>	<b>60</b>
<b>5.1.5 Comparação dos resultados entre as localidades em estudo.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1.6 Comparação dos resultados entre os períodos de coleta.....</b>	<b>69</b>
<b>5.1.7 Análise quimiométrica (PCA e HCA).....</b>	<b>72</b>
<b>5.1.8 Comparação entre as concentrações dos elementos determinadas nas amostras de moluscos bivalves e os valores máximos estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais.....</b>	<b>76</b>
<b>5.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS e NÃO ESSENCIAIS EM SEDIMENTO MARINHO.....</b>	<b>79</b>
<b>5.2.1 Comparação entre a determinação multielementar por ICP-MS e ICP OES.....</b>	<b>79</b>

<b>5.2.2 Validação do procedimento de digestão parcial e determinação dos analitos para amostras de sedimentos marinhos.....</b>	<b>82</b>
<b>5.2.3 Aplicação do procedimento e discussão dos resultados encontrados nas amostras de sedimento marinho.....</b>	<b>84</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>92</b>

## **1 INTRODUÇÃO**

A Baía de Todos os Santos (BTS) é a segunda maior baía costeira do Brasil, ocupando uma área de 1.233 km<sup>2</sup> e 184 km de perímetro de costa. O entorno da BTS compreende uma área urbana, incluindo Salvador, com mais de 3 milhões de habitantes e uma extensa zona industrial. Dentre as baías da costa leste brasileira, é a única que apresenta dez terminais portuários de grande porte, um canal de entrada naturalmente navegável e canais internos profundos, fato este que a qualifica como polo facilitador do desenvolvimento da região. A riqueza natural da BTS, com expressiva extensão de recifes de corais, estuários e manguezais e sua forte relação com a história do Brasil transformam-na em um polo turístico por excelência (INSTITUTO KIRIMURÊ; HATJE e de ANDRADE, 2009).

Na maior parte de sua extensão, a BTS apresenta topografia de fundo relativamente plano, com profundidade média de 6 m e profundidade máxima de até 100 m, no Canal de Salvador. Três grandes bacias de drenagem convergem para a BTS: as dos rios Paraguaçu, Jaguaribe e Subaé, responsáveis por uma descarga média anual de 101 m s<sup>-1</sup>, ou 74% da descarga fluvial total. Apesar disso, suas características são claramente salinas, pois o volume de água doce é duas ordens de grandeza inferior ao aporte de água salgada que entra pela abertura da baía, com salinidade variando entre 28 e 36‰ (CELINO e QUEIROZ, 2006; ONOFRE et al., 2007; HATJE e de ANDRADE, 2009). Atualmente, vários fatores contribuem para as alterações do ecossistema da Baía de Todos os Santos, entre eles derrames de petróleo e seus derivados através de acidentes ou de vazamentos operacionais, além da degradação da qualidade das águas por efluentes domésticos, industriais e drenagens. Muitas famílias ribeirinhas têm a BTS como principal fonte de alimento e renda (HIDROS, 2004). A pesca na baía é fundamentalmente artesanal e praticada, principalmente, por comunidades de baixa renda. Geralmente, os homens praticam a pesca de peixes, polvos e

lagostas, enquanto que as mulheres exercem a captura de mariscos como crustáceos e bivalves (i.e. mariscagem) (SOARES et al., 2009).

O monitoramento ambiental é um processo de coleta de dados, estudo e acompanhamento contínuo e sistemático das variáveis ambientais, com o objetivo de identificar e avaliar qualitativa e quantitativamente as condições dos recursos naturais em um determinado momento, assim como as tendências ao longo do tempo (EMBRAPA, 2012). A união de resultados em diferentes matrizes ambientais de uma mesma área de estudo possibilita uma avaliação mais detalhada devido à possibilidade de correlações entre os dados.

A biota tornou-se uma importante ferramenta em programas de monitoramento ambiental, uma vez que a disponibilidade dos contaminantes é medida diretamente. Entre os recursos naturais que são utilizados tem-se: sedimentos, solos, algas, moluscos bivalves, peixes, corais, águas naturais (água doce e água do mar). Os moluscos bivalves têm sido extensivamente empregados na avaliação da contaminação de ambientes aquáticos por metais e outros contaminantes, pois fornecem informações relevantes sobre o impacto ambiental e biodisponibilidade de tais elementos (PHILLIPS, 1995 e RAINBOW, 2002). Esses organismos são adequados como monitores biológicos de áreas contaminadas, pois eles são sésseis, filtradores, de fácil coleta, estão presente ao longo de todo o ano e respondem rapidamente às variações das concentrações de metais biodisponíveis no meio (LACERDA E REZENDE, 1986).

Sedimentos marinhos representam, dentro do domínio sedimentar, o ponto terminal de acumulação das substâncias transportadas para plataforma continental originada no intemperismo das rochas e solos, ou acrescidas posteriormente ao material em suspensão, durante o transporte pelos rios, ou ainda através da deposição atmosférica. Por essa razão, esses sedimentos tornam-se um importante compartimento para avaliação das influências das descargas antrópicas para o ambiente marinho (AGUIAR et al., 2007, GALVÃO et al., 2009).

A determinação de elementos traço essenciais e não essenciais traz uma importante contribuição em relação aos efeitos causados pelas ações

antrópicas ao ambiente marinho. Estes elementos são reconhecidos como um dos principais contaminantes para os ambientes marinhos e estuarinos devido, principalmente, à elevada persistência no ambiente (FRÍAS-ESPERICUETA, et al., 2004). Atualmente, a química analítica vem buscando técnicas simples, rápidas e exatas que possibilitem a determinação de elementos em níveis traço e ultratraço em diferentes matrizes ambientais, que possam auxiliar no monitoramento em de ambientes marinhos.

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) são técnicas bastante utilizadas, devido principalmente à capacidade de análise multielementar, elevado poder de detecção e alta precisão. Para a na técnica ICP OES, a maioria dos os analitos são detectados na faixa de  $\text{mg L}^{-1}$  de forma simultânea ou sequencial, enquanto que para a ICP-MS a detecção é na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  de forma sequencial rápida. Porém, quando se deseja analisar amostras sólidas com elevado teor de carga orgânica geralmente é necessária a etapa de preparo das amostras para solubilizar os analitos antes da determinação.

Diversos procedimentos de preparo de amostra podem ser empregadas na digestão ácida da matéria orgânica, sendo mais utilizadas: digestão em placa de aquecimento, em bloco digestor ou em forno de micro-ondas com cavidade. As digestões em forno de micro-ondas com cavidade têm sido muito utilizadas e apresenta como vantagens redução de contaminação e de perda do analito, por se tratar de um sistema fechado e pressurizado. Neste sentido a utilização de forno de micro-ondas com cavidade para digestão, garante um melhor monitoramento durante a digestão e maior confiabilidade nos resultados. (Krug, 2010)

Este trabalho faz parte do projeto intitulado “Estudo multidisciplinar da Baía de Todos os Santos”, financiado pela FAPESB (Fundação de Amparo à pesquisa no Estado da Bahia), que tem como objetivo estudar a BTS de modo inter e multidisciplinar gerando dados nas áreas de oceanografia, biologia, química e artes. Dessa forma, visa contribuir com a gestão sustentável da baía voltado para a qualidade de vida do ambiente e de sua

população a partir da sistematização, articulação, produção e disseminação de conhecimentos sobre o seu ambiente físico.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 2.1 POLUIÇÕES x AMBIENTE AQUÁTICO

Impacto ambiental pode ser definido como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente resultante de 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 (Resolução do CONAMA n.º 01 de 23/01/86).

A crescente industrialização aumenta o lançamento de efluentes industriais e a utilização desordenada dos recursos naturais, bem como os descartes de efluentes domésticos, a queima de combustíveis fósseis e as atividades de mineração, afetando os três grandes reservatórios do planeta: a hidrosfera, a litosfera e a atmosfera (ROCHA et al., 2012). O ecossistema aquático vem sofrendo diversas consequências em relação aos impactos ambientais descritos anteriormente, como por exemplo, a contaminação microbiológica, a alteração da biodiversidade, o acréscimo de matéria orgânica no meio marinho e o enriquecimento por nutrientes, podendo causar eutrofização e a deposição de resíduos sólidos nos sedimentos marinhos (HORTELLANI et al., 2008). Vários países buscam por estratégias que minimizem a contaminação ambiental nas inúmeras baías e estuários que sofrem com a poluição oriunda da exploração de recursos minerais, comprometendo assim os *habitats* marinhos e a população ribeirinha que residem e sobrevivem da pesca, mariscagem, artesanato entre outras atividades. (MARINS et al., 2005 e MAIA, 2006).

## 2.2 ÁREA DE ESTUDO: BAÍA DE TODOS OS SANTOS

A Baía de Todos os Santos (BTS) representa uma importante fonte de alimentação para a população do Estado da Bahia e apresenta um grande potencial para a pesca. (QUEIROZ, 1992). O desenvolvimento industrial e a alta taxa de urbanização aliado a pouca eficiência no processo de despejos industriais e domésticos tornam a BTS alvo de problemas relacionados à poluição ambiental e possível escassez dos recursos naturais ao longo dos anos. Estudos recentes cadastraram 58 indústrias e uma olaria como fontes de contaminação. Entre as principais atividades, destacam-se as indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, de produtos alimentícios e fertilizantes (CRA, 2008; Hatje e de Andrade, 2009).

A região no entorno da BTS apresenta clima quente e úmido sem estação seca, com chuvas predominantes no inverno, com precipitação média anual próxima a 2.142 mm ano<sup>-1</sup>, variando de 95,5 mm em janeiro e 350 mm em maio. Durante todo o ano o vento predominante é o sudeste, entretanto, entre os meses de setembro e janeiro há predominância do vento leste. No outono e inverno ocorrem ainda os ventos sul, acompanhando a chegada das frentes frias, o que torna o mar mais agitado. A temperatura média anual é de 25°C, com amplitude térmica de 5,5°C. A insolação anual média é de 2.464,6 h, sendo os meses de janeiro, fevereiro e março de maior insolação, e os meses de maio a julho os de menor insolação. A umidade relativa do ar apresenta médias anuais de 77 a 85%, tendo o mês de janeiro como o período mais seco e os meses de abril a julho como mais úmido (HYDROS, 2004; ONOFRE et al., 2007).

## 2.3 MOLUSCOS BIVALVES

A classe dos Bivalves (Classe Bivalvia, Pelecypoda ou Lamelibranchia) é a segunda maior classe de Moluscos. Bivalves são comprimidos lateralmente e possuem uma concha composta por duas valvas que se articulam dorsalmente e envolvem todo o corpo do animal. (BIOREDE, 2013) As conchas são basicamente formadas pela deposição contínua do nácar, pelo próprio molusco

a partir da superfície interna da concha onde se desenvolve, proporcionando um mecanismo de defesa contra parasitas e uma forma de manter a área lisa e livre de corpos estranhos como grãos de areia. O nácar é uma substância dura e brilhante composta de camadas de conchiolina, uma escleroproteína complexa formada de queratina, colágeno e elastina secretada pelo molusco e intercalada por camadas de calcita ou aragonita, (cristais de carbonato de cálcio) proporcionando alta dureza e rigidez à concha. (SILVA et al., 2010). Eles são animais filtradores, isto é, retiram o alimento da água através do batimento ciliar branquial que provoca a entrada de água na cavidade do manto e muco, que aprisiona as partículas, principalmente orgânicas e micro-organismos, que constituem sua alimentação (SEIBERT, 2002).

Os moluscos bivalves são amplamente consumidos pela sociedade e possuem grande valor nutricional. Além disso, são também utilizados como indicadores biológicos para controle ambiental em vários países. As ostras, os mexilhões e outros bivalves têm sido utilizados com bastante sucesso na avaliação das concentrações de metais em ambientes aquáticos, fornecendo informações exatas e integradas sobre a contaminação ambiental e biodisponibilidade a curto e longo prazo de tempo (ARAUJO et al., 2010; HEDGE et al., 2009).

Cada espécie de molusco bivalve responde de maneira diversa as concentrações de elementos no ambiente. Isso se deve ao fato de cada espécie possuir uma estratégia de alimentação, taxa de crescimento, eficiência de assimilação/eliminação e *habitat* específicos (ROCHA et al., 2012). Na Tabela 1 são apresentados trabalhos descritos na literatura para determinação de elementos em diferentes espécies de molusco bivalve.



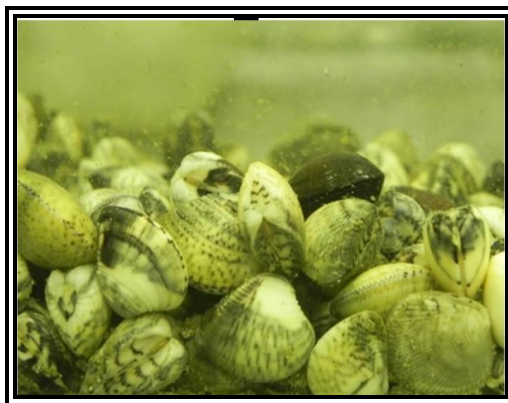
**Tabela 1.** Trabalhos descritos na literatura sobre a determinação de elementos em diferentes espécies de molusco bivalve.

Moluscos bivalves	Elementos	Local	Procedimento		Referência
			Preparo de amostra	Técnica de detecção	
<i>Crassostrea gigas</i> , <i>Perna perna</i>	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn e Zn	Ilha de Santa Catarina	micro-ondas com HNO <sub>3</sub>	ICP-MS	SEIBERT, 2002
<i>Corbicula flumínea</i>	Cd, Cu, Cr, Pb e Zn	Rio Ribeira de do Iguape, São Paulo	micro-ondas com HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ICP OES	GUIMARÃES, E SÍGOLO, 2008
<i>Anadara notabilis</i>	Al, Ba, B, Cd, Pb, Cu, Cr, Sr, Li, Mn, Mo, Ni, Ti, V e Zn	Galinhos, Rio Grande do Norte	Incineração com bico de busen, calcinação em forno tipo mufla, dissolução com HNO <sub>3</sub> (10%)	ICP OES	ARAÚJO et al., 2010
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn	Águas costeiras do leste do mar Adriático, Croácia	micro-ondas com HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	GFAAS, FAAS, CVAAS	KLJAKOVIC-GAŠPIC et al., 2010
<i>Anodonta sp. e Unio pictorum</i>	Cd, Cu, Pb e Zn	Viena, Austria	micro-ondas com HNO <sub>3</sub>	FAAS	GUNDAKER, 2000
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn	Região costeira marroquina	reator de teflon com HNO <sub>3</sub>	GFAAS, FIAS, ICP-MS	MAANAN, 2008
<i>Chamelea gallina e Donax trunculus</i>	As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Ni e Zn	Costa Atlântica, Espanha	Micro-ondas com HNO <sub>3</sub>	FAAS, GFAAS, CVAAS e geração de hidretos.	USERO, et al., 2005
<i>Anomalocardia brasiliana e Mytella guyanensis</i>	Cu, Cr, Hg, Fe, Mn, Ni e Zn	Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro	Bloco digestor com HNO <sub>3</sub> e depois com HCl 1:1	CVAAS, FAAS	COIMBRA, 2003
<i>Ameghinomya antiqua, Aulacomya atra e Mytilus chilensis</i>	Cd, Cr e Pb	Oceano Pacífico (Região de Maule, Chile)	Placa de aquecimento com HNO <sub>3</sub>	FAAS	TAPIA et al., 2010
<i>Crassostrea rhizophorae</i>	Cd, Zn, Cu e Cr	Estuários dos rios Cocó e Ceará	Placa de aquecimento com HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ICP OES	GONÇALVES et al., 2007

## 2.3.1 Moluscos bivalves em estudo

### 2.3.1.1 *Anomalocardia brasiliiana*

*Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1791) (**Figura 1**) é uma espécie de molusco bivalve lamelibrânquio, da família Veneridae amplamente distribuído ao longo da costa brasileira, principalmente em enseadas, baías e estuários. (RIOS, 1975). Também conhecida como papafumo, berbigão ou chumbinho, é um dos bivalves mais predados da região costeira da Baía de Todos os Santos, representando cerca de 90% do total de mariscos capturados na região (PESO, 1980), devido à alta densidade populacional aliada a facilidade de captura da espécie. Devido ao seu baixo valor comercial, grande parte do que é mariscado é consumido pela família dos pescadores (CRA, 2005).



**Figura 1.** Conchas de exemplares de molusco bivalve, *Anomalocardia brasiliiana*.

Foto: Marlene Campos Peso-Aguiar

### 2.3.1.2 *Iphigenia brasiliiana*

*Iphigenia brasiliiana* (LAMARCK, 1818) (Bivalvia, Donacidae) (**Figura 2**) é mais frequentemente encontrado em bancos sedimentares areno-lamosos, geralmente localizados em estuários, e estão distribuídos por todo o litoral brasileiro. É popularmente conhecido como taioba ou tarioba (Conquiliologia Brasil).



**Figura 2.** Concha de exemplares de molusco bivalve, *Iphigenia brasiliensis*.

Foto: Marlene Campos Peso-Aguiar

#### 2.3.1.3 *Lucina pectinata*

*Lucina pectinata*, conhecida como “Lambreta” (**Figura 3**) é um molusco filtrador que se enterra no substrato lodoso, na zona de águas calmas. Sua distribuição se dá nas zonas costeira e estuarina, tendo grande aceitação comercial, marcado por intenso extrativismo, e que, a depender da intensidade da exploração, pode prejudicar o crescimento populacional desses organismos ou até mesmo levar as suas reservas naturais à extinção (CONQUILIOLOGIA BRASIL).



**Figura 3.** Conchas de exemplares de molusco bivalve, *Lucina pectinata*.

Foto: Marlene Campos Peso-Aguiar

#### 2.3.1.4 *Trachycardium muricatum*

*Trachycardium muricatum* é um bivalvia marinho da família Cardiidae (**Figura 4**) também conhecido como “rala côco”. Esta espécie habita em fundos arenosos, enterradas ou sobre ele e também podem ser encontradas em fundos de cascalho de coral, pedra ou concha. No Brasil, essa espécie usualmente é encontrada no Espírito Santo, Rio Grande do Sul, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo. (CONQUILIOLOGIA BRASIL).



**Figura 4.** Conchas de exemplares de molusco bivalve, *Trachycardium muricatum*

Foto: Marlene Campos Peso-Aguiar

## 2.4 SEDIMENTOS

A contaminação dos sedimentos marinhos esta diretamente ligada à contaminação das águas, podendo liberar elementos para o ambiente aquático de três maneiras: i) por dessorção das partículas suspensas quando em contato com o mar; ii) por dessorção do sedimento de fundo e iii) por difusão da água intersticial subsequente a alteração diagenética do sedimento (SEIBERT, 2002). Já a contaminação da biota ocorre pelo contato ou ingestão de sedimentos. Dessa forma, os sedimentos são amplamente utilizados como indicadores ambientais, porque possuem grande capacidade de incorporar e acumular substâncias introduzidas no meio aquático (SEIBERT, 2002; CELINO et al., 2008). Como os sedimentos são levados pelos rios para outro curso de água ou para o mar, as análises dos sedimentos em vários pontos de uma região de interesse servem para rastrear fontes de contaminação ou monitorar

esses contaminantes. (HORTELLANI et al., 2008). Na Tabela 2 são listados alguns trabalhos descritos na literatura.

**Tabela 2.** Trabalhos descritos na literatura sobre determinação de elementos em sedimentos marinhos.

Elementos	Local	Procedimento		Referência
		Preparo de amostra	Técnica de detecção	
As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn e Zn	Ilha de Santa Catarina	micro-ondas com HNO <sub>3</sub> + HF placa de aquecimento com HCl + HNO <sub>3</sub>	FI-ICP-MS	SEIBERT, 2002
Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn	Lago de Itaipu, PR	Placa de aquecimento com HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FAAS	BELO, QUINÁIA E PLETSCH, 2010
Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, Sr, Ta, Te, V, Y e Zn	Sistema estuarino de Santos-Cubatão, São Paulo	Placa de aquecimento com HCl + HNO <sub>3</sub>	CVAAS, ICP-MS ICP OES	SILVA et al., 2006
Al, Cd, Cu, Cr, Hg, xMn, Ni, Pb e Zn	Baía de Izmir, Turquia	micro-ondas com HNO <sub>3</sub> , HF, HClO <sub>4</sub> , HCl	FAAS, CV-AAS, GFAAS	KUCUKSEZGIN et al., 2011
Ag, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Cs, Dy, Ga, Ge, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Pd, Se, Sb, Sn, Sr, Ta, Ti, V, Zr	Trinidad e Tobago	micro-ondas com HNO <sub>3</sub> + HCl	ICP-MS	MOHAMMED et al., 2012
Cu, Ni e Pb	Cuba	EPA 3050B (HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HCl) e ISO 11466,3 ISO (água régia)		PEÑA-ICART, et al., 2011
As, Cd, Cu, Cr, Hg, Pb, Ni e Zn	Costa Atlântica, Espanha	micro-ondas com HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub>	FAAS, GFAAS, CVAAS	USERO, et al., 2008
Cu, Cr, Hg, Fe, Mn, Ni e Zn	Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro	bloco digestor: extração com HCl e digestão parcial com HCl: HNO <sub>3</sub>	CVAAS, FAAS	COIMBRA, 2003

## 2.5 PREPARO DA AMOSTRA

Na etapa de preparo a amostra é convertida em uma forma adequada para que a espécie química de interesse seja determinada (MOURA, 2006). A digestão com ácidos inorgânicos pode ocorrer em sistemas abertos à pressão atmosférica ou sistemas fechados, com pressões baixa, média ou alta. A digestão por aquecimento condutivo em ácidos ou bases, no bloco digestor ou na placa aquecedora é uma das formas mais antigas de preparação da amostra. Mas, a quantidade de reagente, o consumo de tempo, e o risco de contaminação forçaram a busca por processos alternativos para o preparo de amostras (KRUG, 2010).

Quando se utiliza recipientes fechados são minimizadas as possibilidades de contaminação externa e perda por volatilização, tendo a vantagem de obter menores valores para os brancos devido a menor quantidade de reagentes. A decomposição assistida por radiação micro-ondas é uma alternativa por apresentar sensores capazes de medir a temperatura e a pressão do sistema amostra-ácido durante o período de digestão, Sendo possível determinar a temperatura no meio reacional *in situ* ou externamente. Além disso, materiais de alta resistência mecânica, como PTFE (politetrafluoretileno), PFA (perfluoralcóxi), TMF (PTFE quimicamente modificado) e quartzo (sílica fundida), permitem efetuar a decomposição em recipientes fechados em pressões elevadas (KRUG, 2010). O uso da energia micro-ondas para o preparo de amostra veio acelerar a etapa de tratamento da amostra, possibilitando o desenvolvimento de procedimentos com resultados mais precisos e exatos que os convencionais. Além disso, estudos recentes tem destacado a eficiência de procedimentos assistidos por radiação micro-ondas utilizando ácidos diluídos, que apresentam resultados tão precisos e exatos quanto os procedimentos para digestão com ácidos concentrados.

Os procedimentos com ácidos diluídos apresentam diversas vantagens, pois resultam em menor geração de resíduos, minimizam danos a equipamentos analíticos e baixos valores de brancos. Além disso, a adição de moléculas de água ao sistema micro-ondas facilita o aquecimento devido à alta capacidade calorífica da água. Em geral os procedimentos propostos na

literatura utilizam  $\text{HNO}_3$  diluído para decomposição de amostras biológicas. No entanto, é também necessário que os produtos químicos envolvidos no processo sejam considerados, quando se busca explicações para a eficiência das digestões com ácidos diluídos. Durante a oxidação dos componentes orgânicos por ação do  $\text{HNO}_3$ , ocorre a formação de  $\text{NO}$  gasoso. O  $\text{NO}$  é removido do meio reacional aquecido e reage com  $\text{O}_2$  presente na fase gasosa do recipiente de reação. Conseqüentemente, é gerado  $\text{NO}_2$  e este gás é reabsorvido na solução. Em seguida, ocorre a formação de  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}$ , sendo que este ciclo de reação se repete até ao ponto em que não existe qualquer  $\text{O}_2$  na fase gasosa do recipiente fechado (TREVIZAN et al., 2006).

## 2.6 TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS

### 2.6.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica analítica que se baseia na emissão de radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou íons excitados após excitação eletrônica em um gás a alta temperatura (GINÉ, 1999; NARDI, 2009). A técnica ICP OES oferece vantagens tais como; intervalos de concentração de várias ordens de magnitude, baixa susceptibilidade a interferências químicas, determinação de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é compostos que são altamente resistentes a decomposição térmica), determinação de não metais como cloretos, brometo, iodeto e enxofre, quando comparadas a técnicas como absorção por chama e eletrotérmica (SKOOG, 2009). Além de elevada sensibilidade, análise multielementar simultânea, rapidez, baixos limites de detecção, elevada precisão e exatidão.

O plasma utilizado na técnica ICP OES pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde co-existem elétrons livres e íons positivos em movimento, em um processo onde ocorre transferência de energia por

radiação, condução e aquecimento Joule entre outros (SKOOG, 2009). É uma fonte de alta temperatura que minimiza efeitos de matriz e produz sensibilidade adequada à maioria dos metais e alguns não-metals, em diversas ordens de grandeza de concentração e é amplamente utilizado em análises de matrizes complexas como é o caso dos alimentos (NAGY, 1986 e BOOGAARD, 2003).

A etapa de introdução da amostra é a mais importante para a espectrometria atômica, geralmente são utilizados nebulizadores que se baseiam na formação de um aerossol líquido, em que a amostra deve estar na sua forma líquida no caso de nebulizadores pneumáticos ou podem ainda estar na forma de suspensão, quando o nebulizador empregado é o de fluxo paralelo (*V-Groove*). Este nebulizador consiste um tubo esférico com um pequeno orifício por onde flui argônio (Ar) e um tubo para introdução da amostra, em ângulo reto com o orifício do argônio e câmara de nebulização *Sturman-Masters*. Este nebulizador permite a introdução de amostras com alto teor de sólidos dissolvidos ou sólidos em suspensão (GINÉ, 1999).

