



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

**ESTRATÉGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS E ALIMENTÍCIAS DA BAÍA DE TODOS OS  
SANTOS POR TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS**

**Fernanda do Nascimento Costa**

Salvador-BA  
Fevereiro de 2015

**Fernanda do Nascimento Costa**

**ESTRATÉGIAS PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS E ALIMENTÍCIAS DA BAÍA DE TODOS OS  
SANTOS POR TÉCNICAS ESPECTROANALÍTICAS**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, área de Química Analítica, da Universidade  
Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção  
do grau de Doutor em Química.**

Orientadora: Profª Dsc Maria das Graças Andrade Korn  
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Wallace Nascimento Moura

Salvador-BA  
Fevereiro de 2015

Sistema de Bibliotecas – IQUFBA

Costa, Fernanda do Nascimento .  
Estratégias para determinação de elementos traço em amostras ambientais  
e alimentícias da Baía de Todos os Santos por técnicas espectroanalíticas /  
Fernanda do Nascimento Costa. - 2015.  
201 f. : il.

Orientadora: Profª. Drª. Maria das Graças Andrade Korn.  
Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Wallace Nascimento Moura  
Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química,  
Salvador, 2013.

1. Pescados - Todos os Santos, Baía de (BA). 2. Pescados – Metais. 3.  
Mercurio. 4. Elementos traços - Análise. 5. Análise espectral. I. Korn, Maria das  
Graças Andrade. II. Moura, Carlos Wallace Nascimento. III. Universidade  
Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD –543

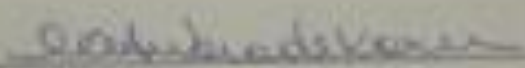
CDU – 543.42:504.4

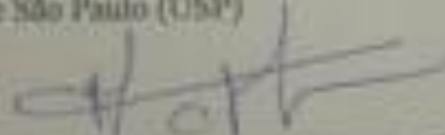
TERMO DE APROVAÇÃO


FERNANDA DO NASCIMENTO COSTA

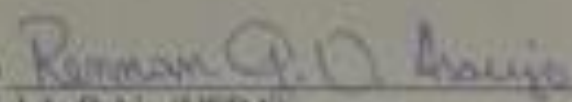
"Estratégias para determinação de elementos traço em amostras ambientais e alimentícias da Baía de Todos os Santos por técnicas espectroanalíticas"

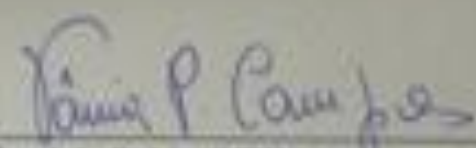
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Maria das Graças Andrade Korn   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Anne Helene Fostier   
Doutorado em Oceanologia, Université de Perpignan  
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira   
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)  
Universidade Estadual da Bahia

Prof. Dr. Renzan Geovanny Oliveira Araújo   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Vânia Palmeira Campos   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 27 de fevereiro de 2015.

Dedico esta tese às pessoas mais importantes da minha vida, meus grandes amores, que sempre me apoiaram incondicionalmente e auxiliaram nas minhas conquistas: minha mãe, Suzana Vieira do Nascimento, meu pai, Antonio Roque dos Santos Costa e meu marido, Nathan Dias Conceição.

*“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito”.*

***Chico Xavier***

## *Agradecimentos*

A Deus, em primeiro lugar, pelo amparo nos momentos de dificuldade, pela força e coragem pra continuar em minha jornada.

Aos meus pais amados por tudo que fizeram, e fazem, por mim sempre.

Ao meu marido maravilhoso, que auxilia de perto minha trajetória profissional, com ideias e sugestões, e até mesmo na realização delas. E não só, por incansavelmente fazer de mim a mulher mais feliz do mundo.

À minha irmã, Manuela Costa Fuim, pela parceria e companheirismo.

Aos amigos queridos que participam das alegrias e tristezas, que compartilham conquistas e dividem angústias. Em especial Danilo Machado Lustosa, Pedro Marcel Dourado e Átila Dias Conceição.

À Maria das Graças Andrade Korn, pela orientação desde a iniciação científica, e ao Prof<sup>o</sup> Carlos Wallace, pela co-orientação.

À Anne Hélène Fostier, por tudo que me ensinou durante meu estágio na Unicamp, me mostrando diferentes perspectivas, e por ter aberto as portas para uma supervisão de pós-doutoramento.

Aos meus colegas do GPQA/UFBA, em especial, à minha mais que colega Isa dos Santos Barbosa, e à minha amiga-irmã Geysa Barreto Brito.

Aos colegas do GEPAM/Unicamp, e em especial à minha amiga Stacy, por ter sido meu braço direito e esquerdo, por ter virado noite me acompanhando na bancada, salvando meus dados e até lendo minha tese.

À Universidade Federal da Bahia e Universidade Estadual de Campinas, que forneceram a estrutura para realização do meu trabalho.

Às agências de fomento CAPES e FAPESB pelo apoio financeiro.

A todos, muito obrigada!

## Resumo

A Baía de Todos os Santos (BTS), embora tenha sido designada, em 1999, como uma área de proteção ambiental, por ser um dos mais ricos ecossistemas marinhos brasileiros, desde 1960 vem sofrendo com intensa industrialização, e associado com o crescimento populacional urbano, resultou em sua degradação ambiental. Por volta do ano de 2009, uma plataforma de petróleo foi implantada em São Roque do Paraguaçu, região próxima à Salinas da Margarida, despertando interesse em realizar maiores investigações nessa localidade. Macroalgas e macrófitas são utilizadas para monitoramento de metais em ambientes marinhos, por bioacumularem e biomagnificarem os elementos. Mariscos e peixes, pois, além disso, são capazes de fornecer informações sobre biodisponibilidade desses elementos. Entre os metais com maior potencial contaminante está o Hg, e em virtude da sua capacidade de acumulação ao longo da cadeia trófica, a determinação de sua concentração é importante, sobretudo para população que consome altas quantidades de frutos do mar, como as litorâneas. Assim, esta tese foi dividida em três partes, e objetiva determinar as concentrações dos elementos traço Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn em amostras de sedimentos, fanerógama marinha (*Halodule wrightii*), e três macroalgas (*Padina sp.*, *Caulerpa sp.* e *Hypnéia sp.*), em sete localidades da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, e também em amostras de *Anomalocardia brasiliiana*, *Lucina pectinata*, *Callinectes sapidus*, *Bagre marinus* e *Diapterus sp.* de Salinas da Margarida, cozidas e cruas. Os elementos que se apresentaram em maiores concentrações nas macroalgas, sedimentos e fanerógama foram: Fe > Sr > Mn > Zn > Cu. As maiores concentrações de Pb, V e Zn foram encontradas em Caboto; Ni em amostras de *Padina sp.* de Madre de Deus e Bimarras, e de *Caulerpa sp.* na Ilha do Medo. Manganês apresentou as mais altas taxas na Ilha do Medo e Cd em Bimarras. O cozimento provoca modificações na composição elementar de peixes, bivalves e mariscos. Molibdênio, Ba, Ca, Cr, Cu e Mn apresentaram aumento em suas concentrações, em pelo menos uma das matrizes; Cd, Fe, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb e Si mostraram uma tendência de diminuir suas concentrações pelo cozimento, e Sr e Zn não apresentaram uma tendência para a variação em função do cozimento. Com relação às amostras ambientais, as mais altas concentrações de Hg foram encontradas em Salinas da Margarida, em todos os períodos de coleta. Embora os valores de Hg encontrado nos sedimentos de todas as regiões estejam abaixo dos valores legislados, a concentração em algumas macrófitas foi bastante elevada, evidenciando a necessidade de monitorar a Baía de Todos os Santos.

Palavras-chave: Baía de Todos os Santos, Salinas da Margarida, elementos traço, mercúrio, macroalgas, frutos do mar.



## Abstract

Todos os Santos Bay (TSB), although it has been designated, in 1999, as an environmental protection area, for being one of the richest Brazilian marine ecosystems, since 1960, it has been suffered from the intense industrialization, and associated with urban population growth, the result was its environmental degradation. Around the year of 2009, an oil rig was build in São Roque do Paraguaçu, region near the Salinas da Margarida, awakening interests in carrying out further investigations in this location. Macroalgae and macrophytes are used for monitoring metals in marine environments, because they bioaccumulate and biomagnify elements, seafood and fish are also used, because, besides of theaforementioned, they are able to provide information on the bioavailability of these elements. Among the metals with the greatest potential contaminant is Hg, and due to its accumulation capacity along the food chain, the determination of its concentration is very important, especially for people who consume high amounts of seafood, such as in coastal region. Thus, this thesis was divided into three parts, and it aims to determine the concentrations of trace elements Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V and Zn in samples of sediments, marine phanerogam (*Halodule wrightii*), and three macroalgae (*Padina sp.*, *Caulerpa sp.* and *Hypnéia sp.*) in seven locations in the Todos os Santos Bays, Bahia, Brazil, and also in *Anomalocardia brasiliana*, *Lucina pectinata*, *Callinectes sapidus*, *Bagre marinus* and *Diapterus sp.* samples from Salinas da Margarida, cooked and raw. The elements that presented higher concentrations in macroalgae, sediments and phanerogam were: Fe > Sr > Mn > Zn > Cu. The highest concentrations of Pb, V and Zn were found in Caboto; Ni in *Padina sp.* samples from Madre de Deus and Bimbarras, and *Caulerpa sp.* from Ilha do Medo. Manganese showed the highest rates in Ilha do Medo and Cd in Bimbarras. Cooking causes changes in the elemental composition of fish, bivalve and seafood. Molybdenum, Ba, Ca, Cr, Cu and Mn showed an increase in their concentration at least in one of the matrices; Cd, Fe, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb and Si showed a tendency to decrease their concentrations by cooking, and Sr and Zn did not show a change tendency as a function of cooking. Regarding to environmental samples, the Hg highest concentrations were found in Salinas da Margarida, in all collection periods. Although values of Hg found in sediments from all regions are below the legislated values, the concentration in some macrophytes was quite high, highlighting the need to monitor the Todos os Santos Bay.

Keywords: Todos os Santos Bay, Salinas da Margarida, trace elements, mercury, macroalgae, seafood.

## Lista de Figuras

<b>Figura 01.</b>	BTS vista por satélite.	<b>31</b>
<b>Figura 02.</b>	Alga vermelha utilizada neste trabalho (a) <i>Hypnéia musciformis</i> e (b) <i>Hypnéia cerviconis</i> .	<b>38</b>
<b>Figura 03.</b>	Alga parda utilizada neste trabalho (a) <i>Padina pavonica</i> e (b) <i>Padina gymnospora</i> .	<b>39</b>
<b>Figura 04.</b>	Alga verde utilizada neste trabalho (a) <i>Caulerpa racemosa</i> e (b) <i>Caulerpa scalpeliformis</i> .	<b>41</b>
<b>Figura 05.</b>	<i>Halodule wrightii</i> .	<b>42</b>
<b>Figura 06.</b>	(a) Espectrômetro de emissão óptica com plasma empregado no trabalho e (b) tocha na configuração axial.	<b>49</b>
<b>Figura 07.</b>	Forno micro-ondas Ethoz EZ – Milestone.	<b>50</b>
<b>Figura 08.</b>	(a) Temperaturas máximas e mínimas da cidade de Salvador entre 1961 e 1990 e (b) médias de umidade e precipitação da cidade de Salvador entre 1961 e 1990.	<b>51</b>
<b>Figura 09.</b>	Distribuição geográfica das áreas de coleta na BTS.	<b>52</b>
<b>Figura 10.</b>	(a) Destruição dos mangues nativos para construção de novas edificações e (b) nova orla construída no lugar de um enorme manguezal.	<b>53</b>
<b>Figura 11.</b>	(a) Vista frontal, da Ilha do Medo, (b) Vestígios do asilo de doentes terminais da epidemia de lepra e cólera-morbo de 1855, segundo a lenda contada pelos pescadores locais.	<b>54</b>
<b>Figura 12.</b>	Praia da Penha, Itaparica, Bahia, Brasil no (a) verão e (b) no inverno.	<b>55</b>
<b>Figura 13.</b>	(a) Visão de chegada das escunas na praia de Botelho, a mais visitada na Ilha de Maré e (b) visão do Porto de Aratu, a partir da ilha.	<b>55</b>

<b>Figura 14.</b>	(a) Ilha de Bimbarras, São Francisco do Conce, Bahia, Brasil e (b) Refinaria Landulpho Alves, localizada nas proximidades dessa ilha.	<b>56</b>
<b>Figura 15.</b>	(a) Praia de Caboto, Candeias, Bahia, Brasil e (b) a intensa atividade portuária nos arredores.	<b>57</b>
<b>Figura 16.</b>	(a) Praia de Madre de Deus e (b) acidente de derramamento de petróleo na região de Madre de Deus.	<b>58</b>
<b>Figura 17.</b>	Índice pluviométrico em Madre de Deus.	<b>58</b>
<b>Figura 18.</b>	Índice pluviométrico em Salinas da Margarida.	<b>59</b>
<b>Figura 19.</b>	Índice pluviométrico em (a) Candeias e (b) Simões Filho, regiões avaliadas para prever as variações de chuvas e temperaturas para Caboto, Ilha de Maré e Ilha de Bimbarras.	<b>59</b>
<b>Figura 20.</b>	Índice pluviométrico em Itaparica, usado como base para prever as variações de chuvas e temperaturas na Praia da Penha e Ilha do Medo.	<b>59</b>
<b>Figura 21.</b>	Avaliação do efeito de matriz nas amostras de macroalgas e fanerógama marinha dos elementos Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li e Mg.	<b>70</b>
<b>Figura 22.</b>	Avaliação do efeito de matriz nas amostras de macroalgas e fanerógama marinha dos elementos Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn.	<b>71</b>
<b>Figura 23.</b>	Concentrações médias de Ca, Fe, K, Mg, Na e Si em amostras de sedimentos, macroalgas e fanerógama marinha.	<b>75</b>
<b>Figura 24.</b>	Análise multivariada das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> componentes principais para Ca, Fe, K, Mg, Na e Si, e seus vetores.	<b>76</b>
<b>Figura 25.</b>	Concentrações médias de Li e P em amostras de sedimentos, macroalgas e fanerógama marinha.	<b>76</b>
<b>Figura 26.</b>	Concentrações médias de Li e P em amostras de sedimentos, macroalgas e fanerógama marinha.	<b>76</b>

<b>Figura 27.</b>	Análise multivariada das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> componentes principais para Cr, Li, Mn, P e Sr, e seus vetores.	<b>77</b>
<b>Figura 28.</b>	Concentrações médias de Ba, Cd, Cu, V e Zn em amostras de sedimentos, macroalgas e fanerógama marinha.	<b>78</b>
<b>Figura 29.</b>	Concentrações médias de Mo, Ni e Pb em amostras de sedimentos, macroalgas e fanerógama marinha.	<b>78</b>
<b>Figura 30.</b>	Análise multivariada das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> componentes principais para Ba, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn.e seus vetores.	<b>79</b>
<b>Figura 31.</b>	Análise multivariada das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> componentes principais para Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn. e seus vetores.	<b>79</b>
<b>Figura 32.</b>	Concentrações médias, nos períodos secos e chuvosos, de Ca, Fe, K, Mg, Na e Si em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.	<b>82</b>
<b>Figura 33.</b>	Análise multivariada das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> componentes principais para efeito da sazonalidade de Ca, Fe, K, Mg e Si, e seus vetores.	<b>82</b>
<b>Figura 34.</b>	Concentrações médias, nos períodos secos e chuvosos, de Li, P, Mn e Sr em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.	<b>83</b>
<b>Figura 35.</b>	Análise multivariada das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> componentes principais para efeito da sazonalidade de Li, P, Mn e Sr, e seus vetores.	<b>84</b>
<b>Figura 36.</b>	Concentrações médias, nos períodos secos e chuvosos, de Ba, Cd, Cr, Cu e Zn em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.	<b>84</b>
<b>Figura 37.</b>	Concentrações médias, nos períodos secos e chuvosos, de V, Pb, Ni e Mo em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.	<b>85</b>
<b>Figura 38.</b>	Análise multivariada das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> componentes principais para efeito da sazonalidade de Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn, e seus vetores.	<b>85</b>

<b>Figura 39.</b>	Análise multivariada das 1 <sup>as</sup> e 2 <sup>as</sup> componentes principais para efeito da sazonalidade de Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn, e seus vetores.	<b>86</b>
<b>Figura 40.</b>	Concentrações de Ba, Fe e Mn, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.	<b>88</b>
<b>Figura 41.</b>	Concentrações de Cr, Cu e Ni, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.	<b>89</b>
<b>Figura 42.</b>	Concentrações de Pb e Zn, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.	<b>90</b>
<b>Figura 43.</b>	Concentrações de Mo, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.	<b>91</b>
<b>Figura 44.</b>	Concentrações de V, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.	<b>92</b>
<b>Figura 45.</b>	Concentrações de Li e Sr, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.	<b>92</b>
<b>Figura 46.</b>	Dendograma de correlação entre os sedimentos das sete regiões da BTS.	<b>93</b>
<b>Figura 47.</b>	Concentrações de Ba, Cr, Cu, Fe, Li, Mn e Mo, com desvio padrão, em amostras de <i>Halodule wrightii</i> , nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.	<b>95</b>
<b>Figura 48.</b>	Concentrações de Ni, Pb, Sr, V e Zn, com desvio padrão, em amostras de <i>Halodule wrightii</i> , nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.	<b>96</b>
<b>Figura 49.</b>	Dendograma de correlação entre amostras de <i>Halodule wrightii</i> das regiões da BTS.	<b>100</b>
<b>Figura 50.</b>	Concentrações de Ba, Cr e Cu, com desvio padrão, em amostras de <i>Padina sp.</i> , <i>Caulerpa sp.</i> e <i>Hyprnéia sp.</i> , nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.	<b>105</b>

<b>Figura 51.</b>	Concentrações de Fe, Li e Mn, com desvio padrão, em amostras de <i>Padina sp.</i> , <i>Caulerpa sp.</i> e <i>Hypnéia sp.</i> , nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.	<b>106</b>
<b>Figura 52.</b>	Concentrações de Mo, Li e Pb, com desvio padrão, em amostras de <i>Padina sp.</i> , <i>Caulerpa sp.</i> e <i>Hypnéia sp.</i> , nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.	<b>107</b>
<b>Figura 53.</b>	Concentrações de Sr, V e Zn, com desvio padrão, em amostras de <i>Padina sp.</i> , <i>Caulerpa sp.</i> e <i>Hypnéia sp.</i> , nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.	<b>108</b>
<b>Figura 54.</b>	Dendograma de correlação entre amostras de <i>Padina sp.</i> da BTS.	<b>111</b>
<b>Figura 55.</b>	Dendograma de correlação entre amostras de <i>Caulerpa sp.</i> da BTS.	<b>111</b>
<b>Figura 56.</b>	Dendograma de correlação entre amostras <i>Hypnéia sp.</i> da BTS.	<b>111</b>
<b>Figura 57.</b>	(a) <i>Anomalocardia brasiliana</i> e (b) como é coletada.	<b>125</b>
<b>Figura 58.</b>	(a) <i>Lucina pectinata</i> e (b) como é coletada.	<b>126</b>
<b>Figura 59.</b>	(a) Anatomia e (b) um exemplar de <i>Callinectes sapidus</i> .	<b>128</b>
<b>Figura 60.</b>	Espécie de bagre coletada em Salinas da Margarida.	<b>130</b>
<b>Figura 61.</b>	Espécie de <i>Diapterus</i> coletada em Salinas da Margarida.	<b>130</b>
<b>Figura 62.</b>	Comparação das concentrações dos elementos em mg kg <sup>-1</sup> , para as amostras de <i>Bagre marinus</i> , antes e após o cozimento.	<b>141</b>
<b>Figura 63.</b>	Comparação das concentrações dos elementos em mg kg <sup>-1</sup> , para as amostras de <i>Anomalocardia brasiliana</i> , antes e após o cozimento.	<b>141</b>
<b>Figura 64.</b>	Comparação das concentrações dos elementos em mg kg <sup>-1</sup> , para as amostras de <i>Lucina pectinata</i> , antes e após o cozimento.	<b>142</b>
<b>Figura 65.</b>	Comparação das concentrações dos elementos em mg kg <sup>-1</sup> , para as amostras de <i>Callinectes sapidus</i> , antes e após o cozimento.	<b>142</b>

<b>Figura 66.</b>	Análise de componente principal para as amostras investigadas, antes e após o cozimento	<b>144</b>
<b>Figura 67.</b>	Comparação dos macroatmentos nas espécies, pela média dos 2 períodos de coleta, com barra de desvio padrão.	<b>148</b>
<b>Figura 68.</b>	Concentração dos elementos traço nas matrizes.	<b>150</b>
<b>Figura 69.</b>	Concentração dos elementos ultra traço nas matrizes.	<b>151</b>
<b>Figura 70.</b>	Concentração de Ba e Ni encontrada nas amostras.	<b>152</b>
<b>Figura 71.</b>	Ciclobiogeoquímico do Hg na biosfera.	<b>165</b>
<b>Figura 72.</b>	DMA-80 Tri-cell, Milestone, Itália.	<b>170</b>
<b>Figura 73.</b>	Esquema de funcionamento do DMA-80.	<b>170</b>
<b>Figura 74.</b>	Estudo de efeito das massas para as matrizes.	<b>173</b>
<b>Figura 75.</b>	Concentração de Hg total, com respectivos desvios apresentados na barra de erro, da amostras cruas e cozidas do 1º e 2º período de coleta.	<b>180</b>

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 01.</b>	Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado.	<b>50</b>
<b>Tabela 02.</b>	Tempo de moagem de cada amostra, utilizando moinho de impacto.	<b>61</b>
<b>Tabela 03.</b>	Propostas de otimização para digestão das algas e fanerógamas em forno micro-ondas.	<b>62</b>
<b>Tabela 04.</b>	Programa 1 do equipamento de radiação micro-ondas, utilizado nas propostas de otimização de 1 a 3.	<b>62</b>
<b>Tabela 05.</b>	Programa 2 do equipamento de radiação micro-ondas, utilizado nas propostas de otimização de 4 a 8.	<b>63</b>
<b>Tabela 06.</b>	Programa do equipamento de radiação micro-ondas para digestão das amostras de sedimentos.	<b>63</b>
<b>Tabela 07.</b>	Resultados dos procedimentos de otimização para digestão das amostras de algas e fanerógama marinha.	<b>68</b>
<b>Tabela 08.</b>	Linhas de emissão avaliadas para quantificação elementar por ICP OES, e em negrito as linhas escolhidas.	<b>69</b>
<b>Tabela 09.</b>	Equações de reta das curvas de calibração em meio aquoso e em cada matriz.	<b>72</b>
<b>Tabela 10.</b>	Valores obtidos para LD e LQ, para o procedimento proposto, com digestão em forno micro-ondas e determinação por ICP OES.	<b>72</b>
<b>Tabela 11.</b>	Dados da literatura da composição elementar de Ca, Fe, K, Mg, Na e P, em mg kg <sup>-1</sup> , em amostras de macroalgas e grama marinha.	<b>74</b>



<b>Tabela 12.</b>	Resumo das tendências de acumulação para Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn nas cinco matrizes.	<b>80</b>
<b>Tabela 13.</b>	Comparação entre o presente trabalho e Brito (2011).	<b>80</b>
<b>Tabela 14.</b>	Concentrações limites de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos, segundo a resolução CONAMA 344/04.	<b>89</b>
<b>Tabela 15.</b>	Resultados de elementos traço em fanerógamas marinhas nos últimos 15 anos ao redor do mundo.	<b>96</b>
<b>Tabela 16.</b>	Resultados de Ba, Cd, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, V e Zn em <i>Halodule wrightii</i> coletadas na BTS (Brito, 2011).	<b>98</b>
<b>Tabela 17.</b>	Concentrações elementares em algas marrons, verdes e vermelhas da BTS, por Brito (2011), comparadas às encontradas no presente trabalho.	<b>102</b>
<b>Tabela 18.</b>	Resultados de elementos traço em macroalgas pardas, verdes e vermelhas nos últimos 15 anos ao redor do mundo.	<b>109</b>
<b>Tabela 19.</b>	Tempo de moagem de cada amostra, utilizando moinho de impacto.	<b>135</b>
<b>Tabela 20.</b>	Programa do micro-ondas para digestão de peixes e bivalves.	<b>135</b>
<b>Tabela 21.</b>	Programa do micro-ondas para digestão de crustáceos.	<b>136</b>
<b>Tabela 22.</b>	Valores estimados de LD e LQ, para massa de 250 mg de amostra	<b>138</b>
<b>Tabela 23.</b>	Comparação dos teores de elementos em $\text{mg kg}^{-1}$ , obtidas por decomposição em forno com radiação micro-ondas para o material de referência certificado DOLT-4 (n=3).	<b>139</b>
<b>Tabela 24.</b>	Comparação dos teores de elementos em $\text{mg kg}^{-1}$ , obtidas por decomposição em forno com radiação micro-ondas para o material de referência certificado NIST 2977 (n=3).	<b>139</b>

<b>Tabela 25.</b>	Comparação dos teores de elementos em $\text{mg kg}^{-1}$ , obtidas por decomposição em forno com radiação micro-ondas para o material de referência certificado NIST 1566b (n=3).	<b>140</b>
<b>Tabela 26.</b>	Concentração de Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, P, Si e Zn na água em que as amostras foram cozidas, na amostra crua e na amostra cozida, em $\text{mg mL}^{-1}$ .	<b>146</b>
<b>Tabela 27.</b>	Concentrações indicativas do grau de intoxicação no sangue e na urina humana.	<b>162</b>
<b>Tabela 28.</b>	Efeito nos seres humanos da intoxicação aguda e crônica por Hg.	<b>163</b>
<b>Tabela 29.</b>	Recuperação dos materiais de referência certificados e precisão.	<b>174</b>
<b>Tabela 30.</b>	Recuperações obtidas dos procedimentos de adição e recuperação.	<b>174</b>
<b>Tabela 31.</b>	Concentração de Hg em sedimentos, macroalgas e fanerógama marinha da BTS.	<b>175</b>
<b>Tabela 32.</b>	Dados da literatura para algas e grama marinha.	<b>178</b>