### **2.6.2 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)**

A espectrometria de massas é uma técnica analítica instrumental que permite separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga ( $m/z$ ). Esta técnica é considerada de grande sensibilidade podendo chegar a detectar espécies em nível de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$ . Na técnica de ICP-MS os íons gerados no plasma são transferidos para uma região de alto vácuo através de uma interface contendo cones metálicos com orifícios diminutos (ca. 1 mm). Os íons são focalizados empregando lentes iônicas e direcionados para o espectrômetro de massas visando separação em função da razão massa/carga. A seguir, os íons atingem um detector, que amplifica o sinal gerado (MATOS, 2006).

Assim como na técnica ICP OES, em ICP-MS a amostra é usualmente introduzida no plasma na forma de aerossol de solução aquosa. Em geral as amostras analisadas por ICP-MS são solubilizadas ou mineralizadas para a obtenção de soluções. Este procedimento evita, primeiramente, a introdução de



carga orgânica dentro do espectrômetro, o que ocasionaria o entupimento do sistema de introdução da amostra e contaminação das lentes iônicas, além de minimizar interferências poliatômicas e supressão de sinal, afetando o poder de detecção da técnica. Os nebulizadores pneumáticos são os acessórios de introdução de amostras mais utilizados em análises químicas de rotina por ICP-MS. Isto pode ser creditado à simplicidade operacional, rapidez, boa estabilidade na formação do aerossol, baixo custo relativo, baixo efeito de memória, além da compatibilidade com o fluxo de argônio que sustenta o plasma (GOMES NETO, 1998).

A técnica de ICP-MS combina as vantagens de ICP (fonte eficiente de íons) e espectrometria de massa (alta sensibilidade, medição de isótopo) em uma técnica multielementar. Os limites de detecção geralmente muito menores do que em ICP OES; certos elementos podem ser detectados ao nível de  $\text{ng L}^{-1}$  em soluções aquosas. Como desvantagens pode-se citar o fato da instrumentação ser mais complexa e relativamente mais cara do que a utilizada em ICP OES, além das interferências espectrais e não espectrais, em que as espectrais são causadas por íons elementares e/ou formação de íons: dupla carga, óxidos e poliatômicos, que podem causar sobreposição espectral. As interferências não espectrais podem ser causadas por alterações no processo de nebulização da amostra, ionização no plasma e deposição nos cones de amostragem, geralmente causadas por amostras com elevado teor de sólidos dissolvidos (GINÉ, 1999; BIANCHI, 2011). A possibilidade de minimizar e/ou eliminar essas interferências tornam ICP-MS uma alternativa para determinações multielementar em níveis traços em diversos tipos de amostras.

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem por objetivo propor estratégias para avaliar a distribuição dos elementos As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn em amostras de moluscos bivalves *Anomalocardia brasiliana*, *Iphigenia brasiliana*, *Lucina pectinata* e *Trachycardium muricatum* e de sedimentos marinhos coletados na região da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.

### **3.2 Objetivos específicos**

- Desenvolver procedimentos para digestão ácida de amostras de moluscos bivalves e sedimentos marinhos, empregando forno de micro-ondas com cavidade;
- Otimizar parâmetros instrumentais para determinação de elementos empregando ICP OES e ICP-MS;
- Validar o procedimento selecionado através do estabelecimento das figuras de mérito: limites de detecção e de quantificação, faixa linear dinâmica, efeito de matriz, interferentes, precisão e exatidão;
- Coletar amostras de moluscos bivalves e sedimentos marinhos em diferentes localidades da Baía de Todos os Santos;
- Aplicar os procedimentos validados para determinação de elementos de interesse em moluscos bivalves e sedimentos marinhos;
- Aplicar a análise quimiométrica aos resultados, utilizando a análise por componente principal (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA).
- Investigar a capacidade de bioacumulação dos moluscos bivalves e sedimentos marinhos;

- Realizar estudo preliminar sobre a possível influência dos períodos de seca e chuva nas concentrações dos elementos encontrados nas amostras.

## **4 PARTE EXPERIMENTAL**

### 4.1 AMOSTRAGEM

#### **4.1.1 Moluscos bivalves e sedimentos marinhos**

Foram coletados quatro espécies de moluscos bivalves: *Anomalocardia brasiliiana* (“chumbinho”), *Iphigenia brasiliiana* (“tarioba”), *Lucina pectinata* (“lambreta”) e *Trachycardium muricatum* (“rala côco”), e sedimentos marinhos.

#### **4.1.2 Área de estudo (pontos de amostragem)**

Foram selecionadas sete localidades da Baía de Todos os Santos (BTS): Acupe/Itapema (L1), Bom Jesus dos Pobres (L2), Ilha de Maré (L3), Madre de Deus/Suape (L4), Mutá (L5), Salinas das Margaridas (L6) e Tainheiros (L7) (**Figura 5**). Todos os pontos amostrais foram referenciados com GPS (Global Positioning System), e apresentam as seguintes coordenadas GPS DATUM Sth Amrcn ´69 (Tabela 3).

Foram realizadas duas amostragens, a primeira nos meses de setembro e outubro de 2010 (período seco, (P1)) com a coleta de 37 amostras, e a segunda nos meses de abril e maio de 2011 (período chuvoso, (P2)) com a coleta de 29 amostras. Vale ressaltar que a coleta foi realizada utilizando amostras compostas, já que os moluscos bivalves são animais pequenos. Para isso foi estabelecida uma determinada quantidade de bivalves para compor uma amostra.



**Figura 5.** Áreas de amostragem: Acupe/Itapema (L1), Bom Jesus dos Pobres (L2), Ilha de Maré (L3), Madre de Deus/Suape (L4), Mutá (L5), Salinas das Margaridas (L6) e Tainheiros (L7).

**Tabela 3.** Localização das sete áreas de amostragem referenciadas com GPS (Global Positioning System).

Locais de amostragem	Localização
<b>L1- Acupe = Itapema</b>	12° 42' 17.5"S / 38° 45' 09.7"O -12,704861S/-38,752694°O
<b>L2- Bom Jesus dos Pobres</b>	12° 48' 59.9"S / 38° 46' 46.7"O -12,816639S/-38,779639°O
<b>L3-Ilha de Maré</b>	12° 47' 08.7"S / 38° 30' 51.9"O -12,78575S/-38,514417°O
<b>L4 - Madre de Deus (Suape)</b>	12° 44' 12.9"S / 38° 35' 53.6"O -12,736917S/-38,598222°O
<b>L5 – Mutá</b>	12° 59' 29.4"S / 38° 46' 34.3"O -12,9915S/-38,776194°O
<b>L6 - Salinas da Margarida</b>	12° 51' 27.9"S' / 38° 47' 10.8"O -12,85775S/-38,786333°O
<b>L7 - Tainheiros</b>	12° 54' 17,4"S / 38° 29' 23,3"O -12,904833S / -38,489806°O

Os moluscos bivalves foram coletados durante a baixa-mar, quando a faixa do mesolitoral, onde a população se instala, fica descoberta pela maré. Em seguida os organismos foram limpos com escova para a retirada de resíduos e algas fixados nas conchas, sendo acondicionados em caixas com gelo. As amostras (**Figura 6**) foram encaminhadas ao Laboratório de Malacologia e Ecologia de Bentos – LAMEB, do grupo da Profa. Dra. Marlene C. Peso-Aguiar, instituto de Biologia da Universidade Federal da Bahia. No LAMEB, os moluscos bivalves foram lavados externamente com água destilada para a remoção de possíveis contaminantes às partes moles do molusco durante o procedimento de abertura de cada concha. As conchas foram abertas com o auxílio de uma faca inox, sendo em seguida retirada toda água presente no interior das conchas. Todo tecido mole foi removido, quando possível separado por tamanho e colocado em recipientes de vidro devidamente descontaminados, sendo em seguida pesado em balança analítica. As amostras foram devidamente identificadas e colocadas em freezer para posterior análise.



**Figura 6.** Manutenção das populações de bivalves em Laboratório de Malacologia e Ecologia de Bentos – LAMEB, UFBA antes da biometria.

Foto: Marlene Campos Peso-Aguiar

As amostras de sedimento marinho foram coletadas nos mesmos pontos de coleta dos moluscos bivalves e transportadas para o laboratório em sacos plásticos descontaminados e identificados. Em seguida, as amostras foram congeladas para posterior pré-tratamento da amostra (secagem, moagem e

decomposição). A Tabela 4 indica as localidades onde foram encontradas as espécies de moluscos bivalves para cada período de coleta.

**Tabela 4.** Locais de coleta das amostras de moluscos bivalves e sedimentos marinhos coletados em dois períodos, seco (1ª coleta) e chuvoso (2ª coleta).

Moluscos bivalves	Localidades							
	Período de coleta	Acupe/ Itapema	Bom Jesus dos Pobres	Ilha de Maré	Madre de Deus	Mutá	Salinas	Tainheiros
<i>Anomalocardia brasiliiana</i>	1ª	x	x	x	x	x	x	x
	2ª	x	x	x	x	x	x	x
<i>Lucina pectinata</i>	1ª	x		x	x	x		
	2ª	x		x	x			
<i>Iphigenia brasiliiana</i>	1ª				x	x	x	
	2ª	x			x			
<i>Trachycardium muricatum</i>	1ª		x		x	x		x
	2ª		x		x	x	x	x
Sedimentos marinhos	1ª	x	x	x	x	x	x	x
	2ª	x	x	x	x	x	x	x

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados no procedimento experimental foram: peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (v v<sup>-1</sup>) (Merck, Alemanha), ácido nítrico concentrado, HNO<sub>3</sub> 65% (m m<sup>-1</sup>) (Merck, Alemanha), purificado em destilador de ácidos (Milestone, *sub-boiling distillation*), ácido clorídrico concentrado, HCl 37% (m m<sup>-1</sup>) (Merck, Alemanha), água ultra-pura, com resistividade específica de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>, de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA). Soluções multielementar foram preparadas a partir de soluções estoque

elementar contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> (Quemis High Purity) dos elementos As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn.

Foram usados os materiais de referência certificado do NIST (Canadá): NIST-CRM 1566b, *oyster tissue* (tecido de ostra), CRM 2977, mussel tissue (tecido de mexilhão) e o material de referência certificado do NIST (Canadá): CRM 2702, Inorganics in Marine Sediment (inorgânicos em sedimento marinho).

#### **4.2.2 Limpeza e descontaminação dos materiais**

As vidrarias, materiais plásticos e tubos de polietileno, foram descontaminados da seguinte maneira: lavados com água, posteriormente ficaram 24h em banho de detergente, em seguida foram enxaguados com água e lavados com água deionizada, sendo em seguida colocados em banho de ácido nítrico, HNO<sub>3</sub> 10% v v<sup>-1</sup>, por um período mínimo de 24h. Por fim os materiais foram lavados com água ultrapura e secos em temperatura ambiente.

### **4.3 INSTRUMENTAÇÃO E EQUIPAMENTOS**

#### **4.3.1 Liofilização**

Os tecidos moles dos moluscos bivalves foram congelados usando um freezer até temperatura final de congelamento de - 20°C. Após congelamento, foram retiradas as tampas dos recipientes e cobertos com filme plástico (PVC) sendo levadas para o liofilizador por um período de 72 horas. A liofilização das amostras foi realizada em um liofilizador CHRIST (modelo ALPHA 2-4 LD PLUS), acoplado a uma bomba a vácuo. Após liofilização, os recipientes foram cobertos com filme plástico e reservados em dessecadores sob vácuo para posterior moagem em moinho de bolas.

#### **4.3.2 Moagem**

As amostras foram moídas em moinho de bolas modelo Spex-Sampleprep, 8000M, Mixer/Mill equipado com frascos e bolas de carbeto de

tungstênio por um tempo de 2 minutos. Em seguida, foram estocadas em recipientes plásticos previamente descontaminados e mantidos em dessecador até o momento da digestão ácida.

#### **4.3.3 Forno de micro-ondas com cavidade**

No procedimento assistido por radiação micro-ondas foi empregado forno de micro-ondas com cavidade, modelo ETHOS EZ (Milestone, Sorisole, Itália). O sistema tem capacidade para 10 frascos de 100 mL confeccionados em TMF (politetrafluoretileno (PTFE) modificado). O equipamento possui sensor de temperatura e pressão, que possibilita uma maior segurança no processo de digestão. Para descontaminação, os frascos de TMF foram aquecidos em estufa por um período de 4h a 180 °C, sendo em seguida colocados em banho de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 10% v/v), por 24h.

#### **4.3.4 Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)**

Para a determinação de Cu, Fe, Mn e Zn foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado simultâneo com visão axial (Vista Pro, Varian, Melbourne, Austrália), com tocha de quartzo de corpo único, equipado com arranjo óptico Littrow, rede Echelle e detector de estado sólido com arranjo CCD (Charge Coupled Device). O sistema de introdução de amostras é constituído por uma câmara de nebulização do tipo *Sturman-Masters* de PTFE e um nebulizador com ranhura em V, *V-Groove*.

A curva analítica foi preparada a partir de solução multielementar, com concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> dos elementos, com faixa de trabalho de 0,05 e 10,00 mg L<sup>-1</sup>, com exceção de Ferro que foi determinado com faixa de trabalho de 5 a 100 mg L<sup>-1</sup>. As curvas foram preparadas em meio ácido, na mesma concentração dos digeridos. A acidez residual dos digeridos foi determinada por titulação com hidróxido de sódio padronizado.



O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução de referência multielementar, sendo que o alinhamento da tocha foi realizado com uma solução de Mn 5,0 mg L<sup>-1</sup>. As linhas de emissão foram selecionadas considerando-se as intensidades dos sinais de emissão dos analitos, maior relação da razão sinal /ruído (SBR), maior sensibilidade, através do coeficiente angular da curva analítica e do coeficiente de correlação, bem como o perfil dos espectros e verificação de possíveis interferências. A Tabela 5 mostra as características e parâmetros operacionais do ICP OES e linhas de emissão para cada elemento.

**Tabela 5.** Condições operacionais de medida do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

Parâmetros		
Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40	
Detector sólido CCD	(167-785 nm)	
Sistema óptico – Policromador	Grade de difração <i>Echelle</i> e prisma de dispersão de CaF <sub>2</sub>	
Câmara de nebulização	<i>Sturman-Masters</i>	
Nebulizador	Ranhura em V ( <i>V-Groove</i> )	
Potência de medida (W)	1200	
Tempo de integração do sinal (s)	2,0	
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15	
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5	
Vazão gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,80	
Vazão de bombeamento da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	0,70	
<b>Elementos e comprimentos de onda (nm)</b>		
Cu 324,754	Cu 327,395	Cu 213,598
Fe 238,204	Fe 259,940	Fe 234,350
Mn 257,610	Mn 259,372	Mn 260,568
Zn 213,857	Zn 202,548	Zn 206,200

#### 4.3.5 Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Para determinação dos elementos traço foi empregado o ICP-MS de baixa resolução (quadrupolo), modelo XSeriesII (Thermo Electron Corporation). A configuração do instrumento utilizou uma câmara de nebulização, resfriada por sistema Peltier, com pérola de impacto, tocha de quartzo de parte única com injetor de 1,5 mm e nebulizador concêntrico. Foram escolhidos os seguintes isótopos para cada elemento:  $^{75}\text{As}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{78}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{66}\text{Zn}$ .

A Tabela 6 mostra as condições operacionais do espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado empregado para determinação dos elementos. As curvas analíticas foram preparadas na faixa de 0,2 a 25  $\mu\text{g L}^{-1}$ , em meio de ácido nítrico 2,0% v v<sup>-1</sup>, a partir de uma solução multielementar de concentração 500  $\mu\text{g L}^{-1}$ , contendo todos os elementos de interesse. A solução multielementar foi preparada a partir da solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de cada elemento. Tanto as soluções para a curva analítica como as amostras foram ajustadas para acidez final de 2,0 % v v<sup>-1</sup> (0,28 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>), conforme recomendação do fabricante do equipamento. Em todas as soluções foram adicionados 5  $\mu\text{L}$  de solução multielementar contendo os elementos Sc, Ge, Rh e Tl, utilizados como padrão interno, a cada replicata da amostra e também a cada ponto da curva analítica.

**Tabela 6.** Condições operacionais de medidas do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Parâmetros	
Potência de RF (W)	1300
Extração, V	-184
Tempo de parada, MS	10
Vazões dos gases:	
Plasma (L min <sup>-1</sup> )	13
Auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,7
Nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	0,89
Fluxo gás cela colisão/reação (L min <sup>-1</sup> )	0,18
Condições	<sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> O <sup>+</sup> / <sup>140</sup> Ce <sup>+</sup> <2% e <sup>137</sup> Ba <sup>++</sup> / <sup>137</sup> Ba <sup>+</sup> <3%
Fenda diferencial (DA), V	-40,8
Medições, scans	3 – 30
Modo de análise	Peak Jump
Dwell time (ms)	10
Replicatas	3
Sweeps	100
Inclinação Hexapole, V	-4,0
Sinal <sup>115</sup> IN (1 mg L <sup>-1</sup> )	> 40 kcps
Gás CCT	H <sub>2</sub> /He
Fluxo do Gás CCT (L min <sup>-1</sup> )	6,5

#### 4.4 PREPARO DE AMOSTRAS

##### 4.4.1 Procedimento de digestão ácida para amostra de moluscos bivalves

O procedimento de digestão em forno de micro-ondas, empregando o programa de aquecimento descrito na Tabela 7 foi otimizado variando o volume de ácido nítrico concentrado. Para este estudo foi utilizado o material de referência certificado do NIST (Canadá): NIST-CRM 1566b-*oyster tissue* (tecido de ostra). O procedimento consistiu de 250 mg da amostra, HNO<sub>3</sub> concentrado, H<sub>2</sub>O ultrapura e 1,0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (v v<sup>-1</sup>). Vale ressaltar que todos os testes foram realizados utilizando ácido nítrico concentrado, HNO<sub>3</sub> 65% (m m<sup>-1</sup>)

(Merck, Alemanha), purificado em destilador de ácidos (Milestone, *sub-boiling distillation*). Após destilação o  $\text{HNO}_3$  tem concentração igual a  $16,2 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Tabela 7.** Rampa de aquecimento empregada na digestão ácida em forno de micro-ondas para as amostras de moluscos bivalves.

Etapa	Tempo(min)	E(W)	Temperatura(°C)
1	5	500	120
2	3	500	120
3	6	1000	180
4	20	1000	180

Ventilação:10 minutos

#### 4.4.2 Procedimento de digestão parcial para amostras de sedimentos marinhos

As amostras de sedimento foram submetidas ao procedimento de digestão seguindo o método EPA-3051a. Este método apresenta dois procedimentos de tratamento da amostra para determinação de elementos em solos e sedimentos. O primeiro utilizando  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$  concentrado na proporção 1:3 e o segundo utilizando apenas  $\text{HNO}_3$  concentrado.

Neste trabalho foi aplicado o procedimento que consiste na utilização de 250 mg da amostra e 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado sob radiação assistida por micro-ondas empregando a rampa de aquecimento descrita na Tabela 8. Essa rampa de aquecimento foi adaptada de acordo com resultados obtidos para material de referência certificado de sedimento marinho (CRM 2702- Inorganics in Marine Sediment). Após resfriamento dos frascos de TMF as amostras foram transferidas para tubos de polietileno com capacidade para 50 mL e água ultrapura foi adicionada até o volume de 35 mL. Em seguida, os tubos contendo as amostras foram centrifugados por 10 minutos com 2500 rpm para retirada do sobrenadante e posterior determinação dos analitos por ICP-MS.

**Tabela 8.** Rampa de aquecimento empregada na digestão parcial em forno de micro-ondas para as amostras de sedimentos marinhos.

Etapa	Tempo(min)	E(W)	Temperatura(C)
1	3	750	100
2	2	750	100
3	5	1000	180
4	10	1000	180

Ventilação: 5 minutos

## **5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

### 5.1 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS E NÃO ESSENCIAIS EM MOLUSCOS BIVALVES

#### 5.1.1 Otimização do procedimento de digestão ácida em forno de micro-ondas para determinação multielementar em moluscos bivalves.

O procedimento de digestão em forno de micro-ondas foi otimizado levando em consideração o volume de ácido nítrico concentrado, para isso variou-se de 1,0 a 7,0 mL, como mostra a Tabela 9.

**Tabela 9.** Variação dos volumes dos reagentes utilizados para otimização da digestão em forno de micro-ondas para amostras de moluscos bivalves.

Concentração HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Volume de HNO <sub>3</sub> (mL)	Volume de H <sub>2</sub> O ultrapura (mL)	Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	*Volume final (mL)	Acidez residual (mol L <sup>-1</sup> )
14,2	7,0	-	1,0	30,0	3,8
12,1	6,0	1,0	1,0	30,0	3,2
10,1	5,0	2,0	1,0	25,0	3,2
8,10	4,0	3,0	1,0	20,0	3,2
6,07	3,0	4,0	1,0	20,0	2,4
4,05	2,0	5,0	1,0	20,0	1,6
2,02	1,0	6,0	1,0	20,0	0,81

\*Volume final após digestão

A eficiência dos procedimentos de digestão foi avaliada através da avaliação visual dos digeridos, dos teores de carbono residual (%RCC) e dos percentuais de extração dos analitos no CRM 1566b, *oyster tissue* (tecido de ostra). Apesar de não serem verificados resíduos sólidos em nenhum experimento, os tubos contendo a mistura reacional com 1,0 mL de  $\text{HNO}_3$  + 6,0 mL de água + 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , apresentaram manchas gordurosas no fundo do frasco TMF. Este fato poderia ser creditado a menor eficiência do procedimento, porém comparando os percentuais de recuperação obtidos para esta mistura reacional com as demais condições, verificou-se um aumento do percentual de recuperação para os elementos As, Cd e Mn, enquanto que para os elementos Co, Cu, Fe, Se, V e Zn os valores se mantiveram dentro das faixas encontradas para as demais concentrações ácidas. Os valores de %RCC foram menores que 16% garantindo uma boa eficiência na digestão.

Os resultados dos percentuais de recuperação para os procedimentos de digestão do CRM tecido de ostra utilizando diferentes concentrações ácidas estão mostrados na Tabela 10. Foram obtidos percentuais de recuperação na faixa de 74 a 117%. Assim, fica evidenciada a potencialidade do uso de ácido nítrico diluído para a digestão deste tipo de matriz. O procedimento recomendado foi: massa de amostra de 250 mg, 1,0 mL de  $\text{HNO}_3$  destilado, 6,0 mL de água ultrapura e 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Tabela 10.** Percentuais de recuperação (%) obtidos na otimização do procedimento de digestão em forno de micro-ondas utilizando diferentes volumes de HNO<sub>3</sub>, aplicados ao CRM 1566b-oyster tissue (tecido de ostra) para determinação dos analitos por ICP-MS e ICP OES.

HNO <sub>3</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Se	V	Zn
14,2	91±2	87±4	82±3	85±1	83±1	74±3	115±1	98±5	97±1
12,1	91±1	86±0	88±5	92±3	87±3	90±3	108±8	91±6	100±3
10,1	91±1	86±1	84±1	92±4	90±5	91±5	105±5	105±6	102±5
8,10	93±1	89±1	86±1	87±3	83±3	86±3	109±3	96±6	96±3
6,07	100±7	95±6	94±8	83±7	79±1	69±1	117±6	110±10	92±1
4,05	95±2	90±1	89±1	103±2	84±5	94±1	113±2	108±3	89±4
2,02	104±3	104±2	87±2	87±1	89±3	96±1	117±3	95±3	102±3

\*Fe determinado por ICP OES.

### 5.1.2 Validação do procedimento de digestão ácida e determinação dos analitos para amostras de molusco bivalve

O procedimento de digestão proposto foi validado através dos seguintes parâmetros analíticos: faixa linear de trabalho e linearidade do método, estimativa dos limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ), além de precisão e exatidão.

A faixa de trabalho foi definida através de análise preliminar da amostra, utilizando uma faixa de concentração de 0,2 a 25 µg L<sup>-1</sup>. A linearidade do método foi analisada, a partir do coeficiente de correlação e a sensibilidade a partir da inclinação da curva (Tabela 11). As amostras foram analisadas em triplicatas, além disso, foram considerados apenas os dados com RSD (desvio padrão relativo) menor ou igual a 10% garantindo uma maior precisão em termos de repetibilidade.

**Tabela 11.** Equação da reta e coeficiente de correlação para cada elemento determinado por ICP-MS.

Elementos	Equação da reta	Coeficiente de correlação
As	$y = 2471,8x + 384,51$	0,9997
Cd	$y = 4185,3x + 581,95$	0,9997
Co	$y = 18276x + 2413,2$	0,9998
Cu	$y = 16033x - 206,21$	0,9994
Cr	$y = 9045,2x + 14879$	0,9993
*Fe	$y = 28908x + 163,23$	0,9994
Mn	$y = 104912x + 1214,5$	0,9995
Ni	$y = 3546,1x + 3734,6$	0,9995
Pb	$y = 39540x + 7759,5$	0,9995
Se	$y = 18828x + 3971,2$	0,9995
V	$y = 16029x + 2020,6$	0,9998
Zn	$y = 20891x + 293,42$	0,9997

\*Fe determinado por ICP OES.

Os valores estimados de LOD e LOQ, expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\mu\text{g g}^{-1}$ , foram obtidos a partir da análise de 15 brancos submetidos ao mesmo procedimento que as amostras, digestão ácida em forno de micro-ondas com cavidade e determinação por ICP-MS e ICP OES. As Equações **LOD = (3xs)/ $\alpha$**  e **LOQ = (10xs)/ $\alpha$**  foram utilizadas para os cálculos dos valores de LOD e LOQ em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Onde, **s** representa o desvio padrão das 15 medidas do branco e  **$\alpha$**  representa a inclinação da curva analítica. A Tabela 12 apresenta os valores de LOD e LOQ.



**Tabela 12.** Estimativa do limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\mu\text{g g}^{-1}$  para a metodologia da determinação de elementos traço em amostras de molusco bivalve por ICP-MS.