## Lista de Siglas e Abreviaturas

- AAS – Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)
- APHA – Associação de Saúde Pública Americana (do inglês, *American Public Health Association*)
- ASTDR -Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (do inglês, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*)
- BTS – Baía de Todos os Santos
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CV AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Vapor Frio (do inglês, *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*)
- ET AAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)
- F AAS -Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- IBAMA –Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- ICP-MS – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- INMET – Instituto Nacional de Meteorologia
- LD – Limite de Detecção
- LQ – Limite de Quantificação
- MW - Micro-ondas (do inglês, *micro-wave*)
- NIST - Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (do inglês, *National Institute of Standards and Technology*).
- NRC – Comissão Regulatória Nuclear (do ingles, *Nuclear Regulatory Commission*)
- PCA–Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis*)
- PEL – Nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica (do inglês, *Probable Effect Level*)
- TEMADRE – Terminal Portuário de Madre de Deus
- TEL – Nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica; (do ingles, *Threshold Effect Level*)
- WHO – Organização Mundial de Saúde (do inglês, *World Health Organization*)
- US DHHS – Departamento Americano de Saúde e Serviços Humanos (do inglês, *U.S. Department of Health & Human Services*)
- US EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana (do inglês, *US Environmental Protection Agency*)
- UNEP – Programa Ambiental das Nações Unidas (do inglês, *United Nations Environment Programme*)
- XRF – Fluorescência de Raio-X (do inglês, *X-ray fluorescence*)

## Sumário

<b>Apresentação</b> .....	<b>24</b>
<b>1-PARTE I</b> .....	<b>25</b>
1.1-Introdução.....	26
1.1.1-Objetivo Geral.....	28
1.1.2-Objetivos Específicos.....	28
1.2-Revisão Bibliográfica.....	29
1.2.1-A Baía de Todos os Santos.....	30
1.2.2-Amostras Ambientais.....	33
1.2.2.1-Sedimentos.....	34
1.2.2.2-Biomonitores.....	35
1.2.2.2.1-Macroalgas.....	37
1.2.2.2.1.1- <i>Rhodophytas</i> .....	37
1.2.2.2.1.2- <i>Phaeophytas</i> .....	39
1.2.2.2.1.3- <i>Chlorophytas</i> .....	40
1.2.2.2.12-Fanerógamas.....	41
1.2.3-Preparo e Determinação Elementar.....	43
1.3-Parte Experimental.....	47
1.3.1-Reagentes e Soluções.....	48
1.3.2-Limpeza e Descontaminação do Material.....	48
1.3.3-Instrumentação.....	49
1.3.3.1-Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.....	49
1.3.3.2-Equipamento de para decomposição de amostra por radiação micro-ondas.....	50
1.3.4-Coleta.....	51
1.3.4.1-Descrição dos Pontos de Amostragem.....	52
1.3.4.1.1-Salinas da Margarida.....	52
1.3.4.1.2-Ilha do Medo.....	53
1.3.4.1.3-Praia da Penha.....	54
1.3.4.1.4-Ilha de Maré.....	55
1.3.4.1.5-Ilha de Bimarras.....	56
1.3.4.1.6-Praia de Caboto.....	56
1.3.4.1.7-Praia de Madre de Deus.....	57
1.3.4.2-Clima e Índice Pluviométrico.....	58

1.3.4.3-Amostras e Materiais de Referência Certificados .....	60
1.3.4.4-Procedimentos de Amostragem .....	60
1.3.5-Procedimentos Experimentais .....	61
1.3.5.1-Secagem .....	61
1.3.5.2-Moagem .....	62
1.3.5.3-Procedimento de Digestão das Amostras por Radiação Micro-ondas .....	62
1.3.5.4-Procedimento para Quantificação dos Analitos por ICP OES .....	63
1.3.6-Validação dos Procedimentos .....	64
1.3.6.1-Efeito de Matriz.....	64
1.3.6.2-Precisão .....	64
1.3.6.3-Limites de detecção e quantificação.....	64
1.3.6.4-Exatidão.....	65
1.3.6.4.1-Adição e Recuperação.....	65
1.4-Apresentação e Discussões dos Resultados .....	67
1.4.1-Avaliação dos procedimentos de digestão das amostras.....	68
1.4.2-Avaliação das linhas de emissão da quantificação elementar por ICP OES.....	69
1.4.3-Resultados da avaliação dos parâmetros de desempenho .....	69
1.4.3.1-Avaliação do efeito de matriz .....	69
1.4.3.2-Precisão .....	72
1.4.3.3-Limites de detecção e quantificação.....	72
1.4.3.4-Exatidão.....	73
1.4.3.4.1-Adição e recuperação.....	73
1.4.4-Resultado da determinação elementar em amostras de sedimentos, fanerógama marinha e macroalgas .....	73
1.4.4.1-Avaliação da preferência de acumulação dos elementos nos sedimentos e biomonitores.....	73
1.4.4.2-Avaliação do efeito da sazonalidade.....	81
1.4.4.3-Distribuição dos elementos por área de amostragem nos sedimentos e biomonitores .....	86
1.4.4.3.1-Avaliação da distribuição elementar por área de amostragem nos sedimentos .....	87
1.4.4.3.2-Avaliação da distribuição elementar por área de amostragem em <i>Halodule wrightii</i> .....	94
1.4.4.3.3-Avaliação da distribuição elementar por área de amostragem em <i>Padina sp.</i> , <i>Hypnéia sp.</i> e <i>Caulerpa sp.</i> .....	101

1.5-Conclusões .....	113
<b>2-PARTE II.....</b>	<b>117</b>
2.1-Introdução.....	118
2.1.1-Objetivo Geral .....	119
2.1.2-Objetivos Específicos.....	120
2.2-Revisão Bibliográfica .....	121
2.2.1-Salinas da Margarida.....	122
2.2.2-Amostras Alimentícias .....	123
2.2.2.1-Bivalves.....	124
2.2.2.1.1-Anomalocardia brasiliana.....	125
2.2.2.1.2-Lucina pectinata .....	125
2.2.2.2-Crustáceos.....	126
2.2.2.2.1-Callinectes sapidus .....	127
2.2.2.3-Peixes .....	128
2.2.2.3.1-Bagre marinus .....	129
2.2.2.3.2-Diapterus rhombeus.....	130
2.2.2.4-Ação do cozimento na composição elementar .....	131
2.3-Parte Experimental .....	132
2.3.1-Coleta .....	133
2.3.1.1-Procedimentos de amostragem.....	133
2.3.2-Procedimentos Experimentais .....	134
2.3.2.1-Pré-tratamento das amostras .....	134
2.3.2.1.1-Cozimento e sacagem .....	134
2.3.2.1.2-Moagem .....	134
2.3.2.2-Procedimento de decomposição das amostras por radiação micro-ondas.....	135
2.3.2.2.1-Procedimento para digestão das amostras de peixes, bivalves e crustáceos por radiação micro-ondas .....	135
2.3.2.3-Validação dos procedimentos.....	136
2.3.2.3.1-Exatidão.....	136
2.4-Apresentação e discussões dos resultados .....	137
2.4.1-Validação dos procedimentos.....	138
2.4.1.1-Limites de detecção e quantificação.....	138
2.4.1.2-Precisão .....	138
2.4.1.3-Exatidão.....	139

2.4.2-Determinação dos elementos nas amostras de <i>Diapterus rhombeus</i> , <i>Bagre marinus</i> , <i>Anomalocardia brasiliensis</i> , <i>Lucina pectinata</i> e <i>Callinectes sapidus</i> .....	140
2.4.2.1-Avaliação das concentrações dos elementos nas matrizes, por efeito do cozimento .....	140
2.4.2.2-Avaliação das concentrações dos elementos nas matrizes, por efeito das espécies .....	147
2.5-Conclusões .....	153
<b>3-PARTE III.....</b>	<b>155</b>
3.1-Introdução.....	156
3.1.1-Objetivo Geral .....	159
3.1.2-Objetivos Específicos.....	159
3.2-Revisão Bibliográfica .....	160
3.2.1-Mercúrio .....	161
3.2.1.1-Mercúrio no Brasil.....	163
3.2.1.2-Ciclo biogeoquímico do Mercúrio.....	165
3.2.2-Determinação de Hg total.....	166
3.3-Parte Experimental .....	168
3.3.1-Instrumentação.....	169
3.3.1.1-Analisador direto de mercúrio .....	169
3.3.2-Procedimentos Experimentais.....	170
3.3.2.1-Calibração.....	170
3.3.2.2-Validação dos procedimentos.....	171
3.4-Resultados e discussões.....	172
3.4.1-Validação dos procedimentos.....	173
3.4.2-Determinação de Hg em amostras ambientais e alimentícias da BTS.....	174
3.4.2.1-Avaliação das concentrações de Hg nas matrizes ambientais.....	175
3.4.2.1.1-Sedimentos .....	175
3.4.2.1.2-Macroalgas e fanerógama marinha .....	176
3.4.2.2-Avaliação das concentrações de Hg em amostras alimentícias de Salinas da Margarida, Bahia, Brasil .....	179
3.5-Conclusões .....	184
<b>4-Referências Bibliográficas .....</b>	<b>186</b>

## *Apresentação*

Para melhor entendimento dos dados e discussão dos resultados, esta tese foi dividida em três partes. A parte I aborda a determinação de contaminantes inorgânicos na Baía de Todos os Santos; a parte II, a determinação de contaminantes inorgânicos em amostras alimentícias de Salinas da Margarida, Bahia, Brasil; e a parte III, a determinação de mercúrio total em amostras ambientais e alimentícias da Baía de Todos os Santos.



PARTE I:  
DETERMINAÇÃO  
DE CONTAMINANTES  
INORGÂNICOS  
EM SETE REGIÕES DA BAÍA DE  
TODOS OS SANTOS





## 1.1- INTRODUÇÃO

A Baía de Todos os Santos (BTS), a segunda maior baía brasileira, é composta de inúmeros ecossistemas - manguezais, estuários, ilhas, recifes de corais e planícies de marés. Embora tenha sido designada, em 1999, como uma área de proteção ambiental, para preservar os manguezais e a fauna (DECRETO ESTADUAL Nº 7.595/99, BAHIA, BRASIL), por ser um dos mais ricos ecossistemas marinhos brasileiros (HATJE & ANDRADE, 2009), desde 1960 vem sofrendo com intensa industrialização, onde cerca de 200 indústrias foram instaladas, incluindo: metalúrgicas, têxteis e plantas químicas (WASSERMAN & QUEIROZ, 2004). Além disso, essa baía é altamente impactada com atividades petroquímicas, uma grande refinaria (Landulpho Alves, em Madre de Deus), quatro terminais para transporte de produção (em Madre de Deus, Jequié, Itabuna e Candeias), duas plantas termelétricas (em Camaçari e Candeias), uma planta de fertilizante, e várias plataformas de extração de petróleo (PETROBRÁS, 2014).

Todas essas atividades, associadas ao crescimento populacional urbano, que foi de 385% entre 1960 e 2010 (IBGE, 2010), resultaram na degradação ambiental dessa região (WASSERMAN & QUEIROZ, 2004). Desde então, muitas pesquisas têm sido conduzidas a fim de avaliar o impacto antrópico causado nesse meio ambiente (HATJE & ANDRADE, 2009).

Pesquisas recentes na BTS evidenciam a ocorrência de contaminantes inorgânicos em material particulado em suspensão, águas e sedimentos nas zonas do baixo e médio litoral, e os níveis elementares encontrados indicam um alto grau de impactação nos ecossistemas aquáticos (DANTAS *et al.*, 2012; BRITO *et al.*, 2012).

Macroalgas e macrófitas são frequentemente utilizadas para monitoramento de metais em ambientes marinhos, devido às suas propriedades de ligação aos metais que permitem a acumulação de íons metálicos livres, atingindo valores de concentração milhares de vezes mais elevados do que as concentrações correspondentes em água do mar. Adicionalmente, esses organismos são fontes de alimentação para invertebrados e peixes, que fazem parte da cadeia alimentar, inclusive de muitas espécies que são comumente consumidos pelos seres humanos (AKCALI & KUCUKSEZGIN, 2011; FERRAT *et al.*, 2003).

### **1.1.1-OBJETIVO GERAL**

Determinar as concentrações dos elementos traço Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn em amostras de sedimentos, uma fanerógama marinha (*Halodule wrightii*) e três classes de macroalgas (*Padina sp.* – *Phaeophyta*; *Caulerpa sp.* – *Chlorophyta* e *Hypnéia sp.* – *Rhodophyta*), em sete localidades da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.

### **1.1.2-OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Otimizar procedimento de preparo de amostra por radiação micro-ondas.
- Otimizar condições operacionais para quantificação elementar por ICP OES.
- Validar a metodologia analítica a partir dos parâmetros de desempenho: precisão, exatidão, linearidade, efeito de matriz e limites de detecção e quantificação.
- Avaliar o efeito da sazonalidade sobre a determinação elementar de Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn nas amostras de sedimentos, fanerógamas marinhas e macroalgas coletas na BTS.
- Avaliar a preferência de acumulação dos elementos Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn nas amostras de sedimentos, fanerógamas marinhas e macroalgas.
- Determinar a concentração elementar total de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn por região e períodos de coleta nas amostras de sedimentos, fanerógamas marinhas e macroalgas.
- Avaliar a interação inter-elementos em cada matriz, e entre cada biomonitor e



## 1.2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

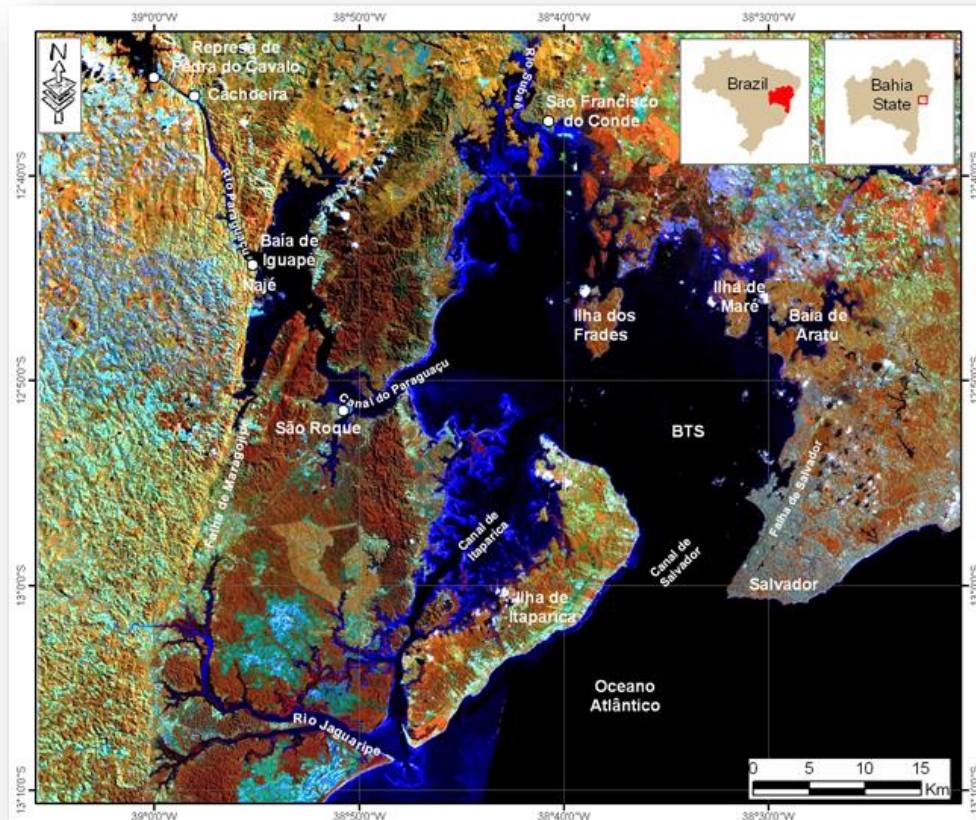
### 1.2.1-A BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BTS)

A Baía de Todos os Santos (BTS), localizada entre 12° 50' S e 38° 38' W no litoral do Estado da Bahia (BA), é uma re-entrância costeira inserida no Recôncavo Baiano, que ocupa uma área de cerca de 1233 km<sup>2</sup> (HATJE & ANDRADE, 2009). É a segunda maior baía do Brasil, atrás apenas da Baía de São Marcos, no Maranhão, e engloba diversos ecossistemas costeiros, os quais incluem manguezais, estuários, ilhas, recifes de corais e planícies de marés (DANTAS *et al.*, 2012). Essa baía possui no seu entorno mais de 3 milhões de habitantes, distribuídos em sete municípios, dentre eles a terceira maior capital brasileira, Salvador. Ainda, apresenta dez terminais portuários de grande porte, um canal de entrada naturalmente navegável e canais internos profundos, valendo salientar que os portos de Salvador, Aratu e Terminal de Madre de Deus (TEMADRE) estão entre os portos brasileiros de maior movimento (AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES AQUAVIÁRIOS, 2014).

A BTS possui largura máxima de 50 km (DANTAS *et al.*, 2012), profundidade média de 6 m e máxima de 70 m, no paleovale do rio Paraguaçu (HATJE & ANDRADE, 2009). Possui uma bacia de drenagem total de 60.000 km<sup>2</sup>, sendo que mais de 90% são drenados por três tributários, os rios Paraguaçu, Jaguaripe e Subaé, responsáveis por uma descarga média anual de 101 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, perfazendo 74% da descarga fluvial total (CIRANO & LESSA, 2007). No seu interior, a circulação é predominantemente forçada pelas marés (altura média de 2,7 m), sendo que a descarga fluvial média é inferior a 1% da vazão associada às marés na saída da BTS, por isso é considerada uma baía tipicamente marinha, fortemente influenciada pelas massas oceânicas, com salinidade variando entre 28 e 36‰ (CIRANO & LESSA, 2007). As marés são semi-diurna e as amplitudes variam de 0,9 m a 3,1 m, em quadratura e sizígia. A coluna d'água é caracteristicamente bem misturada e condições estuarinas são observadas apenas próximo à saída dos rios, em estuários com ecofisiologia complexa, os quais abrigam uma rica biodiversidade de alto interesse ecológico e extrativista.

Pelas suas características, esta localidade, possui um importante potencial turístico, econômico e de transporte, além de ser um dos mais ricos ecossistemas marinhos brasileiros, dentre os quais se destacam os manguezais situados ao norte da baía (HATJE & ANDRADE, 2009).

Figura 01. BTS vista por satélite (FONTE: HATJE & ANDRADE, 2009).



Esta baía possui, aproximadamente, 55 ilhas e ilhotas de tamanhos diferentes, sendo a maior a Ilha de Itaparica, localizada a oeste de sua entrada, com aproximadamente 35 km de comprimento por 10 km de largura. (FREITAS, 2008).

A BTS, no que tange à geomorfologia, pode ser classificada como uma baía de maré, que é um estuário diferenciado, formado por processos tectônicos de larga escala (LESSA *et al.*, 2000). Com relação ao clima, é caracterizada como tropical-úmido, com um marcante ciclo sazonal. Baseado nos registros da estação meteorológica do Instituto Nacional de Meteorologia de Ondina, Salvador (INMET, 2014), as médias anuais de temperatura do ar, umidade relativa do ar, precipitação e

evaporação em relação à superfície são, respectivamente, 25,2°C, 80%, 2.100 mm e 1.002 mm (HATJE & ANDRADE, 2009).

A granulometria dos sedimentos superficiais de fundo da Baía de Todos os Santos varia desde argila a areia muito grossa (LESSA *et al.*, 2000), com distribuição espacial diferenciada. Os sedimentos argilosos predominam na porção norte da baía, enquanto que, ao sul verifica-se que as areias médias e grossas são mais expressivas. Sedimentos carbonáticos e bioclastos ocorrem em diversas áreas, tendo sido alvo da exploração para fabricação de cimento. (LEÃO & DOMINGUEZ, 2000).

A zona costeira é a que constitui a área de interface entre processos e fluxos que ocorrem entre terra, mar e o ambiente marinho do mar profundo (PICKARD, 1979 apud GIBBS *et al.*, 2006). Esta região apresenta dois importantes ecossistemas, que são os estuários e os mangues. Os estuários são constituídos de ecossistemas complexos que funcionam como uma interface entre os *habitats* terrestre e marinho, onde a água do mar se dilui com a água doce (CAMPOS; JARDIM, 2003). Já os manguezais, são ecossistemas costeiros de transição entre os ambientes terrestre e marinho, sujeito ao regime de marés e característico de regiões tropicais e subtropicais (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

A exploração da BTS não é recente, e vários acontecimentos ao decorrer de sua história implicaram em impactos ambientais, como os ciclos: da cana de açúcar (iniciado em 1955 até os dias atuais); da pesca de baleia; do fumo; de farinha de mandioca; e da indústria têxtil (DANTAS *et al.*, 2012). A ascensão industrial da BTS teve início na década de 1930, com a descoberta e exploração do petróleo, que terminou por conduzir o Governo do Estado da Bahia, nas décadas de 60 e 70, à opção pelo desenvolvimento petroquímico como modelo de desenvolvimento econômico do Estado (DANTAS *et al.*, 2012).

Atualmente existe um extenso rol de fatores que contribuíram para a impactação da região, podendo ser elencados: a implantação e desenvolvimento do Pólo Petroquímico de Camaçari, uma grande refinaria de petróleo em Madre de Deus, quatro terminais para transporte da produção, usinas termelétricas (PETROBRAS, 2014), o expressivo aumento de atividades portuárias e industriais, o crescimento



populacional de 385% entre 1960 e 2010 (IBGE, 2010) e o aumento de emissões veiculares, dentre outros.

Recentes pesquisas avaliaram a ocorrência de contaminantes químicos na BTS, com uso de indicadores ecológicos, água e sedimentos, amostrados no infra e mesolitoral. De acordo com os resultados, as regiões estudadas apresentaram considerável grau de impactação nos ecossistemas aquáticos (DANTAS *et al.*, 2012).

Hatje e Barros (2012) publicaram uma visão geral sobre o impacto dos metais contaminantes nos estuários da Baía de Todos os Santos, no século XX. Segundo os autores, a ocorrência de vários metais excede os valores de TELs e PELs nos estuários e também no infralitoral, o que denota que há focos de contaminação por metais na região, sendo que as áreas mais contaminadas por Cd, Cu, Pb e Zn são os estuários do rio Subaé, a Baía de Aratu (incluindo sua área de porto), a Baía de Itapagipe e a área de Mataripe. Os autores destacaram ainda que, se fazem necessárias novas investigações, com diversas outras matrizes, para traçar um perfil mais fidedigno da contaminação na BTS, visto que é pequena a quantidade de pesquisas na região.

Em 2012, Rocha e colaboradores apresentaram e discutiram tópicos sobre a contaminação química da atmosfera e do sistema costeiro marinho da BTS. De acordo com os autores, em várias regiões, o material particulado atmosférico, material particulado em suspensão, algas, sedimentos e biota encontram-se enriquecidos por elementos traço e por contaminantes orgânicos (n-alcanos e HPA) em níveis de concentração acima do considerado “background” ou natural. Entretanto, os estudos disponíveis na literatura sobre a BTS são ainda relativamente escassos para se ter uma boa compreensão dos impactos antrópicos sofridos por ela.

### **1.2.2-AMOSTRAS AMBIENTAIS**

Uma das grandes preocupações ecológicas atuais refere-se ao impacto ambiental causado pela liberação antrópica de elementos potencialmente tóxicos nos diversos ambientes naturais, sobretudo naqueles em que há uma maior interação com os seres humanos, como as regiões de litoral.

Águas, materiais particulados, sedimentos e organismos aquáticos têm sido utilizados na avaliação da contaminação do meio ambiente, sendo que os três últimos compartimentos são preferíveis devido às facilidades de coleta, estocagem e tratamento das amostras (minimização de contaminação ou perdas) e às maiores concentrações encontradas, dispensando etapas de pré-concentração, facilitando os procedimentos de análise (JESUS *et al.*, 2004). Dentre os tipos de amostras citadas, o foco deste trabalho serão as amostras de sedimentos e os organismos aquáticos, principalmente os bentônicos.

### **1.2.2.1-SEDIMENTOS**

Sedimento pode ser definido como material derivado da fragmentação das rochas, por processo físico ou químico, transportado pela água ou pelo vento até os rios e oceanos, ficando em suspensão ou depositado no fundo do leito ou mar (CARVALHO, 1994). Os sedimentos e as rochas sedimentares cobrem cerca de 80% da superfície terrestre, no entanto, representam apenas uma película muito fina que corresponde a 1% do volume da Terra (DIAS, 2004).

As partículas que constituem os sedimentos oceânicos têm origens muito variadas. Podem ser advindas das áreas continentais emersas, constituídas em meio marinho por diversos organismos, pelas fezes produzidas por parte deles (coprólitos), por seus esqueletos (dentes, vértebras, etc.) ou endo-esqueletos da micro-fauna e da micro-flora (como, carapaças de foraminíferos, valvas de diatomáceas, espículas de radiolários, frústulas decocolitoforídeos, etc.). Outras fontes que formam quantidades significativas de partículas são as erupções vulcânicas, o próprio meio marinho e o espaço extraterrestre, que produz as partículas cosmogênicas (DIAS, 2004).

As rochas que afloram à superfície da Terra são agrupadas, de acordo com suas características, em: rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Pela grande variabilidade de composição, estas rochas fornecem, ao meio marinho, alta variedade mineralógica e granulométrica de partículas, proporcionando uma considerável diversidade na composição dos sedimentos, em função, principalmente, de sua origem (DIAS, 2004).

Não é recente o emprego dos sedimentos na avaliação da contaminação ambiental, visto que possuem altas capacidades de sorção e acumulação, sendo capazes de concentrar os metais traço presentes na água, em concentrações várias ordens de grandeza maiores do que as encontradas na fase aquosa (JESUS *et al.*, 2004).

A utilização de sedimentos para monitoramento ambiental apresenta algumas vantagens, e merece destaque o fato da concentração ser suficientemente elevada para ser medida sem grandes riscos de contaminação durante a coleta e a análise. Outra importante vantagem é que a concentração determinada para os elementos não sofre as possíveis variações dos sistemas dissolvidos, por isso podem representar os elementos que foram integrados ao longo de um período de tempo apreciável (RAINBOW, 2006).

Apesar das medidas dos analitos em sedimentos serem muito úteis para monitoramento ambiental, uma desvantagem em utilizar esta matriz é que alterações em suas propriedades físico-químicas podem afetar sua capacidade de acumular os elementos, de modo que, diferentes sedimentos podem acumular diferentes concentrações, a partir da mesma fonte de contaminação. Dentre as propriedades que afetam a capacidade de acumulação dos sedimentos as mais relevantes são: o tamanho de partícula, o conteúdo em carbono orgânico do sedimento e as variações de pH. Outro importante fator é a composição original dos sedimentos, pois esta pode influenciar significativamente nas concentrações dos elementos, dificultando a distinção dos que são provenientes de outras fontes mais recentes, como as antrópicas (RAINBOW, 2006).

#### **1.2.2.2-BIOMONITORES**

Biomonitoramento, por definição, é o uso sistemático das respostas de organismos vivos para avaliar as mudanças ocorridas no ambiente, geralmente causadas por ações antrópicas. Um biomonitor é um elemento de medição associado a um fator que proporciona uma medida quantitativa e qualitativa da evolução da magnitude de um fenômeno (MATTHEWS; BUIKEMA; CAIRNS, 1982).

A comunidade científica tem utilizado organismos biomonitores para avaliar a acumulação de metais traço nos seus tecidos, como ferramenta de monitoramento da biodisponibilidade de tais contaminantes nos ecossistemas (RAINBOW, 2006), pois estes respondem fisiológica e quimicamente a uma gama de substâncias em concentrações tóxicas, de origem orgânica ou inorgânica, de influência natural ou antrópica, acumulando substâncias e elementos em seus tecidos numa ordem de grandeza muito superior ao encontrado em sedimentos e águas (WILSON, 1994).

Um indicador biológico ideal deve ser taxonomicamente bem definido e facilmente reconhecível por não especialistas, apresentar distribuição geográfica ampla, ser abundante ou de fácil coleta, ter baixa variabilidade genética e ecológica, preferencialmente possuir tamanho grande, apresentar baixa mobilidade e longo ciclo de vida, devem ser fortemente tolerantes a altas concentrações de metais e a variações físico-químicas do *habitat*, dispor de características ecológicas bem conhecidas e possibilidade de uso em estudos laboratoriais (JOHNSON *et al.*, 1993; RAINBOW, 2006).

Diante das características supracitadas a respeito de biomonitores e das dificuldades em obter dados de confiança, acerca da biodisponibilidade de metais na água e/ou sedimento, alguns organismos aquáticos têm sido cada vez mais utilizados como biomonitores e bioindicadores na avaliação da contaminação nos *habitats* marinhos. Estes organismos fornecem medidas diretas da condição da biota e podem revelar problemas não detectados ou subestimados por outros métodos (BORJA; FRANCO; PÉREZ, 2000); além de possuírem muitas características em comum às dos monitores ideais, como, mobilidade limitada, responderem a múltiplas condições sobre relativamente longos períodos de tempo (KINGSTON *et al.*, 1995; RANASINGHE *et al.*, 2002); e terem uma diversidade taxonômica (SMITH *et al.*, 2001). Entretanto é necessário saber que a toxicidade de um dado metal varia para diferentes organismos por inúmeras razões, já que a capacidade de absorção, estocagem, remoção ou desintoxicação difere consideravelmente de organismo para organismo (KENNISH, 2000).

### 1.2.2.2.1-MACROALGAS

No âmbito mundial, as macroalgas e macrófitas aquáticas vêm sendo utilizadas como ferramentas muito proveitosas em monitoramentos de metais e pesticidas em regiões tropicais e subtropicais (KLUMPP *et al.*, 2002), pois são capazes de absorver íons de metais, presentes no meio, em virtude de suas células terem grande área superficial com sítios ativos capazes de interagir com os mesmos. Em comparação com outros bioabsorventes, como fungos, bactérias, fermentos e microalgas, elas estão mais facilmente disponíveis, apresentam custo baixo e maior capacidade para absorção dos metais (SANDAU *et al.*, 1996).

As algas constituem um grupo extremamente diversificado de organismos bastante primitivos e que habitam predominantemente a água doce e salgada, bem como todos os meios com graus intermediários de salinidade, inclusive o hipersalino (OLIVEIRA *et al.*, 2001). São divididas em diversos grupos, mas para fins deste trabalho apenas três destes são relevantes: *Rhodophytas* (algas vermelhas), *Phaeophytas* (algas castanho-douradas) e *Chlorophytas* (algas verdes) (FRANCESCHINI *et al.*, 2010).

#### 1.2.2.2.1.1-RHODOPHYTAS

Este grupo de algas é considerado marinho, em virtude de se encontrarem apenas 20 gêneros em águas doces dos 700 conhecidos, e é subdividido entre 4.000 a 6.000 espécies. São predominantes nos mares tropicais e ocupam desde a zona superior da região entre marés até grandes profundidades, isto porque as rodofíceas possuem pigmentos fotossintetizantes capazes de absorver a luz com menores comprimentos de onda. As condições abióticas do meio onde vivem podem ocasionar alterações em sua coloração, não sendo incomum encontrar representantes deste grupo de cor verde e marrom (RAVEN *et al.*, 2007; RIVIERS, 2006; SILVA *et al.*, 1987).

São classificadas em uma (*Rhodophyta*) ou duas divisões (*Cyanidiophyta* e *Rhodophyta*), de acordo com diferentes autores, e cinco classes: *Cyanidiophyceae* (alguns organismos unicelulares de um meio ácido termal), *Compsopogonophyceae*, *Rhodellophyceae*, *Bangiophyceae* e *Florideophyceae* (agrupa a grande maioria das *Rhodophytas* e é definido por uma dupla sinapomorfia: a presença de filamentos

gonimoblásticos e de tetrásporos no ciclo de reprodução) (FRANCESCHINI *et al.*, 2010).

As algas vermelhas possuem tamanho médio (variando de alguns milímetros a algumas dezenas de centímetros), são raramente unicelulares, não dispõem de células flageladas, quase sempre filamentosas, com os filamentos se agregando muitas vezes em pseudoparênquima para formar lâminas ou tiras. São as únicas macroalgas que possuem representantes parasitas obrigatórios heterotróficos e, entre estes últimos, mais de 85% são adelphoparasitas (parasitas estreitamente aparentados a seu hospedeiro) (FRANCESCHINI *et al.*, 2010). A parede celular desse grupo de algas é constituída de celulose e uma camada externa de mucilagem, que pode ser galactanas (como ágar e carragenana). Algumas espécies depositam carbonato de cálcio em suas paredes celulares (por exemplo, espécies de *Jania* e *Lithothamnion*), o que lhes conferem um aspecto rígido (RIVIERS, 2006; SILVA *et al.*, 1987). A Figura 02 apresenta a alga vermelha utilizada neste trabalho, a *Hypnéia sp.*

Figura 02. Alga vermelha utilizada neste trabalho, (a) *Hypnéia musciformis* e (b) *Hypnéia cerviconis* (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

### 1.2.2.2.1.2-PHAEOPHYTAS

As algas pardas formam um grupo muito homogêneo, que engloba cerca de 1.800 espécies distribuídas em 285 gêneros (RIVIERS *et al.*, 2006). Sua morfologia apresenta grande diversidade; suas dimensões variam consideravelmente, ocorrendo desde organismos microscópicos até talos gigantes (podendo atingir até 60 m, com crescimento diário de 45 cm, para o gênero *Macrocystis*). As *Phaeophyceae* ocorrem desde regiões equatoriais e subtropicais até regiões subpolares, mas é nas regiões frias que apresentam maior diversidade, tanto em número de espécies quanto em variedade de tipos morfológicos. São espécies que vivem fixas em rochas, ou são epífitas; no entanto, os sargaços flutuantes constituem o mar de Sargaço, e o gênero *Pylaiella* pode sobreviver na fase pelágica e originar as marés castanhas (FRANCESCHINI *et al.*, 2010).

Os representantes deste grupo podem apresentar diferentes tipos de talo: filamentoso simples, pseudo-parenquimatoso, parenquimatoso, podendo ser diferenciado em apressório (fixa a alga ao substrato), estipe e lâmina. As paredes celulares das feofíceas são constituídas de celulose e uma matriz mucilaginosa de ácido algínico (algina ou alginato), que fornece flexibilidade e resistência, ajudando a reduzir a dessecação durante a exposição nos períodos de maré baixa (SILVA *et al.*, 1987). A Figura 03 exibe a alga parda utilizada neste trabalho, *Padina sp.*

Figura 03. Alga parda utilizada neste trabalho, (a) *Padina pavonica* e (b) *Padina gyminospora* (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

### 1.2.2.2.1.3-CHLOROPHYTAS

As *chlorophytas* caracterizam pela presença das clorofilas *a* e *b* e de reservas constituídas de amido interplastial. O aparelho vegetativo das algas verdes apresenta uma enorme variedade de níveis de organização, desde indivíduos unicelulares, flagelados ou não, até indivíduos de estrutura muito complexa (FRANCESCHINI *et al.*, 2010). É o grupo mais populoso das espécies de algas, atualmente são conhecidas cerca de 17.000 espécies de clorófitas, sendo muitas delas unicelulares. Podem ser encontradas em ambientes marinhos, mas a maioria encontra-se em águas continentais (água doce), como também em troncos de árvores, solos, superfícies de neve e em simbiose com fungos (líquens), protozoários, hidras, esponjas e outros animais (SILVA *et al.*, 1987).

A linhagem das *Chlorophytas* é atualmente dividida em 4 classes: *Prasinophyceae* (com pouco mais de 20 gêneros de organismos unicelulares, tanto marinhos como de água doce), *Ulvophyceae* *sensu lato* (com cerca de 110 gêneros e 950 espécies, essencialmente marinhas e bentônicas, exceto alguns representantes terrestres, e são muitas vezes de tamanho médio), *Chlorophyceae* (reagrupam cerca de 350 gêneros e 2.500 espécies, sobretudo microscópicas e de água doce), e *Trebouxiophyceae* (contêm em torno de 15 gêneros de algas unicelulares, filamentosas ou em forma de pequenas lâminas, unicamente dulciaquícolas, subáreas ou simbiontes de líquens) (FRANCESCHINI *et al.*, 2010).

Os talos das algas verdes multicelulares podem ser filamentosos, foliáceos (parenquimatosos), cenocíticos ou crostosos. As paredes celulares da maioria das algas verdes são formadas por celulose e polissacarídeos não-celulósicos. Em certos casos pode ocorrer o depósito de carbonato de cálcio nas paredes celulares, como em espécies de *Halimeda*, *Udotea* e *Acetabularia* (SILVA *et al.*, 1987). A Figura 04 mostra a alga verde utilizada neste trabalho, *Caulerpa sp.*



Figura 04. Alga verde utilizada neste trabalho, (a) *Caulerpa racemosa* e (b) *Caulerpa scalpelliformis* (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### 1.2.2.2-FANERÓGAMAS

Fanerógamas ou gramas marinhas são angiospermas marinhas que ocorrem nos ambientes meso e infra litorâneo, e cobrem cerca de 0,1 a 0,2% do fundo do oceano (CUNHA & DUARTE, 2002). São ecossistemas altamente produtivos que participam de funções essenciais na zona costeira (DUARTE, 2002), como na pesca (BELL & POLLARD, 1989; JACKSON *et al.*, 2001), pois formam a base da cadeia alimentar como pastos para herbívoros ou porque suas folhas geram detritos para cadeia alimentar (MARQUES & CREED, 2008), além de constituírem um importante *habitat* para variadas espécies de peixes e invertebrados da zona costeira. Elas também são consideradas excelentes indicadores ambientais (SHORT *et al.*, 2006), principalmente por crescerem em águas rasas desta zona e estarem suscetíveis a numerosos impactos antrópicos.

Estas plantas podem também regular o oxigênio dissolvido na coluna d'água, modificar o ambiente físico-químico e reduzir a clorofila e os nutrientes da coluna d'água. Mudanças no nível do mar, na salinidade, na temperatura, nos níveis de CO<sub>2</sub> atmosférico e na radiação UV podem alterar a distribuição e composição de suas comunidades em certas regiões. Em contrapartida, alterações consideráveis nos fatores supracitados podem influenciar diretamente na biota local e regional, bem como na geomorfologia costeira e nos ciclos biogeoquímicos (SHORT & NECKELS, 1999).

As fanerógamas compreendem somente 58 espécies incluídas em 12 gêneros atualmente conhecidos (WAYCOTT *et al.* apud MARQUES & CREED, 2008). No Brasil foram identificadas cinco espécies de gramas marinhas (OLIVEIRA *et al.*, 1983), pertencentes a apenas três gêneros: *Halodule* (família *Cymodoceaceae*), *Halophila* (família *Hydrocharitaceae*) e *Ruppia* (família *Ruppiaceae*) (MARQUES & CREED, 2008).

O gênero *Halodule*, conhecido como capim agulha, é, normalmente, encontrado em menores profundidades (até cerca de 10 m), ficando totalmente exposto em maré baixa. Dentre as espécies deste gênero merece destaque a *Halodule wrightii*, pois é a que possui maior distribuição na costa brasileira, principalmente na porção nordeste do país, onde se encontram extensas pradarias desta planta entre os recifes e o continente (OLIVEIRA *et al.*, 1983).

A *Halodule wrightii* é caracterizada por ter o ápice da folha bicúspide com largura de 0,3 a 1,0 mm e possui duas vias distintas para acumulação dos elementos: as raízes e as folhas, e em geral, as raízes absorvem os elementos disponíveis na água intersticial do sedimento. Esta espécie cresce em áreas que variam de abrigadas a moderadamente abrigadas e com substrato que varia de areia a lama (MARQUES & CREED, 2008). A Figura 05 apresenta a *Halodule wrightii*.

Figura 05. *Halodule wrightii* (FONTE: Google imagens)



A função de monitoramento de uma fanerógama marinha já é explorada há bastante tempo. Em 1986, Lacerda & Rezende, estudaram a distribuição dos metais

Zn, Cu, Mn, Fe e Pb, provenientes da poluição costeira, nas diferentes partes da *Halodule wrightii* durante seu período de crescimento. Segundo os resultados publicados pelos autores, os metais Zn e Mn foram encontrados em maiores concentrações nas folhas, enquanto Fe e Cu apresentaram maiores teores nas raízes. Ainda de acordo com o trabalho, Cu apresentou grande capacidade de translocação das raízes para as folhas e rizomas, e no final do período de crescimento, Fe mostrou uma diminuição de sua concentração, em todas as partes da planta, sem demonstrar tendência de translocação. Chumbo foi encontrado em concentrações similares em todas as partes da planta, com significativo aumento ao final da época de crescimento, indicando que os processos envolvidos na distribuição deste elemento são passivos. Este trabalho é um clássico, e traz uma significativa contribuição para o entendimento dos mecanismos de absorção destes elementos pela *Halodule wrightii*.

### 1.2.3-PREPARO E DETERMINAÇÃO ELEMENTAR

Dentre as primeiras etapas de uma análise química está tratamento adequado das amostras, visando a sua utilização nas etapas subsequentes. É uma das etapas mais crítica, demorada e custosa do protocolo analítico, e objetiva que os analitos presentes nas amostras estejam em uma forma adequada para serem determinados por uma técnica ou método analítico (PRIEGO-CAPOTE; CASTRO, 2004).

Dentre as etapas de preparo, os processos de decomposição ocupam lugar de destaque, e estes, idealmente, devem apresentar simplicidade, rapidez, utilizar pequenos volumes de ácidos, e permitir a decomposição eficiente de grande número de amostras, além de produzir resultados precisos e exatos (SANTELLI; ARRUDA, 1997).

As amostras de sedimentos, gramas e algas marinhas possuem uma grande quantidade de matéria orgânica, sendo necessária uma etapa de digestão para que possam ser introduzidas no sistema de nebulização dos equipamentos espectrométricos que não estejam equipados com sistemas para análise direta de sólidos. Desta forma, é importante investigar o preparo destas amostras.

A utilização de radiação micro-ondas, inicialmente proposta em 1975, ainda hoje é intensamente estudada e eficiente para a decomposição de amostras com matrizes predominantemente orgânicas e apresenta-se como alternativa aos procedimentos convencionais, já que reduz o tempo de preparo das amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação, dependendo do frasco a ser usado no processamento.

A radiação micro-ondas é não-ionizante, e provoca o aumento do movimento das espécies em solução pela migração dos íons e/ou rotações dos dipolos, causadas pela interação entre estas espécies e o campo eletromagnético oscilante, o que resulta no aquecimento da mistura (SANTELLI; ARRUDA, 1997).

Quando comparado aos métodos clássicos de digestão, o que emprega a radiação micro-ondas apresenta algumas vantagens, sendo uma delas o controle da potência do forno, que pode permitir a redução no tempo de digestão. Para que haja efetiva decomposição, o aquecimento da amostra geralmente é realizado na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. O aquecimento deve ser feito até temperaturas elevadas durante um intervalo de tempo adequado (SANTELLI; ARRUDA, 1997).

Dentre as técnicas de determinação elementar merecem destaque as espectrométricas, sobretudo a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A quantificação por ICP OES se baseia na emissão de radiação eletromagnética nas regiões UV e VIS do espectro por átomos e íons, após excitação eletrônica em um gás a alta temperatura. É uma técnica rápida, multielementar com baixo nível de radiação de fundo, baixos limites de detecção e ampla faixa de calibração. Sua utilização está amplamente difundida na indústria metalúrgica, mineradora, agrícola, de alimentos, fertilizantes, petroquímica e inúmeros centros de pesquisas (SKOOG, 2007).

Em 2012, Brito e colaboradores realizaram coleta de diferentes espécies de macroalgas, em 7 estações da Baía de Todos os Santos. As amostras foram digeridas

em forno micro-ondas e os analitos foram quantificados por ICP-MS, no modo padrão para  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{60}\text{Ni}$ ,  ${}^{111}\text{Cd}$ ,  ${}^{137}\text{Ba}$  e  ${}^{208}\text{Pb}$  e utilizando célula de colisão hexapolo para  ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{52}\text{Cr}$ ,  ${}^{55}\text{Mn}$ ,  ${}^{59}\text{Co}$ ,  ${}^{63}\text{Cu}$ ,  ${}^{64}\text{Zn}$  e  ${}^{75}\text{As}$ . Observou-se que a concentração dos metais variou entre as macroalgas, e este fator pode estar relacionado às diferenças nas estruturas e nos parâmetros bióticos de cada espécie, visto que cada uma delas possui afinidades diferenciadas com os elementos traço, refletindo em diferentes ligações dos analitos com os seus sítios ativos. Este artigo apresentou um panorama geral para várias espécies de algas da BTS, fornecendo importantes dados para escolha das melhores variedades a serem utilizadas como monitores ambientais.

Alkhalifa e colaboradores (2012) determinaram a concentração de Mn, Cu, Zn, As, Cd e Pb em várias algas marrons, dentre elas a *Padina gymnospora*, a partir de digestão ácida e análise por ICP OES. De acordo com os autores, os resultados indicam altos níveis de poluição por Zn e Cu na costa da cidade industrial de Al-jubail, sugerindo uma disposição incorreta dos resíduos industriais nesta área. As algas marrons utilizadas no trabalho, incluindo a *P. gymnospora*, se mostraram bons indicadores de poluição para Zn. Ainda de acordo com os resultados, a macroalga *S. boveanum* é um excelente indicador para Cu e outros metais potencialmente tóxicos e sugere a utilização da espécie como bioindicador de poluição.

O trabalho publicado por Saéz e colaboradores (2012) apresenta a utilização da macroalga marrom *Lessonia trabeculata* como biomonitor de poluição por metais na costa do Chile. Segundo os autores, as concentrações de Fe, Al, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn medidas nos talos da espécie, por ICP OES, foram mais altas na estação de Ventana que na de Faro Curaumilla, e as concentrações destes elementos diminuem com o aumento da distância dos emissários de esgotos, sendo o Cd a única exceção deste resultado, o que foi atribuído às concentrações relativamente altas dos demais metais impedirem a absorção e acumulação deste analito.

A acumulação e absorção de metais pelas algas marrons são afetadas por fatores ambientais que influenciam o metabolismo e crescimento (por exemplo, luz, temperatura) e também por fatores intrínsecos (por exemplo, idade, alometria, tipo de tecido) (BROWN & DEPLEDG, 1998 apud SAÉZ *et al.*, 2012). Os resultados do artigo supracitado indicam que as concentrações de metais associados ao talo da *L. trabeculata* podem auxiliar na discriminação dos locais antropicamente impactados

para os imaculados. No entanto, a informação deve ser tratada com cuidado, visto que a acumulação dos metais pode variar significativamente entre as partes do talo, e esta variação é específica para cada metal.



### **1.3-PARTE EXPERIMENTAL**

#### **1.3.1-REAGENTES E SOLUÇÕES**

Foram preparadas soluções de trabalho a partir de soluções estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn (Merck, Alemanha), em meio ácido nítrico destilado (Merck, Alemanha), a partir de alíquotas apropriadas e diluição necessária para preparar a solução multielementar de referência com concentração final de 50,0 mg L<sup>-1</sup>. As soluções foram estocadas em frascos de polietileno previamente descontaminados.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultra-pura, com resistividade específica de 18,2 MΩ cm, de um sistema de purificação Elga LabWater® (Option-Q, Reino Unido). Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido nítrico destilado (Merck, Alemanha) e peróxido de hidrogênio 30% v/v (Merck, Alemanha).

A água utilizada para lavagem do material, preparo de soluções padrões e amostras foi bidestilada e deionizada com um sistema Milli-Q®. E o ácido nítrico foi destilado, num destilador de ácidos (Subpur, Milestone).

#### **1.3.2-LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL**

A descontaminação de vidrarias, frascos plásticos e materiais em geral, foi realizada com banho de detergente por 24 h, seguida de banho de ácido nítrico 10% (v/v), por mais 24 h. Posteriormente, os materiais foram lavados abundantemente com água deionizada e enxaguados com água ultra-pura. Após a lavagem, o material foi condicionado em caixas plásticas, devidamente descontaminadas, para secagem.

Os frascos de TFM®, utilizados no forno de micro-ondas com cavidade ETHOS EZ (Milestone, Itália), foram submetidos à descontaminação em estufa com circulação de ar, a 180°C, por 4h. Após serem retirados da estufa, foram lavados com água deionizada e mergulhados em banho de ácido nítrico 10% (v/v) por 24 h, após esse período foram lavados com água ultra-pura e colocados em organizadores plásticos, previamente descontaminados, para a secagem.



### 1.3.3- INSTRUMENTAÇÃO

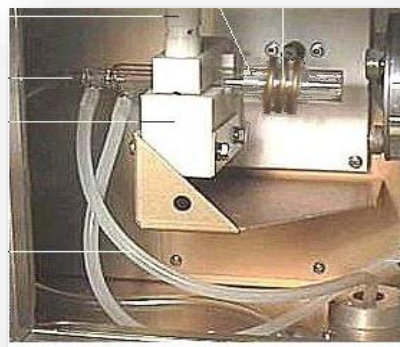
#### 1.3.3.1-ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Neste trabalho foi empregado um espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado – VISTA PRO (Varian, Mulgrave, Austrália) simultâneo, com arranjo axial e detector do estado sólido para a determinação dos analitos (Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn). O detector de estado sólido possui arranjo de dispositivo de carga acoplada (CCD) e opera em comprimentos de onda na faixa de 167 a 785 nm. Possui interface *end-on gas*, que com o fluxo frontal contra-corrente de gás, protege a região pré-óptica de superaquecimento e remove a zona mais fria do plasma. O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução estoque multielementar e, para o alinhamento óptico, utilizou-se uma solução contendo Mn 5,0 mg L<sup>-1</sup>. A Figura 06 apresenta a visão do equipamento e sua tocha, na configuração axial.

Figura 06. (a) Espectrômetro de emissão óptica com plasma empregado no trabalho; (b) Tocha na configuração axial.



(a)



(b)

Para determinação dos analitos foram selecionadas linhas do espectro, seguindo critérios de ausência de interferências espectrais e sensibilidade adequada para a determinação de elementos em baixas e altas concentrações, mediante estudo de linhas de emissão dos elementos a serem investigados. A Tabela 01 mostra as condições operacionais do equipamento.

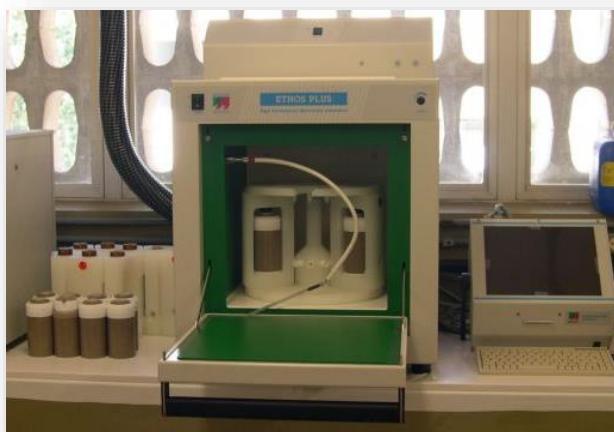
Tabela 01. Condições operacionais do espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado.

Parâmetros	Condições utilizadas
Radio-frequência do gerador (MHz)	40
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
Potência (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15,0
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Câmara de nebulização	Stumar-Master
Nebulizador	V-Groove

### 1.3.3.2-EQUIPAMENTO PARA DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Para o procedimento de decomposição das amostras, foi empregado um forno de micro-ondas com cavidade, modelo Ethos EZ (Milestone, Sorisole, Itália), (Figura 07), que possui rotor para 10 frascos de 100 mL confeccionados em TFM® (PTFE modificado). Este sistema permite a utilização de métodos com ajuste automático da potência de digestão mediante as rampas de temperatura escolhidas. Durante a digestão, a temperatura foi monitorada.

Figura 07. Forno micro-ondas Ethos EZ – Milestone.

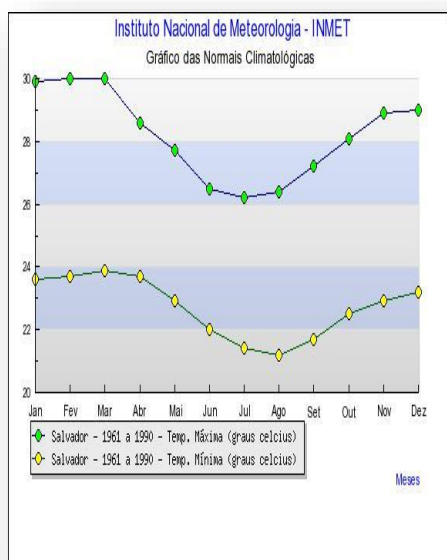


### 1.3.4-COLETA

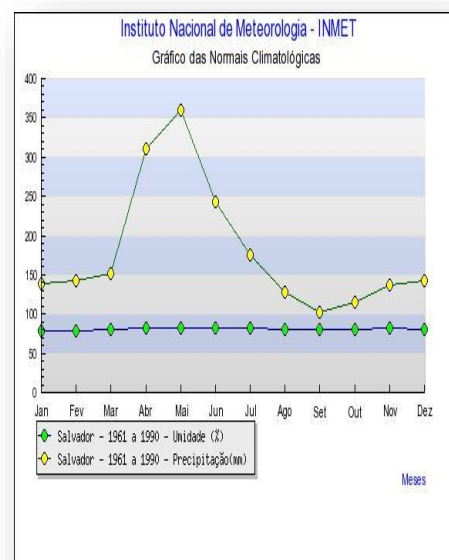
A coleta das amostras foi realizada em sete pontos distintos da Baía de Todos os Santos, visando uma caracterização em função da distribuição dos elementos nas amostras, levando em consideração o impacto antrópico das regiões e a localização geográfica na baía. Os pontos escolhidos foram: Praia de Salinas da Margarida (Salinas da Margarida), Ilha do Medo (Localizada entre Salvador, Salinas e Ilha de Vera Cruz), Praia da Penha (Ilha de Vera Cruz), Ilha de Maré (Salvador), Ilha de Bimarras (São Francisco do Conde), Praia de Caboto (Candeias) e Praia de Madre de Deus (Madre de Deus).