<b>Elementos</b>	LOD $\mu\text{g L}^{-1}$	LOD $\mu\text{g g}^{-1}$	LOQ $\mu\text{g L}^{-1}$	LOQ $\mu\text{g g}^{-1}$
<b>As</b>	0,018	0,021	0,060	0,070
<b>Cd</b>	0,016	0,019	0,055	0,060
<b>Co</b>	0,050	0,058	0,17	0,19
<b>Cu</b>	0,85	0,085	2,8	0,28
<b>Cr</b>	0,10	0,12	0,34	0,39
<b>*Fe</b>	20	2,0	65	6,5
<b>Mn</b>	0,081	0,008	0,27	0,027
<b>Ni</b>	0,032	0,026	0,11	0,085
<b>Pb</b>	0,10	0,12	0,35	0,41
<b>Se</b>	0,17	0,20	0,57	0,66
<b>V</b>	0,017	0,019	0,055	0,064
<b>Zn</b>	2,0	0,20	6,0	0,60

\*Fe determinado por ICP OES.

A exatidão do método foi avaliada utilizando dois procedimentos: o primeiro foi o uso de materiais de referência certificado, CRM 1566b, Oyster Tissue (tecido de ostra) e CRM 2977, mussel tissue (tecido de mexilhão), o segundo foi o teste de adição e recuperação, em que alíquotas da solução padrão foram adicionadas as amostras antes do procedimento de digestão. A Tabela 13 mostra os valores obtidos na digestão dos CRM 1566b e CRM 2977.

O test t com nível de confiança de 95% foi aplicado para verificar se há diferença significativa entre o valor obtido e o valor certificado. Não foram encontradas diferenças significativas entre as médias das concentrações dos elementos. Exceto para o valor da concentração de Fe encontrada no material certificado NIST-CRM 2977, mussel tissue, que foi obtido com nível de confiança de 99%. Portanto os resultados foram validados no que diz respeito à exatidão do procedimento.

**Tabela 13.** Dados comparativos entre valor obtido e o certificado, em mg kg<sup>-1</sup>, dos analitos certificados em NIST-CRM 1566b (*oyster tissue*) e NIST- CRM 2977, mussel tissue.

Elementos	CRM 1566b		Percentual de recuperação	CRM 2977		Percentual de recuperação
	Valor certificado	Valor encontrado		Valor certificado	Valor encontrado	
As	7,65±0,65	7,53±0,48	98,5	8,83±0,91	9,64±0,07	111
Cd	2,48±0,08	2,24±0,13	90,3	0,179±0,003	0,171±0,029	95,5
Co	0,371±0,009	0,391±0,013	105	0,48±0,13	0,43±0,04	89,6
Cu	71,6±1,6	67,9±1,3	94,8	9,42±0,52	9,56±0,95	101
Cr	*	*	*	3,91±0,47	3,76±0,35	96,2
Fe	205,8±6,8	212,5±8,0	103	274±18	212±13	77,4
Mn	18,5±0,2	17,9 ± 1,1	96,8	23,93±0,29	23,58±2,70	98,5
Ni	1,04±0,09	1,11±0,05	106	6,06±0,24	5,38±0,71	88,8
Pb	0,308±0,009	0,304±0,017	99,0	2,27±0,13	1,98±0,30	87,2
Se	2,06±0,15	2,32±0,12	113	1,78±0,16	2,20±0,21	123
V	0,577±0,023	0,525±0,067	91,0	1,1	1,26±0,15	114
Zn	1424±46	1564±86	110	135±5	130±13	96,3

Na Tabela 14 são apresentados os percentuais de recuperação em relação aos níveis de concentração selecionados, que foram obtidos após adição da alíquota da solução padrão contendo os analitos.

**Tabela 14.** Percentuais de recuperação para os analitos em três níveis de concentração, em amostra de moluscos bivalves da espécie *Lucina pectinata*.

Concentração (µg/L <sup>-1</sup> )	Percentagem de recuperação(%)										
	As	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
0,3	107±4	101±6	108±4	89±6	108±3	100±1	106±4	113±3	105±5	107±4	98±4
1,0	107±4	97±4	108±5	82±1	102±4	90±2	105±5	115±6	106±4	103±4	89±2
3,0	95±3	87±1	92±3	83±2	103±3	87±2	88±2	110±3	92±3	86±2	89±2

Os resultados de adição e recuperação dos elementos nas amostras de molusco bivalve confirmam a eficiência do procedimento, considerando que foram obtidos percentuais de recuperação na faixa de 82 a 115%.

### **5.1.3 Avaliação das concentrações dos analitos nas diferentes espécies de moluscos bivalves**

Os resultados das concentrações de As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn obtidos nas amostras de molusco bivalves coletados no período seco e chuvoso estão apresentados nas Tabelas 15 a 22.

Após a determinação das concentrações dos elementos nos tecidos moles de bivalves marinhos é possível avaliar a exposição humana a estes agentes tóxicos, além de informar quanto à distribuição destas substâncias no ambiente (GALVÃO et al., 2009). Mas é o hábito alimentar destes moluscos bivalves que os tornam suscetíveis à incorporação desses elementos, tanto pelo que o animal ingere, como pela fração solúvel na água (Rainbow, 2002). Apesar dos moluscos bivalves serem animais filtradores, deve ser considerado que cada espécie tem diferentes estratégias de alimentação e assimilação dos elementos, com isso a contribuição dessas espécies como bioindicador será diferenciada. A estrutura corporal dos bivalves filtradores encontrados atualmente lhes permite não só capturar seu alimento na coluna de água, como também manipulá-lo. A seleção de partículas se dá em diferentes órgãos, podendo ser feita pré ou pós-ingestão, passiva ou ativamente (GALVÃO et al., 2009).

**Tabela 15.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de *Anomalocardia brasiliiana* coletadas no período seco. (média  $\pm$  s; n=3)

Local	As	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
L1	14,6 $\pm$ 0,2	1,41 $\pm$ 0,02	6,67 $\pm$ 0,75	8,55 $\pm$ 0,13	0,532 $\pm$ 0,029	102 $\pm$ 3	6,67 $\pm$ 0,21	1,96 $\pm$ 0,15	<LOQ	5,07 $\pm$ 0,50	0,587 $\pm$ 0,056	43,4 $\pm$ 0,7
L2	12,9 $\pm$ 0,8	0,612 $\pm$ 0,043	16,9 $\pm$ 0,3	5,63 $\pm$ 0,38	1,03 $\pm$ 0,02	273 $\pm$ 9	19,7 $\pm$ 1,1	1,61 $\pm$ 0,04	<LOQ	5,94 $\pm$ 0,12	1,56 $\pm$ 0,10	42,6 $\pm$ 1,4
L3	10,3 $\pm$ 0,3	0,324 $\pm$ 0,014	13,9 $\pm$ 1,1	29,4 $\pm$ 1,4	0,614 $\pm$ 0,036	84,5 $\pm$ 2,1	34,1 $\pm$ 1,4	1,40 $\pm$ 0,04	0,471 $\pm$ 0,042	3,45 $\pm$ 0,22	1,55 $\pm$ 0,09	41,8 $\pm$ 1,9
L4	12,9 $\pm$ 0,2	0,653 $\pm$ 0,011	6,00 $\pm$ 0,50	6,32 $\pm$ 0,31	<LOQ	126 $\pm$ 5	26,9 $\pm$ 1,3	3,11 $\pm$ 0,19	0,764 $\pm$ 0,013	3,82 $\pm$ 0,29	0,928 $\pm$ 0,078	52,5 $\pm$ 2,4
L5	15,6 $\pm$ 0,7	0,673 $\pm$ 0,027	8,77 $\pm$ 0,06	7,00 $\pm$ 0,36	0,563 $\pm$ 0,012	173 $\pm$ 7	30,1 $\pm$ 1,3	1,74 $\pm$ 0,14	0,777 $\pm$ 0,042	5,09 $\pm$ 0,37	1,38 $\pm$ 0,039	52,6 $\pm$ 1,5
L6	13,7 $\pm$ 0,3	0,525 $\pm$ 0,016	23,1 $\pm$ 1,2	17,1 $\pm$ 0,5	0,584 $\pm$ 0,022	98,9 $\pm$ 3,5	7,16 $\pm$ 0,24	2,17 $\pm$ 0,14	0,431 $\pm$ 0,005	4,98 $\pm$ 0,36	1,31 $\pm$ 0,10	43,3 $\pm$ 1,6
L7	9,34 $\pm$ 0,07	0,211 $\pm$ 0,008	3,15 $\pm$ 0,03	2,64 $\pm$ 0,08	<LOQ	81,1 $\pm$ 1,3	23,2 $\pm$ 1,4	0,825 $\pm$ 0,049	<LOQ	2,22 $\pm$ 0,08	1,05 $\pm$ 0,08	47,5 $\pm$ 0,2
<b>Faixa (min-max)</b>	9,34-15,6	0,211-1,41	6,00-23,1	2,64-29,4	<LOQ -1,03	81,1- 173	6,67-30,1	0,825-3,11	<LOQ - 0,777	2,22-5,94	0,587-1,56	41,8-52,6

Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7.

**Tabela 16.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de *Anomalocardia brasiliiana* coletadas no período chuvoso. (média  $\pm$  s; n=3)

Local	As	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
L1	16,8 $\pm$ 0,5	2,98 $\pm$ 0,10	8,62 $\pm$ 0,16	10,6 $\pm$ 0,1	0,753 $\pm$ 0,074	131 $\pm$ 1	16,3 $\pm$ 0,3	2,55 $\pm$ 0,07	0,444 $\pm$ 0,037	4,96 $\pm$ 0,23	1,73 $\pm$ 0,05	49,0 $\pm$ 0,3
L2	13,2 $\pm$ 0,5	0,806 $\pm$ 0,043	4,22 $\pm$ 0,11	6,92 $\pm$ 0,25	0,652 $\pm$ 0,022	220 $\pm$ 2	41,5 $\pm$ 1,5	1,91 $\pm$ 0,09	<LOQ	7,30 $\pm$ 0,23	1,60 $\pm$ 0,09	57,7 $\pm$ 2,2
L3	10,7 $\pm$ 0,2	0,459 $\pm$ 0,009	5,54 $\pm$ 0,22	42,8 $\pm$ 0,6	0,920 $\pm$ 0,027	209 $\pm$ 5	57,2 $\pm$ 2,3	2,17 $\pm$ 0,11	1,04 $\pm$ 0,01	3,68 $\pm$ 0,18	1,50 $\pm$ 0,03	56,2 $\pm$ 1,0
L4	12,6 $\pm$ 0,8	0,581 $\pm$ 0,046	11,5 $\pm$ 0,7	6,15 $\pm$ 0,59	0,607 $\pm$ 0,029	105 $\pm$ 7	40,7 $\pm$ 2,7	1,39 $\pm$ 0,07	0,444 $\pm$ 0,029	4,46 $\pm$ 0,30	1,30 $\pm$ 0,05	55,6 $\pm$ 0,1
L5	17,3 $\pm$ 0,4	0,539 $\pm$ 0,024	12,3 $\pm$ 1,1	16,3 $\pm$ 0,1	0,844 $\pm$ 0,028	197 $\pm$ 3	31,6 $\pm$ 0,4	1,75 $\pm$ 0,14	0,678 $\pm$ 0,027	5,87 $\pm$ 0,19	1,75 $\pm$ 0,10	60,5 $\pm$ 0,4
L6	8,88 $\pm$ 0,7	0,332 $\pm$ 0,0319	8,94 $\pm$ 1,01	5,10 $\pm$ 0,19	1,05 $\pm$ 0,03	348 $\pm$ 21	10,7 $\pm$ 0,5	1,88 $\pm$ 0,04	<LOQ	4,51 $\pm$ 0,37	1,75 $\pm$ 0,13	49,6 $\pm$ 2,3
L7	8,88 $\pm$ 0,14	0,185 $\pm$ 0,008	7,86 $\pm$ 0,46	3,36 $\pm$ 0,13	0,583 $\pm$ 0,051	94,9 $\pm$ 2,9	27,4 $\pm$ 0,2	0,872 $\pm$ 0,024	<LOQ	2,19 $\pm$ 0,13	1,29 $\pm$ 0,03	52,1 $\pm$ 1,9
<b>Faixa (min-max)</b>	8,88-17,3	0,185-2,98	4,22-12,3	3,36-42,8	0,583-1,05	94,9- 348	10,7- 57,2	0,872-2,55	LOQ -1,04	2,19-7,30	1,29-1,75	49,0-60,5

Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7.

**Tabela 17.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de *Iphigenia brasiliana* coletadas no período seco. (média  $\pm$  s; n=3) .

Local	Tamanho	As	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
L4	P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	M	18,9 $\pm$ 0,3	0,110 $\pm$ 0,007	4,52 $\pm$ 0,36	12,8 $\pm$ 0,6	1,94 $\pm$ 0,07	449 $\pm$ 7	3,24 $\pm$ 0,08	2,65 $\pm$ 0,14	0,499 $\pm$ 0,009	9,02 $\pm$ 0,43	2,97 $\pm$ 0,32	123 $\pm$ 2
	G	18,0 $\pm$ 0,6	0,132 $\pm$ 0,010	5,34 $\pm$ 0,29	12,3 $\pm$ 0,6	2,34 $\pm$ 0,10	683 $\pm$ 29	5,12 $\pm$ 0,24	3,15 $\pm$ 0,24	0,956 $\pm$ 0,095	8,74 $\pm$ 0,89	3,67 $\pm$ 0,07	123 $\pm$ 5
	Valor médio	18,5 $\pm$ 0,4	0,121 $\pm$ 0,008	4,93 $\pm$ 0,32	12,5 $\pm$ 0,6	2,14 $\pm$ 0,09	566 $\pm$ 18	4,18 $\pm$ 0,16	2,90 $\pm$ 0,19	0,728 $\pm$ 0,052	8,88 $\pm$ 0,66	3,32 $\pm$ 0,19	123 $\pm$ 4
L5	P	18,4 $\pm$ 1,2	0,0788 $\pm$ 0,0083	4,67 $\pm$ 0,29	3,37 $\pm$ 0,18	1,82 $\pm$ 0,10	423 $\pm$ 15	2,32 $\pm$ 0,14	2,41 $\pm$ 0,15	0,504 $\pm$ 0,020	7,94 $\pm$ 0,58	1,95 $\pm$ 0,05	80,5 $\pm$ 0,9
	M	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	G	18,1 $\pm$ 0,6	0,0707 $\pm$ 0,0057	7,30 $\pm$ 0,49	4,00 $\pm$ 0,21	1,30 $\pm$ 0,07	450 $\pm$ 7	9,04 $\pm$ 0,47	2,00 $\pm$ 0,08	0,418 $\pm$ 0,045	8,56 $\pm$ 0,39	2,13 $\pm$ 0,18	86,7 $\pm$ 2,9
	Valor médio	18,3 $\pm$ 0,9	0,0747 $\pm$ 0,0070	5,98 $\pm$ 0,38	3,69 $\pm$ 0,20	1,56 $\pm$ 0,08	436 $\pm$ 11	5,68 $\pm$ 0,31	2,21 $\pm$ 0,12	0,461 $\pm$ 0,033	8,25 $\pm$ 0,48	2,04 $\pm$ 0,11	83,6 $\pm$ 1,9
L6	P	15,9 $\pm$ 0,7	<LOQ	22,0 $\pm$ 0,7	9,29 $\pm$ 0,26	1,62 $\pm$ 0,06	660 $\pm$ 10	4,41 $\pm$ 0,12	3,38 $\pm$ 0,13	<LOQ	8,58 $\pm$ 0,53	2,67 $\pm$ 0,08	166 $\pm$ 1
	M	16,4 $\pm$ 0,9	0,137 $\pm$ 0,008	5,93 $\pm$ 0,07	17,0 $\pm$ 1,0	2,22 $\pm$ 0,09	1024 $\pm$ 34	7,07 $\pm$ 0,42	3,32 $\pm$ 0,07	0,519 $\pm$ 0,025	8,33 $\pm$ 0,55	2,70 $\pm$ 0,04	167 $\pm$ 6
	G	15,5 $\pm$ 0,8	0,0622 $\pm$ 0,0057	10,4 $\pm$ 0,4	17,9 $\pm$ 1,4	2,30 $\pm$ 0,11	1149 $\pm$ 22	9,90 $\pm$ 0,35	3,46 $\pm$ 0,34	0,521 $\pm$ 0,054	8,31 $\pm$ 0,57	3,43 $\pm$ 0,19	175 $\pm$ 5
	Valor médio	15,9 $\pm$ 0,8	0,0843 $\pm$ 0,0066	12,8 $\pm$ 0,4	14,7 $\pm$ 0,9	2,04 $\pm$ 0,09	944 $\pm$ 22	7,13 $\pm$ 0,30	3,39 $\pm$ 0,18	0,443 $\pm$ 0,035	8,41 $\pm$ 0,55	2,93 $\pm$ 0,10	169 $\pm$ 4

Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7.

n.d. = não determinado

**Tabela 18.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de *Iphigenia brasiliana* coletadas no período chuvoso. (média  $\pm$  s; n=3).

Local	Tamanho	As	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
L1	P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	M	16,0 $\pm$ 0,6	0,152 $\pm$ 0,008	9,29 $\pm$ 0,13	22,3 $\pm$ 0,4	1,23 $\pm$ 0,10	439 $\pm$ 15	7,94 $\pm$ 0,07	3,02 $\pm$ 0,13	0,622 $\pm$ 0,042	6,03 $\pm$ 0,36	2,39 $\pm$ 0,09	94,1 $\pm$ 4,3
	G	13,5 $\pm$ 0,2	0,115 $\pm$ 0,006	8,72 $\pm$ 0,16	26,9 $\pm$ 0,3	0,854 $\pm$ 0,029	453 $\pm$ 6	7,13 $\pm$ 0,14	2,22 $\pm$ 0,10	0,704 $\pm$ 0,040	5,57 $\pm$ 0,27	2,13 $\pm$ 0,03	119 $\pm$ 1
	Valor médio	14,5 $\pm$ 0,4	0,133 $\pm$ 0,007	9,00 $\pm$ 0,14	24,6 $\pm$ 0,4	1,04 $\pm$ 0,06	446 $\pm$ 10	7,53 $\pm$ 0,11	2,62 $\pm$ 0,12	0,663 $\pm$ 0,041	5,80 $\pm$ 0,31	2,26 $\pm$ 0,06	106 $\pm$ 2
L4	P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	M	15,9 $\pm$ 0,6	<LOQ	5,36 $\pm$ 0,27	11,3 $\pm$ 0,4	0,845 $\pm$ 0,080	213 $\pm$ 7	22,6 $\pm$ 0,9	1,11 $\pm$ 0,10	<LOQ	6,26 $\pm$ 0,28	1,23 $\pm$ 0,10	90,4 $\pm$ 2,9
	G	17,2 $\pm$ 0,4	<LOQ	5,34 $\pm$ 0,44	29,9 $\pm$ 0,3	1,23 $\pm$ 0,16	381 $\pm$ 7	29,8 $\pm$ 1,3	2,34 $\pm$ 0,08	<LOQ	7,45 $\pm$ 0,26	1,74 $\pm$ 0,19	143 $\pm$ 2
	Valor médio	16,6 $\pm$ 0,5	<LOQ	5,35 $\pm$ 0,36	20,6 $\pm$ 0,4	1,04 $\pm$ 0,12	297 $\pm$ 7	26,2 $\pm$ 1,0	1,73 $\pm$ 0,09	<LOQ	6,86 $\pm$ 0,27	1,49 $\pm$ 0,15	117 $\pm$ 2

Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7.  
n.d.= não determinado

**Tabela 19.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de *Lucina pectinata* coletadas no período seco. (média  $\pm$  s; n=3)

Local	Tamanho	As	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
L1	P	17,3 $\pm$ 0,3	6,15 $\pm$ 0,09	14,2 $\pm$ 0,1	178 $\pm$ 1	1,14 $\pm$ 0,13	365 $\pm$ 3	1,81 $\pm$ 0,08	1,53 $\pm$ 0,06	7,06 $\pm$ 0,05	2,37 $\pm$ 0,18	4,02 $\pm$ 0,21	96,6 $\pm$ 1,4
	M	19,1 $\pm$ 0,5	6,68 $\pm$ 0,21	9,24 $\pm$ 0,39	203 $\pm$ 1	0,978 $\pm$ 0,044	344 $\pm$ 3	1,18 $\pm$ 0,05	1,60 $\pm$ 0,30	7,54 $\pm$ 0,29	2,34 $\pm$ 0,23	4,78 $\pm$ 0,33	97,9 $\pm$ 0,9
	G	18,5 $\pm$ 0,7	8,16 $\pm$ 0,31	10,0 $\pm$ 0,7	258 $\pm$ 7	1,24 $\pm$ 0,12	347 $\pm$ 10	0,76 $\pm$ 0,1	1,45 $\pm$ 0,04	9,52 $\pm$ 0,57	2,16 $\pm$ 0,03	4,12 $\pm$ 0,11	103 $\pm$ 3
	Valor médio	18,3 $\pm$ 0,5	7,00 $\pm$ 0,20	11,2 $\pm$ 0,4	213 $\pm$ 3	1,12 $\pm$ 0,10	352 $\pm$ 5	1,25 $\pm$ 0,07	1,53 $\pm$ 0,13	8,04 $\pm$ 0,30	2,29 $\pm$ 0,15	4,31 $\pm$ 0,22	99,4 $\pm$ 1,7
L3	P	10,8 $\pm$ 0,2	2,67 $\pm$ 0,03	12,1 $\pm$ 0,5	1028 $\pm$ 21	1,25 $\pm$ 0,02	310 $\pm$ 11	3,12 $\pm$ 0,22	1,09 $\pm$ 0,02	26,2 $\pm$ 0,5	2,19 $\pm$ 0,24	2,80 $\pm$ 0,30	148 $\pm$ 2
	M	12,5 $\pm$ 0,4	3,47 $\pm$ 0,09	10,2 $\pm$ 0,7	1492 $\pm$ 7	1,29 $\pm$ 0,12	301 $\pm$ 3	4,98 $\pm$ 0,09	2,61 $\pm$ 0,29	33,7 $\pm$ 0,6	2,25 $\pm$ 0,19	2,80 $\pm$ 0,13	228 $\pm$ 10
	G	13,1 $\pm$ 0,2	3,79 $\pm$ 0,06	11,7 $\pm$ 1,0	2157 $\pm$ 30	0,988 $\pm$ 0,100	281 $\pm$ 3	3,23 $\pm$ 0,22	1,35 $\pm$ 0,12	28,4 $\pm$ 0,3	2,50 $\pm$ 0,23	2,54 $\pm$ 0,16	201 $\pm$ 3
	Valor médio	12,1 $\pm$ 0,3	3,31 $\pm$ 0,06	11,4 $\pm$ 0,7	1559 $\pm$ 19	1,18 $\pm$ 0,08	297 $\pm$ 5	3,78 $\pm$ 0,18	1,68 $\pm$ 0,14	29,4 $\pm$ 0,4	2,32 $\pm$ 0,22	2,71 $\pm$ 0,19	192 $\pm$ 5
L4	P	11,3 $\pm$ 0,4	2,57 $\pm$ 0,11	29,4 $\pm$ 0,7	156 $\pm$ 7	1,14 $\pm$ 0,03	340 $\pm$ 4	<LOQ	2,25 $\pm$ 0,06	10,1 $\pm$ 0,3	2,53 $\pm$ 0,27	2,59 $\pm$ 0,24	98,2 $\pm$ 1,4
	M	11,2 $\pm$ 0,3	2,23 $\pm$ 0,07	9,27 $\pm$ 0,66	111 $\pm$ 4	1,41 $\pm$ 0,13	517 $\pm$ 17	<LOQ	1,57 $\pm$ 0,07	8,50 $\pm$ 0,27	2,24 $\pm$ 0,25	3,18 $\pm$ 0,19	97,5 $\pm$ 2,12
	G	10,7 $\pm$ 0,1	2,46 $\pm$ 0,10	21,9 $\pm$ 1,3	131 $\pm$ 2	1,01 $\pm$ 0,04	342 $\pm$ 5	<LOQ	1,25 $\pm$ 0,11	8,96 $\pm$ 0,26	2,06 $\pm$ 0,20	2,64 $\pm$ 0,20	122 $\pm$ 3
	Valor médio	11,1 $\pm$ 0,3	2,42 $\pm$ 0,09	20,2 $\pm$ 0,9	133 $\pm$ 5	1,19 $\pm$ 0,07	399 $\pm$ 9	<LOQ	1,69 $\pm$ 0,08	9,20 $\pm$ 0,27	2,28 $\pm$ 0,24	2,80 $\pm$ 0,21	106 $\pm$ 2
L5	P	14,5 $\pm$ 0,9	1,24 $\pm$ 0,08	14,3 $\pm$ 1,5	56,9 $\pm$ 1,6	1,79 $\pm$ 0,15	312 $\pm$ 6	<LOQ	1,31 $\pm$ 0,05	4,07 $\pm$ 0,10	1,84 $\pm$ 0,12	1,51 $\pm$ 0,11	80,5 $\pm$ 2,1
	M	16,0 $\pm$ 0,1	1,56 $\pm$ 0,02	13,0 $\pm$ 0,2	110 $\pm$ 1	1,12 $\pm$ 0,04	295 $\pm$ 2	<LOQ	1,36 $\pm$ 0,31	6,53 $\pm$ 0,24	1,72 $\pm$ 0,17	2,43 $\pm$ 0,15	80,6 $\pm$ 0,6
	G	19,4 $\pm$ 0,3	2,00 $\pm$ 0,04	11,0 $\pm$ 1,0	156 $\pm$ 1	1,15 $\pm$ 0,09	327 $\pm$ 5	<LOQ	1,18 $\pm$ 0,01	7,46 $\pm$ 0,17	1,89 $\pm$ 0,19	3,01 $\pm$ 0,44	89,6 $\pm$ 0,4
	Valor médio	16,6 $\pm$ 0,5	1,60 $\pm$ 0,05	12,8 $\pm$ 0,9	108 $\pm$ 1	1,35 $\pm$ 0,09	311 $\pm$ 4	<LOQ	1,28 $\pm$ 0,12	6,02 $\pm$ 0,17	1,81 $\pm$ 0,16	2,32 $\pm$ 0,23	83,6 $\pm$ 1,0

Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7



**Tabela 20.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de *Lucina pectinata* coletadas no período chuvoso. (média  $\pm$  s; n=3)

Local	Tamanho	As	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
L1	P	16,8 $\pm$ 1,0	6,81 $\pm$ 0,41	9,31 $\pm$ 0,50	179 $\pm$ 1	0,951 $\pm$ 0,088	239 $\pm$ 5	4,37 $\pm$ 0,05	1,25 $\pm$ 0,17	9,86 $\pm$ 0,61	1,95 $\pm$ 0,25	2,63 $\pm$ 0,14	117 $\pm$ 1
	M	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	G	16,1 $\pm$ 0,7	7,57 $\pm$ 0,32	9,32 $\pm$ 0,34	195 $\pm$ 5	<LOQ	249 $\pm$ 7	4,20 $\pm$ 0,10	1,16 $\pm$ 0,14	9,77 $\pm$ 0,40	1,80 $\pm$ 0,09	2,94 $\pm$ 0,11	111 $\pm$ 1
	Valor médio	16,4 $\pm$ 0,9	7,19 $\pm$ 0,37	9,32 $\pm$ 0,42	187 $\pm$ 3	-	244 $\pm$ 6	4,29 $\pm$ 0,08	1,21 $\pm$ 0,15	9,81 $\pm$ 0,51	1,88 $\pm$ 0,17	2,78 $\pm$ 0,12	114 $\pm$ 1
L3	P	8,37 $\pm$ 0,41	1,91 $\pm$ 0,05	-	-	4,98 $\pm$ 0,29	394 $\pm$ 5	4,27 $\pm$ 0,14	10,1 $\pm$ 0,6	6,52 $\pm$ 0,16	2,22 $\pm$ 0,13	10,9 $\pm$ 1,1	109 $\pm$ 2
	M	16,0 $\pm$ 0,2	3,13 $\pm$ 0,04	7,30 $\pm$ 0,30	1181 $\pm$ 9	0,978 $\pm$ 0,050	334 $\pm$ 1	6,01 $\pm$ 0,03	1,12 $\pm$ 0,06	22,0 $\pm$ 0,3	2,01 $\pm$ 0,10	2,42 $\pm$ 0,03	319 $\pm$ 1
	G	22,0 $\pm$ 0,2	4,09 $\pm$ 0,04	8,78 $\pm$ 0,47	1629 $\pm$ 16	1,06 $\pm$ 0,06	389 $\pm$ 4	8,25 $\pm$ 0,12	1,43 $\pm$ 0,08	30,3 $\pm$ 0,2	2,23 $\pm$ 0,13	3,45 $\pm$ 0,10	529 $\pm$ 8
	Valor médio	15,4 $\pm$ 0,3	3,04 $\pm$ 0,04	8,04 $\pm$ 0,39	955 $\pm$ 9	2,34 $\pm$ 0,13	372 $\pm$ 3	6,18 $\pm$ 0,10	4,21 $\pm$ 0,24	19,6 $\pm$ 0,8	2,16 $\pm$ 0,12	5,60 $\pm$ 0,42	319 $\pm$ 4
L4	P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	M	11,7 $\pm$ 0,5	2,99 $\pm$ 0,11	11,7 $\pm$ 0,9	127 $\pm$ 4	1,39 $\pm$ 0,07	593 $\pm$ 12	4,31 $\pm$ 0,09	1,21 $\pm$ 0,06	15,5 $\pm$ 0,6	1,90 $\pm$ 0,10	2,72 $\pm$ 0,09	109 $\pm$ 3
	G	12,1 $\pm$ 0,2	2,67 $\pm$ 0,06	6,58 $\pm$ 0,24	105 $\pm$ 1	0,826 $\pm$ 0,038	340 $\pm$ 4	3,12 $\pm$ 0,04	0,819 $\pm$ 0,064	11,5 $\pm$ 0,3	1,96 $\pm$ 0,12	1,84 $\pm$ 0,04	141 $\pm$ 2
	Valor médio	11,9 $\pm$ 0,3	2,83 $\pm$ 0,09	9,13 $\pm$ 0,59	116 $\pm$ 2	1,11 $\pm$ 0,05	467 $\pm$ 8	3,72 $\pm$ 0,06	1,01 $\pm$ 0,06	13,5 $\pm$ 0,4	1,93 $\pm$ 0,11	2,28 $\pm$ 0,07	125 $\pm$ 3

Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7.

n.d. = não determinado

**Tabela 21.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de *Trachycardium muricatum* coletadas no período seco. (média  $\pm$  s; n=3)

Local	Tamanho	As	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
L2	P	11,7 $\pm$ 0,3	0,229 $\pm$ 0,016	11,8 $\pm$ 1,3	3,72 $\pm$ 0,11	6,57 $\pm$ 0,42	2351 $\pm$ 67	56,7 $\pm$ 2,1	4,73 $\pm$ 0,04	1,34 $\pm$ 0,08	11,3 $\pm$ 0,5	6,49 $\pm$ 0,35	48,0 $\pm$ 1,6
	M	13,5 $\pm$ 0,2	0,322 $\pm$ 0,010	5,88 $\pm$ 0,35	2,57 $\pm$ 0,30	5,37 $\pm$ 0,52	2083 $\pm$ 41	56,8 $\pm$ 1,8	4,82 $\pm$ 0,39	1,22 $\pm$ 0,07	14,2 $\pm$ 0,3	6,14 $\pm$ 0,47	47,8 $\pm$ 1,7
	G	10,9 $\pm$ 1,1	0,223 $\pm$ 0,026	11,1 $\pm$ 0,9	2,61 $\pm$ 0,15	7,35 $\pm$ 0,75	2554 $\pm$ 34	58,8 $\pm$ 1,4	5,03 $\pm$ 0,35	1,63 $\pm$ 0,07	11,6 $\pm$ 1,2	7,58 $\pm$ 0,86	47,9 $\pm$ 0,5
	Valor médio	12,0 $\pm$ 0,5	0,258 $\pm$ 0,018	9,59 $\pm$ 0,84	2,97 $\pm$ 0,19	6,43 $\pm$ 0,56	2329 $\pm$ 47	57,4 $\pm$ 1,8	4,86 $\pm$ 0,25	1,40 $\pm$ 0,07	12,4 $\pm$ 0,6	6,74 $\pm$ 0,56	47,9 $\pm$ 1,3
L4	P	10,1 $\pm$ 0,3	0,266 $\pm$ 0,019	13,6 $\pm$ 0,2	0,994 $\pm$ 0,064	2,91 $\pm$ 0,10	657 $\pm$ 36	21,1 $\pm$ 0,4	2,27 $\pm$ 0,03	0,633 $\pm$ 0,024	7,64 $\pm$ 0,56	3,34 $\pm$ 0,06	48,1 $\pm$ 0,7
	M	11,8 $\pm$ 0,3	0,207 $\pm$ 0,007	6,73 $\pm$ 1,19	2,28 $\pm$ 0,14	3,26 $\pm$ 0,12	943 $\pm$ 23	22,9 $\pm$ 0,8	2,42 $\pm$ 0,23	0,643 $\pm$ 0,013	9,19 $\pm$ 0,51	4,55 $\pm$ 0,38	51,3 $\pm$ 0,3
	G	14,5 $\pm$ 1,0	0,515 $\pm$ 0,038	6,31 $\pm$ 0,96	1,30 $\pm$ 0,06	2,53 $\pm$ 0,20	699 $\pm$ 5	43,2 $\pm$ 2,9	2,57 $\pm$ 0,25	0,470 $\pm$ 0,051	11,3 $\pm$ 1,1	3,46 $\pm$ 0,21	48,1 $\pm$ 0,7
	Valor médio	12,1 $\pm$ 0,6	0,329 $\pm$ 0,021	8,89 $\pm$ 0,79	1,53 $\pm$ 0,09	2,90 $\pm$ 0,14	766 $\pm$ 22	29,1 $\pm$ 1,4	2,42 $\pm$ 0,17	0,582 $\pm$ 0,03	9,37 $\pm$ 0,72	3,78 $\pm$ 0,22	49,2 $\pm$ 0,6
L5	P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	M	14,5 $\pm$ 1,2	0,229 $\pm$ 0,023	12,4 $\pm$ 0,2	<LOQ	4,30 $\pm$ 0,24	1478 $\pm$ 37	33,1 $\pm$ 0,8	3,86 $\pm$ 0,23	0,973 $\pm$ 0,06	10,4 $\pm$ 0,9	5,24 $\pm$ 0,17	44,8 $\pm$ 0,9
	G	16,4 $\pm$ 1,6	0,257 $\pm$ 0,029	12,1 $\pm$ 0,6	<LOQ	2,02 $\pm$ 0,15	762 $\pm$ 20	32,5 $\pm$ 1,8	3,51 $\pm$ 0,39	0,602 $\pm$ 0,06	9,89 $\pm$ 0,8	4,60 $\pm$ 0,71	44,2 $\pm$ 1,5
	Valor médio	15,4 $\pm$ 1,4	0,243 $\pm$ 0,026	12,3 $\pm$ 0,4	<LOQ	3,16 $\pm$ 0,20	1120 $\pm$ 29	32,8 $\pm$ 1,3	3,68 $\pm$ 0,31	0,788 $\pm$ 0,06	10,1 $\pm$ 0,9	4,92 $\pm$ 0,44	44,5 $\pm$ 1,2
L7	P	9,64 $\pm$ 0,15	0,125 $\pm$ 0,003	2,09 $\pm$ 0,05	2,72 $\pm$ 0,04	0,935 $\pm$ 0,079	382 $\pm$ 14	12,6 $\pm$ 0,3	2,65 $\pm$ 0,57	<LOQ	5,56 $\pm$ 0,45	1,24 $\pm$ 0,09	46,9 $\pm$ 0,3
	M	10,5 $\pm$ 0,7	0,115 $\pm$ 0,009	5,29 $\pm$ 0,34	2,09 $\pm$ 0,15	1,37 $\pm$ 0,15	406 $\pm$ 9	21,3 $\pm$ 0,6	0,870 $\pm$ 0,093	<LOQ	5,59 $\pm$ 0,60	1,97 $\pm$ 0,10	43,6 $\pm$ 0,3
	G	13,2 $\pm$ 0,15	0,174 $\pm$ 0,010	5,38 $\pm$ 0,12	2,77 $\pm$ 0,10	1,17 $\pm$ 0,14	377 $\pm$ 4	17,9 $\pm$ 0,8	0,852 $\pm$ 0,025	<LOQ	7,14 $\pm$ 0,30	2,05 $\pm$ 0,15	40,5 $\pm$ 0,7
	Valor médio	11,1 $\pm$ 0,32	0,138 $\pm$ 0,007	4,26 $\pm$ 0,54	2,53 $\pm$ 0,10	1,16 $\pm$ 0,12	388 $\pm$ 9	17,3 $\pm$ 0,6	1,46 $\pm$ 0,23	<LOQ	6,09 $\pm$ 0,45	1,75 $\pm$ 0,11	43,7 $\pm$ 0,4

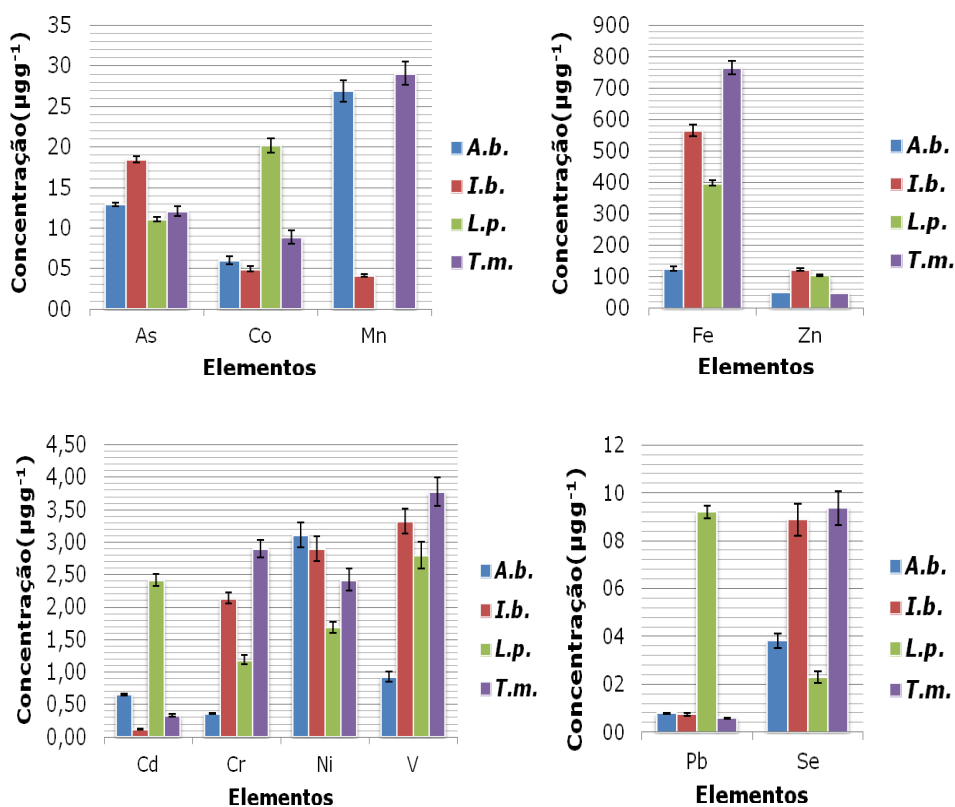
Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7.  
n.d.= não determinado

**Tabela 22.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, das determinações de elementos nas amostras de *Trachycardium muricatum* coletadas no período chuvoso. (média  $\pm$  s; n=3).

Local	Tamanho	As	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	V	Zn
L2	P	8,92 $\pm$ 0,48	0,125 $\pm$ 0,011	4,74 $\pm$ 0,36	4,27 $\pm$ 0,24	1,02 $\pm$ 0,06	776 $\pm$ 22	51,1 $\pm$ 1,2	2,26 $\pm$ 0,12	<LOQ	9,81 $\pm$ 0,70	1,90 $\pm$ 0,14	46,3 $\pm$ 1,3
	M	11,1 $\pm$ 0,3	<LOQ	7,57 $\pm$ 0,83	2,83 $\pm$ 0,19	1,34 $\pm$ 0,03	564 $\pm$ 16	15,4 $\pm$ 0,6	2,83 $\pm$ 0,21	<LOQ	12,9 $\pm$ 0,4	2,47 $\pm$ 0,12	43,2 $\pm$ 0,7
	G	9,29 $\pm$ 0,21	<LOQ	62,1 $\pm$ 7,1	2,80 $\pm$ 0,03	2,50 $\pm$ 0,08	443 $\pm$ 8	31,0 $\pm$ 2,2	3,51 $\pm$ 0,32	0,618 $\pm$ 0,038	8,59 $\pm$ 0,30	3,67 $\pm$ 0,24	37,6 $\pm$ 0,9
	Valor médio	9,76 $\pm$ 0,34	-	24,8 $\pm$ 2,8	3,30 $\pm$ 0,05	1,62 $\pm$ 0,15	594 $\pm$ 16	32,5 $\pm$ 1,3	2,87 $\pm$ 0,22	-	10,4 $\pm$ 0,47	2,68 $\pm$ 0,17	42,4 $\pm$ 1,0
L4	P	11,9 $\pm$ 0,5	0,377 $\pm$ 0,013	11,0 $\pm$ 1,1	3,17 $\pm$ 0,17	1,52 $\pm$ 0,08	861 $\pm$ 24	37,0 $\pm$ 0,8	3,50 $\pm$ 0,26	1,04 $\pm$ 0,09	8,06 $\pm$ 0,35	3,17 $\pm$ 0,11	44,0 $\pm$ 0,8
	M	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	G	13,6 $\pm$ 0,6	0,360 $\pm$ 0,028	8,10 $\pm$ 0,57	4,12 $\pm$ 0,14	1,23 $\pm$ 0,12	582 $\pm$ 4	101 $\pm$ 7	3,40 $\pm$ 0,17	0,678 $\pm$ 0,048	9,94 $\pm$ 0,24	2,68 $\pm$ 0,12	39,7 $\pm$ 0,3
	Valor médio	12,8 $\pm$ 0,5	0,368 $\pm$ 0,020	9,57 $\pm$ 0,82	3,64 $\pm$ 0,15	1,37 $\pm$ 0,10	721 $\pm$ 14	69,2 $\pm$ 3,9	3,45 $\pm$ 0,22	0,858 $\pm$ 0,072	9,00 $\pm$ 0,34	2,93 $\pm$ 0,11	41,8 $\pm$ 0,6
L5	P	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	M	11,3 $\pm$ 0,12	0,0947 $\pm$ 0,0063	5,18 $\pm$ 0,18	3,83 $\pm$ 0,02	4,85 $\pm$ 0,09	2033 $\pm$ 24	46,6 $\pm$ 0,3	4,21 $\pm$ 0,14	2,01 $\pm$ 0,11	10,7 $\pm$ 0,3	4,97 $\pm$ 0,12	46,4 $\pm$ 0,3
	G	10,9 $\pm$ 0,4	0,444 $\pm$ 0,029	10,2 $\pm$ 0,8	3,02 $\pm$ 0,21	3,46 $\pm$ 0,20	1466 $\pm$ 50	41,0 $\pm$ 1,0	4,86 $\pm$ 0,16	1,58 $\pm$ 0,11	11,6 $\pm$ 0,4	3,97 $\pm$ 0,14	45,6 $\pm$ 1,3
	Valor médio	11,1 $\pm$ 0,3	0,269 $\pm$ 0,018	7,70 $\pm$ 0,47	3,43 $\pm$ 0,12	4,16 $\pm$ 0,15	1749 $\pm$ 37	43,8 $\pm$ 0,6	4,53 $\pm$ 0,15	1,80 $\pm$ 0,11	11,2 $\pm$ 0,4	4,47 $\pm$ 0,13	45,0 $\pm$ 0,8
L6	P	9,00 $\pm$ 0,31	0,163 $\pm$ 0,014	4,09 $\pm$ 0,29	6,91 $\pm$ 0,53	1,10 $\pm$ 0,09	476 $\pm$ 1	38,6 $\pm$ 0,2	3,35 $\pm$ 0,14	0,668 $\pm$ 0,064	10,8 $\pm$ 0,4	1,92 $\pm$ 0,09	44,6 $\pm$ 0,4
	M	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	G	10,9 $\pm$ 0,5	0,250 $\pm$ 0,019	5,57 $\pm$ 0,25	4,91 $\pm$ 0,16	1,38 $\pm$ 0,08	603 $\pm$ 7	35,1 $\pm$ 2,3	3,23 $\pm$ 0,13	0,676 $\pm$ 0,072	9,77 $\pm$ 0,45	1,92 $\pm$ 0,07	48,4 $\pm$ 1,1
	Valor médio	9,96 $\pm$ 0,43	0,206 $\pm$ 0,017	4,83 $\pm$ 0,27	5,91 $\pm$ 0,34	1,24 $\pm$ 0,09	540 $\pm$ 4	36,9 $\pm$ 1,2	3,29 $\pm$ 0,14	0,672 $\pm$ 0,068	10,3 $\pm$ 0,4	1,92 $\pm$ 0,08	46,5 $\pm$ 0,7
L7	P	8,22 $\pm$ 0,29	0,140 $\pm$ 0,010	3,66 $\pm$ 0,32	2,59 $\pm$ 0,08	0,811 $\pm$ 0,063	245 $\pm$ 2	50,7 $\pm$ 0,2	1,42 $\pm$ 0,09	0,527 $\pm$ 0,048	4,75 $\pm$ 0,18	1,28 $\pm$ 0,10	46,5 $\pm$ 0,1
	M	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	G	10,8 $\pm$ 0,5	0,0951 $\pm$ 0,0011	5,21 $\pm$ 0,06	6,46 $\pm$ 0,08	0,744 $\pm$ 0,046	315 $\pm$ 9	91,4 $\pm$ 3,0	1,48 $\pm$ 0,08	0,531 $\pm$ 0,058	6,14 $\pm$ 0,30	1,49 $\pm$ 0,07	48,0 $\pm$ 0,9
	Valor médio	9,53 $\pm$ 0,40	0,117 $\pm$ 0,010	4,44 $\pm$ 0,19	4,53 $\pm$ 0,08	0,777 $\pm$ 0,055	280 $\pm$ 6	71,0 $\pm$ 1,6	1,45 $\pm$ 0,09	0,529 $\pm$ 0,053	5,44 $\pm$ 0,24	1,38 $\pm$ 0,08	47,3 $\pm$ 0,5

Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7.  
n.d. = não determinado.

De forma a comparar os valores encontrados nas diferentes espécies de moluscos bivalves utilizadas como bioindicadores, foram selecionados os resultados encontrados nas amostras coletadas no período seco em Madre de Deus (L4), por ser a única localidade entre as sete áreas estudadas em que todas as espécies de bivalves foram encontradas. Além disso, como as espécies *Iphigenia brasiliana*, *Lucina pectinata* e *Trachycardium muricatum* foram coletadas e separadas por classe de tamanho (pequeno, médio e grande), foi calculado o valor médio das concentrações dos analitos nessas espécies para possibilitar a comparação com os resultados encontrados na espécie *Anomalocardia brasiliana*. A Figura 7 mostra os resultados utilizados para comparação entre as espécies de bivalves coletados em Madre de Deus no período seco.



**Figura 7.** Gráficos das concentrações dos elementos em diferentes espécies de moluscos bivalves coletados em Madre de Deus no período seco. Legenda: A.b.- *Anomalocardia brasiliana*; I.b.- *Iphigenia brasiliana*; L.p.- *Lucina pectinata*; T.m.- *trachycardium muricatum*.

Analisando os valores obtidos para cobre (Tabelas 15, 17,19 e 21) nas amostras coletadas em Madre de Deus no período seco, a maior concentração, acima de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  de Cu foi encontrada na amostra da espécie *Lucina pectinata*, enquanto que os valores médios encontrados nas demais espécies ficaram na faixa de  $1,53\text{-}12,5 \mu\text{g g}^{-1}$ . De forma análoga o valor de Pb encontrado nesta espécie foi  $9,20 \mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto que os valores das concentrações encontrados nas outras espécies ficaram na faixa de  $0,582\text{-}0,764 \mu\text{g g}^{-1}$ . O mesmo comportamento pode ser observado para cádmio e cobalto. As elevadas concentrações desses elementos na espécie *Lucina pectinata* pode significar uma maior capacidade de absorção, quando comparadas com as outras espécies. As amostras da espécie *Iphigenia brasiliana* apresentaram a maior concentração de As e a menor concentração de Cd quando comparadas com as outras espécies. Para os elementos Fe e Cr as maiores concentrações foram encontradas nas amostras da espécie *Trachycardium muricatum*. A *Anomalocardia brasiliana* é a espécie mais utilizada, tanto para estudos de monitoramento ambiental quanto para consumo e fonte de renda, isto se deve principalmente a sua ampla distribuição ao longo de todo litoral brasileiro.

Entre as espécies de moluscos bivalves analisadas neste trabalho, as amostras da espécie *Anomalocardia brasiliana* apresentaram as menores concentrações de Cr, Fe e V quando comparados com os resultados obtidos para as demais espécies. Isto se deve provavelmente a menor capacidade de adsorção destes elementos para esta espécie. Na Tabela 23, estão apresentadas as concentrações dos elementos obtidas em outros estudos que utilizaram amostras do molusco bivalve *Anomalocardia brasiliana* coletadas em Madre de Deus.

**Tabela 23.** Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, encontrados em estudos realizados com amostras da espécie *Anomalocardia brasiliiana* coletadas em Madre de Deus.

Elementos	Presente Trabalho	SOUZA, 2010	HYDROS, 2004
<b>As</b>	12,9	14,1	0,529
<b>Cd</b>	0,653	0,500	0,875
<b>Co</b>	6,00	8,27	n.d.
<b>Cu</b>	6,32	44,8	6,44
<b>Cr</b>	0,364	0,180	1,06
<b>Fe</b>	126	218	87,5
<b>Mn</b>	26,9	35,6	21,2
<b>Pb</b>	0,764	6,76	n.d.
<b>Se</b>	3,82	5,24	n.d.
<b>V</b>	0,928	0,150	n.d.
<b>Zn</b>	52,5	64,3	49,7

Neste trabalho, os resultados encontrados para as concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie *Anomalocardia brasiliiana* coletadas em Madre de Deus no período seco, apresentaram os menores valores para a maioria dos elementos, quando comparados aos valores obtidos no trabalho desenvolvido por Souza (2010).

No estudo realizado por Souza (2010), os valores encontrados para as concentrações da maioria dos analitos são maiores que as relatadas no presente trabalho e no relatório Hydros (2004). Vale ressaltar, que a concentração de cobre,  $44,8 \mu\text{g g}^{-1}$ , pode ser creditada ao fato do autor ter coletado as amostras na área do Terminal Almirante Álvares Câmara – Temadre que é responsável pelo escoamento da produção da RLAM. Além disso, no trabalho desenvolvido por Souza (2010) existem outros valores para as concentrações de cobre encontradas nas amostras de *Anomalocardia brasiliiana*, coletadas em locais mais afastados da Temadre. Para estes pontos foram obtidos os teores  $4,48$  e  $5,90 \mu\text{g g}^{-1}$ , estes valores estão próximos aos encontrados neste trabalho e no relatório Hydros (2004) que foram  $6,32$  e  $6,44 \mu\text{g g}^{-1}$  respectivamente. Com isso é possível inferir que a concentração de cobre,  $44,8 \mu\text{g g}^{-1}$  pode ter influencia da atividade de dragagem.

Os resultados obtidos no relatório Hydros (2004) são informados em  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso úmido, para comparar com os demais resultados apresentados na Tabela 23 foi necessário à transformação para  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco, para isso utilizou-se o fator de correção 4,60 informado pelo relatório. Analisando estes resultados, observa-se que as concentrações encontradas para os elementos As, Fe, Mn e Zn foram menores que os relatados no presente trabalho e no trabalho de Souza (2010), indicando um aumento da concentração desses elementos nos bivalves da espécie *Anomalocardia brasiliiana* coletados em Madre de Deus. Já para Cd e Cr foram obtidas as maiores concentrações quando comparadas aos resultados obtidos nos trabalhos mais recentes.