As amostras foram coletadas em dois períodos secos (entre dezembro e fevereiro) em 2011-2012 (P1) e 2012-2013 (P3), e dois chuvosos (entre maio e agosto) em 2012 (P2) e 2013 (P4), a fim de se verificar o efeito da sazonalidade. Para facilitar a localização das espécies de algas e grama marinha, a coleta foi realizada na maré mais baixa, quando o índice desta era inferior a 0,5, denominada maré de sigízia. A Figura 08 mostra os gráficos das normais climatológicas para um ponto desta região (Salvador) e a Figura 09 apresenta o mapa da distribuição geográfica das áreas de coleta.

Figura 08. (a) Temperaturas máximas e mínimas da cidade de Salvador entre 1961 e 1990, (b) médias de umidade e precipitação da cidade de Salvador entre 1961 e 1990.

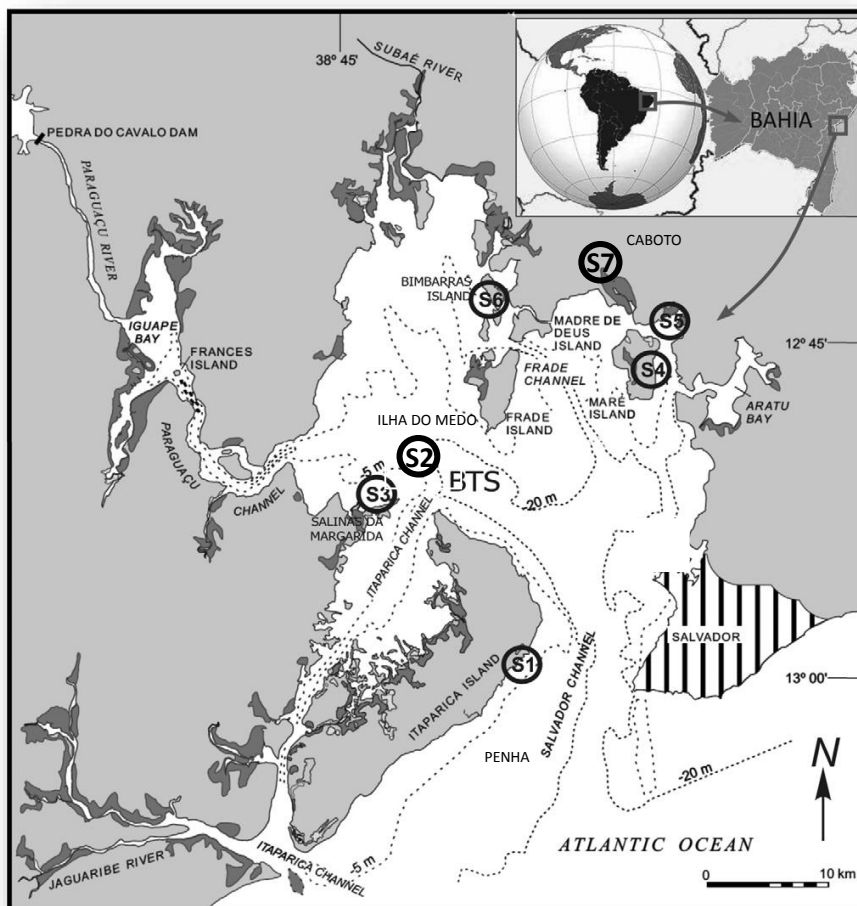


(a)



(b)

Figura 09. Distribuição geográfica das áreas de coleta na BTS.



Fonte: Brito *et al.*, 2012 – adaptada

### 1.3.4.1-DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

#### 1.3.4.1.1-SALINAS DA MARGARIDA (S3)

Salinas da Margarida é um município localizado no sul do Recôncavo Baiano, fazendo limites territoriais ao norte com município de Saubara (parte desmembrada município de Santo Amaro) e a Baía de Todos os Santos; ao sul, com os municípios de Jaguaribe e Vera Cruz (parte desmembrada do município de Itaparica); a leste, com município de Itaparica; a oeste, com município de Maragogipe.

Por ser uma região de mangues com uma grande diversidade de espécies marinhas para coleta, a principal atividade econômica até os dias atuais é a pesca e a extração de mariscos, sendo que quase toda população depende do que coletam

Fernanda Costa

no mar e nos mangues. No entanto, nos últimos anos, esta localidade também investiu no potencial turístico, associando as belezas naturais da região com o extrativismo. O investimento em atrair turistas não foi acompanhado pelo desenvolvimento infraestrutural, o que provocou um aumento na degradação ambiental, em virtude não só da disposição indevida de esgotos e lixos, como também pelo desmatamento de grandes áreas de manguezais para construção de novos bairros, com pousadas, restaurantes e até áreas para grandes espetáculos. Associado a isto, por volta do ano de 2009, iniciou-se a implantação das plataformas de petróleo (P-59 e P-60), em São Roque do Paraguaçu, município próximo a Salinas da Margarida. A Figura 10 apresenta a destruição do manguezal para a construção de novas edificações e a “bela” orla que ocupou o espaço que antes era apenas mangue nativo.

Figura 10. (a) Destruição dos mangues nativos para a construção de novas edificações, (b) nova orla construída no lugar de um enorme manguezal (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### 1.3.4.1.2-ILHA DO MEDO (S2)

Segundo pescadores da região, o nome desta ilha foi dado em função de duas lendas contadas, de geração para geração, nas famílias extrativistas.

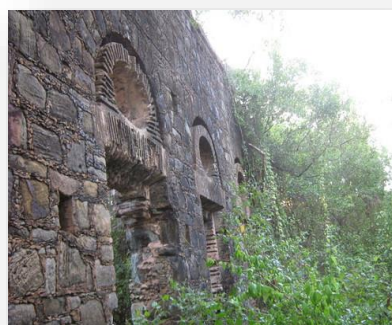
A Ilha do Medo, de 0,012 km<sup>2</sup>, despovoada, pertence à APA (Área de Proteção Ambiental) da Baía de Todos os Santos (DECRETO ESTADUAL 7.595/99) e em termos da administração faz parte do território da Ilha de Itaparica. Está localizada a 3,5 km ou a 1,8 milhas náuticas da ponta de Itaparica, e é a primeira Estação Ecológica da Baía de Todos os Santos, tombada oficialmente por lei municipal em 1991 (BAHIATURSA, 2014).

Sua importância ambiental é bastante significativa, pois além de possuir um sistema estuarino associado às remanescentes de vegetação de restinga e bosque de árvores de mangue, é ponto de nidificação e alimentação de aves marinhas e terrestres. A Figura 11 mostra a ilha vista de frente e os vestígios de construção atribuída ao asilo.

Figura 11. (a) Vista frontal, da Ilha do Medo, (b) Vestígios do asilo de doentes terminais da epidemia de lepra e cólera-morbo de 1855, segundo a lenda contada pelos pescadores locais (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### 1.3.4.1.3-PRAIA DA PENHA (S1)

A praia da Penha está localizada em um luxuoso condomínio em Itaparica, a maior ilha da BTS (240 km<sup>2</sup> de extensão), e é conhecida como uma das praias mais movimentadas da ilha.

Segundo informações veiculadas em sites de turismo litorâneo internacional, esta praia está pleiteando um selo da Fundação para Educação Ambiental (FEE), denominado *Blue Flag*. Este selo fornecido por uma ONG dinamarquesa destaca as praias com as melhores condições de higiene, segurança, beleza e conforto. No entanto, em períodos chuvosos, esta praia fica repleta de lixos trazidos pelas marés, como mostrado na Figura 12, oriundos inclusive da cidade de Salvador, cujo porto é avistado de frente.



Figura 12. Praia da Penha, Itaparica, Bahia, Brasil, no (a) verão e (b) no inverno (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### 1.3.4.1.4-ILHA DE MARÉ (S4)

Esta ilha pertence ao município de Salvador, tem doze povoados distribuídos em 13,87 km<sup>2</sup>, e é um dos destinos mais procurados pelas escunas que fazem turismo na BTS, pois lá ainda se encontra uma vasta extensão de Mata Atlântica. Embora seja um local com belas praias e vilas à beira-mar, com uma população local tipicamente extrativista, esta ilha vem sendo impactada devido à localização em frente ao porto de Aratu e a presença de várias indústrias nas suas proximidades. A Figura 13 evidencia a beleza natural desta região, em contraste visão do porto de Aratu vista da ilha.

Figura 13. (a) Visão de chegada das escunas na praia de Botelho, a mais visitada da Ilha de Maré e (b) visão do porto de Aratu, a partir da ilha (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### 1.3.4.1.5-ILHA DE BIMBARRAS (S6)

Localizada em São Francisco do Conde, a 12°42'49"S e 38°38'11"W, esta ilha é de propriedade particular e sua visitação requer prévio consentimento da empresa Bimbarras Agropecuária S/A (BAHIATURSA, 2014). O acesso à ilha é exclusivamente por barcos e escunas, e há alguns anos foi transformada em reserva de preservação com registro no IBAMA. No entanto, assim como a Ilha de Maré, tem sido impactada pela proximidade do porto de Madre de Deus e várias indústrias, a exemplo da Refinaria Landulpho Alves, que fica em frente. A Figura 14 mostra esta ilha e a refinaria supracitada.

Figura 14. (a) Ilha de Bimbarras, São Francisco do Conde, Bahia, Brasil e (b) Refinaria Landulpho Alves, localizada nas proximidades desta ilha (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### 1.3.4.1.6-PRAIA DE CABOTO (S7)

Pertencente ao município de Candeias, esta praia que está a cerca de 50 km de Salvador, está localizada na porção nordeste da BTS e margeada pela baía e porto de Aratu. Nos aspectos físicos, a localidade é caracterizada pela presença de mangues, sedimento lamoso, recifes e apresenta a menor salinidade das áreas de coleta.

Esta região, antes considerada turística, é uma área economicamente importante pela extração de petróleo, e a que apresenta o aspecto mais impactado entre os sítios de amostragem, pois recebe seus visitantes com um odor muito desagradável, lixo espalhado em toda sua área e até ossadas de animais. Além disso,



nesta praia, podem ser observadas muitas manchas de óleo no mar, em virtude do alto fluxo de embarcações de grande porte na região, advindas do porto de Aratu. A Figura 15 apresenta a praia de Caboto e a vista do porto de Aratu.

Figura 15. (a) Praia de Caboto, Candeias, Bahia, Brasil e (b) a intensa atividade portuária nos arredores (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### **1.3.4.1.7-PRAIA DE MADRE DE DEUS (S5)**

O município de Madre de Deus é uma ilha, ligada ao continente pelas cidades de Candeias e São Francisco do Conde. Esta cidade abriga um dos portos mais movimentados da região, TEMADRE – Terminal Madre de Deus, e nas suas proximidades está a Refinaria Landulpho Alves.

Madre de Deus é marcada por fortes agressões ambientais oriundas das indústrias petroquímicas em seu entorno, destacando-se os vários acidentes de derramamento de petróleo, como os noticiados nacionalmente em 1992, 1999, 2007 e 2012. A Figura 16 mostra a praia de Madre de Deus em que foram realizadas as coletas e um dos acidentes de derramamento de petróleo.

Figura 16. (a) Praia de Madre de Deus e (b) acidente de derramamento de petróleo na região de Madre de Deus(FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

### 1.3.4.2-CLIMA E ÍNDICE PLUVIOMÉTRICO

A fim de caracterizar os períodos secos e chuvosos foram avaliados os gráficos pluviométricos, fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). Estes dados representam os comportamentos das chuvas e das temperaturas em um ano, calculados com base na observação ao longo de 30 anos. As Figuras 17 a 20 apresentam os resultados das localidades estudadas.

Figura 17. Índice pluviométrico em Madre de Deus (Fonte: INMET).

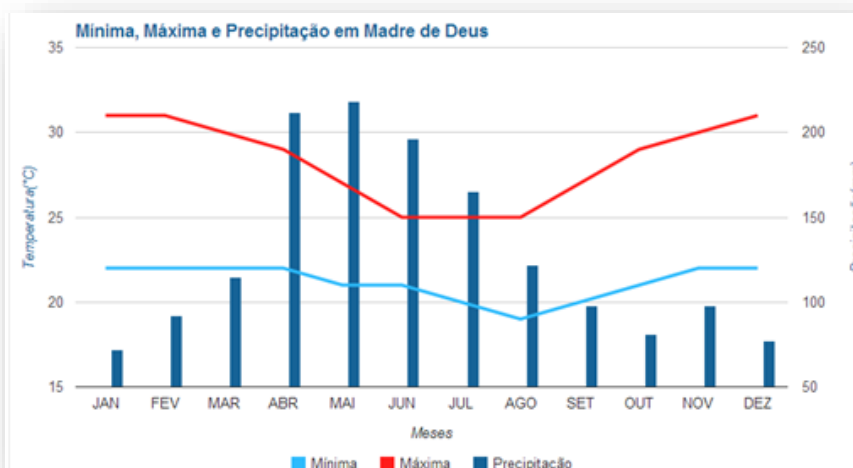


Figura 18. Índice pluviométrico de Salinas da Margarida (Fonte: INMET).

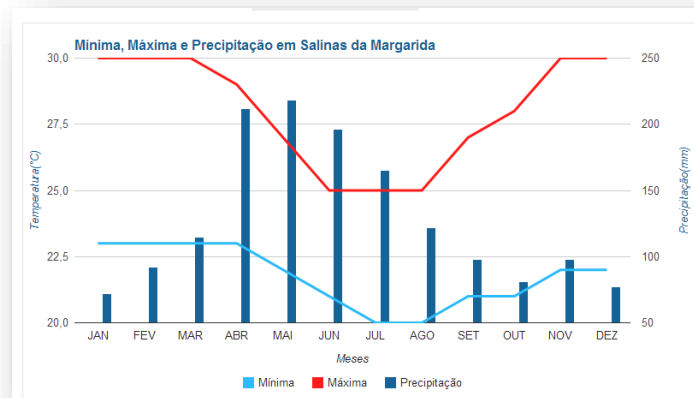
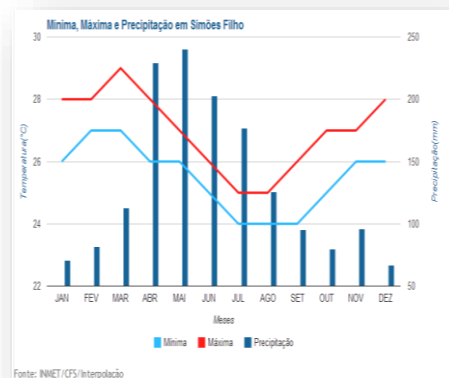
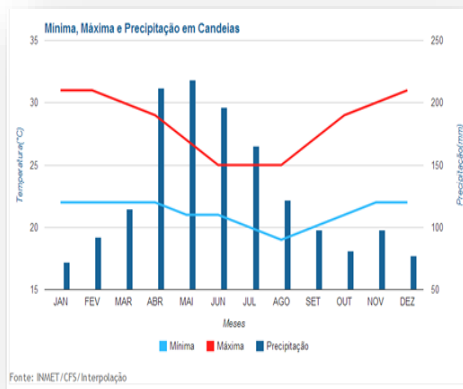


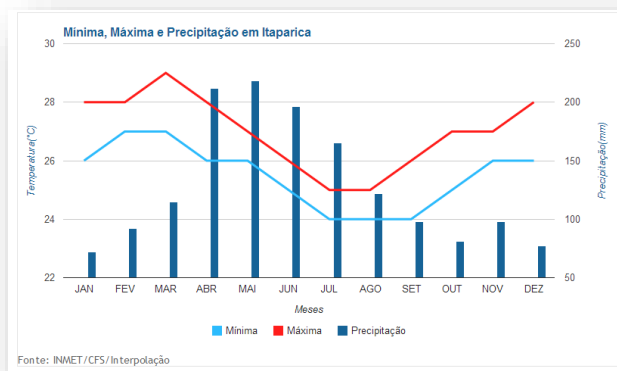
Figura 19. Índice pluviométrico em (a) Candeias e (b) Simões Filho, regiões avaliadas para prever as variações de chuvas e temperaturas para Caboto, Ilha de Maré e Ilha de Bimbaras (Fonte: INMET).



(a)

(b)

Figura 20. Índice pluviométrico em Itaparica, usado como base para prever as variações de chuvas e temperaturas na Praia da Penha e na Ilha do Medo (Fonte: INMET).



### 1.3.4.2-AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

As amostras de sedimentos, fanerógama e algas foram coletadas em 7 pontos da Baía de Todos os Santos. A fanerógama marinha utilizada neste trabalho foi a *Halodule wrightii* e as algas parda, verde e vermelha foram *Padina sp.*, *Caulerpa sp.* e *Hypnéia sp.*, respectivamente. A escolha dos tipos de macroalgas foi baseada em trabalho preliminar do grupo (BRITO, 2011) que avaliou diversas espécies encontradas na BTS, de onde se pode ter uma ideia das que melhor acumulavam, em cada grupo, os elementos de interesse. Os sedimentos coletados foram superficiais até 20 cm de profundidade.

Para avaliar a exatidão dos procedimentos de decomposição propostos, utilizou-seo material de referência certificado BCR 279 (*Sea lettuce*), para as algas, e NIST 2702 (*Inorganics in Marine Sediment*) e 1646a (*Estuarine Sediment*), para os sedimentos.

### 1.3.4.2-PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

Para coleta das amostras de algas, fanerógama e sedimentos foram utilizados materiais plásticos descartáveis, previamente descontaminados em banhos de ácido nítrico 10% (v/v) por no mínimo 24 h, e secos à pressão atmosférica, em ambientes limpos e cobertos. Os conjuntos individualizados de materiais foram levados para o campo em número suficiente para atender a quantidade de amostras que seriam coletadas.

Em campo, as amostras eram coletadas manualmente e imediatamente identificadas para evitar dificuldade de separação no laboratório. Foram coletados 500 g de cada amostra de fanerógama e/ou algas, tendo o cuidado de obter indivíduos jovens, adultos e velhos de diferentes pontos de uma mesma pradaria, a fim de se obter um resultado mais representativo do impacto ambiental.

As amostras de algas coletadas foram lavadas com água do mar, para retirar o excesso de sedimentos e organismos parasíticos, em seguida foram acondicionadas em sacos plásticos transparentes e colocadas em caixas térmicas resfriadas a cerca de 4 °C. No laboratório, as amostras de grama e algas foram lavadas abundantemente em água corrente para retirar os sedimentos e epífitos residuais. Em seguida foram

lavadas com água ultra-pura, acondicionadas em sacos plásticos descontaminados, devidamente identificados e levadas ao freezer, em temperatura inferior a -10 °C.

Os sedimentos foram amostrados na camada superficial, até 20 cm de profundidade, em regiões próximas às pradarias das algas que foram coletadas. Para tanto, foram desprezados os sedimentos no primeiro centímetro de profundidade e recolhido, a partir do segundo centímetro até o vigésimo com uma pá plástica, previamente descontaminada. As amostras retiradas foram colocadas em sacos devidamente identificados. No laboratório, as mesmas foram transferidas para um freezer e mantidas em temperatura, igualmente às algas e grama.

### 1.3.5-PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 1.3.5.1-SECAGEM

Todas as amostras foram secas em estufa com circulação de ar (SP Labor, sp-200, Brasil), a 60 °C durante 48 h.

#### 1.3.5.2-MOAGEM

Todas as amostras foram moídas em moinho de impacto (IKA, A11 basic, EUA), segundo os tempos descritos na Tabela 02. Após a moagem, as amostras foram acondicionadas em frascos plásticos descontaminados dentro de um dessecador, para evitar umidade.

Tabela 02. Tempo de moagem de cada amostra, utilizando moinho de impacto.

Amostras	Tempo (min.)
Sedimentos	0,5
<i>Padina sp.</i>	1,5
<i>Caulerpa sp.</i>	1,5
<i>Hypnéa sp.</i>	2,0
<i>Halodule w.</i>	2,0

Os sedimentos foram moídos para que se pudesse ter uma ideia da concentração total dos elementos, já que a intenção era avaliar a concentração elementar de mais longo prazo que encontrada nas algas e fanerógama, e peneirados a 63 µm para uma melhor uniformização.

### 1.3.5.3-PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Para as amostras de fanerógamas e algas foram realizadas otimizações dos processos de digestão em forno micro-ondas com cavidade, utilizando-se 200 mg de amostra, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, em diferentes volumes. Foram avaliados também os parâmetros de tempo, temperatura e potência. Todos os procedimentos avaliados estão detalhados na Tabela 03. As Tabelas 04 e 05 apresentam os programas de aquecimentos do forno de micro-ondas que foram testados.

Tabela 03. Propostas de otimização para digestão das algas e fanerógama em forno micro-ondas.

Procedimento	V <sub>ácido</sub> , mL	V <sub>peróxido</sub> , mL	V <sub>água</sub> , mL	Programa do MW
1	7,0	1,0	0,0	1
2	5,0	1,0	2,0	1
3	3,5	1,0	3,5	1
4	7,0	1,0	0,0	2
5	5,0	1,0	2,0	2
6	3,5	1,0	3,5	2
7	6,0	2,0	0,0	2
8	5,0	2,0	1,0	2

Tabela 04. Programa 1 do equipamento de radiação micro-ondas utilizado nas propostas de otimização de 01 a 03.

Etapa	Tempo (min.)	Potência (W)	Temperatura (°C)
1	5	700	120
2	3	700	120
3	10	1000	210
4	15	1000	210
Ventilação	20	-	-

Nas amostras de sedimentos foi aplicado o método 3051a da US EPA, utilizando ácido nítrico concentrado. Foram pesados cerca de 250 mg das amostras secas, previamente uniformizados a 63 µm e adicionado 10,0 mL de HNO<sub>3</sub> destilado. O programa de digestão utilizado está descrito na Tabela 06, apresentada a seguir.

Tabela 05. Programa 2 do equipamento de radiação micro-ondas utilizado nas propostas de otimização de 04 a 08.

<b>Etapa</b>	<b>Tempo (min.)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	6	900	120
2	6	900	120
3	10	1000	210
4	23	1000	210
Ventilação	20	-	-

Tabela 06. Programa do equipamento de radiação micro-ondas para digestão das amostras de sedimentos.

<b>Etapa</b>	<b>Tempo (min.)</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	7	750	120
2	5	750	120
3	8	1000	200
4	20	1000	200
Ventilação	20	-	-

#### 1.3.5.4-PROCEDIMENTO PARA QUANTIFICAÇÃO DOS ANALITOS POR ICP OES

A técnica ICP OES tem como característica fundamental a possibilidade da determinação multielementar e ampla faixa dinâmica linear de concentração. Limitações associadas a esta técnica podem ser descritas como os limites de detecção obtidos, que inviabilizam a determinação dos elementos ultra traço e a possibilidade de interferências espectrais. Para minimizar estas interferências e possibilitar uma melhor sensibilidade da técnica torna-se relevante a investigação das melhores linhas espectrais dos elementos a serem quantificados.

No presente trabalho foi efetuado o estudo das linhas de emissão para os analitos (Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn). A solução de trabalho utilizada foi preparada em meio ácido nítrico, contendo os analitos a serem avaliados na faixa de concentração linear de 0,5 a 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para todos os analitos, exceto para Ca, Fe, K, Mg, Na e P, que essa faixa foi de 10 a 150  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

As linhas espectrais foram selecionadas considerando-se as intensidades dos sinais de emissão dos analitos e do sinal de fundo, o desvio padrão das medidas, a

Fernanda Costa

sensibilidade adequada para a determinação dos elementos presentes em altas e baixas concentrações nas matrizes, bem como, o perfil dos espectros e a possibilidade de interferências.

### **1.3.6-VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS**

#### **1.3.6.1-EFEITO DE MATRIZ**

O efeito de matriz é um efeito interelementos, caracterizado por um tipo de interferência provocada por fenômenos de absorção ou intensificação do sinal de emissão, por parte dos outros elementos constituintes da matriz analisada (NAGATA; BUENO; PERALTA-ZAMORA, 2001).

O estudo do efeito de matriz foi realizado para os elementos Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn. Para isto, foram preparadas curvas analíticas em meio ácido nítrico diluído a 3,0 mol L<sup>-1</sup> e a partir de soluções digeridas das amostras de algas, grama marinha e sedimentos com a solução multi-elementar de referência. Após a medição por ICP OES, foram obtidos os coeficientes angulares de ambas as curvas, anteriormente descritas, e comparadas suas inclinações por testes estatísticos.

#### **1.3.6.2-PRECISÃO**

Para avaliar a precisão do método, estimou-se a repetibilidade (n=10), através da avaliação do desvio padrão relativo (RSD) do método referente ao procedimento de decomposição utilizado para todos os tipos de amostras analisadas.

#### **1.3.6.3-LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO**

Segundo Montaser e Golight (1998), o limite de detecção (LD) expressa a menor quantidade do analito presente numa amostra passível de ser detectado, embora não necessariamente quantificado nas condições de trabalho estabelecidas. Enquanto que, o limite de quantificação (LQ) corresponde a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas, a um nível de confiança de 95%.



Para se calcular o LD, utiliza-se a expressão:  $LD = 3s/a(1)$ , onde  $s$  = desvio padrão correspondente às intensidades de sinal de 10 brancos e  $a$  = coeficiente angular da curva analítica de calibração. Por outro lado, para se calcular o LQ, utiliza-se a expressão:  $LQ = 10s/a(2)$ . Entretanto, como o ICP OES possui sinal de fundo, os valores de LD e o LQ devem ser calculados a partir da determinação do sinal equivalente de fundo (BEC).

$$BEC = I_{\text{branco}} (\text{média})/a \quad (3)$$

Em que:

$I_{\text{branco}} (\text{média})$  = média da intensidade do sinal de 10 brancos

$a$  = coeficiente angular da curva analítica de calibração

Para o cálculo dos valores de LD e LQ devem ser utilizadas as equações 2 e 3 :

$$LD = 3.BEC.RSD/100 \quad (4)$$

$$LQ = 10.BEC.RSD/100 \quad (5)$$

Onde RSD = desvio padrão relativo às intensidades de sinal de 10 brancos.

#### 1.3.6.4-EXATIDÃO

Para avaliar a exatidão os materiais de referência certificado BCR 279 (*Sea lettuce*), NIST 2702 (*Inorganics in Marine Sediment*) e 1646a (*Estuarine Sediment*) foram submetidos ao mesmo procedimento que as amostras.

##### 1.3.6.4.1-ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO

Para verificar a exatidão de um método pode-se empregar o uso de materiais de referência certificados, testes de adição e recuperação do analito e a comparação dos resultados com técnica ou método alternativo. Neste trabalho foi empregado o uso de materiais de referência, no entanto fez-se adicionalmente o teste de adição e recuperação dos analitos, em virtude dos materiais de referência utilizados não serem idênticos às amostras. Determinações multielementares por ICP OES foram feitas em amostras de sedimentos, algas e fanerógama marinha após terem sido realizadas

digestões (segundo procedimento otimizado para as amostras) com adição de 1,0 e 5,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Sr e Zn, a fim de verificar se existe alguma perda destes elementos durante estas etapas de preparo e análise.



## 1.4-APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos após otimização dos procedimentos de preparo das amostras e quantificação dos analitos por ICP OES.

Antes de estabelecer as condições de trabalho ideais dos procedimentos, foram realizados testes preliminares para a avaliação dos procedimentos de preparo das amostras e quantificação elementar.

### 1.4.1-AVALIAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS DE DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

Oito procedimentos para digestão das amostras de algas e fanerógama marinha foram testados, variando-se os seguintes parâmetros: programas de aquecimento do forno de micro-ondas, concentração ácida e presença e volume de peróxido de hidrogênio. A Tabela 07 apresenta os resultados obtidos em cada procedimento.

Tabela 07. Resultado dos procedimentos de otimização para digestão das amostras de algas e fanerógama marinha.

Procedimento	Recuperação dos analitos (%)					
	Cd	Cu	Pb	Se	Mn	Zn
01	92	92	102	110	102	90
02	60	77	86	71	90	52
03	49	79	89	63	88	55
04	<b>97</b>	<b>96</b>	<b>101</b>	<b>103</b>	<b>99</b>	<b>98</b>
05	66	74	88	70	91	60
06	67	81	86	69	87	63
07	70	79	90	82	88	69
08	72	79	88	67	95	71

O procedimento escolhido para digestão das amostras foi o procedimento 04, que apresentou os melhores resultados para todos os elementos. Nesse procedimento pesou-se 250 mg das amostras, adicionou-se 7,0 mL de HNO<sub>3</sub> destilado e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% v/v) e aqueceu-se a uma temperatura máxima de 210 °C.

### 1.4.2-AVALIAÇÃO DAS LINHAS DE EMISSÃO DA QUANTIFICAÇÃO ELEMENTAR POR ICP OES

A Tabela 08 apresenta as linhas de emissão avaliadas e em negrito as escolhidas para quantificação elementar das amostras deste trabalho. Foram avaliadas três linhas de cada elemento e a escolha foi baseada nos critérios discriminados na parte experimental.

Tabela 08. Linhas de emissão avaliadas para quantificação elementar por ICP OES, e em negrito as linhas escolhidas.

Elementos	Linhas	Elementos	Linhas	Elementos	Linhas
<b>Ba</b>	<b>233.528</b>	<b>Ca</b>	393.366	<b>Cd</b>	214.439
	455.403		396.847		<b>226.502</b>
	493.408		<b>422.673</b>		228.802
<b>Co</b>	228.615	<b>Cr</b>	205.560	<b>Cu</b>	213.598
	230.786		206.158		<b>324.754</b>
	<b>238.892</b>		<b>267.716</b>		327.395
<b>Fe</b>	234.350	<b>K</b>	404.721	<b>Li</b>	460.289
	238.204		<b>766.491</b>		610.365
	<b>259.940</b>		769.897		<b>670.783</b>
<b>Mg</b>	<b>279.553</b>	<b>Mn</b>	<b>257.610</b>	<b>Mo</b>	<b>202.032</b>
	280.270		259.372		203.846
	285.213		260.568		204.598
<b>Na</b>	568.821	<b>Ni</b>	<b>216.555</b>	<b>P</b>	177.434
	588.995		221.648		178.222
	<b>589.592</b>		231.604		<b>213.618</b>
<b>Pb</b>	182.143	<b>Si</b>	250.690	<b>Sr</b>	216.596
	217.000		251.611		<b>407.771</b>
	<b>220.353</b>		<b>288.158</b>		421.552
<b>V</b>	292.401	<b>Zn</b>	202.548		
	<b>309.310</b>		206.200		
	311.837		<b>213.857</b>		

### 1.4.3- RESULTADOS DA AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE DESEMPENHO

Esta seção apresenta os resultados dos parâmetros de desempenho avaliados, necessários à validação do método analítico proposto para as amostras.

#### 1.4.3.1-AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ

As Figuras 21 e 22 apresentam os gráficos de alguns dos elementos estudados e a Tabela 09 apresenta as equações de reta no meio ácido, e em cada matriz. Baseado nos resultados obtidos não se verificou efeitos de matriz, a um nível de confiança de 95%. As amostras de sedimentos não foram submetidas ao estudo do efeito de matriz, pois se verificou a ausência deste efeito em trabalho anterior do grupo (BARBOSA, 2013).

Figura 21. Avaliação do efeito de matriz nas amostras de algas e fanerógama marinha dos elementos Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li e Mg.

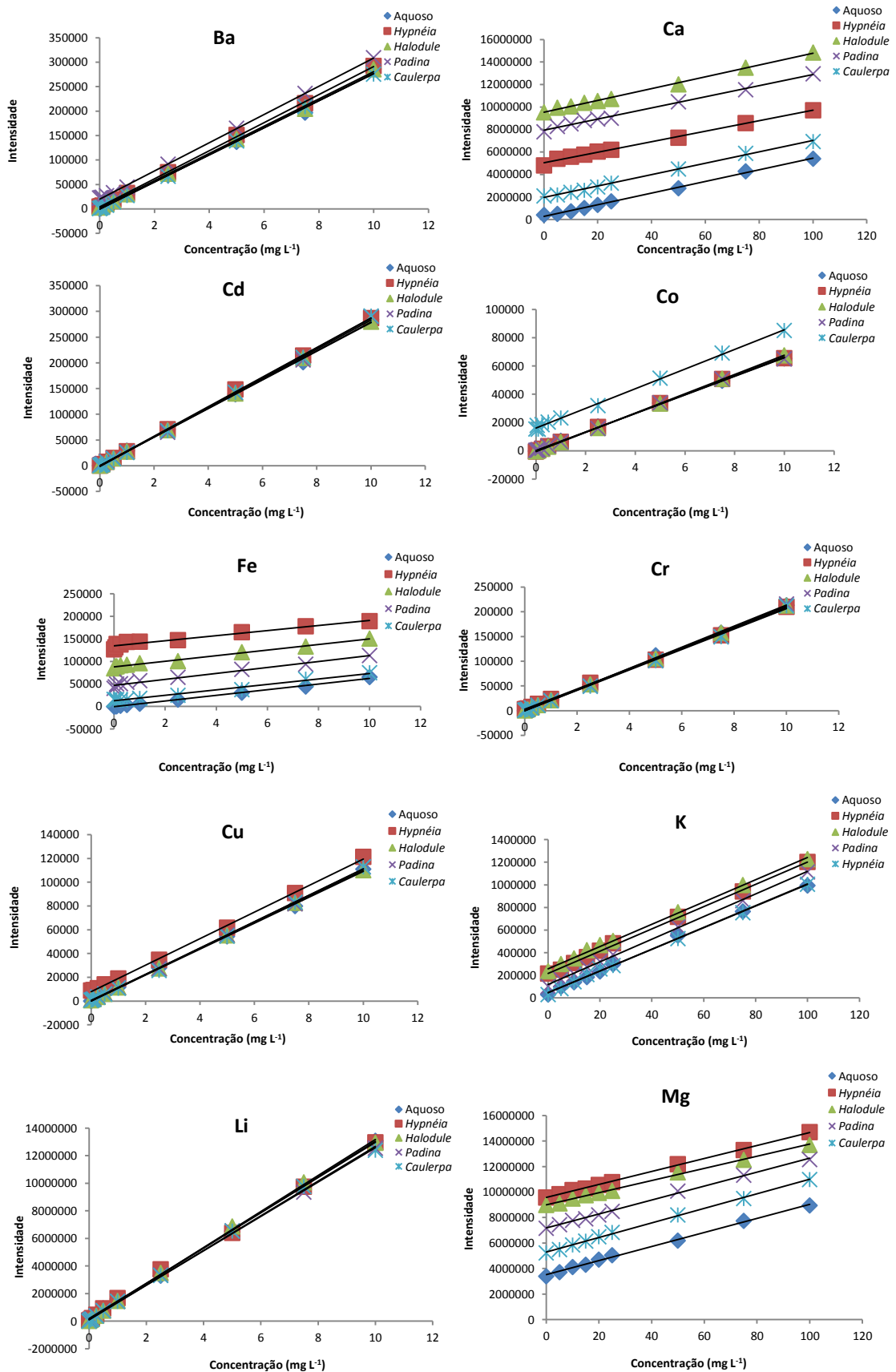


Figura 22. Avaliação do efeito de matriz nas amostras de algas e fanerógama marinha dos elementos Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn.

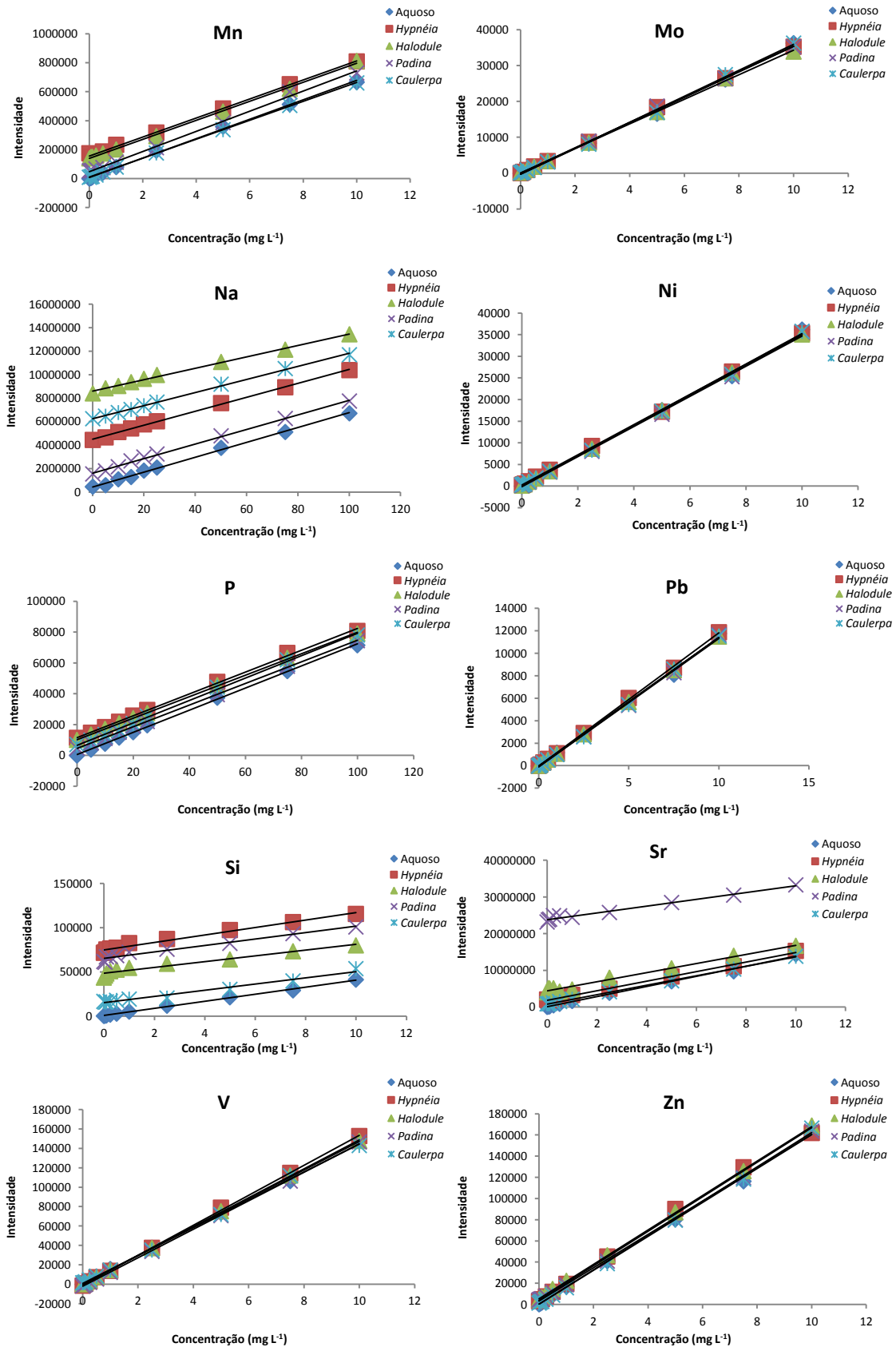


Tabela 09. Equações da reta das curvas de calibração em meio aquoso e em cada matriz.

Elementos	Aquoso	Padina	Caulerpa	Hypnéia	Halodule
Ba	$y=27621x+11,05$	$y=28892x+19711$	$y=27726x-377,3$	$y=28689x+4243,1$	$y=27843x+2294,8$
Ca	$y=51789x+280391$	$y=49486x+8.10^6$	$y=50666x+2.10^6$	$y=46751x+5.10^6$	$y=52363x+1.10^7$
Cd	$y=28739x+106,52$	$y=27809x+97,425$	$y=27967x-177,66$	$y=28398x-511,36$	$y=28820x-1418,6$
Co	$y=6576,3x+173,77$	$y=6600,1x+51,429$	$y=6677,8x-222,98$	$y=6816,2x-525,0$	$y=6956,5x+16060$
Cr	$y=21956x-422,82$	$y=20895x-129,71$	$y=20651x-226,68$	$y=20439x+2847,1$	$y=21084x+561,26$
Cu	$y=10900x+220,99$	$y=11699x-253,3$	$y=11155x-159,1$	$y=11158x+7843,1$	$y=10929x+538,1$
Fe	$y=6300,4x-405,38$	$y=6555x+47213$	$y=6028x+12801$	$y=5630x+13945$	$y=6203x+87898$
K	$y=9622,7x+44978$	$y=10020x+117279$	$y=9579,1x+46166$	$y=9870,6x+215092$	$y=9839,6x+256845$
Li	$y=1.10^{-6}x+131555$	$y=1.10^{-6}x+126793$	$y=1.10^{-6}x+113471$	$y=1.10^{-6}x+203158$	$y=1.10^{-6}x+105450$
Mg	$y=55211x+4.10^{-6}$	$y=54726x+7.10^{-6}$	$y=57064x+5.10^{-6}$	$y=50926x+1.10^{-7}$	$y=47714x+9.10^{-6}$
Mn	$y=65869x+5697,3$	$y=69702x+47620$	$y=65799x+139551$	$y=65741x+155223$	$y=65331x+11219$
Mo	$y=3561,3x-284,38$	$y=3551x-74,46$	$y=3620,8x-284,92$	$y=3421,9x+33,422$	$y=3539,7x-17,112$
Na	$y=63214x+436727$	$y=62059x+2.10^{+6}$	$y=55965x+6.10^{+6}$	$y=59151x+4.10^{+6}$	$y=48452x+9.10^{+6}$
Ni	$y=3531,7x-32,401$	$y=3485,2x+190,02$	$y=3506,9x+11,037$	$y=3490,1x+237,12$	$y=3496,8x-5,8186$
P	$y=717,35x+10162$	$y=702,07x+4491,5$	$y=726,57x+6517,9$	$y=708,72x+11480$	$y=697,18x+10162$
Pb	$y=1143,8x-36,13$	$y=1143,9x-104,89$	$y=1150,7x-104,40$	$y=1183,9x-23,371$	$y=1145,8x-38,961$
Si	$y=3999x+792,5$	$y=3649x+65234$	$y=3505x+15324$	$y=4204x+74919$	$y=3200x+49161$
Sr	$y=1.10^6+82460$	$y=92327x+2.10^7$	$y=1.10^6+98521$	$y=1.10^6+2.10^6$	$y=1.10^6+4.10^6$
V	$y=14694x+178,5$	$y=14687x-2172,5$	$y=14377x+734,65$	$y=15441x-920,97$	$y=14869x-150,94$
Zn	$y=16020x+146,34$	$y=15746x+3239,7$	$y=16214x+188,3$	$y=16289x+3897,7$	$y=16260x+5339,8$

#### 1.4.3.2-PRECISÃO

Os valores de RSD referente aos procedimentos otimizados para determinação de Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn em amostras de sedimentos, macroalgas e a fanerógama marinha foram inferiores a 10%.

#### 1.4.3.3-LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Os valores obtidos para LD e LQ estimados estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10. Valores obtidos para LD e LQ, para o procedimento proposto, com digestão em forno de micro-ondas de 250 mg das amostras e determinação por ICP OES.

Elementos	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )	Elementos	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )
Ba	0,001	0,005	Mn	0,0010	0,0034
Ca	1,031	3,436	Mo	0,023	0,078
Cd	0,001	0,005	Na	0,067	0,225
Co	0,095	0,318	Ni	0,004	0,014
Cr	0,044	0,025	P	0,016	0,053
Cu	0,002	0,006	Pb	0,013	0,042
Fe	0,008	0,027	Si	0,019	0,064
K	0,051	0,170	Sr	0,006	0,022
Li	0,0005	0,0018	V	0,002	0,009
Mg	0,900	3,000	Zn	0,019	0,065



#### **1.4.3.4-EXATIDÃO**

A exatidão para as amostras de algas e fanerógama marinha, avaliada pela recuperação do material de referência certificado BCR 279 (*Sea Lettuce*), variou de 97% a 103%.

Para as amostras de sedimentos, a exatidão foi avaliada a partir da recuperação dos materiais de referência certificados NIST 2702 (*Inorganics in Marine Sediment*) e 1646a (*Estuarine Sediment*), e variou entre 89 e 110% e 87 e 104%, respectivamente.

##### **1.4.3.4.1-ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO**

Realizaram-se experimentos de adição e recuperação para os mesmos elementos avaliados no material certificado, a fim de garantir que a diferença entre o material de referência e as amostras não implicariam em alterações consideráveis nos resultados. Para tanto adicionou-se nas amostras, alíquotas em triplicata, de concentrações de 1, 5 e 10 mg L<sup>-1</sup>. De acordo com os resultados obtidos as recuperações variaram de 99% a 106% garantindo, assim, a confiabilidade dos resultados.

#### **1.4.4-RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO ELEMENTAR EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO, FANERÓGAMA MARINHA E MACROALGAS**

##### **1.4.4.1-AVALIAÇÃO DA PREFERÊNCIA DE ACUMULAÇÃO DOS ELEMENTOS NOS SEDIMENTOS E BIOMONITORES**

Para avaliar a preferência de acumulação dos elementos nos sedimentos e biomonitores estudados foram calculadas as médias entre os quatro períodos de amostragem de cada organismo em todas as regiões de coleta, para cada elemento. As Figuras 23 a 31 apresentam as concentrações médias dos elementos, entre todos os períodos e estações de amostragem, nos sedimentos, macroalgas e na grama marinha, e as respectivas análises das componentes principais.

A fim de melhor entender os resultados obtidos e não atribuir erroneamente a tendência de acumulação dos analitos, buscou-se informações a cerca da composição

elementar dos organismos estudados, como forma de garantir que os resultados encontrados não são inerentes a composição característica de cada espécie. No entanto, esses dados são escassos e muitas vezes pouco representativos, pois vários autores apresentam a composição elementar das espécies de algas, que foram coletadas em determinada região, e por isso não é possível prever se estas composições estão ligadas a morfologias das espécies ou ao meio onde as mesmas vivem. A Tabela 11 apresenta a composição elementar dos elementos maiores em algas vermelhas, pardas e verdes encontradas na literatura, indicando se as amostras foram coletadas ou cultivadas como forma de inferir a representatividade dos resultados divulgados e as faixas de concentração encontradas por Brito (2011), em espécies de algas coletadas na BTS.

Tabela 11. Dados da literatura da composição elementar de Ca, Fe, K, Mg, Na e P, em mg kg<sup>-1</sup>, em amostras de macroalgas e grama marinha.

Amostra	Obtenção da Amostra	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Referências
Algas verdes		20639	2559	504	*	*	*	
Algas vermelhas	Coletada no Brasil	15366-88908	75,2-4108	1092-49523	*	*	*	Ferreira <i>et al.</i> , 2012
Algas pardas		3028-56397	172-11936	7370-405271	*	*	*	
<i>Padina gymnospora</i>		3028	252	9910	*	*	*	
Algas verdes (espécies de enteromorpha)		Coletadas na Índia	47-51	*	2,3-14	8,9-15,6	5,2-27,5	
<i>Caulerpa sp.</i>	Cultivada na Austrália	5,6-5,8	*	<500-7410	4,1-16,6	160000-219000	<1000	Paul <i>et al.</i> , 2014
Algas vermelhas	Coletadas no Brasil	8156-6089	689-2155	14486-40674	2069-4602	8383-40674	*	Chaves, 2012
<i>Hypnéia musciformis</i>		10253-23454	1693-2500	17179-22877	3078-4489	16643-26335	*	
Algas vermelhas		Coletadas no Golfo Pérsico	9480	670	11380	*	10360	
Algas verdes		27820	1990	24140	*	18050	*	
<i>Halodule w.</i>		10400-25700	1460-3740	1750-3250	6900-8580	*	1350-2760	
<i>Padina sp.</i>		31500-49800	1320-14800	1320-14800	8200-11500	*	950-1740	
<i>Caulerpa racemosa</i>	Coletadas na BTS	6170-8500	2110-3230	2110-3230	4110-4290	*	1158-2250	Brito, 2011
<i>Caulerpa scalpeliiformis</i>		8760-16240	361-1027	793-797	3620-4130	*	975-1530	
Algas vermelhas		12900-16200	220-8960	5670-8960	9090-10000	*	1010-1060	

Com base nos dados da Tabela 11, as faixas de concentração encontrada para os elementos Ca, Fe, K, Mg, Na e P variam consideravelmente, de modo que não é possível determinar as concentrações relativas a morfologia de cada espécie. Assim, Fernanda Costa

a discussão da tendência de acumulação para esses elementos fica muito comprometida, e apenas a título de entendimento preliminar foi abaixo elaborada.

De acordo com a Figura 23 é possível observar que o elemento Ca apresenta as maiores acumulações em amostras de sedimentos e *Padina sp.*, Fe em sedimentos, K e Mg em *Padina sp.* e *Hypnéia sp.*, Na em *Halodule w.*, e o Si em *Hypnéia sp.* A Figura 24 confirma a tendência na acumulação preferencial de K, Si e Mg nas amostras de *Hypnéia sp.* e *Padina sp.*, sendo que a *Padina* apresenta também influencia do Ca, de Na em *Halodule w.* e de Fe em sedimentos. O cálcio não pode ter sua preferencialidade definida entre as amostras de sedimentos e *Padina sp.* No entanto, vale a ressalva de que, para que haja confirmação das tendências de acumulação desses elementos em *Padina sp.*, *Caulerpa sp.*, *Hypnéia sp.* e *Halodule wrightii*, é necessário realizar um cultivo desses biomonitoradores em laboratório para eliminar os fatores ambientais, e para os sedimentos realizar um estudo da geologia em cada ponto de coleta.

Figura 23. Concentrações médias de Ca, Fe, K, Mg, Na e Si em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.

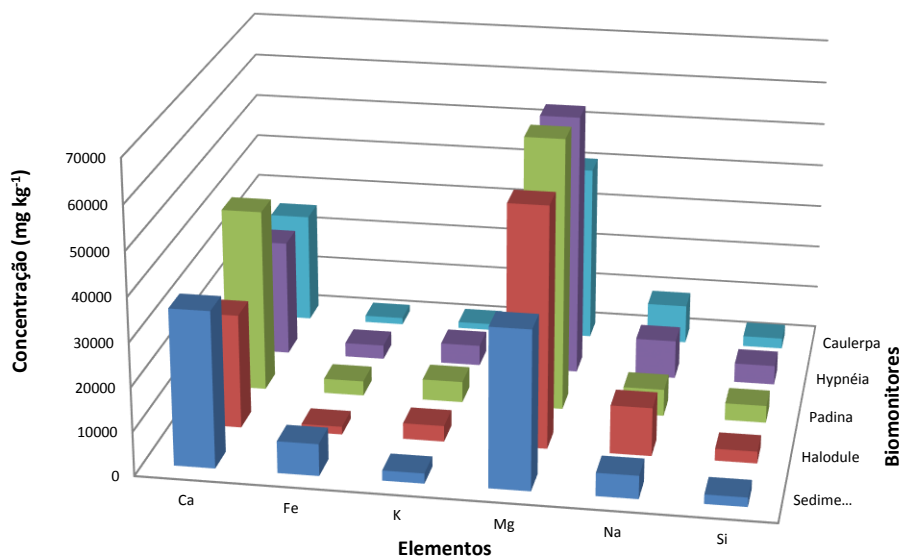


Figura 24. Análise multivariada das 1ª e 2ª componentes principais para Ca, Fe, K, Mg, Na e Si, e seus vetores.

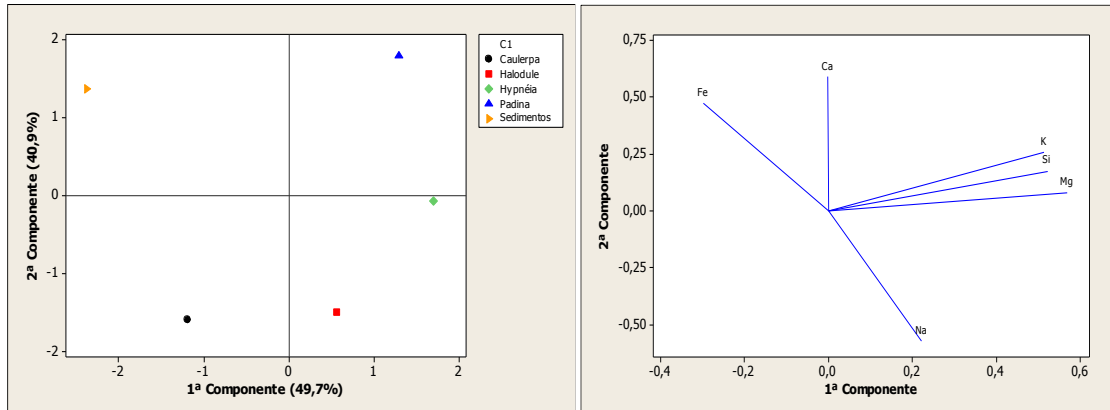


Figura 25. Concentrações médias de Li e P em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.

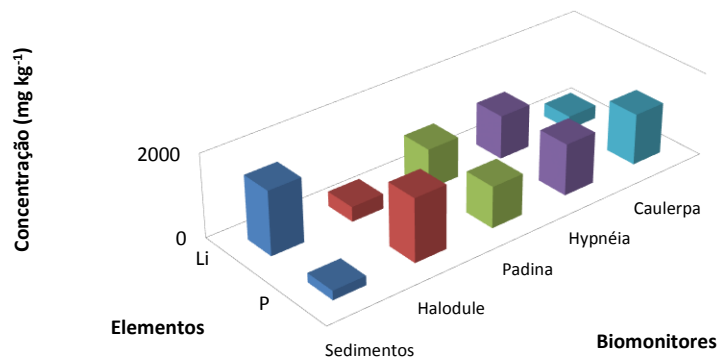


Figura 26. Concentrações médias de Cr, Mn e Sr em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.