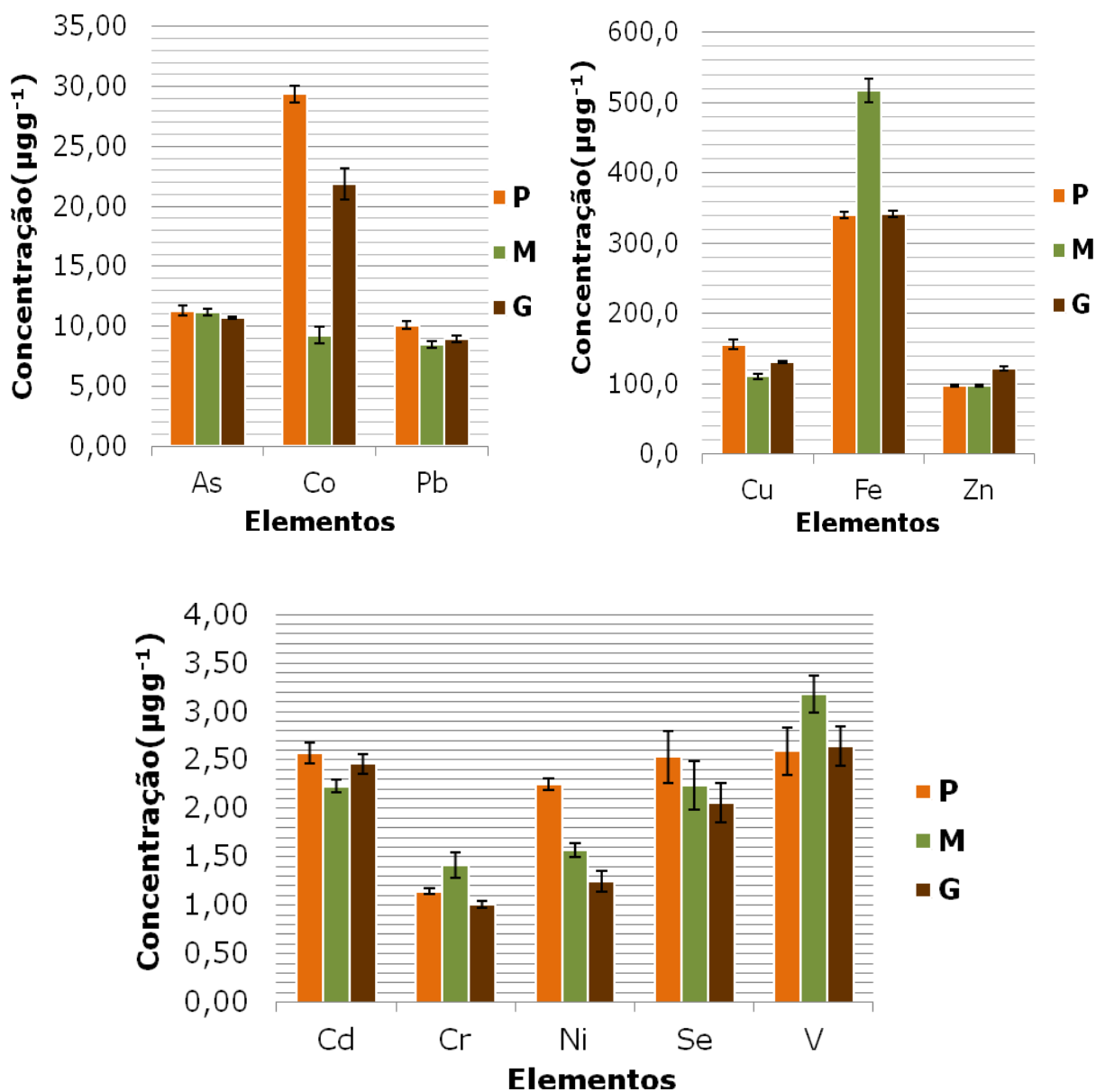
Para as espécies *Iphigenia brasiliiana*, *Lucina pectinata* e *Trachycardium muricatum*, não foi possível fazer a comparação dos resultados encontrados neste trabalho com outros reportados na literatura devido à ausência de trabalhos que utilizem as espécies como bioindicadores para concentração de elementos essenciais e não essenciais.

#### **5.1.4 Avaliação da influência do tamanho dos bivalves na concentração dos elementos.**

Segundo Coimbra (2003), os metais podem apresentar três tipos de comportamentos distintos de acordo com a relação do elemento com o tamanho dos organismos, são estes: 1. Concentração independente do tamanho; 2. Concentração que apresentam aumento com o tamanho; e 3. Concentração que diminuem com o tamanho.

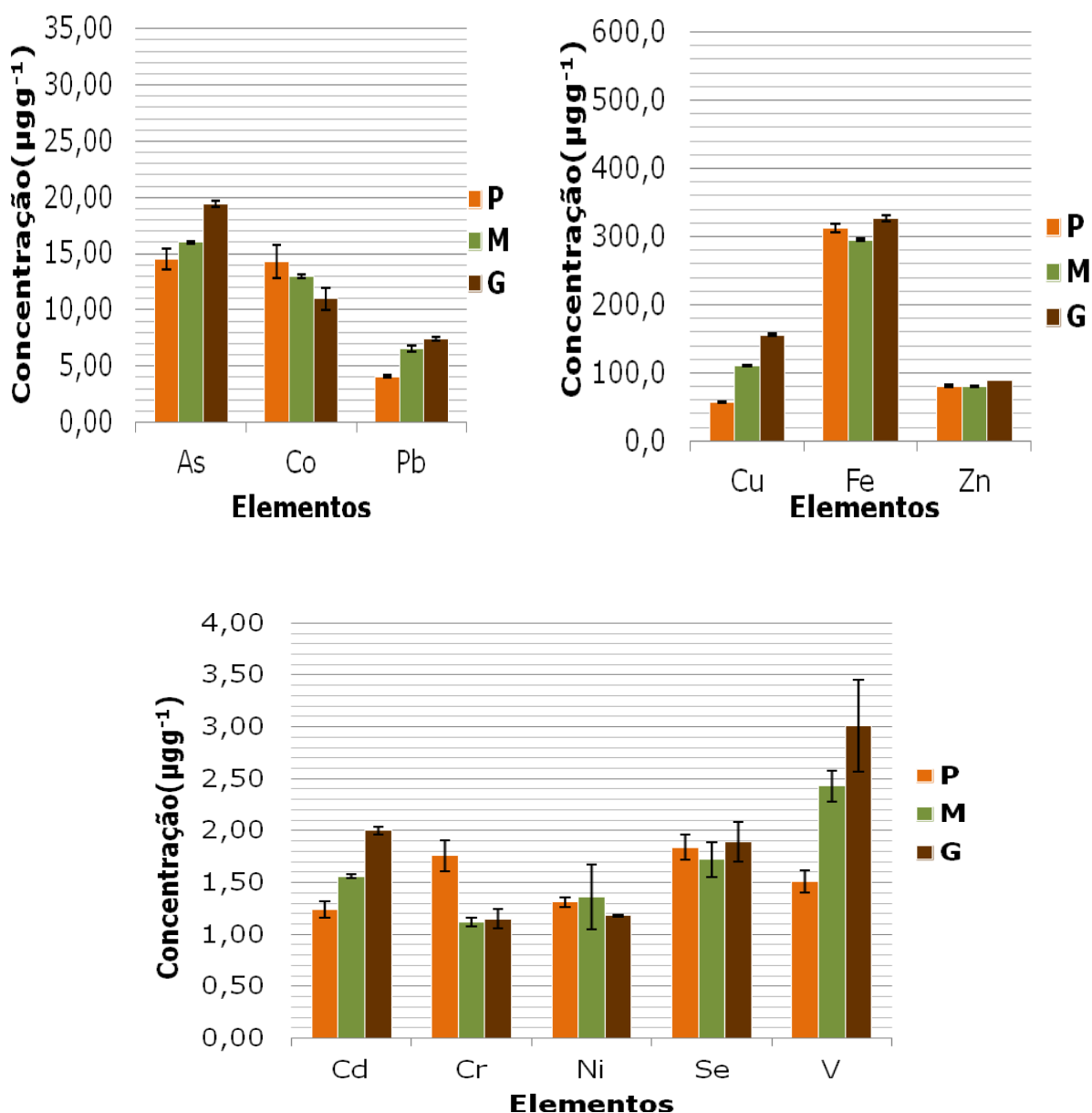
Assim para fazer essa avaliação, foram selecionados os resultados encontrados nas amostras das espécies *Iphigenia brasiliiana*, *Lucina pectinata* e *Trachycardium muricatum* classificadas por tamanho (pequeno, médio e grande) e coletadas no período seco. Para os resultados encontrados nas amostras da espécie *Lucina pectinata* foram escolhidas as localidades de Madre de Deus e Mutá (Figura 8 e 9), pois a primeira é conhecida pela presença de indústrias, onde estudos já reconhecem como uma área que sofre impactos ambientais devido à atividade industrial, enquanto que a segunda ainda não apresenta impactos referentes a essa atividade. Com isso é possível

avaliar a assimilação destes elementos em relação ao tamanho do molusco e também em relação a áreas mais ou menos impactadas.



**Figura 8.** Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie *Lucina pectinata* separadas por classe de tamanho, coletados em Madre de Deus no período seco. Legenda: P=pequeno; M= médio; G= grande.





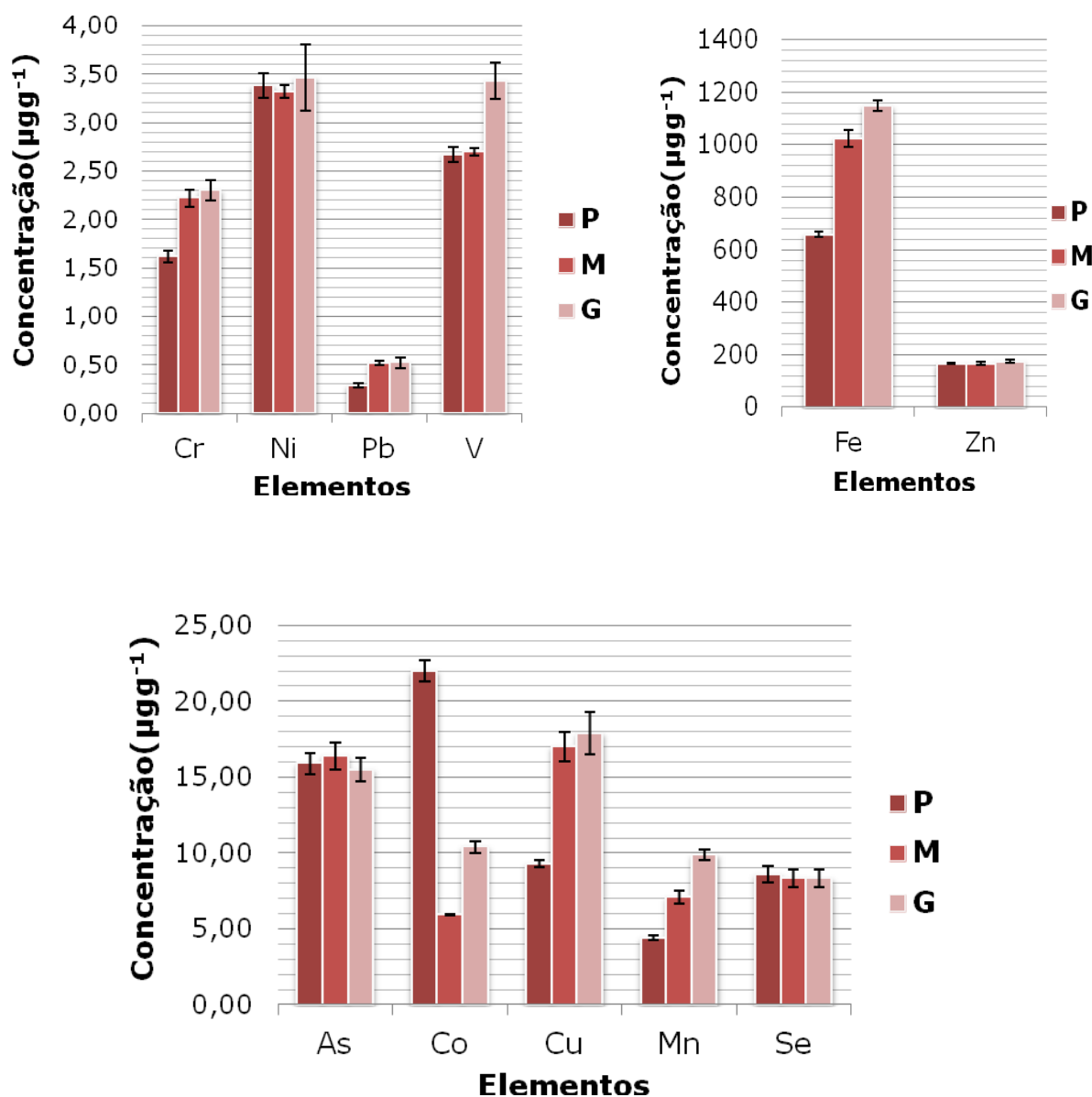
**Figura 9.** Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie *Lucina pectinata* separadas por classe de tamanho, coletados em Mutá no período seco. Legenda: P=pequeno; M= médio; G= grande.

Analisando os resultados encontrados nas amostras de *Lucina pectinata* coletadas em Madre de Deus, não foi observada uma correlação positiva entre a concentração dos elementos e o tamanho do molusco. Para Fe a maior concentração foi encontrada na amostra classificada como de tamanho médio. Já para Co e Ni as maiores concentrações foram encontradas nas amostras classificadas como de tamanho pequeno. Para os demais elementos não foram observadas diferenças entre os teores para os diferentes tamanhos. Para as

amostras coletadas em Mutá, os resultados mostram maior concentração de Cr na amostra classificada como de tamanho pequeno. Já para Cd e Cu foi observada uma correlação positiva entre a concentração destes elementos e o tamanho do molusco. Com base nestes resultados é possível inferir que para a espécie *Lucina pectinata* a concentração da maioria dos elementos determinados independem do tamanho. Comparando as localidades, Madre de Deus e Mutá, percebe-se que apesar das áreas sofrerem impactos ambientais diferentes, no que diz respeito à atividade industrial, existe uma similaridade entre os valores das concentrações dos analitos encontrados nas amostras coletadas em ambas as áreas, com exceção de cobalto que alcançou a concentração de  $30 \mu\text{g g}^{-1}$  em Madre de Deus para a amostra classificada como de tamanho pequeno e ferro com  $500 \mu\text{g g}^{-1}$  para a amostra de tamanho médio.

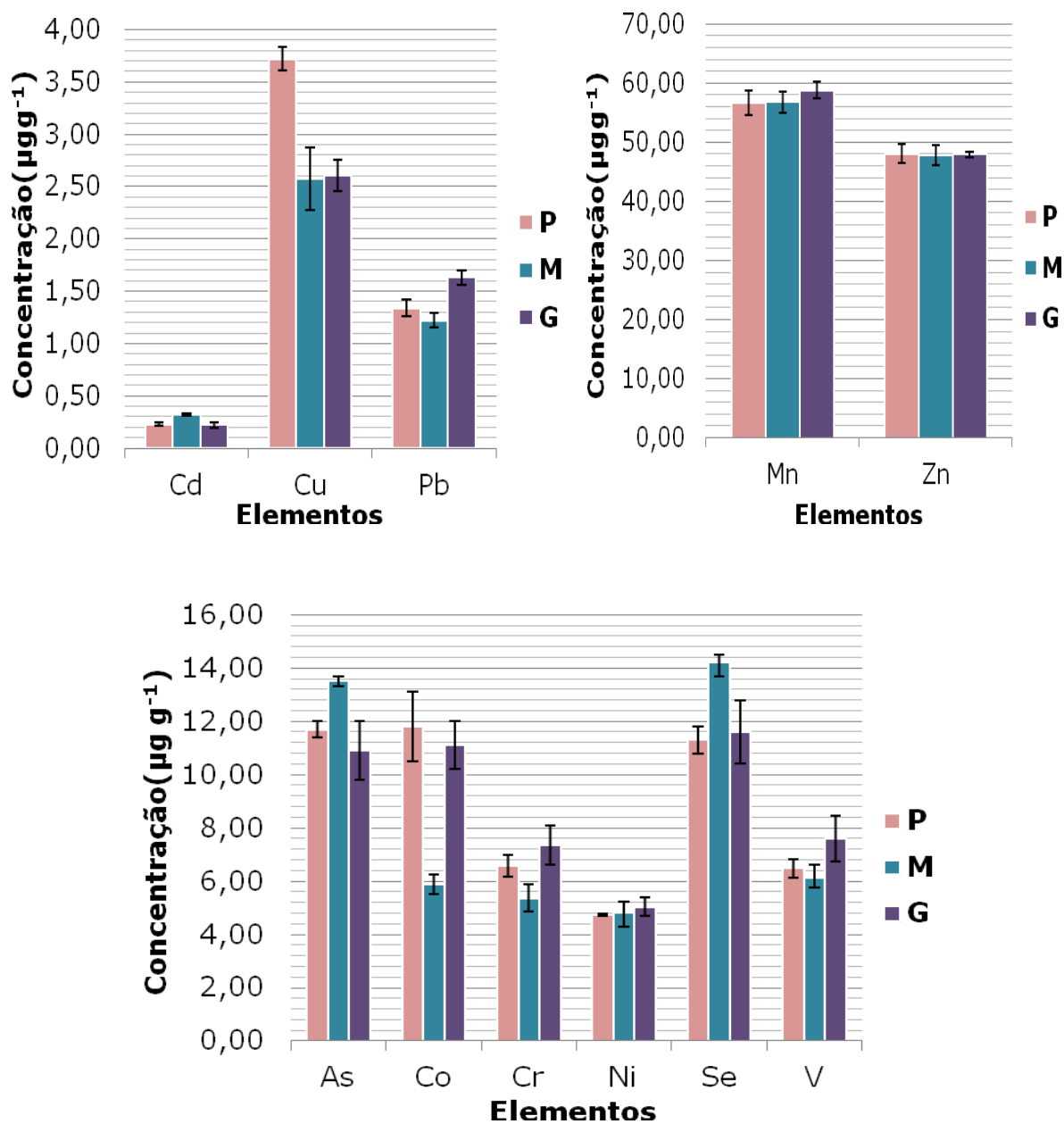
Para a espécie *Iphigenia brasiliiana*, foi escolhida a localidade Salinas (L6) por ser a única área em que foi possível a coleta completa por classe de tamanho. A Figura 10 mostra os gráficos referentes a esta espécie.

Para os resultados encontrados nas amostras de *Iphigenia brasiliiana* coletadas em Salinas (L6), observa-se que as concentrações de Cu, Cr, Fe e Mn apresentam uma correlação positiva com o aumento do tamanho do molusco. Já para os demais analitos os resultados mostram-se bem próximos não existindo diferença entre os diferentes tamanhos, com exceção para V que apresentou maior concentração na amostra classificada como de tamanho grande. Um comportamento diferenciado foi obtido para Co, com a maior concentração na amostra classificada como de tamanho pequeno, este comportamento é similar aos valores de cobalto determinados nas amostras de *Lucina pectinata* coletadas em Madre de Deus.

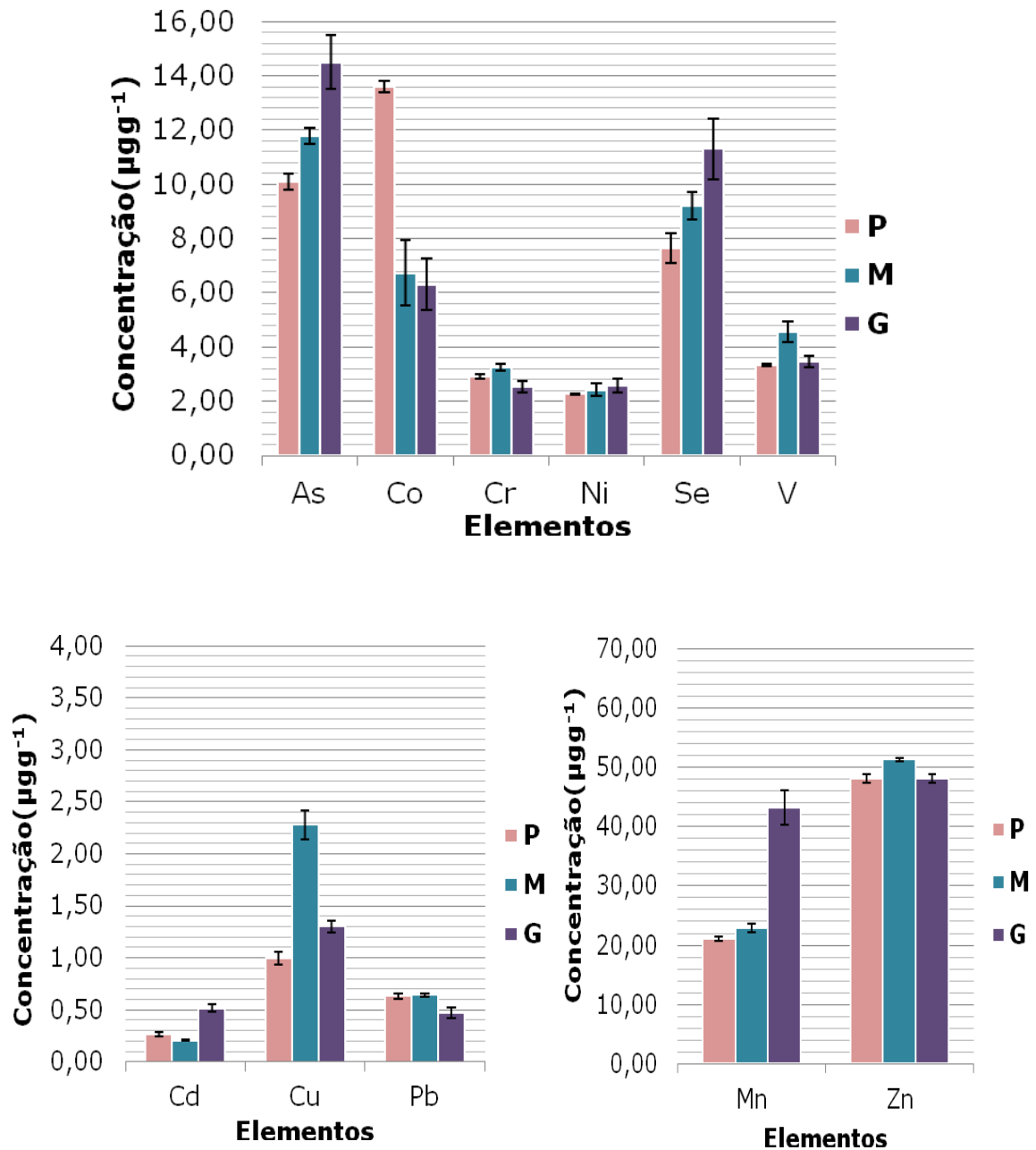


**Figura 10.** Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie *Iphigenia brasiliana* separadas por classe de tamanho, coletadas em Salinas no período seco. Legenda: P=pequeno; M=médio; G=grande.

Para a espécie *Trachycardium muricatum*, foram selecionados os resultados obtidos para as amostras coletadas em Bom Jesus dos Pobres e Madre de Deus, que são áreas impactadas de forma diferente devido à presença de indústrias em Madre de Deus. As Figuras 11 e 12 mostram os gráficos dos resultados.



**Figura 11.** Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie *Trachycardium muricatum* separadas por classe de tamanho, coletados em Bom Jesus dos Pobres no período seco, Legenda: P=pequeno; M=médio; G=grande.



**Figura 12.** Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie *Trachycardium muricatum* separadas por classe de tamanho, coletados em Madre de Deus no período seco, Legenda: P=pequeno; M=médio; G=grande.

Analisando os resultados para as concentrações dos elementos determinados nas amostras de *Trachycardium muricatum*, coletadas em Bom Jesus dos Pobres (L2), não foram observadas correlações positivas entre a concentração dos elementos e o tamanho do bivalve. Para Co e Cu, as maiores concentrações foram obtidas para a amostra classificada como de tamanho pequeno. Para Fe (Tabela 21), foram encontradas concentrações

acima de  $2000 \mu\text{g g}^{-1}$  em todas as classes de tamanho. Já para as amostras coletadas em Madre de Deus (L4), verifica-se maior concentração de As, Mn e Se para as amostras classificadas como de tamanho grande, além disso, as concentrações de As e Se apresentaram uma correlação positiva com o tamanho do bivalve. Para cobre, a maior concentração foi obtida na amostra classificada como de tamanho médio. Já para Fe (Tabela 21), foram obtidas concentrações na faixa de 657 a  $943 \mu\text{g g}^{-1}$ . A concentração de Co apresentou comportamento similar ao observado nas amostras da espécie *Lucina pectinata*, *Iphigenia brasiliana* e *Trachycardium muricatum* coletadas em Madre de Deus, Salinas e Bom Jesus dos Pobres, respectivamente. Este fato pode estar associado a uma maior taxa de assimilação/eliminação deste elemento, nos bivalves classificados como de tamanho pequeno quando comparados com os bivalves de outros tamanhos.

Comparando os resultados encontrados para a espécie *Trachycardium muricatum* coletados nas localidades de Bom Jesus dos Pobres e Madre de Deus, observa-se que os resultados são similares para a maioria dos elementos, porém vale salientar que mesmo com valores próximos, as maiores concentrações foram obtidas para as amostras coletadas em Bom Jesus dos Pobres, localidade considerada como sendo menos impactada que Madre de Deus. Dentre eles destacam-se os valores encontrados para as concentrações de Fe e Mn.