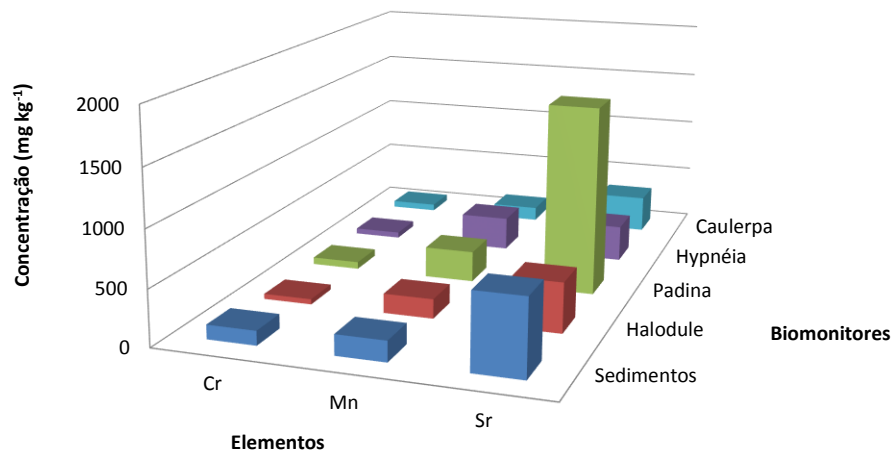
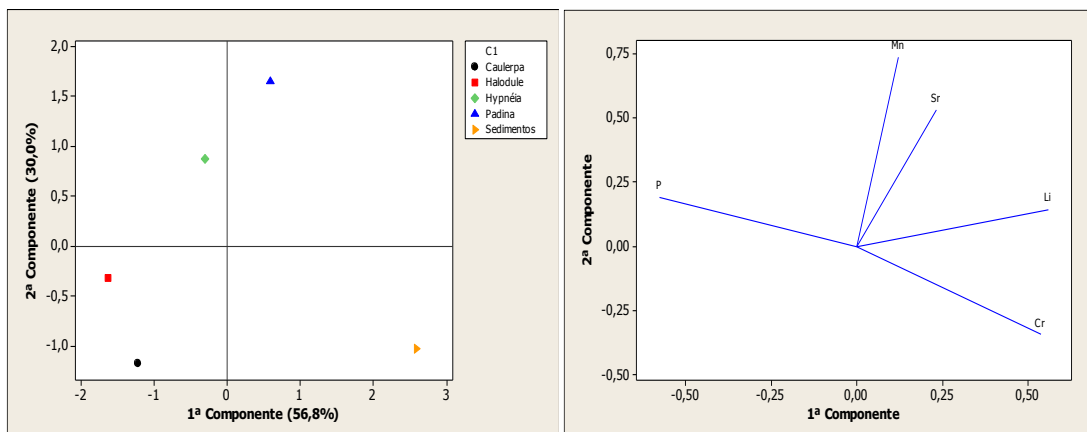


Figura 27. Análise multivariada das 1ª e 2ª componentes principais para Cr, Li, Mn, P e Sr, e seus vetores.



De acordo com as Figuras 25 e 26, o Cr tende a acumular nos sedimentos, Sr em *Padina sp.*, P em *Halodule w.*, Li em sedimentos, *Padina sp.* e *Hypnéia sp.*, e Mn em *Padina sp.* e *Hypnéia sp.* Com base na análise das componentes principais (PCA) apresentada na Figura 27, a tendência de acumulação do Cr e Sr foram confirmadas, entretanto, segundo essa análise, o P tende a se acumular nas amostras de *Hypnéia sp.* e Sr e Mn em *Padina sp.*

Comparando os resultados desse estudo com os resultados de autores que avaliaram a concentração de Mn em algas verdes, vermelhas e pardas, Malea *et al.* (2014) encontrou as maiores concentrações desse elemento nas algas vermelhas, enquanto Ryan *et al.* (2012) encontrou nas algas pardas. Ferreira *et al.* (2012) e Benkdad *et al.* (2011) verificaram valores similares de Mn nas algas pardas e vermelhas. Por outro lado, concentrações bastante elevadas de Mn foram encontradas em fanerógamas marinhas (KILMISTER, 2013; STANKOVIĆ *et al.*, 2014). Com relação ao P, Brito (2011) encontrou as maiores concentrações em amostras de *Halodule w.* e *Caulerpa racemosa*. Assim, para Mn e P esse estudo não foi conclusivo.

Segundo as Figuras 28 e 29, Ba é acumulado preferencialmente em amostras de sedimentos e *Padina sp.*, Cd em *Caulerpa sp.* e *Hypnéia sp.*, Cu e Mo em *Halodule w.*, Ni e Pb em sedimentos e *Padina sp.*, V e Zn em sedimentos, *Hypnéia sp.* e *Padina sp.*

A Figura 30 apresenta a análise das componentes principais para os elementos Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn. Baseada nessa Figura, foi confirmada a preferência de

acumulação dos elementos Ba, Cd, Cu, Mo e Pb. Os elementos V e Zn mostraram duas de suas tendências confirmadas, sedimento e *Padina sp.*, no entanto a outra não foi conclusiva, pois na presença dos demais elementos avaliados novas tendências foram destacadas. Níquel não confirmou suas preferências de acumulação, pois na presença de outros elementos apresentou maior acumulação na *Hypnéia sp.*

Figura 28. Concentrações médias de Ba, Cd, Cu, V e Zn em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.

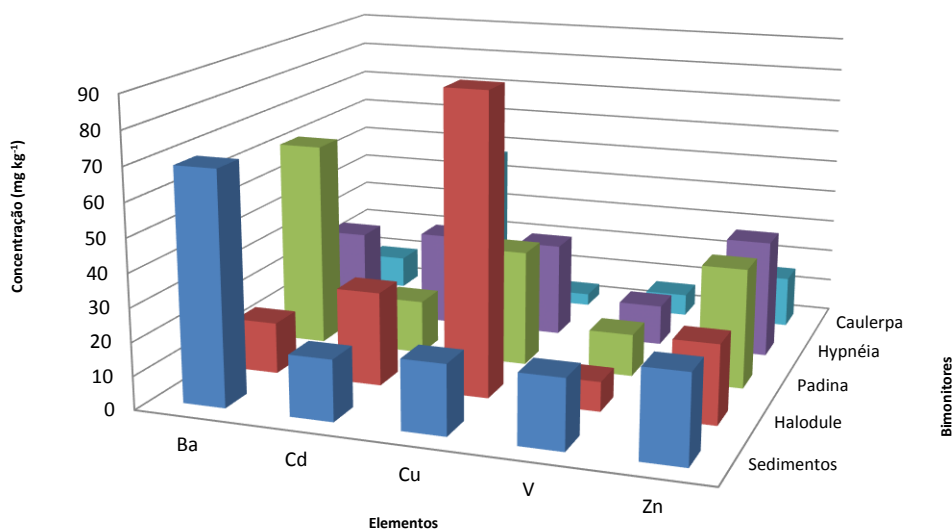


Figura 29. Concentrações médias de Mo, Ni e Pb em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.

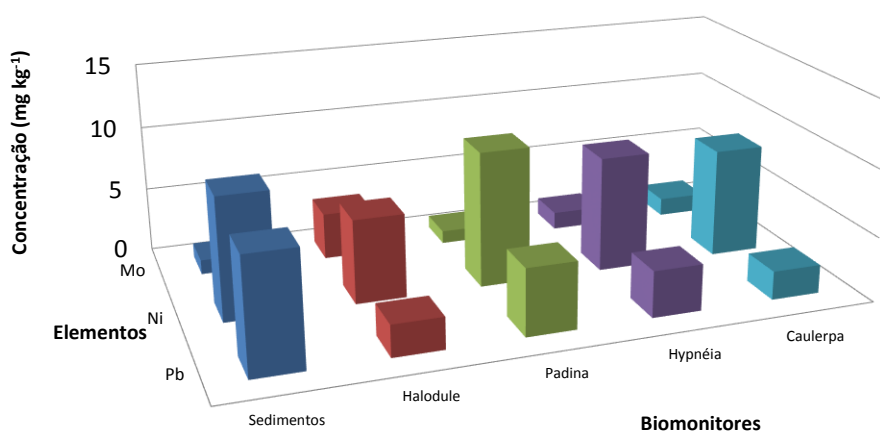
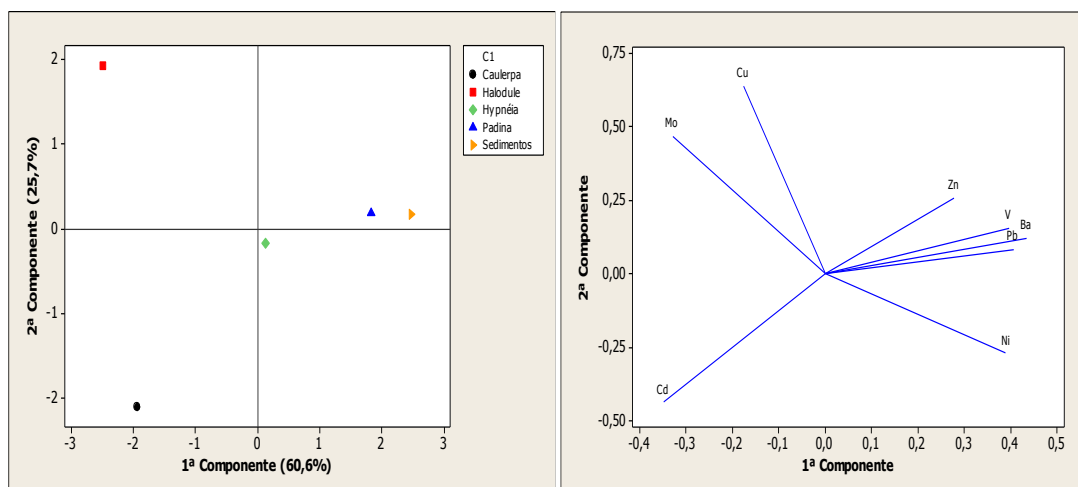
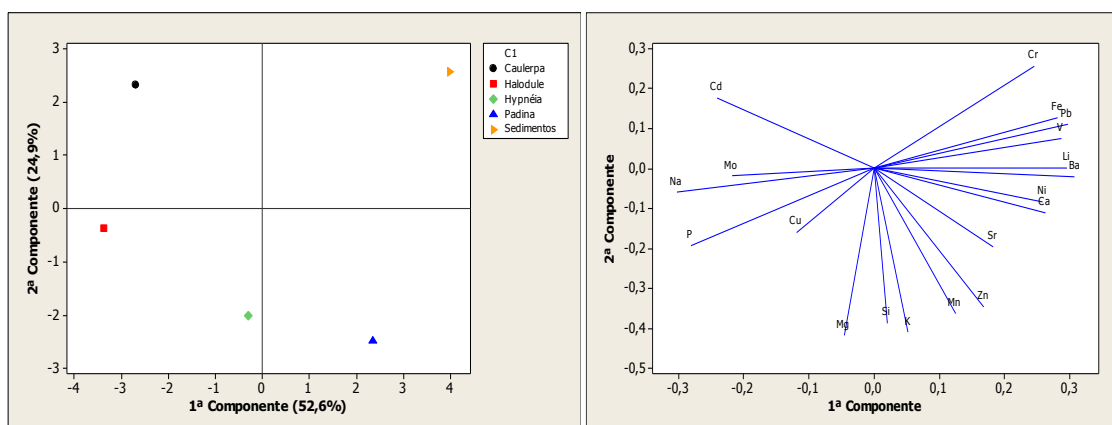


Figura 30. Análise multivariada das 1ª e 2ª componentes principais para Ba, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn, e seus vetores.



A fim de verificar se as tendências de acumulação nos biomonitores sofreriam mais alterações na presença dos demais elementos, foram analisadas as componentes principais com todos os elementos estudados, exceto Co, cujos valores não foram quantificáveis. Esses resultados estão sumarizados na Figura 31 e na Tabela 12.

Figura 31. Análise multivariada das 1ª e 2ª componentes principais para Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn, e seus vetores.



Baseado na Figura 31 e na Tabela 12 pode-se concluir que os elementos que confirmaram suas preferências de acumulação foram: Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mo, Na, Si e V. Alguns elementos confirmaram apenas uma das tendências identificadas ao longo do estudo, foram estes: Li, que confirmou sua tendência de acumulação em sedimentos e *Padina sp.*, Zn em *Padina sp.*, Pb em sedimentos e Mg em *Hypnéia sp.* Apenas três elementos, P, Mn e Ni, apresentaram resultados totalmente

contraditórios, e por isso, para estes a avaliação de tendência de acumulação foi inconclusiva.

Tabela 12. Resumodas tendências de acumulação para Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn nos cinco matrizes.

Elementos	Biomonitores
Ba	Sedimentose <i>Padina sp.</i>
Ca	Sedimentos e <i>Padina sp.</i>
Cd	<i>Caulerpa sp.</i>
Cr	Sedimentos
Cu	<i>Halodule w.</i>
Fe	Sedimentos
K	<i>Hypnéia sp.</i> e <i>Padina sp.</i>
Li	Sedimentose <i>Padina sp.</i>
Mg	<i>Hypnéia sp.</i>
Mn	Não conclusivo
Mo	<i>Halodule w.</i>
Na	<i>Halodule w.</i>
Ni	Não conclusivo
P	Não conclusivo
Pb	Sedimentos
Si	<i>Hypnéia sp.</i> e <i>Padina sp.</i>
Sr	<i>Padina sp.</i>
V	Sedimentose <i>Padina sp.</i>
Zn	<i>Padina sp.</i>

Brito (2011) apresentou uma avaliação preliminar das preferências de acumulação de Ba, Cu, Li, Ni, Pb e Zn em *Halodule wrightii* e diversas macroalgas coletadas na BTS, dentre estas, *Caulerpa racemosa* e *Padina sp.* A Tabela 16 apresenta a comparação entre os resultados do presente trabalho com Brito (2011).

Tabela 13. Comparação entre o presente trabalho e Brito (2011).

Elementos	Brito (2011)	Presente trabalho
Ba	Padina, Caulerpa e Halodule	Sedimentos e Padina
Cd	Padina, Caulerpa	Caulerpa
Cr	Caulerpa, Padina	Sedimentos
Cu	Caulerpa e Padina	Halodule
Li	Caulerpa e Halodule	Padina e sedimentos
Ni	Caulerpa e padina	Inconclusivo
Pb	Padina, Caulerpa e Halodule	Sedimentos
Zn	Caulerpa e Padina	Padina



Segundo a Tabela 13, são concordantes, entre os trabalhos, as tendências de acumulação dos elementos Ba, Cd e Zn, em pelo menos um dos biomonitores. Os resultados de Cr, Li e Pb, no presente trabalho, apresentaram uma maior tendência de acumulação nos sedimentos, mas, desconsiderando os resultados obtidos nos sedimentos, visto que não foram avaliados por Brito (2011), e levando em conta apenas os obtidos na grama marinha e macroalgas, os resultados para o Cr tornam-se concordantes, pois, assim como em Brito (2011), as melhores acumulações foram encontradas na *Padina sp.* e *Caulerpa sp.* Utilizando esse raciocínio, ocorreu o mesmo para Pb, concordando com o resultado para *Padina sp.*, mas os resultados para Li continuam não concordantes. Os resultados para Ni não são comparáveis, visto que no presente trabalho não se observou nenhuma preferência de acumulação desse elemento entre as matrizes estudadas. Os resultados do Cu não foram concordantes.

#### 1.4.4.2-AVALIAÇÃO DO EFEITO DA SAZONALIDADE

Para avaliar o efeito da sazonalidade foram calculadas as médias entre os dois períodos secos (P1-P3) e os dois períodos chuvosos (P2-P4) para cada organismo em todas as regiões de coleta e sedimentos, para cada elemento. As Figuras 32 a 39 apresentam as concentrações médias dos períodos secos e chuvosos dos elementos nos sedimentos, macroalgas e grama marinha, e as análises das componentes principais respectivas.

Com base na Figura 33 é possível observar que o efeito da sazonalidade deve ser considerado para Ca, Fe, K, Mg, Na e Si nas cinco matrizes avaliadas. Nos sedimentos, esse efeito é destacado para Ca, Fe, K, Mg e Na, com diferenças de 31% a 45% a menos nos períodos secos, quando comparada as concentrações encontradas em ambos períodos; na grama marinha *Halodule wrightii*s maiores diferenças entre os períodos foram verificadas nos elementos Na (~27%) e Si (~39%) e a menor no Mg (~10%). Entre as macroalgas, a *Padina sp.* foi a que apresentou as maiores variações de concentrações elementares por efeito da sazonalidade, com diferenças entre 35-48% para Fe, K e Mg; na *Caulerpa sp.* a maior diferença encontrada foi para K (~36%) e a menor no Ca (~4%). A macroalga *Hypnéia sp.* foi a que apresentou a menor diferença para todos os elementos, variando entre 8% e 21%.

Figura 32. Concentrações médias, nos períodos secos e chuvosos, de Ca, Fe, K, Mg, Na e Si em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.

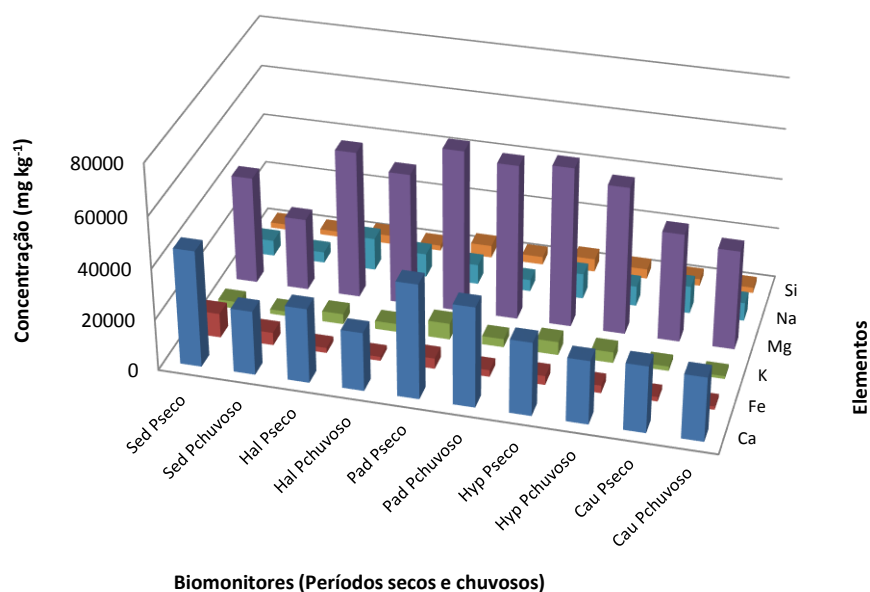
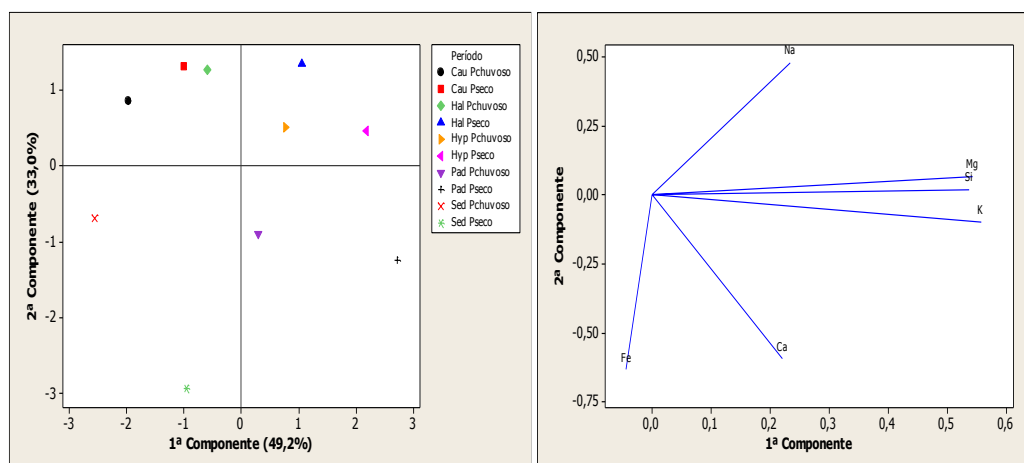


Figura 33. Análise multivariada das 1ª e 2ª componentes principais para o efeito da sazonalidade de Ca, Fe, K, Mg, Na e Si, e seus vetores.



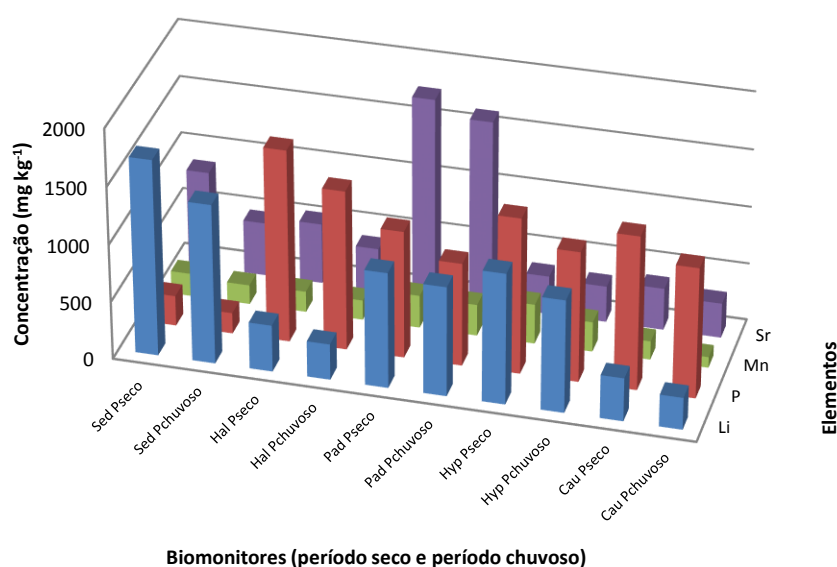
A Figura 33 evidencia as diferenciações das concentrações elementares por efeito da sazonalidade. Pode-se verificar que para os sedimentos, Fe e Ca são os elementos que mais contribuem para esta diferenciação; enquanto que para a *Halodule wrightii*, Na é o elemento que mais se diferencia. Nas macroalgas, a diferenciação da *Padina sp.* pode ser atribuída ao efeito sazonal encontrado para K e Ca, ocorrendo similarmente para *Hypnéia sp.* com Si e Mg. Para *Caulerpa sp.* o efeito da sazonalidade é independente dos elementos Ca, Fe, K, Mg, Na e Si.

Também se pode constatar, pela dispersão dos dados, que não há correlação entre as espécies analisadas e os períodos de seca ou chuva. Alguns elementos

alteram sua tendência de acumulação no biomonitor em função da sazonalidade, indicando a necessidade de mais de um biomonitor para uma análise anual, dado essa interferência significativa das chuvas. Em geral, o período chuvoso apresentou sempre os menores níveis de acumulação para o mesmo biomonitor. Uma possível explicação seria a lixiviação dos elementos ou a diminuição da concentração deles no meio aquático, este último ressalta que a absorção pelo organismo monitor está diretamente ligada a concentração em que ele é exposto.

Avaliando o efeito da sazonalidade em Li, P, Mn e Sr nos cinco biomonitores, de acordo com a Figura 34, pode-se concluir que Mn é o elemento que apresenta esse efeito menos pronunciado nos sedimentos, *Halodule wrightii* e *Padina sp.*, com diferenças entre os períodos secos e chuvosos de 15%, 5% e 4%, respectivamente para cada matriz. No entanto, para *Caulerpa sp.* e *Hypnéia sp.*, este elemento é o responsável pela maior diferença sazonal, 42% e 25%, respectivamente para cada matriz. O estrôncio apresentou a maior diferença de concentração entre os períodos secos e chuvosos nos sedimentos (45%) e *Halodule wrightii* (29%), já na *Padina sp.* a maior diferença foi encontrada no P.

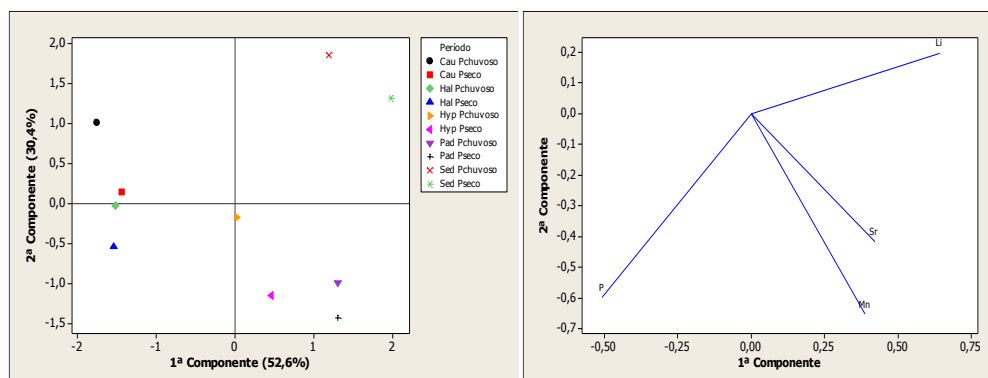
Figura 34. Concentrações médias, nos períodos secos e chuvosos, de Li, P, Mn e Sr em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.



Segundo a análise das componentes principais para Li, P, Mn e Sr nas diferentes matrizes, apresentada na Figura 35, fica evidenciada a diferença de concentração desses analitos por efeito da sazonalidade em todos os biomonitores,

sendo que, nos sedimentos essa diferenciação é bastante influenciada pelo Li, na *Halodulew.* pelo P, na *Padina sp.* pelo Sr, na *Hypnéia sp.* pelo Mn e com menor importância o Sr. Na *Caulerpa sp.*, mais uma vez, esse efeito apresentou-se independente da influência dos elementos.

Figura 35. Análise multivariada das 1ª e 2ª componentes principais para o efeito da sazonalidade de Li, P, Mn e Sr, e seus vetores.



Entre a mesmamatriz, como no caso anterior, não foi observado diferenças consideráveis para o mesmo elemento. Os resultados para os organismos continuam dispersos em relação aos elementos e à sazonalidade estudada.

Baseado nas Figuras 36 a 39, foi observado o efeito da sazonalidade nas concentrações de Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn nos diversos biomonitores.

Figura 36. Concentrações médias, nos períodos secos e chuvosos, de Ba, Cd, Cr, Cu e Zn em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.