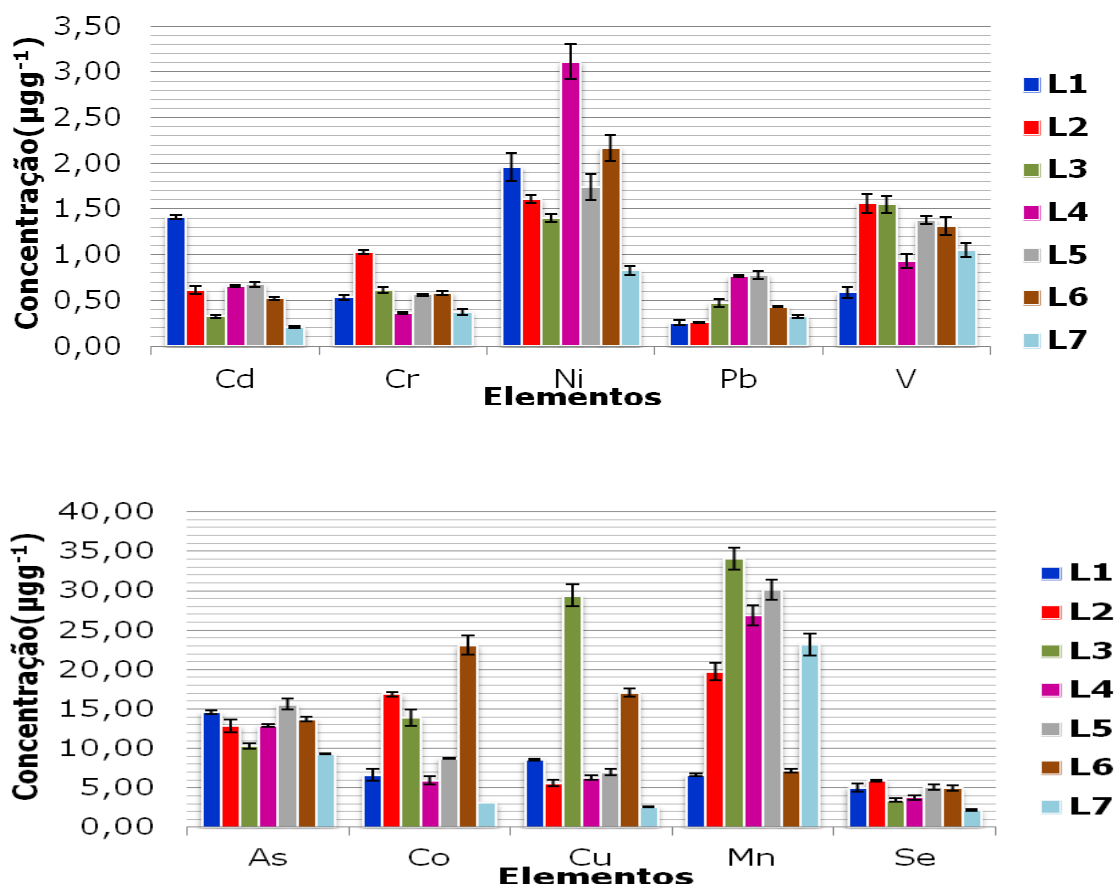
### **5.1.5 Comparação dos resultados entre as localidades em estudo**

Para comparar os resultados encontrados para as amostras coletadas nas diferentes localidades, serão considerados os valores das concentrações obtidos para a espécie de bivalve *Anomalocardia brasiliana*, já que foi a única espécie coletada em todos os locais em estudo. Ressaltando que estes resultados são preliminares, uma vez que foram realizadas apenas duas coletas em cada localidade.

Entre os resultados apresentados na Figura 13, destaca-se a maior concentração de Ni encontrada na amostra coletada em Madre de Deus (L4). Para Cu e Mn as maiores concentrações foram obtidas nas amostras coletadas

em Ilha de Maré (L3). Já para Cd e Cr os maiores valores foram obtidos nas amostras coletadas em Acupe (L1) e Bom Jesus dos Pobres (L2), respectivamente. As amostras coletadas em Salinas (L6) apresentaram a maior concentração de Co. Já para as amostras coletadas em Tainheiros (L7) foram obtidas as menores concentrações para Cd, Co, Cu, Ni, e Se quando comparadas com os valores das concentrações obtidas nas amostras coletadas nas demais localidades.

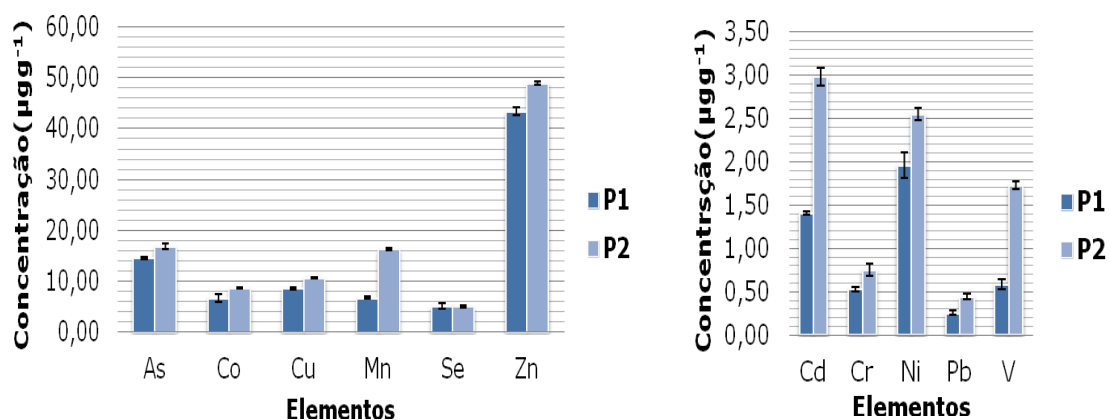
A concentração de Fe variou na faixa de 81,1 a 273  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com maior concentração obtida para as amostras coletadas em Bom Jesus dos Pobres (L2). Já para Zn, as concentrações variam de 41,8 a 52,6  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com menor concentração para as amostras coletadas em Ilha de Maré (L3).



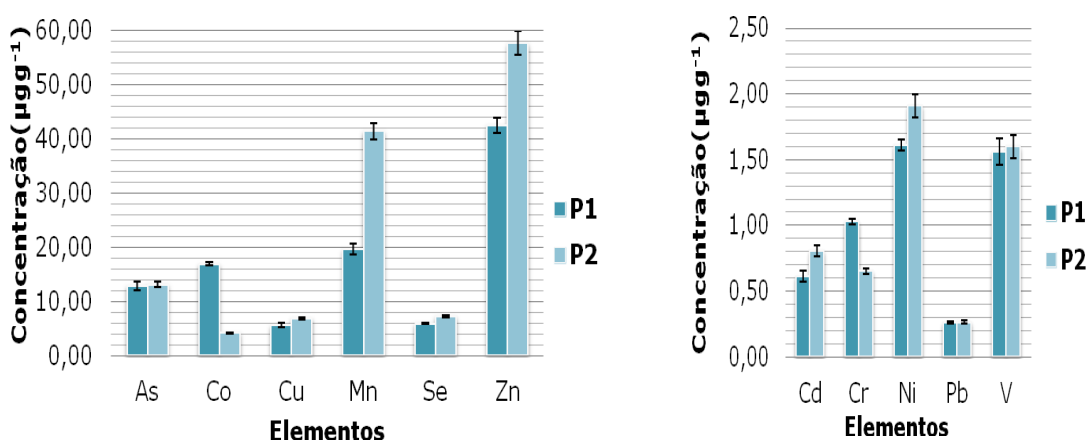
**Figura 13.** Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie *Anomalocardia brasiliana*, coletadas no período seco em sete localidades do entorno da BTS. Legenda: L1-Acupe/Itapema; L2-Bom Jesus dos Pobres; L3-Ilha de Maré; L4-Madre de Deus/Suape; L5-Mutá; L6-Salinas; L7-Tainheiros.

### 5.1.6 Comparação dos resultados entre os períodos de coleta.

Para comparação dos resultados entre os períodos de coleta, foram também considerados os resultados encontrados nas amostras da espécie *Anomalocardia brasiliana* coletadas em ambos os períodos de coleta e em todas as localidades em estudo (**Figura 14**). Além disso, também foram utilizados os resultados obtidos para as demais espécies coletadas na mesma localidade e nos dois períodos, seco e chuvoso, sendo que para as espécies classificadas por tamanho serão utilizados os valores médios das concentrações dos elementos.

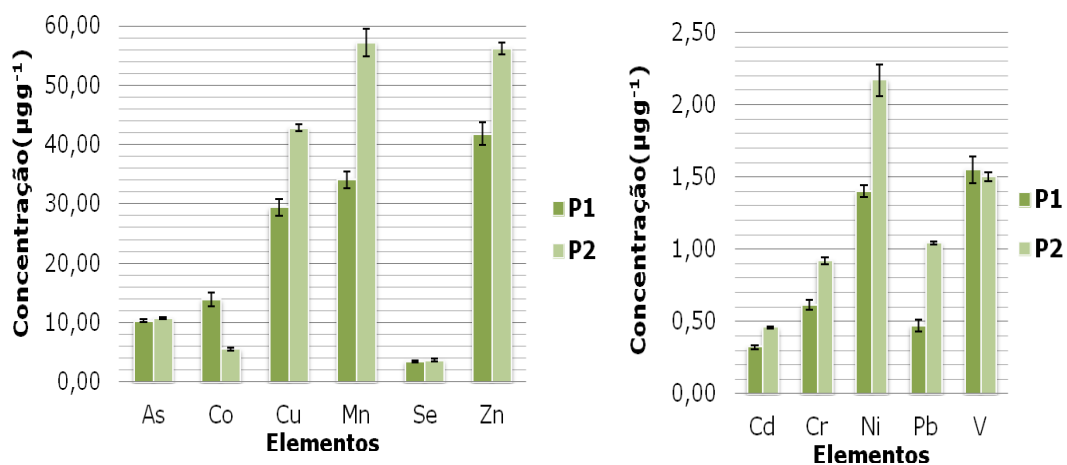


(a) Acupe/Itapema

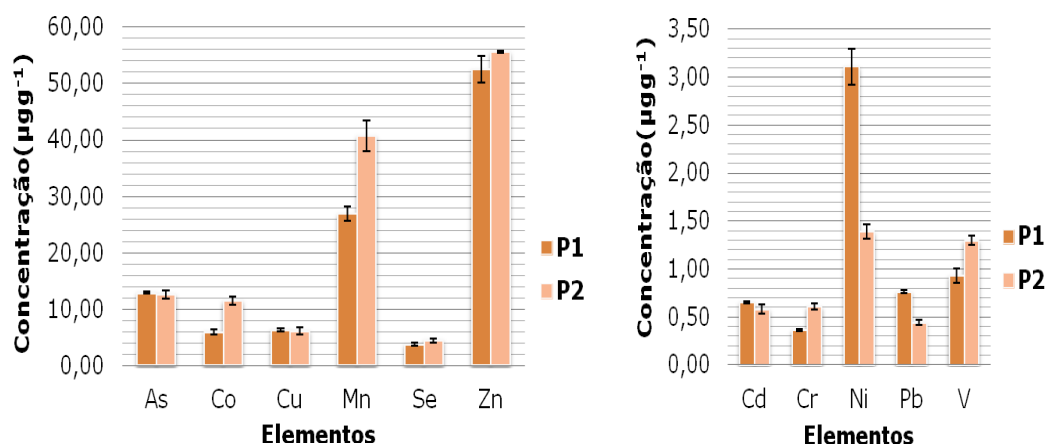


(b) Bom Jesus dos Pobres

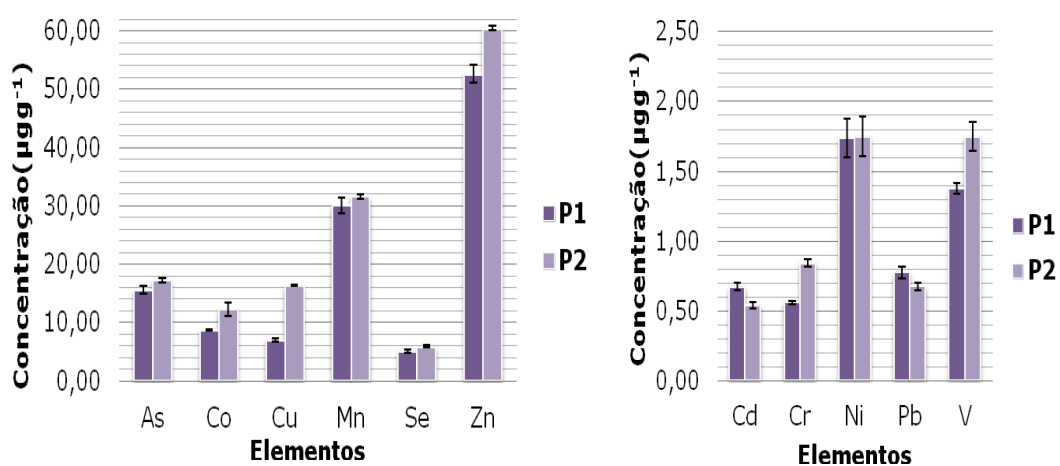




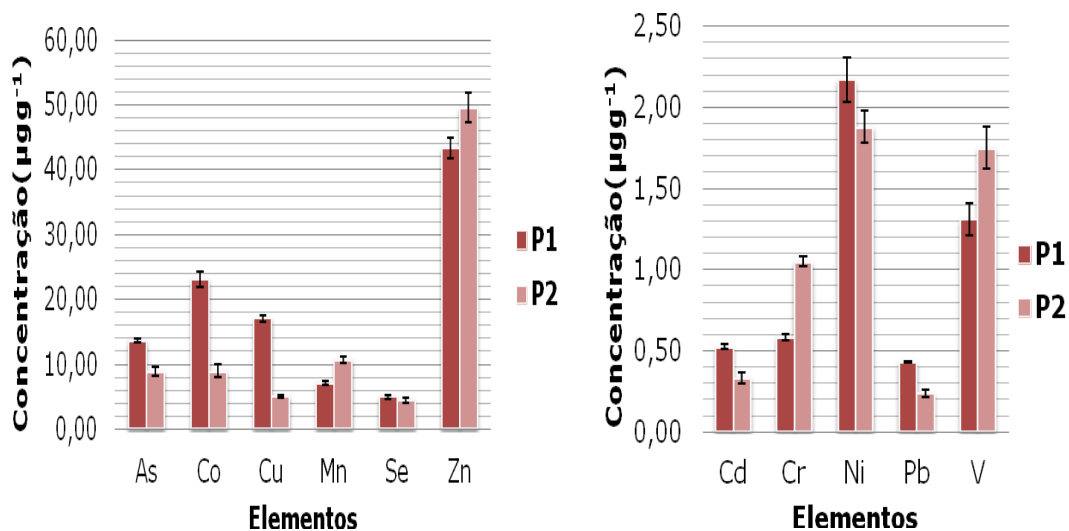
(C) Ilha de Maré



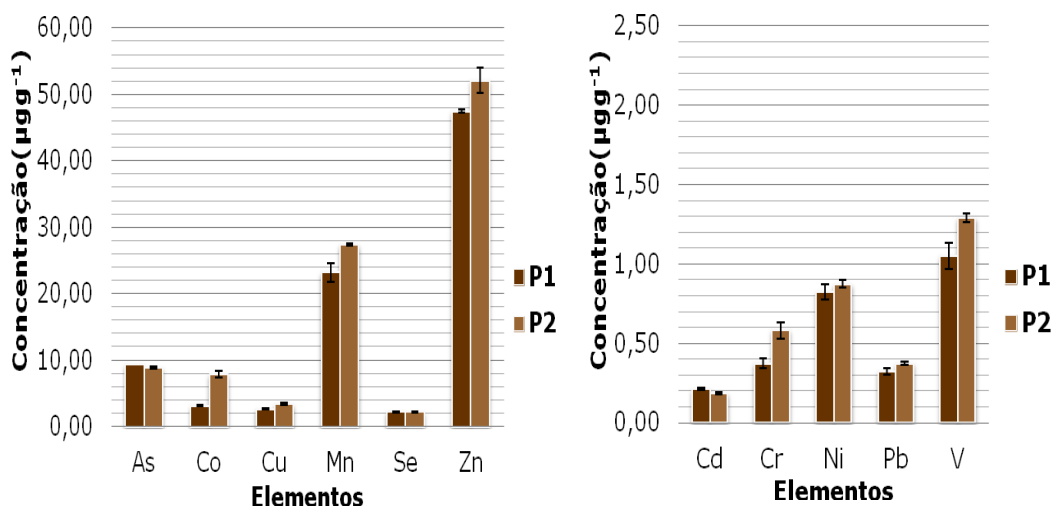
(d) Madre de Deus



(e) Mutá



## (f) Salinas



## (g) Tainheiros

**Figura 14.** Gráficos das concentrações dos elementos determinados nas amostras da espécie *Anomalocardia brasiliana*, coletadas em sete localidades do entorno da BTS em dois períodos, seco e chuvoso. Legenda: P1- Período seco; P2= período chuvoso.

Analisando os resultados obtidos para as amostras da espécie *Anomalocardia brasiliana* coletadas em sete localidades do entorno da BTS, verifica-se que para a maioria dos elementos, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras coletadas no período chuvoso. Um comportamento diferenciado foi observado nas amostras coletadas em Salinas, que

apresentaram as maiores concentrações de As, Cd, Co, Cu, Ni e Pb para o período seco.

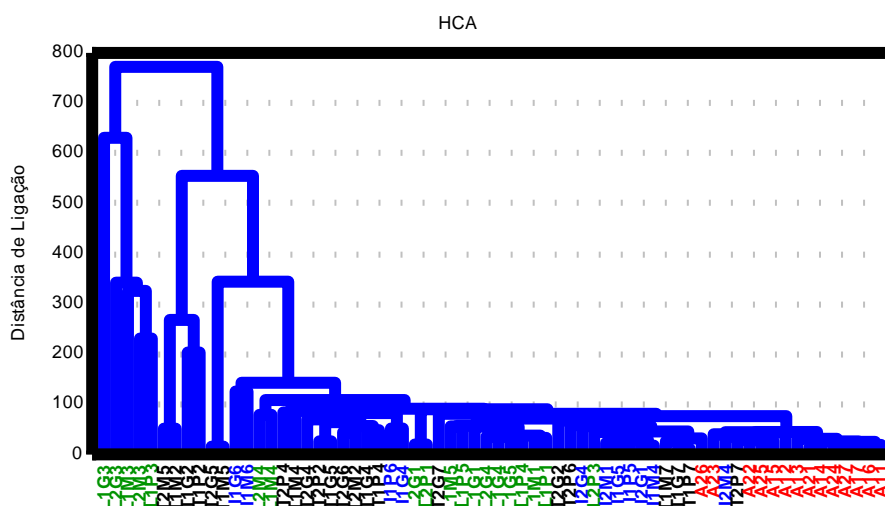
Para Fe foi obtida uma faixa similar com concentrações na faixa de 81,1 a 273  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para as amostras coletadas no período seco (Tabela 15) e faixa de 94,9 a 348  $\mu\text{g g}^{-1}$ , para as amostras coletadas no período chuvoso (Tabela 16), sendo que as amostras coletadas em Bom Jesus dos Pobres e Madre de Deus apresentaram as maiores concentrações de Fe para as amostras coletadas no período seco. Vale salientar que para alguns elementos, não foram observadas diferenças nas concentrações entre os diferentes períodos de coleta. Como por exemplo, As e Se que apresentaram concentrações similares para os diferentes períodos na maioria das localidades em estudo.

Os resultados encontrados (Tabelas 17 e 18), para as amostras da espécie, *Iphigenia brasiliana*, coletadas na localidade de Madre de Deus em ambos os períodos de coleta, apresentaram comportamento diferente dos valores das concentrações obtidos para as amostras da *Anomalocardia brasiliana*, ou seja, para a maioria dos elementos as concentrações obtidas foram maiores nas amostras coletadas no período seco. Já para as amostras da espécie *Lucina pectinata* (Tabelas 19 e 20) coletadas em Madre de Deus, os elementos Co, Cu, Ni, Se, e V apresentaram as maiores concentrações para as amostras coletadas no período seco. Para as amostras da espécie *Trachycardium muricatum* (Tabelas 21 e 22), as maiores concentrações de Cr, Fe, Se, V e Zn foram encontrados nas amostras coletadas em Madre de Deus, no período seco. Comparando os resultados para as diferentes espécies coletadas em Madre de Deus nos períodos seco e chuvoso, percebe-se que não existe um comportamento similar entre os resultados.

#### **5.1.7 Análise quimiométrica (PCA e HCA)**

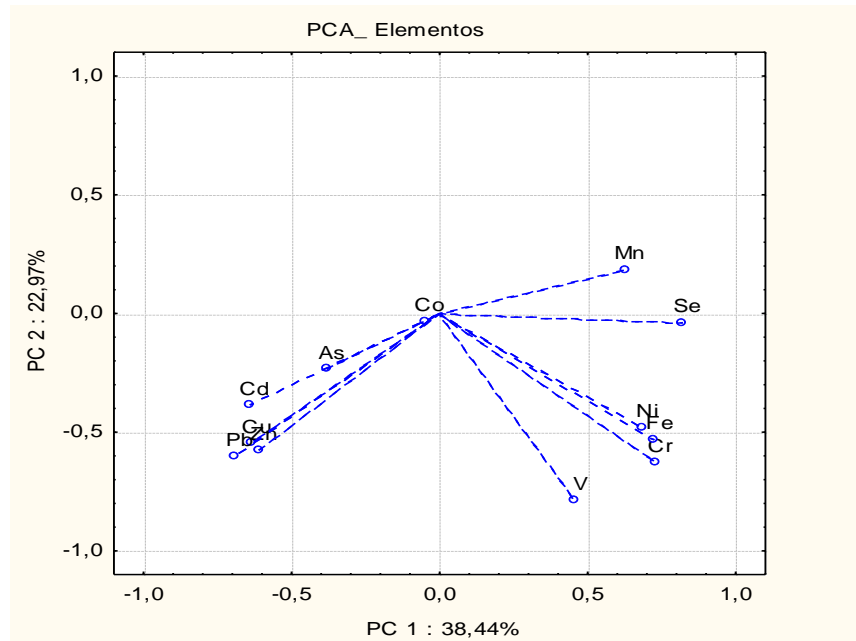
A análise exploratória dos resultados obtidos para as concentrações dos elementos determinadas nas amostras de diferentes espécies de moluscos bivalves foi efetuada com a aplicação de duas ferramentas: análise hierárquica de agrupamentos (HCA) e análise de componentes principais (PCA). Na HCA são calculadas as distâncias euclidianas entre cada amostra e com isso é

possível visualizar agrupamentos e, conseqüentemente, amostras com características semelhantes. Já a PCA tem como objetivo apresentar as amostras e variáveis em um número reduzido de dimensões denominadas de componentes principais (PC), permitindo uma melhor visualização e interpretação dos dados obtidos (CAMPANHA et al., 2010). Neste trabalho, para realização da análise exploratória dos dados, foram reunidos todos os resultados obtidos para as diferentes espécies de bivalves coletados nos períodos, seco e chuvoso. Dessa forma, foram aplicadas a HCA e a PCA à matriz de dados gerada (66x12) na qual as amostras foram dispostas em linhas e as concentrações dos elementos (variáveis) em coluna. Os dados foram previamente autoescalados, já que foram observadas grandes variações entre as concentrações dos elementos. A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) complementa a análise de componentes principais (PCA), sendo outra forma de observar semelhanças na concentração dos elementos entre as diferentes espécies de molusco bivalves. O resultado da HCA foi representado na forma de um gráfico bidimensional chamado dendograma. A Figura 15 mostra o dendograma obtido a partir da matriz de dados gerada com as concentrações dos elementos determinadas nas diferentes espécies de moluscos.

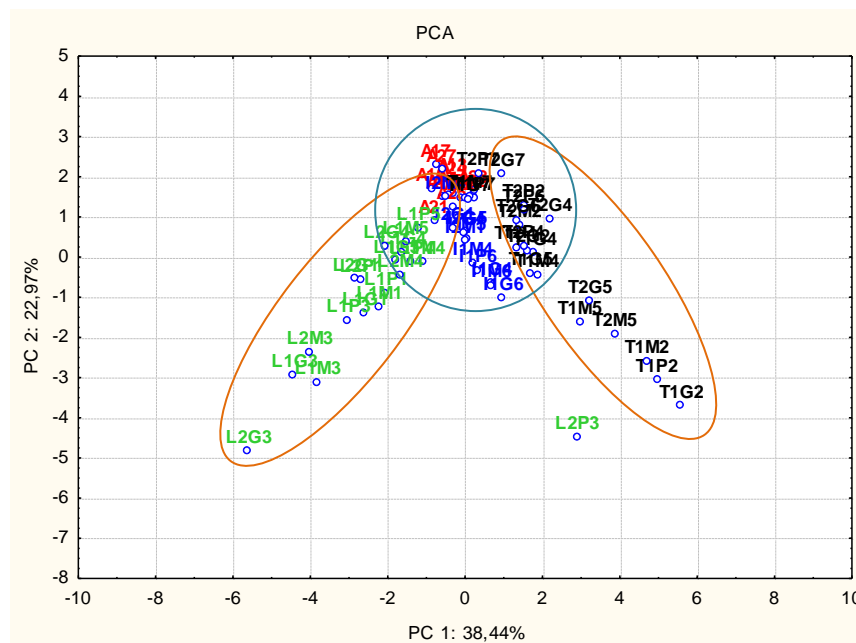


**Figura 15.** Dendograma corresponde à classificação de 66 amostras de diferentes espécies de moluscos bivalves. Legenda: *Anomalocardia brasiliiana* (vermelho), *Iphigenia brasiliiana* (azul), *Lucina pectinata* (verde) e *Trachycardium muricatum* (preto).

Analisando o dendograma verifica-se uma tendência para formação de grupos. Para avaliar o comportamento observado no dendograma foi realizada uma análise por componentes principais (PCA) (Figura 16).



(a)



(b)

**Figura 16.** Gráficos PC1 versus PC2. (a) *loadings* e (b) *scores*. Legenda: *Anomalocardia brasiliensis* (vermelho); *Iphigenia brasiliensis* (azul); *Lucina pectinata* (verde); *Trachycardium muricatum* (preto).

Na PCA a matriz de dados gerada é projetada em matrizes menores: escores e pesos, onde a matriz de escores mostra a distribuição das amostras e a matriz de pesos mostra a importância das variáveis. Desta forma, com os resultados da PCA são obtidos gráficos bi ou tridimensionais de escores ou pesos (VANDEGINSTE et al. 1998; SOUSA et al., 2006). O pré-processamento usado foi o autoescalamento, onde se centram os dados na média e divide-se cada um pelo desvio padrão, de forma que todas as variáveis passam a ter a mesma importância, ou seja, o mesmo peso (SOUSA et al., 2006). Este tipo de pré-processamento foi utilizado devido as diferentes grandezas nos valores das concentrações dos elementos.

A primeira componente principal (PC1) acumula uma informação da variância equivalente a 38,44%, enquanto que PC2 e PC3 acumulam 22,97 e 9,33%, respectivamente, explicando 70,74% variância total dos dados. Analisando o gráfico de pesos (*loadings*), observa-se que a PC1 está relacionada principalmente aos elementos Cr, Fe, Ni, Mn e V que tem pesos positivos, seguidos de Pb, Cd, Cu e Zn que tem pesos negativos nessa PC, enquanto PC2 está relacionada aos elementos V, Cr, Pb, Zn, Cu, Fe, e Ni, todos com pesos negativos para essa PC. Se e Co tem pouca influência em ambas as PCs.

Analisando o gráfico de escores observa-se uma tendência de formar agrupamentos, sendo que a primeira componente principal (PC1) possui as principais informações para explicar essa tendência. Dessa forma, verifica-se que as amostras da espécie *Lucina pectinata* que estão localizadas nos escores negativos da PC1 podem ser caracterizadas por maiores concentrações de Pb, Cu, Zn e Cd. Já para as amostras da espécie *Trachycardium muricatum* situadas nos escores positivos da PC1 podem ser caracterizados por maiores concentrações de Cr, Fe e Ni. Todas as amostras da espécie *Anomalocardia brasiliiana* estão localizadas nos escores positivos de PC2, enquanto que as espécies restantes apresentaram amostras situadas em ambos os escores, positivo e negativo dessa PC. O gráfico de escores mostra também uma região de confluência para todas as espécies analisadas, além disso, percebe-se a presença de “outliers”, pois esses gráficos além de

apresentarem informações úteis sobre tendências e características da estrutura dos dados, como, os agrupamentos de objetos ou das variáveis, podem também caracterizar os chamados “outliers”, amostras que apresentam comportamento que não se encaixam no modelo (SENA, 2000). A amostra L2P3 da espécie *Lucina pectinata* pode ser caracterizada como “outliers”, provavelmente por apresentar as maiores concentrações de V e Ni quando comparada com todas as amostras analisadas, e maior concentração de Cr entre as amostras da espécie *Lucina pectinata*.

### 5.1.8 Comparação entre as concentrações dos elementos determinadas nas amostras de moluscos bivalves e os valores máximos estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais.

A legislação brasileira estabelece critérios para o consumo de alimentos e também sobre contaminantes em alimentos. O primeiro é estabelecido pelo Decreto nº 55.871 de 26/03/65 da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), e o segundo pela Portaria no. 685 de 27/08/98, também da ANVISA. Na legislação americana, o programa Mussel Watch da NOAA recomenda concentrações limites dos elementos em moluscos. A partir desses valores, as amostras podem ser classificadas como contaminadas (CRA, 2004). A Tabela 24 apresenta os valores recomendados pela legislação brasileira e americana.

**Tabela 24.** Níveis máximos recomendados pela ANVISA e por NOAA para concentração de elementos em moluscos. (PS=peso seco)

Elementos	Decreto nº 55.871 de 1965	Portaria nº 685 de 1998	NOAA
<b>As</b>	1 ppm (outros alimentos)	1 ppm (peixes e produtos de peixe)	17 ppm
<b>Cd</b>	1 ppm (outros alimentos)	1 ppm (peixes e produtos de peixe)	6,2 ppm
<b>Cu</b>	30 ppm (outros alimentos)	-	12 ppm (PS)
<b>Cr</b>	0,1 ppm (qualquer alimento)	-	
<b>Pb</b>	2 ppm (pescado)	2ppm (peixes e produtos de peixe)	4,8 ppm (PS)
	50 ppm (outros alimentos)	-	200 ppm (PS)

Analisando os resultados obtidos para as amostras de moluscos e considerando os valores recomendados pelo programa Mussel Watch da NOAA para Cu, Pb e Zn, salientando, que os valores apresentados neste trabalho e os recomendados pelo NOAA são em relação ao peso seco,, verifica-se que todas as amostras da espécie *Lucina pectinata* apresentaram concentração de Cu e Pb acima dos valores recomendados 12 e 4,8 ppm, respectivamente. Para a maioria das amostras desta espécie os valores de Cu variaram na faixa de 56,9 a 258  $\mu\text{g g}^{-1}$ , além disso, destaca-se ainda a elevada concentração deste elemento na faixa de 1028 a 2157  $\mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras coletadas em Ilha de Maré. Para Pb foram encontradas concentrações na faixa de 6,53 a 33,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com exceção da amostra coletada em Mutá e classificada como de tamanho pequeno. Nas amostras da espécie *Anomalocardia brasiliiana* coletadas em Salinas no período seco e em Mutá no período chuvoso foram encontradas concentrações de cobre 17,1 e 16,3  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, valores acima do recomendado. Para as amostras da espécie *Iphigenia brasiliiana* coletadas em Acupe no período seco, Salinas no período chuvoso e em Madre de Deus em ambos os períodos de coleta, também foram encontradas concentrações acima do valor recomendado para este elemento. Todas as amostras de moluscos bivalves apresentaram concentrações de Zn abaixo do valor recomendado (200 ppm).

A comparação entre os resultados encontrados neste trabalho para os elementos As, Cd, Cu, Cr, Pb e Zn com os valores máximos estabelecidos pela ANVISA, foi possível após a transformação dos valores considerando peso seco para peso úmido, já que a ANVISA utiliza suas medidas em peso úmido pela importância de se expressar os resultados na forma de ingestão dos organismos marinhos. Para isso, foi utilizado o fator de correção indicado pelo trabalho desenvolvido no relatório Hydros (2004) que informa o fator de correção, 4,60 para o molusco *Anomalocardia brasiliiana* (chumbinho) e 3,77 para o molusco *Lucina pectinata* (lambreta). A Tabela 25 mostra os valores das concentrações considerando o fator de correção para peso úmido. Todas as concentrações de As obtidas nas amostras das espécies *Anomalocardia brasiliiana* e *Lucina pectinata* coletadas no período seco, foram maiores que o



valor recomendado (1 ppm) pela ANVISA. Segundo a literatura, organismos marinhos acumulam quantidades substanciais de arsênio de maneira mais eficiente que os organismos terrestres. Informações sobre espécies de arsênio são importantes, tanto para considerar as implicações toxicológicas quanto para esclarecer o ciclo biogeoquímico deste elemento no ambiente marinho. Aparentemente, os organismos marinhos adquirem arsênio através da cadeia alimentar, e transformam o arsênio inorgânico em arsenobetaína via os íons monometilarsênico (MMA) e dimetilarsênico (DMA), através da biometilação. A avaliação a respeito da contaminação por As em amostras ambientais pode ser realizada, através dos resultados para concentração total e análise de especiação deste elemento. Assim, neste trabalho não foi possível inferir sobre uma possível contaminação por As em amostras de moluscos.

**Tabela 25.** Resultados, em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso úmido, encontrados nas amostras dos moluscos bivalves das espécies *Anomalocardia brasiliiana* e *Lucina pectinata*.

Local	Espécie	As	Cd	Cu	Cr	Pb	Zn
L1	<i>Anomalocardia b.</i>	3,17	0,307	1,86	0,116	*	9,43
	<i>Lucina p.</i>	4,85	1,86	56,50	0,297	2,13	26,30
L2	<i>Anomalocardia b.</i>	2,80	0,133	1,22	0,224	*	9,26
L3	<i>Anomalocardia b.</i>	2,24	0,0704	6,39	0,133	0,102	9,09
	<i>Lucina p.</i>	3,22	0,88	413,53	0,312	7,81	51,02
L4	<i>Anomalocardia b.</i>	2,80	0,142	1,37	0,0791	0,166	11,41
	<i>Lucina p.</i>	2,94	0,64	35,19	0,315	2,44	28,09
L5	<i>Anomalocardia b.</i>	3,39	0,146	1,52	0,122	0,169	11,43
	<i>Lucina p.</i>	4,41	0,42	28,55	0,359	1,60	22,17
L6	<i>Anomalocardia b.</i>	2,98	0,114	3,72	0,127	0,0937	9,41
L7	<i>Anomalocardia b.</i>	2,03	0,0459	0,574	0,0815	*	10,33
<b>Valor recomendado (ppm) ANVISA</b>		1	1	30	0,1	2	50

Para os elementos Cu, Cr e Pb todas as amostra da espécie *Lucina pectinata* apresentaram concentrações maiores que o valores máximos estabelecidos para estes elementos, 30, 0,1 e 2 ppm, respectivamente, com exceção para as concentrações de Cu e Pb obtidas nas amostras coletadas em Mutá. Na amostra de *Lucina pectinata* coletada em Acupe (L1) foi encontrada concentração de Cd maior que o valor regulamentado (1 ppm). Comparando a

espécie *Lucina pectinata* com a *Anomalocardia brasiliana* é possível inferir que a primeira possui maior capacidade de absorção destes elementos, porém, é necessário aliar as informações sobre a atividade bioquímica destas espécies para estabelecer relações entre os resultados obtidos neste trabalho e a absorção dos elementos para cada espécie. Comparando as localidades estudadas vale destacar que as maiores concentrações de Cu e Pb foram obtidas para as amostras de *Lucina pectinata* coletadas em Ilha de Maré (L3).

## 5.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS ESSENCIAIS e NÃO ESSENCIAIS EM SEDIMENTOS MARINHOS

### 5.2.1 Comparação entre a determinação multielementar por ICP-MS e ICP OES.

Para determinação de elementos traço por ICP-MS, foi investigada a necessidade da utilização da célula de colisão (Collision Cell Technology (CCT)), que utiliza 8,0% (v/v) H<sub>2</sub> em He como gás da colisão, conforme orientação do fabricante. A célula tem a função de separar íons interferentes que possam ser formados no caminho até o analisador de massas. Para realizar essa investigação os analitos presentes nas soluções das amostras digeridas foram determinados utilizando o modo padrão de operação e o modo com CCT. As Tabelas 25 e 26 mostram os resultados encontrados para ambas as condições de operação.

Comparando-se as Tabelas 26 e 27, verifica-se que para ambos os modos de operação foram encontrados bons percentuais de recuperação, com exceção do Cd (percentual acima de 150% no modo CCT) e do cobre que apresentou baixo percentual (58%) em ambos os modos de operação. Para efeito de comparação também foi realizada a determinação multielementar nas amostras de sedimento por ICP OES. Na Tabela 28 estão apresentados os resultados.

**Tabela 26.** Dados comparativos entre o valor obtido e o certificado, em mg kg<sup>-1</sup>, dos analitos certificados em CRM 2702, sedimento marinho, determinados por ICP-MS no modo padrão de operação, (média±s, n=3).

Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Percentual de recuperação
As	38,3±0,2	45,3±1,8	84±1
Cd	0,843±0,030	0,817±0,011	103±4
Co	23,18±0,21	27,76±0,58	83±1
Cr	268 ±8	352±22	76±3
Cu	68,7±1,4	117±5,6	58±1
Ni	63,9±1,0	75,4±1,5	85±1
Pb	133,4±1,7	132,8±1,1	100±1
Se	4,70±0,22	4,95±0,46	95±5
V	283,9±6,0	357,6±9,2	79±2
Zn	468,4±9,3	485,3±4,2	96±2

**Tabela 27.** Dados comparativos entre valor obtido e o certificado, em mg kg<sup>-1</sup>, dos analitos certificados em CRM 2702, sedimento marinho, determinados por ICP-MS no modo CCT, (média±s, n=3).

Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Percentual de recuperação
As	40,7±0,2	45,3±1,8	90±1
Cd	1,23±0,07	0,817±0,011	151±9
Co	22,9±0,30	27,76±0,58	82±1
Cr	269±6	352±22	76±2
Cu	67,5±1,5	117±5,6	58±1
Ni	63,7±1,1	75,4±1,5	84±1
Pb	141±1,3	132,8±1,1	106±1
Se	4,99±0,11	4,95±0,46	101±2
V	286,1±6,3	357,6±9,2	80±2
Zn	455,2±9,9	485,3±4,2	94±2

Os resultados encontrados na determinação por ICP OES mostraram-se menores para a maioria dos elementos, com exceção de cobre que obteve 77% de percentual de recuperação. Foram construídos gráficos de correlação

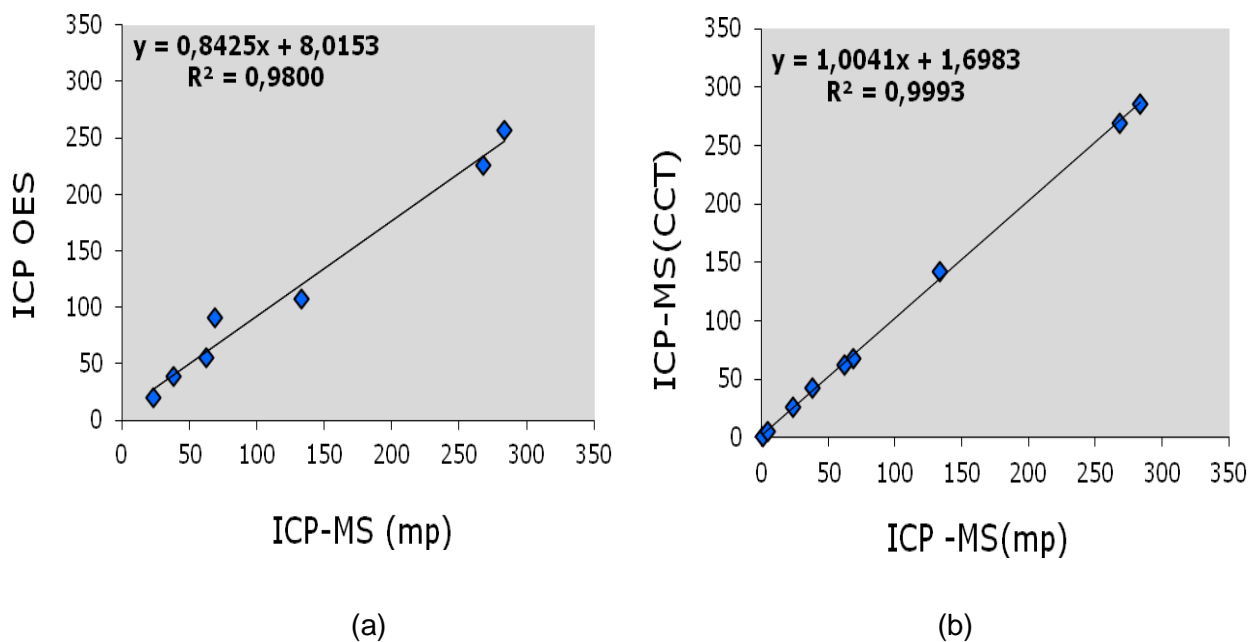
(Figura 17) entre os resultados obtidos quando se utilizou a técnica de ICP OES e ICP-MS em ambos os modos de operação (padrão e CCT).

**Tabela 28.** Dados comparativos entre valor obtido e o certificado, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , dos analitos certificados em CRM 2702, sedimento marinho, determinados por ICP OES, (média $\pm$ s, n=3).

Elementos	Valor encontrado	Valor certificado	Percentual de recuperação
As	39,2 $\pm$ 2,7	45,3 $\pm$ 1,8	86 $\pm$ 6
Co	19,88 $\pm$ 0,38	27,76 $\pm$ 0,58	72 $\pm$ 1
Cr	226 $\pm$ 3	352 $\pm$ 22	64 $\pm$ 1
Cu	91,1 $\pm$ 0,9	117,7 $\pm$ 5,6	77 $\pm$ 1
*Fe	5,75 $\pm$ 0,18	7,91 $\pm$ 0,24	73 $\pm$ 2
*Mn	1531 $\pm$ 21	1757 $\pm$ 58	87 $\pm$ 1
Ni	55,5 $\pm$ 2,5	75,4 $\pm$ 3,3	73 $\pm$ 3
Pb	107,7 $\pm$ 2,3	132,8 $\pm$ 1,1	81 $\pm$ 1
V	256,3 $\pm$ 2,8	357,6 $\pm$ 9,2	72 $\pm$ 1
Zn	415,1 $\pm$ 4,0	485,3 $\pm$ 4,2	85 $\pm$ 1

\*Fe e Mn foram determinados apenas por ICP OES devido a elevada concentração no CRM 2702, sedimento marinho. Concentração de Fe em %.

Ambos os gráficos mostram boas correlações entre os resultados ( $r=0,9800$  e  $r=0,9993$ ), sendo assim, optou-se por determinar os analitos por ICP-MS, devido a sua maior sensibilidade quando comparado ao ICP OES. Além disso, os resultados mostram que não existe a necessidade de utilizar célula de colisão (Collision Cell Technology). Outra consideração a ser feita é em relação aos percentuais de recuperação encontrados, já que o procedimento aplicado é denominado digestão parcial, devido ao fato de não ocorrer decomposição total da matriz, dessa forma realiza-se a determinação pseudo total de cada elemento. Com isso consideram-se os percentuais de recuperação encontrados na faixa de 80 a 106% dentro de um limite aceitável para validação do procedimento, exceto para cobalto e cobre que obteve percentual na faixa de 58 a 77%.



**Figura 17.** Gráficos de correlação para os resultados obtidos por ICP-MS e ICP OES, (a) correlação entre os resultados obtidos por ICP-MS modo padrão de operação (ICP-MS (mp)) e ICP OES, (b) correlação entre os resultados obtidos por ICP-MS modo padrão de operação e ICP-MS modo CCT.

### 5.2.2 Validação do procedimento de digestão parcial e determinação dos analitos para amostras de sedimentos marinhos.

Posterior à avaliação do procedimento de digestão parcial e seleção da técnica de detecção foram estabelecidos os parâmetros analíticos: faixa de trabalho e linearidade do método, estimativa dos limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ), além de precisão e exatidão.

A faixa de trabalho foi definida através de análise preliminar da amostra, utilizando uma faixa de concentração de 0,2 a 25  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A linearidade do método foi analisada, a partir do coeficiente de correlação e a sensibilidade a partir da inclinação da curva (Tabela 29). As amostras foram analisadas em triplicatas, além disso, foram considerados apenas os dados com RSD (desvio padrão relativo) menor ou igual a 20% (RSD% aceitável para análise de solos e sedimentos), garantindo uma maior precisão em termos de repetibilidade.

**Tabela 29.** Equação da reta e coeficiente de correlação para cada elemento determinado por ICP-MS.

Isótopo	Equação da reta	Coefficiente de correlação
<sup>75</sup> As	$y = 4689,9x + 888,39$	0,9997
<sup>111</sup> Cd	$y = 5500,8x + 691,28$	0,9998
<sup>59</sup> Co	$y = 19759x + 1492,4$	0,9999
<sup>52</sup> Cr	$y = 18883x + 178994$	0,9995
<sup>53</sup> Cr	$y = 2200,8x + 5222$	0,9997
<sup>65</sup> Cu	$y = 8286,5x + 1694$	0,9997
Fe	$y = 25414x + 339,27$	0,9998
<sup>55</sup> Mn	$y = 33308x + 5753$	0,9998
<sup>60</sup> Ni	$y = 4324x + 1336,7$	0,9998
<sup>208</sup> Pb	$y = 59635x + 2518,2$	0,9998
<sup>78</sup> Se	$y = 1717,3x + 4721,6$	0,9996
<sup>82</sup> Se	$y = 725,31x + 280,04$	0,9998
<sup>51</sup> V	$y = 18913x + 9283,9$	0,9999
<sup>66</sup> Zn	$y = 4352,6x + 6349,7$	0,9995

\*Fe determinado apenas por ICP OES

Os valores estimados de LOD e LOQ, expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\mu\text{g g}^{-1}$ , foram obtidos a partir da análise de 15 brancos submetidos ao mesmo procedimento que as amostras, digestão parcial em forno de micro-ondas com cavidade e determinação por ICP-MS. A Tabela 30 apresenta os valores de LOD e LOQ.

**Tabela 30.** Estimativa do limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), em  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\mu\text{g g}^{-1}$  para a metodologia da determinação de elementos traço em amostras de sedimento marinho por ICP-MS.

Elementos	LOD	LOD	LOQ	LOQ
	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$
As	0,013	0,027	0,045	0,090
Cd	0,014	0,028	0,047	0,094
Co	0,0044	0,0088	0,015	0,029
Cu	0,064	0,13	0,21	0,43
Cr	0,13	0,26	0,44	0,88
Fe	7,7	1,1	25,7	3,6
Mn	0,073	0,14	0,24	0,48
Ni	0,06	0,12	0,20	0,40
Pb	0,073	0,15	0,24	0,49
Se	0,057	0,11	0,19	0,38
V	0,034	0,068	0,11	0,22
Zn	0,46	0,064	1,53	0,21

### 5.2.3 Aplicação do procedimento e discussão dos resultados encontrados nas amostras de sedimento marinhos

O procedimento selecionado e validado foi aplicado às amostras de sedimento marinho coletados em sete localidades da BTS e em ambos os períodos de coleta, seco (P1) e chuvoso (P2). A média das concentrações dos elementos pseudo totais estão apresentados na Tabela 31.

Os resultados mostram que nas amostras coletadas em Ilha de Maré, Madre de Deus e Tainheiros foi possível detectar todos os analitos com valores acima do LOQ estimado (Figura 18). Entre as localidades em estudo essas são as regiões que possuem maior proximidade com atividades industriais que podem ser fonte desses contaminantes. Um exemplo disso é Madre de Deus que se destaca pela presença de complexos industriais, além do Terminal Almirante Álvares Câmara – Temadre (responsável pelo escoamento da produção da RLAM), a Fábrica de Asfalto, áreas de estocagem e armazenamento de derivados do petróleo e uma importante malha dutoviária (PIMENTEL, 2006). Já Ilha de Maré tem como principal fonte de alguns destes

elementos o Porto de Aratu que fica defronte a Ilha e a atividade de dragagem que ocorre periodicamente para manter os canais de navegação.

Analisando a Tabela 31, observa-se que as amostras coletadas na região de Tainheiros apresentaram as maiores concentrações dos elementos, quando comparados com as outras localidades, com exceção apenas para cobalto que apresentou maiores concentrações nas amostras coletadas nas localidades de Mutá e Salinas. A enseada de Tainheiros é uma área de pesca e catação de mariscos sendo que alguns moradores que residem entorno da enseada ainda sobrevivem dessa atividade. Ainda hoje, é possível encontrar em torno da enseada sistema de tratamentos de esgoto funcionando precariamente e também efluentes domésticos sendo despejados diretamente na enseada de Tainheiros. Além disso, durante anos algumas empresas como: depósito da Cervejaria Carlsberg, estaleiro para fabricação de catamarãs e fábrica de soda-cloro funcionaram na região. Vale destacar também a proximidade com o bairro Lobato, local em que 1930 foi encontrado petróleo para exploração.

Para ferro (Tabela 31) destaca-se a elevada concentração encontrada em Tainheiros, acima de  $4000 \mu\text{g g}^{-1}$  no período seco e  $20000 \mu\text{g g}^{-1}$  no período chuvoso, enquanto que nas demais localidades foram encontradas concentrações de Fe na faixa de 136 a  $424 \mu\text{g g}^{-1}$ , exceto para Ilha de Maré e Madre de Deus com valores na faixa de 1407 a  $2446 \mu\text{g g}^{-1}$ . Para manganês (Tabela 30) foram encontradas concentrações na faixa de 43,3 a  $221 \mu\text{g g}^{-1}$  nas localidades de Ilha de Maré, Madre de Deus e Tainheiros.

Os resultados encontrados neste trabalho para amostras de sedimento marinho são provenientes de uma digestão pseudo total já que alguns elementos estão associados a fração silicato e não são extraídos. Neste trabalho também foi encontrado um baixo percentual de recuperação (58%) para cobre em relação ao valor certificado no CRM 2702, o que impossibilitou a validação dos resultados obtidos para este elemento. Segundo PEÑA-ICART et al., (2011), o baixo percentual de cobre pode ser explicado devido à possibilidade deste elemento está associado à fração silicato, após trabalho desenvolvido pelos autores em que foi verificado por Raio-X a presença de cobre na fração silicato, mostrando que o cobre associado não foi extraído.