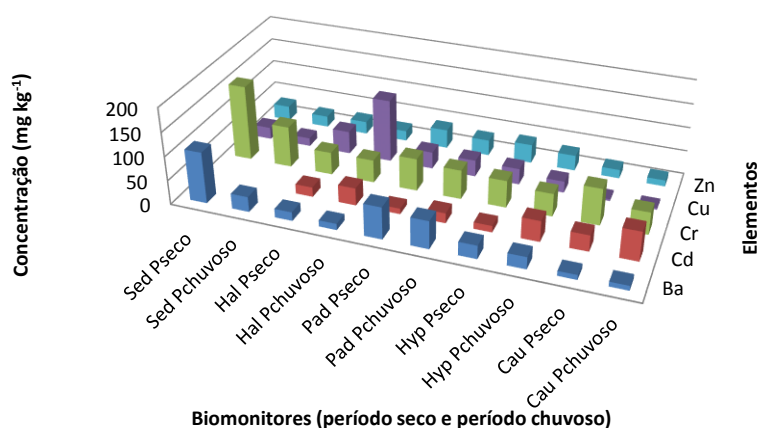


Figura 37. Concentrações médias, nos períodos secos e chuvosos, de V, Pb, Ni e Mo em amostras de sedimentos, macroalgas e grama marinha.

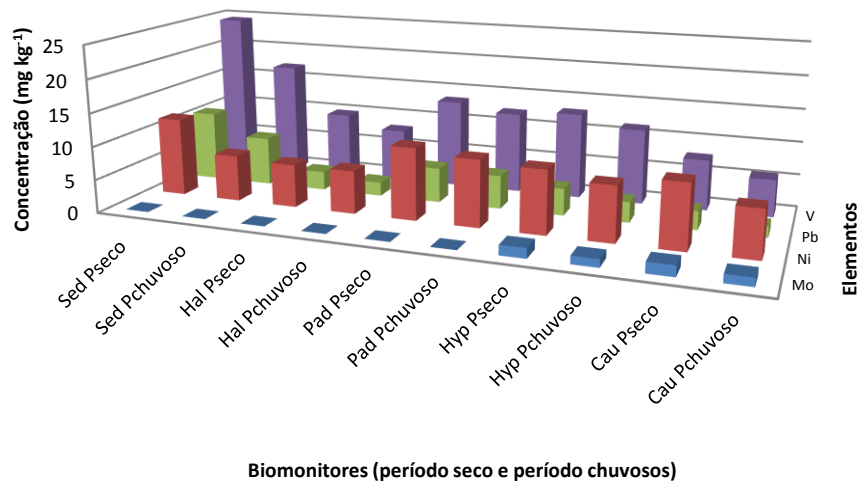
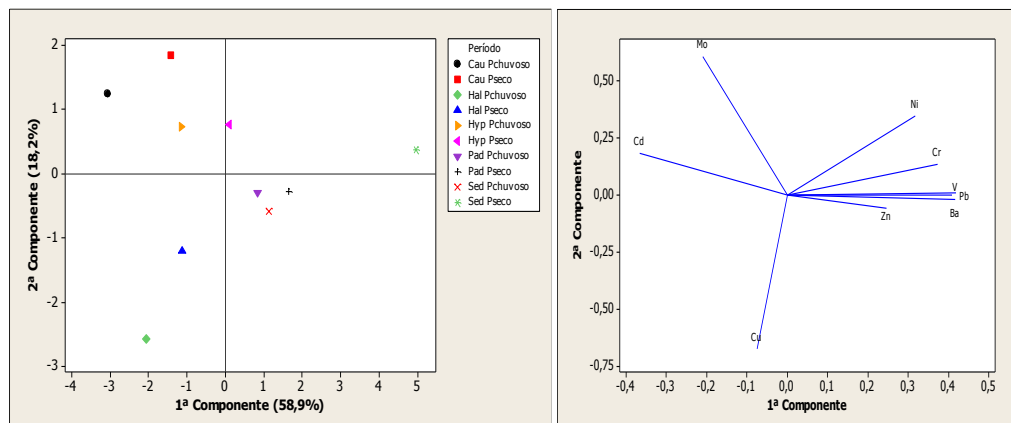


Figura 38. Análise multivariada das 1ª e 2ª componentes principais para o efeito da sazonalidade de Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn, e seus vetores.



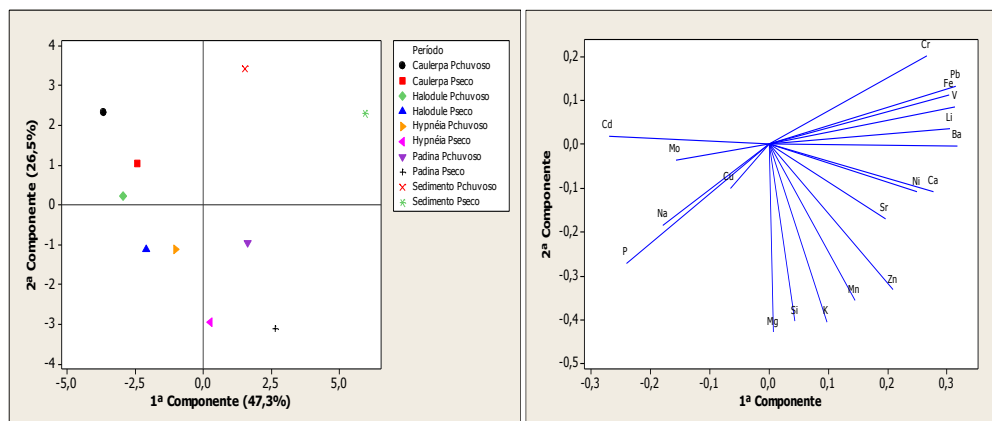
Nos sedimentos, esse efeito é mais destacado para o elemento Ba apresentando cerca de 70% de variação entre as concentrações dos períodos secos e chuvosos e menos destacado para Zn, com variação aproximada de 24% entre os períodos. Para este biomonitor, a análise das componentes principais (Figura 38) mostra que a sazonalidade é influenciada principalmente os elementos Cr, V, Pb, Ba e Zn.

A grama marinha *Halodule wrightii* apresenta o efeito da sazonalidade mais proeminente para Cu, e segundo a PCA este é o elemento que mais influencia esse efeito, nesse biomonitor.

Com relação às macroalgas, a *Padina sp.* foi a que apresentou menor influência da sazonalidade nas concentrações de Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Zn, sendo a máxima variação da concentração elementar entre os períodos encontrada no Cd (79%), e segundo a PCA o efeito da sazonalidade não influencia na composição deste biomonitor. A *Hypnéia sp.* e *Caulerpa sp.* tem seu efeito de sazonalidade principalmente influenciado pelos elementos Cd e Mo, e as maiores variações verificadas foram para Cd (216% e 81%, respectivamente).

Com o intuito de avaliar qual o efeito da presença dos demais elementos sobre o comportamento referente a sazonalidade para cada matriz, foi realizada a análise de componentes principais com todos os analitos. Esse resultado está apresentado na Figura 39.

Figura 39. Análise multivariada das 1ª e 2ª componentes principais para o efeito da sazonalidade de Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn, e seus vetores.



A análise da PCA conseguiu explicar 73,8% da dispersão dos dados. O estudo indica que a sazonalidade faz com que o mesmo biomonitor apresente comportamento diferente em relação aos elementos.

Esse estudo também evidencia que, para fins de monitoramento ambiental na BTS, o efeito da sazonalidade deve ser considerado.

#### **1.4.4.3-DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS POR ÁREA DE AMOSTRAGEM NOS SEDIMENTOS E BIOMONITORES.**

Esta secção se dedica a avaliação da distribuição elementar dos elementos potencialmente tóxicos (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn), das sete áreas de coleta, nos sedimentos, fanerógama marinha e macroalgas.

A fim de realizar uma comparação entre os resultados deste trabalho com os obtidos por outros autores em outras localidades, essa distribuição será discutida por biomonitor.

##### **1.4.4.3.1-AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR POR ÁREA DE AMOSTRAGEM NOS SEDIMENTOS**

As Figuras 40 a 45 apresentam a concentração dos elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn nas amostras de sedimentos nas sete localidades da BTS, nos quatro períodos de amostragem.

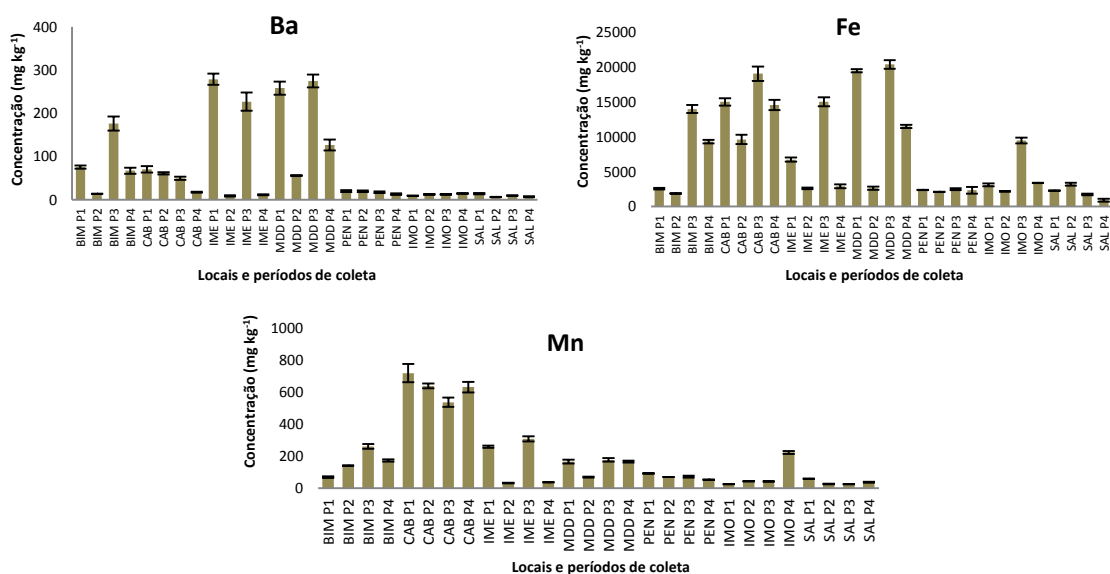
Bário é um elemento que não tem sua essencialidade bem definida, sendo considerado tóxico aos seres humanos em elevadas concentrações, pois pode acarretar em alterações nos sistemas cardiovasculares e neurológicos(US EPA, 2000). Embora esse elemento seja potencialmente contaminante, são escassos os trabalhos de determinação de Ba em sedimentos marinhos. Segundo a US EPA (2000), única legislação que indica limites para este elemento em sedimentos, abaixo de 20 mg kg<sup>-1</sup> não é provável a ocorrência de efeitos adversos na biota, no entanto, acima de 60 mg kg<sup>-1</sup> esses efeitos podem ser verificados.

De acordo com a Figura 40, e com a US EPA (2000), as concentrações de Ba em Penha, Ilha do Medo e Salinas da Margarida não apresentaram, em nenhum dos períodos, níveis considerados tóxicos à biota. Entretanto, Bimbarras (P1, P2 e P3), Caboto (P1, P2), Ilha de Maré (P1 e P3) e Madre de Deus (P1, P3 e P4) mostraram concentrações do elemento que podem indicar um provável efeito adverso à biota. Essas elevadas concentrações podem estar relacionadas à intensa atividade industrial e portuária nessas regiões.

Ferro e Mn são essenciais, mas em elevadas concentrações podem ser considerados contaminantes. Seus valores limites em sedimentos, assim como Ba,

são encontrados somente na legislação US EPA (2000). Os valores limites para Fe são  $17000 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $25000 \text{ mg kg}^{-1}$ , e para Mn são  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $500 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo o primeiro valor de cada elemento o limiar abaixo do qual existe baixa probabilidade de efeito adverso à biota, e o último o limiar acima do qual é provável efeito adverso à biota.

Figura 40. Concentração de Ba, Fe e Mn, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.



Ainda com base nos resultados obtidos, mostrados na Figura 40, os resultados para Fe nos sedimentos não se apresentaram prováveis de efeitos adversos à biota das regiões avaliadas, com exceção dos valores de Caboto em P3 e Madre de Deus P1 e P3. Os níveis mais elevados encontrados nessas regiões, assim como Ba, também podem estar associados às intensas atividades portuárias e industriais. No que tange às concentrações de Mn, apenas em Caboto foram verificados níveis concordantes com a possibilidade de efeitos adversos à biota, merecendo assim necessidade de maiores investigações nos organismos bentônicos da região.

A Tabela 14 apresenta as concentrações limites de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos, segundo a resolução 344/04 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). As Figuras 41 e 42 apresentam as concentrações destes elementos nos quatro períodos de coletas das sete regiões avaliadas na BTS. Cobalto não apresentou níveis quantificáveis nos sedimentos, em nenhum dos períodos, das sete



regiões estudadas, e Cd apenas em Bimarras e Ilha do Medo, no quarto período de coleta.

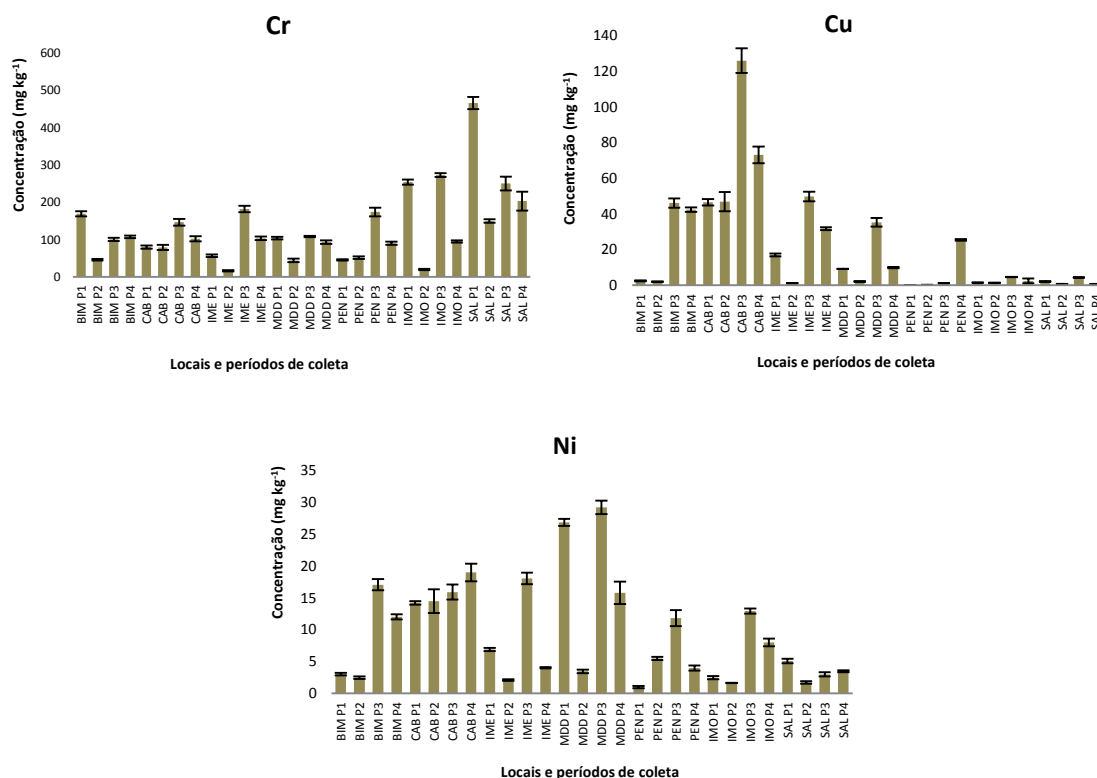
Tabela 14. Concentrações limites de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em sedimentos, segundo a resolução CONAMA 344/04.

Elemento	Concentração (mg kg <sup>-1</sup> )	
	Nível 1*	Nível 2**
Cd	1,2	9,6
Cr	81,0	370,0
Cu	34,0	270,0
Ni	20,9	51,6
Pb	46,7	218,0
Zn	150,0	410,0

\*Nível 1 – limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.

\*\*Nível 2 – limiar acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota.

Figura 41. Concentração de Cr, Cu e Ni com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.



Segundo a Figura 41 e a Tabela 14, exceto Salinas, todas as regiões em P2 mostraram valores de Cr indicativos de baixa probabilidade de efeito adverso na biota, estando, também, assim classificados os valores de Cr do primeiro período de coleta (P1) em Caboto, Ilha de Maré e Penha. Amostras coletadas em Salinas em P2

apresentaram valores acima do nível 2 da resolução CONAMA 344/04, que podem estar associados a uma contaminação pontual na região ou na coleta/análise. Os valores de Cr nos períodos P1, P2 e P3 de Bimbarras, Ilha do Medo, Madre de Deus e Salinas, e P3 e P4 de Ilha de Maré, Caboto e Penha estão compreendidos entre os limites dos níveis 1 e 2 dessa resolução, denotando que pode existir uma possibilidade de efeitos adversos à biota. Pode-se constatar também que as amostras de sedimentos apresentaram valores de Cu e Ni acima dos quais prováveis efeitos adversos à biota são esperados.

Os resultados de Cr, Cu e Ni nos sedimentos apresentam-se como indicativo da necessidade de monitoramento na BTS, uma vez que todos eles apontaram possibilidade de efeitos adversos à biota em um dos períodos de coleta de uma das sete regiões. Para Cr, recomenda-se também a análise por especiação química, de forma a investigar quais as espécies presentes nesta região, considerando a maior toxicidade deste elemento é na forma de Cr(VI).

Figura 42. Concentrações de Pb e Zn com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.

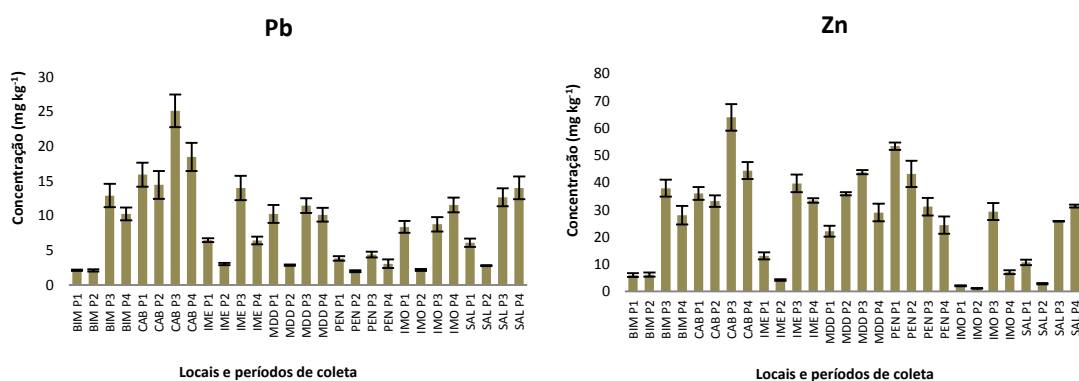


Figura 42 mostra os resultados de Pb e Zn, encontrados nas amostras de sedimento, dos quatro períodos de coleta, nas sete regiões avaliadas da BTS. Pode-se verificar que nenhuma das regiões apresentou valores preocupantes referentes a efeitos adversos à biota local, em comparação com a Tabela 14. No entanto, as maiores concentrações desses elementos foram encontradas em Caboto, evidenciando a necessidade de acompanhamento desses valores na região.

Molibdênio, embora seja um elemento potencialmente tóxico, não apresenta valores regulamentados para sedimentos em nenhuma legislação nacional ou internacional. Adicionalmente, são escassos os trabalhos de determinação deste elemento em sedimentos e por isso, a fim de obter um parâmetro para avaliar seu

impacto nas regiões avaliadas, será considerado o valor máximo de  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ , referente à recomendação da CETESB (2001) para esse elemento em solos. A Figura 43 elenca os resultados de Mo na BTS, e de acordo com esta figura e com o valor limite da CETESB, nenhuma das regiões avaliadas apresenta indício de contaminação.

A Figura 44 apresenta as concentrações de V nos sedimentos coletados nas regiões avaliadas da BTS, em todos os períodos amostrados. De acordo com a SQiRTs (Tabela de valores de referência da NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration) o valor de referência de risco para que V não provoque efeitos adversos à biota é de  $57 \text{ mg kg}^{-1}$ . E de acordo com os resultados obtidos, nenhuma das regiões avaliadas apresentaram risco de contaminação por vanádio. No entanto, Bimbarras, Ilha de Maré, Madre de Deus e Caboto mostraram os maiores valores de concentração para esse elemento. Isso já era esperado, pois o aumento das concentrações de V está associado a contaminação por óleos crus e derivados (GONet *al.*, 2007), e estas regiões localizam-se nas proximidades de uma grande refinaria e portos, tendo no seu histórico alguns acidentes por derramamento de petróleo, sendo o último noticiado em 2011.

Figura 43. Concentrações de Mo, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.

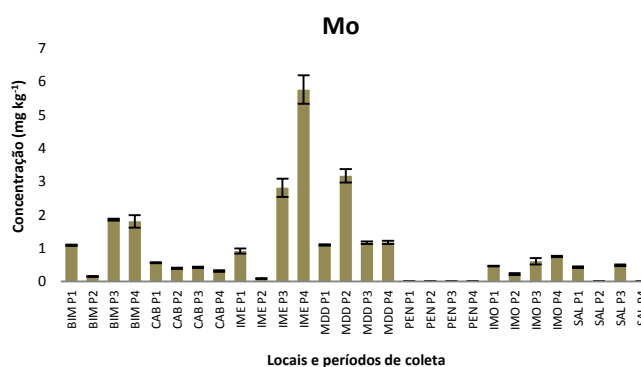
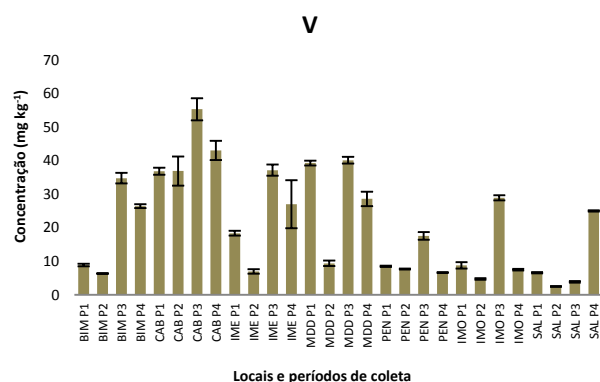
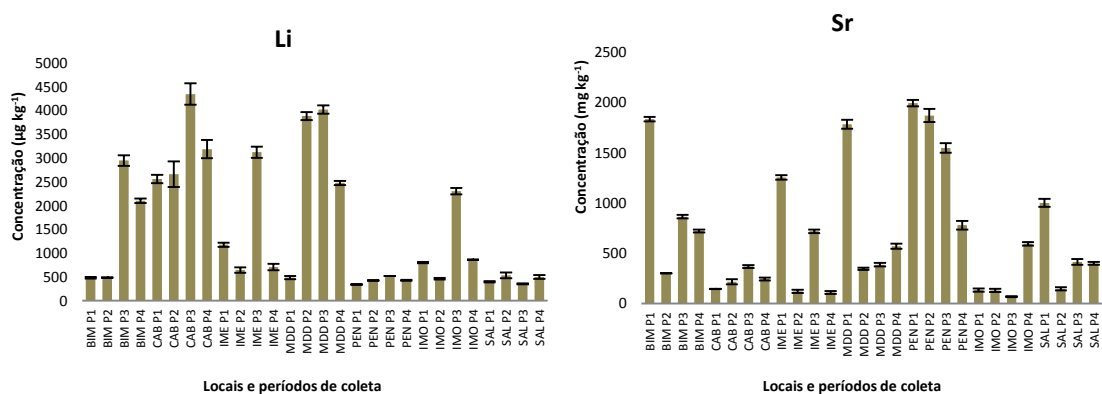


Figura 44. Concentrações de V, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.



A Figura 45 apresenta o resultado das concentrações de Li e Sr nos sedimentos das sete regiões estudadas da BTS, em todos os períodos de coleta. Estes elementos não apresentam valores de referência em nenhuma legislação nacional ou internacional, e são escassos os trabalhos de avaliação desses elementos em sedimentos.

Figura 45. Concentrações de Li e Sr, com desvio padrão, nos sedimentos dos quatro períodos de coleta das sete regiões avaliadas na BTS.



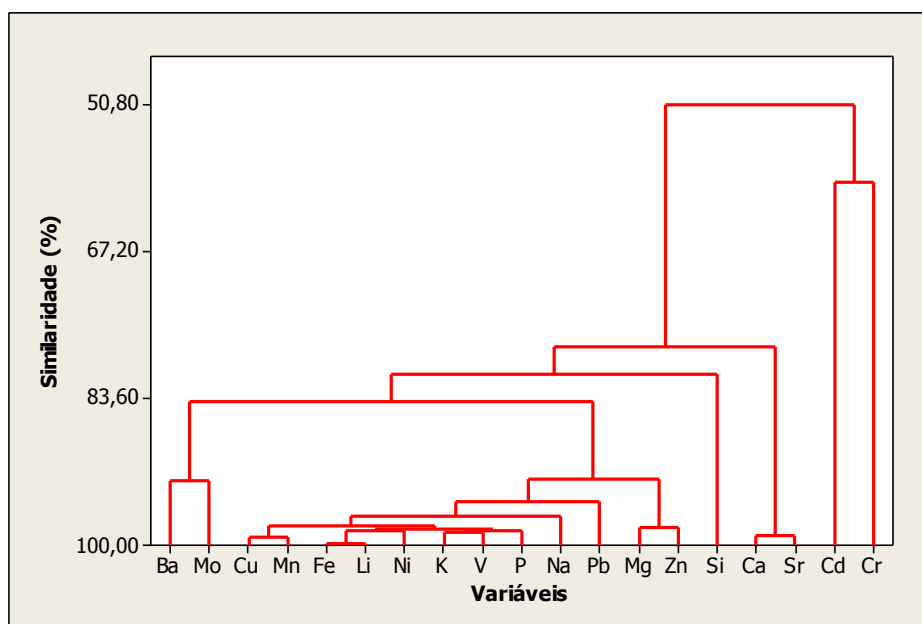
Entre os raros trabalhos que determinaram Sr em sedimentos está o de Bojakowska e colaboradores (1998). Segundo os autores, na Polônia os maiores valores de Sr em sedimentos de rio estão associados a depósitos naturais de gesso, enxofre e rochas carbonáticas, sendo considerado altos os valores encontrados no rio Olza,  $172 \text{ mg kg}^{-1}$ . E embora, não exista valor legislado para o elemento verifica-se que o presente trabalho apresenta valores bem superiores aos encontrados na

Fernanda Costa

Polônia. Entretanto, Brito (2011) apresentou valores de Sr em algas da BTS entre 47,2 – 4290 mg kg<sup>-1</sup> para Bimbarras, 70,6 – 5070mg kg<sup>-1</sup> para Penha, 264 – 2470mg kg<sup>-1</sup> para Ilha de Maré, 128 – 1620 mg kg<sup>-1</sup> para Salinas e 124 – 1580mg kg<sup>-1</sup> para Caboto, de modo que os valores encontrados nos sedimentos estão dentro do esperado para Sr nestas regiões.