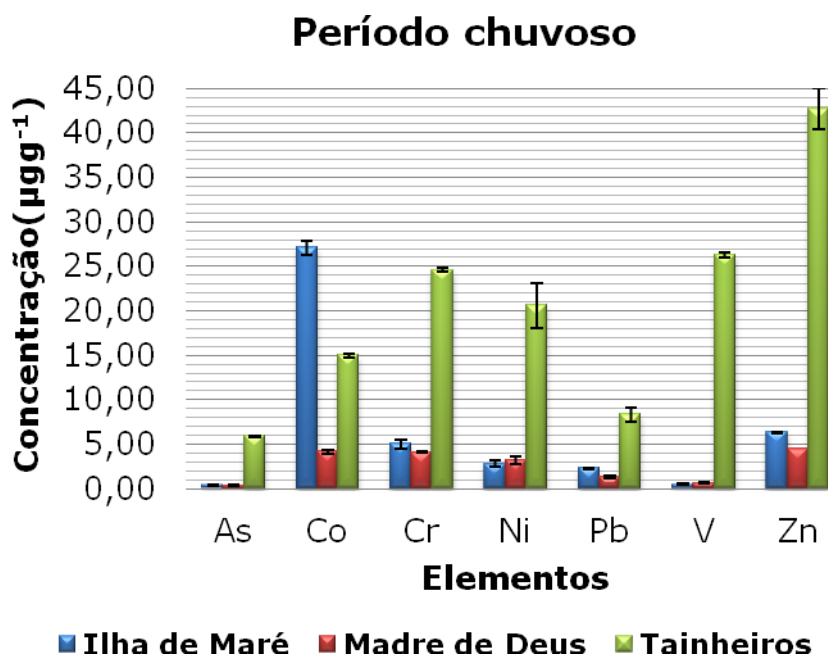
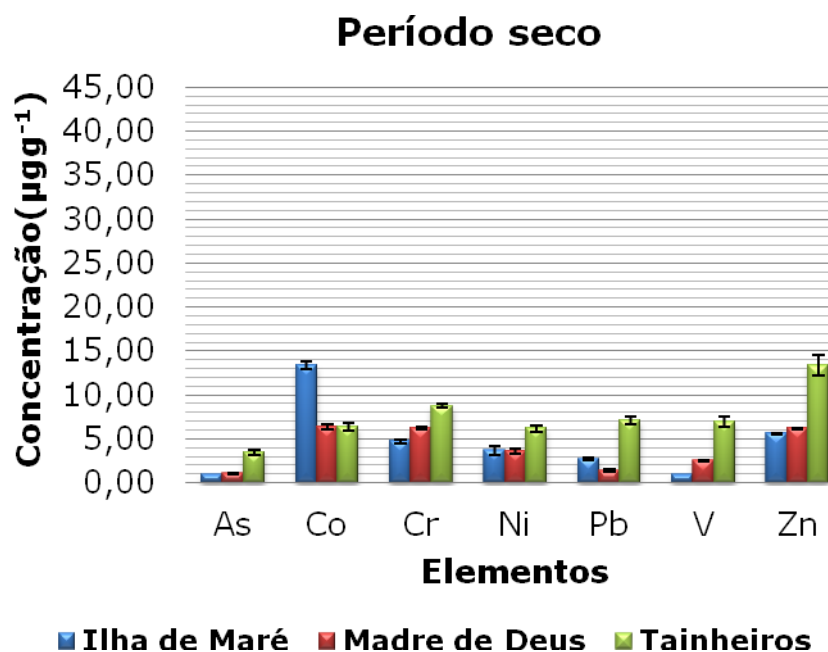


**Tabela 31.** Resultados em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , peso seco, encontrados nas amostras de sedimentos marinhos coletadas em ambos os períodos de coleta, seco e chuvoso. (média $\pm$ s).

Local	Período	As	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
L1	P1	0,333 $\pm$ 0,024	27,2 $\pm$ 0,6	1,13 $\pm$ 0,11	256 $\pm$ 17	<LOQ	<LOQ	0,731 $\pm$ 0,016	<LOQ	<LOQ
	P2	<LOQ	16,0 $\pm$ 0,6	1,20 $\pm$ 0,16	136 $\pm$ 5	<LOQ	<LOQ	0,417 $\pm$ 0,028	<LOQ	<LOQ
L2	P1	0,388 $\pm$ 0,032	29,2 $\pm$ 0,8	1,38 $\pm$ 0,22	352 $\pm$ 13	<LOQ	<LOQ	0,577 $\pm$ 0,038	<LOQ	<LOQ
	P2	0,252 $\pm$ 0,014	24,8 $\pm$ 0,6	1,41 $\pm$ 0,32	216 $\pm$ 11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
L3	P1	0,990 $\pm$ 0,047	13,4 $\pm$ 0,4	4,72 $\pm$ 0,47	1726 $\pm$ 14	136 $\pm$ 2	3,67 $\pm$ 0,09	2,71 $\pm$ 0,02	0,918 $\pm$ 0,078	5,58 $\pm$ 0,15
	P2	0,389 $\pm$ 0,027	27,1 $\pm$ 0,8	5,05 $\pm$ 0,38	1681 $\pm$ 34	76,5 $\pm$ 2,5	2,79 $\pm$ 0,05	2,30 $\pm$ 0,06	0,483 $\pm$ 0,076	6,31 $\pm$ 0,04
L4	P1	1,06 $\pm$ 0,05	6,34 $\pm$ 0,28	6,22 $\pm$ 0,28	2446 $\pm$ 15	75,4 $\pm$ 3,0	3,61 $\pm$ 0,16	1,37 $\pm$ 0,09	2,54 $\pm$ 0,05	6,15 $\pm$ 0,04
	P2	0,375 $\pm$ 0,032	4,15 $\pm$ 0,26	4,13 $\pm$ 0,40	1407 $\pm$ 75	55,1 $\pm$ 3,4	3,21 $\pm$ 0,16	1,36 $\pm$ 0,11	0,648 $\pm$ 0,014	4,47 $\pm$ 0,02
L5	P1	<LOQ	31,4 $\pm$ 2,1	1,31 $\pm$ 0,13	320 $\pm$ 7	<LOQ	<LOQ	1,14 $\pm$ 0,11	<LOQ	<LOQ
	P2	<LOQ	55,9 $\pm$ 3,7	3,22 $\pm$ 0,60	424 $\pm$ 2	<LOQ	0,534 $\pm$ 0,041	0,684 $\pm$ 0,02	<LOQ	1,05 $\pm$ 0,09
L6	P1	0,164 $\pm$ 0,015	32,3 $\pm$ 1,2	1,06 $\pm$ 0,10	291 $\pm$ 11	<LOQ	0,486 $\pm$ 0,088	<LOQ	<LOQ	<LOQ
	P2	<LOQ	41,6 $\pm$ 1,9	1,43 $\pm$ 0,19	364 $\pm$ 16	<LOQ	<LOQ	0,657 $\pm$ 0,06	<LOQ	1,18 $\pm$ 0,13
L7	P1	3,41 $\pm$ 0,28	6,35 $\pm$ 0,40	8,77 $\pm$ 0,33	4213 $\pm$ 292	43,6 $\pm$ 3,7	6,17 $\pm$ 0,40	7,08 $\pm$ 0,57	7,00 $\pm$ 1,15	13,4 $\pm$ 0,8
	P2	5,89 $\pm$ 0,12	15,0 $\pm$ 0,2	24,6 $\pm$ 2,5	20136 $\pm$ 985	221 $\pm$ 5	20,6 $\pm$ 0,8	8,35 $\pm$ 0,32	26,3 $\pm$ 2,3	42,7 $\pm$ 1,8
**VL	ERL	8,20	*	81	*	*	20,9	46,7	*	150
	ERM	70,0	*	370	*	*	51,6	218	*	410
	TEL	7,24	*	52,3	*	*	15,9	30,2	*	124
	PEL	41,6	*	160	*	*	42,8	112	*	271

Acupe/Itapema – L1; Bom Jesus dos Pobres – L2; Ilha de Maré – L3; Madre de Deus/Suape – L4; Mutá – L5; Salinas – L6; Tainheiros – L7.

\*\*VL= valores limites: Legislação americana, NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration* (ERL/ERM)) e Legislação canadense, agência ambiental do Canadá (*Environment Canada*) (TEL e PEL).



**Figura 18.** Gráficos das concentrações dos elementos encontradas nas amostra de sedimentos coletadas no período seco e no período chuvoso em Ilha de Maré, Madre de Deus e Tainheiros.

A comparação dos resultados obtidos neste trabalho com valores limites estabelecidos por órgãos internacionais e/ou nacionais é de grande importância para avaliar a possível contaminação por elementos traço nas áreas em estudo. A legislação brasileira ainda não estabeleceu valores limites para concentração de elementos em sedimentos. A CETESB adotou critérios estabelecidos pela legislação canadense e o CONAMA na resolução 344/04 para definir os níveis 3 e 4 de classificação de sedimentos de águas salinas e salobras a serem dragados adotou os critérios estabelecidos pela legislação americana. Com isso neste trabalho também foram considerados os valores informados por essas diretrizes de qualidade de sedimento (DQS): a) legislação americana, NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration* (ERL/ERM), em que ERL (effects range – low), indica o limite de concentração dos elementos abaixo do qual os sedimentos raramente são tóxicos e ERM (effects range – medium), indica que os sedimentos são provavelmente tóxicos. Assim quando algum elemento ultrapassa essa faixa maior que o ERL e menor que o ERM indica que os sedimentos possivelmente são tóxicos. b) legislação canadense, agência ambiental do Canadá (*Environment Canada*) (TEL/PEL), em que TEL (Threshold Effect Level), indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica e PEL (Probable Effect Level), indica o nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. A faixa entre o TEL e o PEL representa uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica.

Todas as amostras de sedimentos analisadas apresentaram valores das concentrações dos elementos, abaixo dos valores mínimos, ERL e TEL, estabelecidos pela legislação americana e canadense, respectivamente, com exceção do valor de Ni encontrado na amostra de sedimento marinho coletada na localidade de Tainheiros no período chuvoso que tem valor igual ao ERL ( $20,9 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

## **6 CONCLUSÕES**

Neste trabalho foi proposto procedimento de digestão em forno de micro-ondas com cavidade utilizando ácido nítrico diluído para decomposição de amostras de moluscos bivalves para determinação dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, V e Zn. Foi validado um procedimento de digestão utilizando ácido nítrico 2,0 mol L<sup>-1</sup>, com redução de: consumo de reagentes, geração de resíduos e valores dos brancos. Para selecionar os isótopos com menos interferências e baixos valores de desvio padrão (s) e desvio padrão relativo (RSD%), foram comparados os valores obtidos com os valores certificados no CRM 1566b Oyster tissue, com percentuais de recuperação na faixa de 87,6 a 110%.

Entre as espécies de bivalves analisadas que foram coletadas em Madre de Deus no período seco, a *Lucina pectinata* apresentou a maior concentração de Cd, Co, Cu e Pb. As amostras de *Iphigenia brasiliana* apresentaram maior concentração de As e a menor concentração de Cd, quando comparadas com as outras espécies. Para os elementos Fe e Cr as maiores concentrações foram encontradas nas amostras da espécie *Trachycardium muricatum*, Para as amostras da espécie *Anomalocardia brasiliana* foram obtidos os menores valores para concentrações de Fe, Cr e V.

Analisando os resultados em relação à influência do tamanho do bivalve, observa-se que para as amostras de *Lucina pectinata*, *Iphigenia brasiliana* e *Trachycardium muricatum* não foram encontradas correlações positivas para a maioria dos elementos, ou seja, as concentrações dos elementos independem do tamanho do bivalve. Na comparação entre as localidades estudadas, Tainheiros apresentou as menores concentrações para a maioria dos elementos, quando comparados com os resultados obtidos nas demais localidades.

Comparando os resultados entre os períodos de coleta, não foi observado um comportamento padrão, ou seja, a depender da espécie e também da localidade as concentrações dos elementos foram maiores ou menores no período seco. Como por exemplo, para as amostras da espécie

*Anomalocardia brasiliiana* coletadas nas sete localidades em estudo em ambos os períodos de coleta, em que, para a maioria dos elementos as maiores concentrações foram encontradas nas amostras coletadas no período chuvoso, com exceção para a localidade de Salinas que apresentou as maiores concentrações de As, Cd, Co, Cu, Ni e Pb para as amostras coletadas no período seco.

A análise exploratória dos dados apresentou uma tendência para formação de grupamentos para as diferentes espécies analisadas, porém também foi notada uma região de confluência entre as espécies. Observando a primeira componente principal percebe-se uma separação entre as espécies *Lucina pectinata* e *Trachycardium muricatum*, pois a primeira é influenciada principalmente pelas maiores concentrações de Cd, Pb, Cu e Zn e a segunda influenciada por maiores concentrações de Cr, Fe e Ni.

Comparando as concentrações dos elementos, entre as amostras de sedimentos coletadas nas sete localidades em estudo e também entre os dois períodos de coleta, observa-se que diferentemente dos resultados encontrados para as amostras de molusco bivalve, as amostras de sedimentos coletadas em Tainheiros apresentaram as maiores concentrações para os elementos quando comparadas com as amostras coletadas nas demais localidades, com exceção apenas para cobalto que apresentou maiores concentrações para as amostras coletadas em Ilha de Maré. Os resultados encontrados neste trabalho para as concentrações dos elementos determinados nas amostras de sedimento marinho estão abaixo dos valores limites estabelecidos pelas legislações americana e canadense.

Os fatores físico-químicos, além de fatores específicos de cada região, sejam de origem antrópica ou natural podem influenciar nos resultados das concentrações dos elementos em moluscos bivalves e sedimentos. Dessa forma a proposta futura é aumentar o número de coletas nas localidades estudadas, diminuindo o intervalo entre as coletas, com objetivo de obter uma avaliação completa dos resultados das concentrações dos elementos para as diferentes espécies de bivalves e sedimentos, além da possibilidade de acrescentar novos compartimentos, como a análise multielementar em amostras de água do mar.

Este trabalho contribuiu para o fornecimento de informações inéditas sobre as concentrações de elementos essenciais e não essenciais nas espécies *Lucina pectinata*, *Iphigenia brasiliana* e *Trachycardium muricatum* amostradas em diferentes regiões da BTS. Além disso, foram obtidos dados complementares sobre a espécie *Anomalocardia brasiliana* e sedimentos, contribuindo assim para o monitoramento da região.

## **7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AGUIAR, J. E. MARINS, R. V., ALMEIDA, M. D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos Marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v. 21(3) p.304 – 323, 2007.

ANVISA. Portaria n<sup>o</sup> 685, de 27 de agosto de 1998. Disponível em: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685\\_98.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm)>. Acesso em: 11 novembro de 2012.

ANVISA. Decreto n<sup>o</sup> 55.871 de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto n<sup>o</sup> 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto n<sup>o</sup> 691, de 13 de março de 1962.

ARAÚJO, U. M. A.; MOURA, M. F. V.; CARVALHO, B. G., Determinação de metais classificados como de importância toxicológica no molusco bivalve *Anadara notabilis* (Roding, 1798) Encontrado em galinhos, Rio Grande do norte, Brasil, **Acta Toxicológica Argentina**, v. 18 (2), p54-58, 2010.

BELO, A.; QUINÁIA S. P. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do Lago de Itaipu. **Química Nova**, v. 33( 3), p. 613-617, 2010.

BIANCHI, S. R. Avaliação de estratégias analíticas para reduzir interferências em ICP-MS e ICP OES. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de São Carlos, 2011.

BIOREDE. Disponível em: <http://www.biorede.pt/>, Acesso em 02 de março de 2013.

BOOGAARD, P. J.; BOISSET, M.; BLUNDEN, S.; DAVIES, S.; ONG, T. J.; TAVERNE, J. P. Comparative assessment of gastrointestinal irritant potency in man of tin(II) chloride and tin migrated from packaging. **Food and Chemical Toxicology**, v.41, p.1663–1670, 2003.

CAMPANHA, M. B.; MELO, C. A.; MOREIRA, A. B.; FERRARESE, R.F. M. S.; TADINI, A. M.; GARBIN, E. V.; E BISINOTI, M. C. Variabilidade espacial e temporal de parâmetros físico-químicos nos rios turvo, preto e grande no estado de São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 33, ( 9), p. 1831-1836, 2010.

Escrever os nomes completos

CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. S., Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola de Minas, Ouro Preto**, v. 59 (3), p. 265-270, 2006.

CELINO, J. J.; OLIVEIRA, Olívia M. C. de.; HADLICH G. M.; QUEIROZ A. F. de S.; GARCIA, K. S. Assessment of contamination by trace metals and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary of Todos os Santos Bay, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38 (4), p. 753-760, 2008.

CONAMA - Resolução n.º 01 de 23 de janeiro de 1986 - Estabelece as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto Ambiental como um dos instrumentos da Política Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União Brasília, DF, 1986.** .

CONAMA - Resolução n.º 344 de 07 de maio de 2004 - Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. **Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2004.**

COIMBRA, A. G. Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de Coroa Grande e da Enseada das garças, Baía de Sepetiba, RJ. 73p. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

CRA (2008)-Inventário de atividades com potencial de contaminação/poluição de produtos químicos na Baía de Todos os Santos. Tomo I-Relatório Preliminar. **HYDROS Engenharia e Planejamento Ltda.** Tomo I. Governo do Estado da Bahia. p. 269. 2008.

CONQUILIOLOGIA BRASIL. Disponível em: <<http://www.conchasbrasil.org.br/conquiliologia/>> Acesso em: 10 de janeiro de 2013.

CRA Análise preliminar de risco á saúde humana. Relatório síntese. Consorcio BTS Hydros CH2MHILL. **Governo do Estado da Bahia.** 2005.

EMBRAPA. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor>, Acesso em: 10 de maio de 2012.

FRÍAS-ESPERICUETA, M.G.; OSUNA-LÓPEZ, J.I.; LÓPEZ-SAENZ, P.J.; LÓPEZ-LÓPEZ, G. & IZAGUIRRE-FIERRO, G. - Heavy metals in surface



sediments from Huizache-Caimanero Lagoon, Northwest Coast of Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.73: p. 749–755, 2004.

GALVÃO, P. M. A.; REBELO, M. F.; GUIMARÃES, J. R. D.; TORRES, J. P. M.; MALM, O. Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: Aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. **Brazilian Journal of Aquatic. Science. Technology**, v. 13 (2), p. 59-65, 2009.

GINÉ-ROSIAS, M. F., **Espectrometria de massa com fonte de plasma. (ICP-MS)**, Seção Técnica de Biblioteca, Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Universidade de São Paulo-USP, 1999.

GINÉ-ROSIAS, M. F., **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP AES)**. Seção Técnica de Biblioteca, Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Universidade de São Paulo-USP, 1999.

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

GOMES NETO, J. A., SILVA, J. B. B.; RODRIGUES NETO, R.; CURTIUS, A.J.; SOUZA, I. G. Emprego de nebulizador pneumático de ICP-MS como câmara de diluição em sistemas de injeção em fluxo para determinações multielementares. **Química. Nova**, v. 21 (4), p. 405-409, 1998.

GONÇALVES, R. S. L.; FREIRE, G. S.R S.; NASCIMENTO NETO, V. A. Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. **Revista de Geologia**, v. 20 (1), p. 57-63, 2007.

GUNDAKER, C. Comparison of heavy metal bioaccumulation in freshwater mollusks of urban river habitats in Vienna. **Environmental Pollution** 110, p. 61-71, 2000.

HATJE, V.; de ANDRADE, J. B (org.) **Baía de Todos os Santos**. EDUFBA: Salvador, 2009.

HEDGE, L. H.; KNOTT, N. A.; JOHNSTON, E. L.. Dredging related metal bioaccumulation in oysters, **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p. 832-840, 2009.

HYDROS, Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada. Volumes I, III - Avaliação dos reflexos da contaminação química na biota. **Governo da Bahia**, p. 1- 366, 2004.

HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E. S.; ABESSA, D. M. S.; SOUSA, E. C. P. M., Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente, **Química Nova**, v. 31 (1), p. 10-19, 2008.

INSTITUTO KIRIKURÊ, Disponível em: <http://www.btsinstitutokirimure.ufba.br/>  
Acesso em 20 de janeiro de 2013.

KLJAKOVIC-GAŠPIC, Z.; HERCEG-ROMANIC, S.; KOZUL, D.; VEZA, J. Biomonitoring of organochlorine compounds and trace metals along the Eastern Adriatic coast (Croatia) using *Mytilus galloprovincialis*. **Marine Pollution Bulletin** v.60, p.1879-1889, 2010.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**, 1ª edição revisada, CENA-USP, Piracicaba, 2010.

KUCUKSEZGIN, F.; KONTAS, A.; ULUTURHAN, E. Evaluations of heavy metal pollution in sediment and *Mullus barbatus* from the Izmir Bay (Eastern Aegean) during 1997–2009. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62 p. 1562–1571, 2011.

LACERDA, L. D; RESENDE, C. E. Metals in the seagrass *Halodule wrightii* Aschers during one growing season. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 9, p. 87-90, 1986.

MAANAN, M. Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. **Environmental Pollution** v.153, p. 176-183, 2008.

MAIA C. B.; ALMEIDA A. C. M.; MOREIRA F. R. Avaliação do Teor de Chumbo em Mexilhões da Espécie *Perna perna* na Região Metropolitana da Cidade do Rio de Janeiro. **Journal of the Brazilian Society Ecotoxicology**, v. 1(2), p. 195-198, 2006.

MARINS, R. V.; SANTOS, J. A. dos; LOPES, D. V. Identificação de metais nos sedimentos dos estuários da costa do estado. Governo do Estado do Ceará. Universidade Federal do Ceará – UFC. **Zoneamento Ecológico e Econômico (ZEE) da Zona Costeira do Estado do Ceará**, Universidade Federal do Ceará, p. 1-18, 2005.

MATOS, W. O; ROSENI, F.; NOBREGA, J. A.; Resolução CONAMA, Nº 357 E, Técnicas Espectroanalíticas: Meios Adequados Aos Fins, **Analytica**, No. 22, p. 74-85, 2006.

MILLER, J. C., MILLER, J. N. **Estadística para Química Analítica**, Segunda edición, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, cap. 5, p. 87-121, 1998.

MOHAMMED, A.; MAY T.; ECHOLS, K.; WALTHER, M.; MANOO, A.; MARAJ, D., AGARD, J.; ORAZIO, C. Metals in sediments and fish from Sea Lots and Point Lisas Harbors,Trinidad and Tobago. **Marine Pollution Bulletin** v.64, p.169–173, 2012.

MOURA, L. A., F.; Avaliação da digestão de amostras de piche assistida por radiação de microondas e determinação de metais por ICP OES. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

NAGY, S.; NIKDEL, S. Tin, Iron, and Aluminum Contents of Commercially Canned Single-Strength Grapefruit Juice Stored at Varying Temperatures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 34, p. 588-593,1986.

NARDI, E. P.; EVANGELISTA, F. S.; TORMEN, L.; SAINT´PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J.; SOUZA, S.S.; BARBOSA JR, F. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples, **Food Chemistry**, v. 112, p. 727–732, 2009.

ONOFRE, C. R. E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, A. F. S., Biodisponibilidade de metais traço nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos. **Revista de Biologia e Ciências da Terra** v. 7 (2), p. 65-82, 2007.

PEÑA-ICART, M.; TAGLE, M. E. V.; HERNANDEZ, C. A.; HERNANDEZ, J. R.; BEHAR, M.; ALFONSO, M. S. P.. Comparative study of digestion methods EPA 3050B (HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb contamination assessment in marine Sediments. **Marine Environmental Research** v. 72, p. 60-66, 2011.

PESO, M. C. Bivalves comestíveis da Baía de Todos os Santos. Estudo quantitativo com especial referência à *Anomalocardia brasiliiana* (Gmelin, 1971) (Bivalvia- Veneridae). **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Paraná, 1980.

PHILLIPS, D. J. H. The fate chemistries and environmental fates of trace metals and organochlorines in aquatic ecosystems. **Mar Pollution Bulletin** v.31 p.193-200, 1995.

QUEIROZ, A. F. S. Mangroves de la Bahia de Todos os Santos – Salvador - Bahia-Brasil: Ses caracteristiques et L'influence Antropique sur sa geoquimie. 1992. p.148. **Tese de Doutorado**, L'Université Louis Pasteur, Strasbourg.

RAINBOW, P. S. Trace metals concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? **Environmental Pollution** v. 120 p.497-507, 2002.

RIOS, E.C. (1975). Brazilian Marine Mollusks Iconography. In: PESO, M.C. *Bivalves comestíveis da Baía de Todos os Santos. Estudo quantitativo com especial referência à Anomalocardia brasiliiana (Gmelin, 1971) (Bivalvia-Veneridae)*. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba- Paraná, 1980.

ROCHA, G. O., GUARIEIRO, A. L. N., de ANDRADE, J. B., EÇA, G. F., ARAGÃO, N. M., AGUIAR, R. M., KORN, M. G. A., BRITO, G. B., MOURA, C. W. N., HATJE, V. Contaminação na Baía de Todos os Santos. **Revista Virtual Química**, v. 4 (5), p. 583-610, 2012.

SEIBERT, E. L. Determinação de elementos traço em amostras de água domar, sedimento, mexilhões e ostras, da região costeira da ilha de Santa Catarina, SC, Brasil, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI P.J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, v. 23(4), 2000.

SILVA, W. L.; MATOS, R. H. R.; KRISTOSCH, G. C. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). **Química Nova**, v. 29 (2), p. 256-263, 2006.

SILVA, D.; DEBACHER, N. A.; CASTILHOS JUNIOR A. B.; ROHERS, F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da Ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, v.33 (5), p. 1053-1058, 2010.

SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Princípios da Análise Química**, 6ª edição-Porto Alegre: Bookman, p. 268-273. 2009.

SOARES, L. S. H. S.; SALLES, A. C. R.; LOPEZ, J. P.; MUTO, E. Y.; GIANNINI, R., **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos** - Pesquisa e produção pesqueira, EDUFBA, p. 1-306, 2009

SOUSA, R. A.; BORGES NETO, W.; 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 (4), p. 654-656, 2006.

SOUZA, M. C. M. B. N. Avaliação em nível de rastreamento do risco toxicológico para a saúde humana por ingestão de invertebrados marinhos: Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. (**Monografia em Oceanografia**), Universidade Federal da Bahia, 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 mollusks of the Pacific Ocean (Maule Region, Chile). **Food Chemistry** v.121, p. 666-671, 2010.

TREVIZAN, L. C., DONATI, G. L., NOGUEIRA A. R. A., NÓBREGA J.A. Microwave-assisted procedures for sample preparation: recent developments. **Trends Book**. Cap. 2, 2006.

**USEPA United States Environmental Protection Agency**. Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998. Revision 30p. 2007.

USERO, J.; MORILLO J.; GRACIA, I. Heavy metal concentrations in molluscs from the Atlantic coast of southern Spain. **Chemosphere** v.59, p.1175-1181, 2005.

USERO, J.; MORILLO, J.; BAKOURI, H. E. A general integrated ecotoxicological method for marine sediment quality assessment: Application to sediments from littoral ecosystems on Southern Spain' s Atlantic coast. **Marine Pollution Bulletin** v.56 p. 2027-2036, 2008.

VANDEGINSTE, B. G. M.; MASSART, D. L.; BUYDENS, L. M. C.; DE JONG, S.; LEWI, P. J.; SMEYERS-VERBEKE, J.; **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part b**, Elsevier: Amsterdam, 1998.