Pela falta de dados de Li em sedimentos marinhos, e a fim de tentar entender os resultados encontrados no presente trabalho, tomaram-se por referência os resultados do elemento encontrados para organismos marinhos da região da BTS. Silva (2012) não encontrou concentrações quantificáveis de Li nos diferentes tecidos de seis espécies de peixes, mas Brito (2011) verificou que as concentrações de Li em macroalgas e fanerógama marinha variaram de 233 a 12200 µg kg<sup>-1</sup>. Assim, os valores encontrados estão dentro da faixa verificada anteriormente por Brito (2011).

Figura 46. Dendograma de correlação entre os sedimentos das sete regiões da BTS.



A exceção de Cd, os elementos que apresentam maior toxicidade parecem tender a se concentrarem nos sedimentos. Este comportamento pode estar relacionado com o alto teor de material orgânico de alta afinidade nos sedimentos e/ou material sulfetado. Por ser uma base mole o enxofre tende a se ligar e fixar ácidos moles, como Pb por exemplo.

A fim de entender o comportamento dos elementos traço (na presença dos demais) nos sedimentos, foi avaliado a porcentagem de correlação entre esses elementos nos sedimentos de todas as regiões, a partir de um dendograma e do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ). A Figura 46 apresenta o dendograma que mostra a similaridade entre os elementos na matriz de sedimentos, para todas as regiões amostradas.

Com base na Figura 46, é possível verificar que os elementos mais fortemente relacionados são: Cu e Mn ( $r = +0,983$ ), Fe e Li ( $r = +0,996$ ) e estes com Ni ( $r = +0,966$  e  $r = +0,944$ , respectivamente), K e V ( $r = +0,969$ ) e estes com P ( $r = +0,967$  e  $r = +0,922$ , respectivamente), Mg e Zn ( $r = +0,960$ ), Ca e Sr ( $r = +0,980$ ), Ba e Mo ( $r = +0,855$ ), para  $p < 0,05$  em todos os casos.

#### **1.4.4.3.2-AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR POR ÁREA DE AMOSTRAGEM EM *HALODULE WRIGHTII***

As Figuras 47 e 48 apresentam a concentração dos elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn nas amostras de *Halodule wrightii* das localidades da BTS, nos quatro períodos de amostragem.

Comparando os resultados do presente trabalho com a avaliação preliminar realizada por Brito (2011) nas regiões de Bimbarras, Salinas, Penha e Ilha de Maré, resumida na Tabela 16, as concentrações de Ba, Li e Pb nestas localidades da BTS e, Cd em Bimbarras, Cu em Bimbarras e Salinas, Ni na Penha, V em Salinas e Zn exceto em Salinas, têm se mantido constantes entre os anos de 2010 e 2013. Cádmio, com exceção em Bimbarras, Ni exceto na Penha, Cu apenas na Penha, Zn somente em Salinas, e Cr, Li e Mn em todas as regiões em comum, apresentaram aumento nas suas concentrações entre os períodos avaliados (2010-2013). Verificou-se a diminuição das concentrações neste período dos teores de Cu em Ilha de Maré e de V em Bimbarras, Penha e Ilha de Maré.

Figura 47. Concentrações de Ba, Cr, Cu, Fe, Li, Mn e Mocom desvio padrão, em amostra de *Halodule wrightii*, nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.

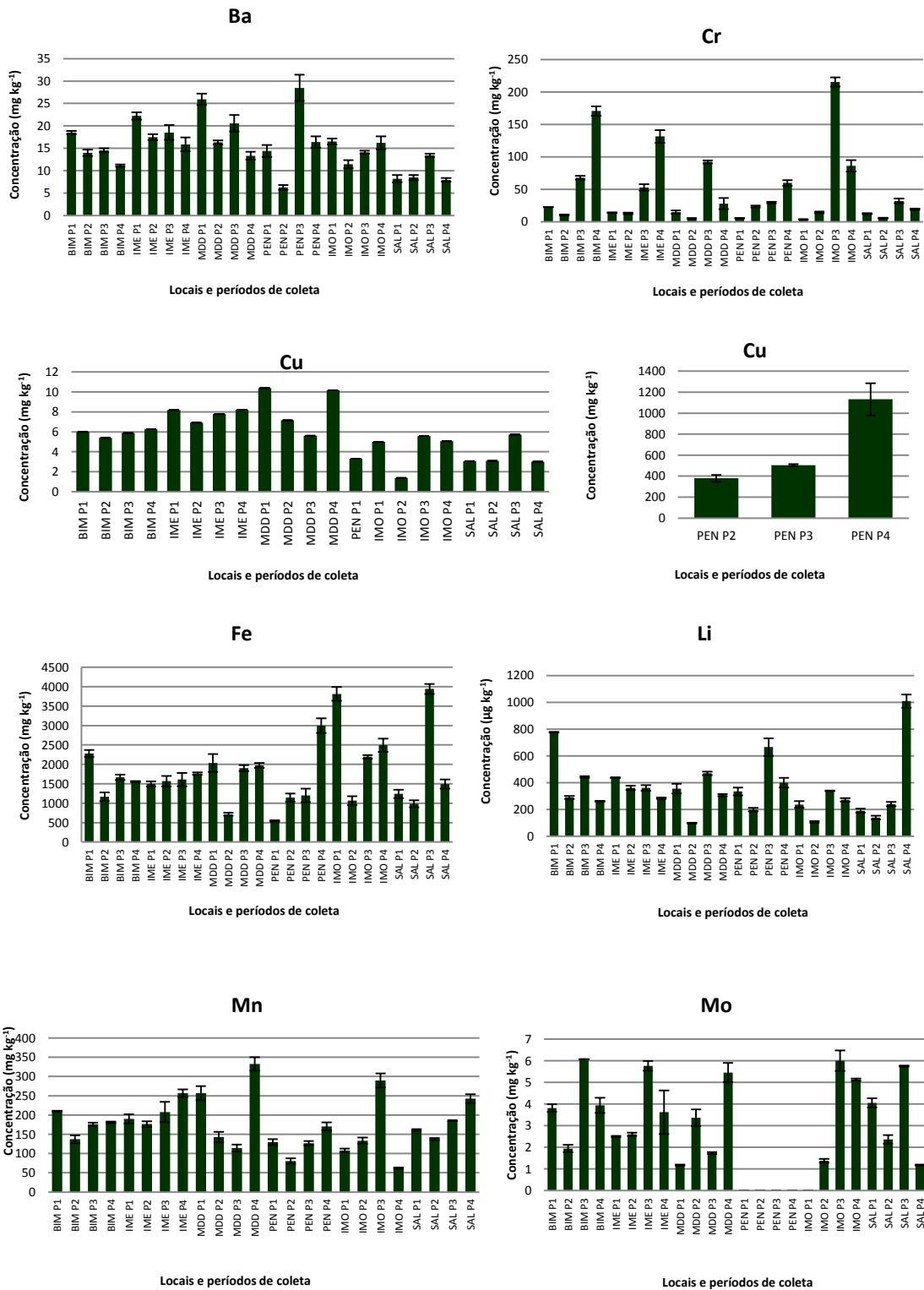


Figura 48. Concentrações de Ni, Pb, Sr, V e Zn, com desvio padrão, em amostra de *Halodule wrightii*, nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.

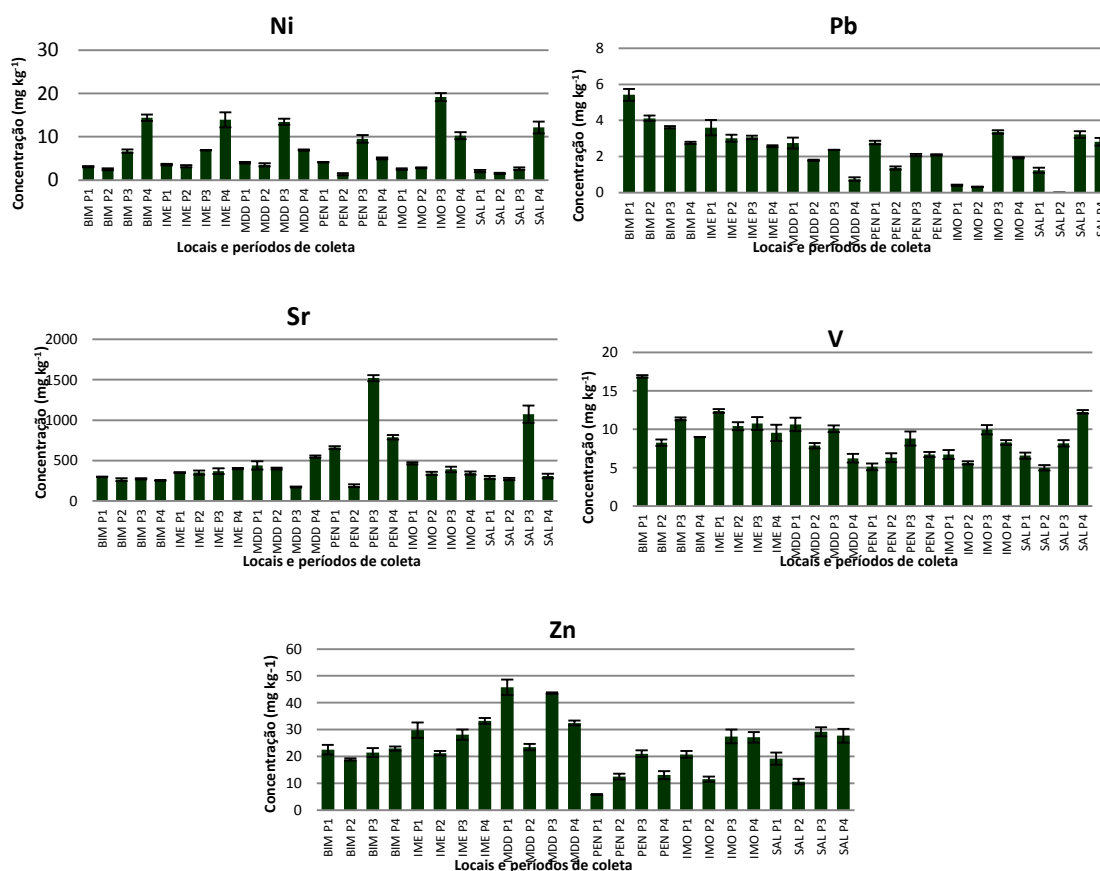


Tabela 15. Resultados de elementos traço em fanerógamas marinhas nos últimos 15 anos ao redor do mundo.

Referência	Local	Elementos (mg kg <sup>-1</sup> )										
		Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Al-Bader <i>et al.</i> , 2014	Kwait	*	*	50,6-89,8	5,0-8,4	*	*	55,6-87,2	17,4-32,6	*	*	*
Stankovi'cet <i>al.</i> , 2014	Mar Adriático	0,2-4,4	0,2-8,7	1,5-19,6	318,3-2791,0	57,0-385,0		20,9-39,8	2,5-23,0			34,9-370,0
Kilminster, 2013	Austrália	0,3-0,6	*	80,0	10000,0-35000,0	1000,0-1500,0	*	6	*	*	*	40,0-60,0
Hsieh <i>et al.</i> , 2013	Tawain	1,5	10,2	154,7								88,5
Maleaet <i>et al.</i> , 2013	Grécia	*	20,0-250,0	*	*	*	0,2-1,3	0,5-3,5	*	60,0-100,0	5,0-12,0	*
Richir <i>et al.</i> , 2013	Bélgica	1,3-2,3	0,1-0,2	7,4-9,3	43,0-81,0	4,4-42,4	1,3-2,0	23,1-37,4	0,3-1,0		0,6-3,9	67,0-78,0
Lei <i>et al.</i> , 2012	China	1,8-3,9	*	5,6-20,2	*	*	*	*	6,77-18,50	*	*	10,6-63,2
Luy <i>et al.</i> , 2012	França	1,2-2,6	0,2-0,4	11,4-16,8	92,0-126,0	14,0-76,0	0,8-2,5	13-39	0,6-3,0		1,2-9,9	34,0-107,0
Kannan <i>et al.</i> , 2011	Índia	0,1-0,4	1,0-4,0	2,9-7,8	67,6-156,6	7,2-23,4	*	*	0,8-1,5	*	*	*
Lafabrie <i>et al.</i> , 2009	França/Itália	*	1,1-1,3	*	*	*	*	114,4-142,2	12,4-13,1	*	*	*
Lafabrie <i>et al.</i> , 2008	Corséga	1,5-4,0	0,2-1,0	*	*	*	*	14,6-48,7	1,3-3,4	*	*	*
Lafabrie <i>et al.</i> , 2007	Mediterrâneo	2,1-5,4	0,2-1,2	*	*	*	*	27,5-60,3	1,4-1,8	*	*	*
Campanella <i>et al.</i> , 2001	Mediterrâneo	0,4-6,1	0,1-1,5	5,0-23,9	*	*	*	*	0,2-16,9	*	*	41,0-163,0
Prange <i>et al.</i> , 2000	Austrália	*	0,0-100,0	0,0-25,0	0,0-4000,0	*	*	*	*	*	*	0,0-200,0

\*Concentração elementar não avaliada pelos autores.



De acordo com Resolução CONAMA 420/09, as concentrações de Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (em  $\text{mg kg}^{-1}$  de peso seco) para prevenção em solos são: 150; 1,3; 75; 60; 30; 72; 300, respectivamente. Os valores orientadores para investigação de solos em área industrial passam a ser: Ba ( $750\text{mg kg}^{-1}$ ), Cd ( $20\text{mg kg}^{-1}$ ), Cr ( $400\text{mg kg}^{-1}$ ), Cu ( $600\text{mg kg}^{-1}$ ), Ni ( $130\text{mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $900\text{mg kg}^{-1}$ ), V ( $1000\text{mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $2000\text{mg kg}^{-1}$ ), todos em peso seco. Como não existem valores legislados para concentrações elementares limites em fanerógama marinha, esses serão os valores utilizados para comparação com os resultados obtidos no presente trabalho.

Levando em consideração os valores da resolução brasileira supracitada, as concentrações de Ba, Ni, Pb e Zn em todas as localidades, Cd em Bimbarras, Cr em Salinas e Penha, e Cu em Madre de Deus, Ilha do Medo, Bimbarras e Salinas estão abaixo dos valores limites para prevenção em solos.

Cádmio (em Ilha de Maré, Penha e Ilha do Medo) apresentou valores bem acima do permitido para investigação em solos de área industrial, com destaque para P3 ( $122,56 \pm 4,17\text{mg kg}^{-1}$ ) e P4 ( $41,39 \pm 1,44 \text{mg kg}^{-1}$ ) em Ilha de Maré, P2 ( $80,46 \pm 7,09\text{mg kg}^{-1}$ ), P3 ( $106,96 \pm 9,44\text{mg kg}^{-1}$ ) e P4 ( $240,05 \pm 210,03\text{mg kg}^{-1}$ ) em Penha, e P2 ( $40,70 \pm 4,14\text{mg kg}^{-1}$ ) em Ilha do Medo. Acima desse limite também está a concentração de Cu em P4 na praia da Penha ( $1132,65 \pm 113,43\text{mg kg}^{-1}$ ). O aumento das concentrações de Cd e Cu podem estar relacionados à grande atividade portuária nas proximidades de Ilha de Maré e Penha, bem como a presença de intensa atividade industrial no entorno da Ilha de Maré. Na Ilha do Medo uma provável explicação pode ser a implantação das plataformas P-59 e P-60, bem como seu funcionamento, em São Roque do Paraguaçu (município bem próximo à ilha). Os valores de Cd e Cu são indicativos de contaminação ambiental e devem ser investigados e constantemente monitorados, a fim de avaliar os riscos ambientais e à saúde dos habitantes locais e ser possível propor medidas de reparação e minoração dos efeitos danosos.

Tabela 16. Faixas de concentrações de Ba, Cd, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, V e Zn em *Halodule wrightii* coletadas na BTS (Brito, 2011).

Elementos	Resultados (mg kg <sup>-1</sup> )	Região de Coleta
Ba	12,1 – 18,5	Bimbarras
	3,99 – 14,4	Salinas
	3,72 – 32,0	Penha
Cd	3,73 – 28,0	Ilha de Maré
	0,656 – 1,680	Bimbarras
	0,293 – 0,599	Salinas
Cr	0,135 – 0,254	Penha
	0,322 – 0,582	Ilha de Maré
	3,02 – 6,60	Bimbarras
Cu	1,58 - 4,93	Salinas
	3,95 - 10,4	Penha
	1,15 – 6,16	Ilha de Maré
Li	5,34 – 9,51	Bimbarras
	3,88 – 5,38	Salinas
	2,32 – 3,87	Penha
Mn	13,1 – 13,4	Ilha de Maré
	1,21 - 3,17	Bimbarras
	0,907 - 4,61	Salinas
Ni	0,645 - 6,47	Penha
	0,980 – 1,60	Ilha de Maré
	55,7 - 133,0	Bimbarras
Pb	40,8 - 92,0	Salinas
	22,8 - 93,1	Penha
	63,0 – 152,0	Ilha de Maré
V	3,42 – 9,80	Bimbarras
	1,95 - 4,60	Salinas
	5,23 – 9,56	Penha
Zn	2,31 - 9,87	Ilha de Maré
	2,48 – 3,66	Bimbarras
	1,06 - 5,18	Salinas
Zn	0,873 - 3,32	Penha
	1,32 – 4,23	Ilha de Maré
	10,5 – 20,7	Bimbarras
Zn	3,44 - 10,9	Salinas
	11,8 – 22,4	Penha
	3,39 – 18,0	Ilha de Maré
Zn	20,0 – 29,2	Bimbarras
	13,1 - 15,1	Salinas
	13,5 – 20,3	Penha
Zn	21,2 – 39,5	Ilha de Maré

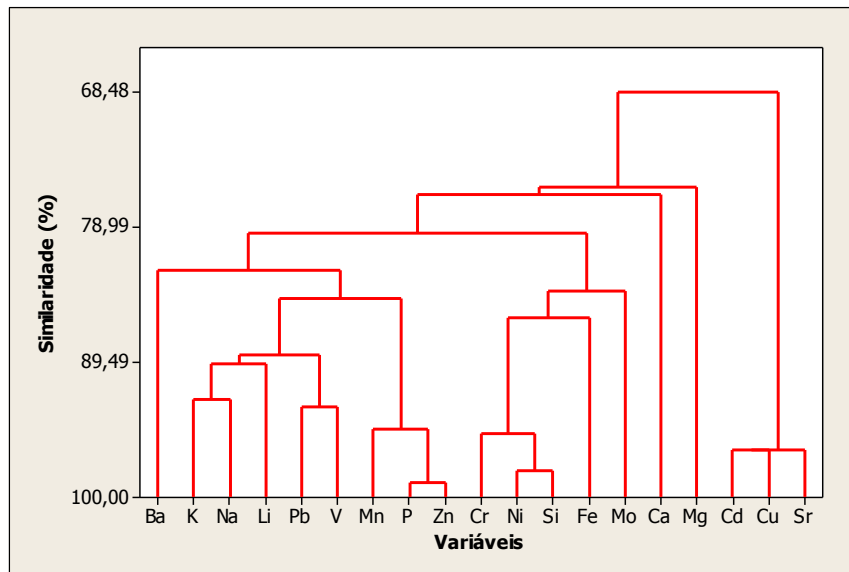
Os valores de Cu em Ilha de Maré, e Cr em Madre de Deus, Ilha do Medo, Bimbarras e Ilha de Maré, estão abaixo dos valores limites para solos em área industrial, mas acima do limite de prevenção. As concentrações de V em todas as regiões avaliadas estão abaixo dos limites para solos em área industrial, mas nada pode ser afirmado quanto ao valor de prevenção, pois esse não é informado na resolução CONAMA 420/09.

Quando comparados com o trabalho de Brito (2011), os valores de Mn encontrados estão mais elevados em todas as regiões em comum de coleta, com concentrações máximas de  $210,2 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  em Bimbarras (P1),  $256,7 \pm 9,8 \text{ mg kg}^{-1}$  em Ilha de Maré (P4),  $332,4 \pm 17,5 \text{ mg kg}^{-1}$  em Madre de Deus (P4),  $170,4 \pm 10,6 \text{ mg kg}^{-1}$  em Penha (P4),  $289,9 \pm 18,1 \text{ mg kg}^{-1}$  em Ilha do Medo (P3) e  $210,2 \pm 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$  em Salinas (P4). No entanto, essas concentrações estão abaixo do limite estabelecido pela US EPA (1977) para provocar efeitos adversos à biota.

As concentrações de Fe encontradas em amostras de fanerógama marinha da BTS são comparáveis às encontradas no mar Adriático e na Austrália por Stankovič *et al.* (2014) e Prange *et al.* (2000), respectivamente (Tabela 12), e são consideradas baixas para provocar efeitos adversos à biota, segundo a US EPA (1977) para sedimentos.

Além de serem raramente determinados por outros autores, não existem legislações referentes à Mo e Sr em fanerógamas marinhas ou plantas no Brasil, sendo o valor orientador mais próximo para Mo elencado pela CETESB (2001) para solos, de  $25 \text{ mg kg}^{-1}$ . Os poucos autores que determinaram esses elementos em gramas marinhas nos últimos 15 anos estão citados na Tabela 15, e comparando os resultados deste trabalho com os citados, pode-se considerar que as concentrações de Mo e Sr na BTS são bem mais altas que as relatadas na Grécia, Bélgica e França. E embora as concentrações de Mo estejam abaixo do limite estabelecido pela CETESB para solos (2001), vale salientar que são necessárias maiores investigações para avaliação do impacto ambiental por esses elementos nessa baía.

A fim de entender o comportamento dos elementos traço (na presença dos demais) nas amostras de *Halodule wrightii*, foi avaliada a porcentagem de correlação entre esses elementos nessas amostras de todas as regiões, a partir de um dendograma. Adicionalmente foi avaliada, a partir do coeficiente de correlação de Pearson (r), a correlação entre os elementos nos sedimentos e a *Halodule wrightii*. A Figura 49 apresenta o dendograma que mostra a correlação entre os elementos na amostra de *Halodule wrightii*, para todas as regiões amostradas.

Figura 49. Dendograma de correlação entre as amostras de *Halodule wrightii* da BTS.

Com base na Figura 49, é possível verificar que os elementos mais fortemente relacionados são: Cd, Cu e Sr; Ni e Si (e estes com Cr), P e Zn (e estes com Mn), Pb e V, Na e K, em todos os casos apresentando correlações superiores a 90%.

A partir da avaliação do coeficiente de correlação de Pearson, para  $p < 0,05$ , verificou-se que Ba, Ca, K, Mn, Mo, Ni, P, Sr e V apresentaram correlação positiva entre os sedimentos e a grama marinha. No entanto, apenas os elementos Ba ( $r = +0,750$ ), Mn ( $r = +0,574$ ), P ( $r = +0,536$ ), Sr ( $r = +0,674$ ) e V ( $r = +0,558$ ) apresentaram correlações maiores que 50%, podendo indicar que as concentrações desses elementos encontrada na grama podem terem sido absorvidas a partir dos sedimentos. Cádmio, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Na e Si apresentaram correlação negativa, mas apenas Mg ( $r = -0,573$ ) e Si ( $r = -0,615$ ) apresentaram correlações superiores a 50%, o que pode indicar que esses elementos podem terem sido absorvidos a partir da coluna d'água. Alguns resultados do presente trabalho, para correlação dos elementos entre os sedimentos e grama marinha, são concordantes com os resultados de Lafabrie *et al.* (2007), que encontrou correlações positivas entre sedimentos e fanerógama marinha *Posidonia oceanica* para Ni, e correlações negativas para Cd.

#### **1.4.4.3.3-AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR POR ÁREA DE AMOSTRAGEM EM *PADINA SP.*, *HYPNÉIA SP.* E *CAULERPA SP.***

As Figuras 50 a 53 apresentam a concentração dos elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn nas amostras de *Padina sp.*, *Hypnéia sp.* e *Caulerpa sp.*, das sete localidades da BTS, nos quatro períodos de amostragem. A Tabela 17 apresenta as concentrações elementares encontradas por Brito (2011) nas algas coletadas na BTS comparadas ao presente trabalho, e a Tabela 18, os resultados das concentrações elementares em macroalgas de diversas partes do mundo de 2001 a 2014.

As concentrações dos elementos traço variaram entre as macroalgas, mas também entre as mesmas espécies de locais diferentes. Essas variações nas quantidades elementares podem estar associadas a fatores bióticos (tamanho, idade, sexo, morfologia e capacidade de metabolização dos elementos por cada organismo), abióticos (espécies metálicas, níveis tróficos e associações/competição entre as espécies e os sítios de ligações dos organismos) e antrópicos, bem como à distribuição heterogênea nos ecossistemas inerentes aos fatores geológicos de cada região (Benkdad *et al.*, 2011; Sawidi *et al.*, 2001).

Com base na Tabela 17, em relação às algas pardas, as concentrações de Ba, Cr e Cu apresentaram-se mais elevadas nas amostras de *Padina sp.*, coletadas em Bimarras, Penha, Salinas e Ilha de Maré, com exceção dos resultados de Cu em Ilha de Maré, que se apresentaram constantes.

Tabela 17. Concentrações elementares em algas marrons, verdes e vermelhas da BTS, por Brito (2011), comparadas às encontradas no presente trabalho.

Local	Amostra	Elementos (mg kg <sup>-1</sup> )																			
		Ba		Cd		Cr		Cu		Li		Mn		Ni		Pb		V		Zn	
		Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)	Brito (2011)	Costa (2014)
Bimbarras	Algas pardas	1,97-81,2	68,6-137,3	0,166-6,130	-	2,02-8,50	20,6-192,8	2,75-15,5	10,1-56,9	0,97-3,04	0,6-1,5	34,8-164	98,7-363,3	2,41-10,2	6,4-27,2	0,67-7,16	3,9-9,7	3,29-14,6	9,0-23,0	7,64-41,7	31,9-53,6
	Algas verdes	13,0-69,3	4,0-10,1	0,14-2,04	-	1,96-10,8	19,0-50,4	2,05-10,7	2,8-5,1	1,20-5,07	0,1-0,3	89,2-165	93,9-180,9	3,28-13,5	5,4-9,6	1,54-4,56	1,9-2,2	2,29-21,5	4,5-15,8	6,63-45,9	5,9-13,0
	Algas vermelhas	8,40-27,8	15,9-31,7	1,44-4,41	-	6,31-9,26	30,9-79,1	7,67-18,4	5,4-71,6	1,44-2,90	0,7-1,0	89,2-106	188,1-354,8	15,5-15,9	6,3-12,2	2,08-2,25	2,3-4,4	17,5-30,1	9,7-15,8	12,4-25,7	28,7-44,3
	Algas pardas	2,0-40,0	34,1-52,1	<LOQ-0,907	-	3,29-12,0	18,1-41,6	1,46-4,65	4,2-24,0	1,84-10,1	0,6-0,8	32,2-130	162,5-348,6	2,35-17,2	4,6-9,9	1,11-4,55	3,1-6,8	3,62-17,6	6,7-13,2	4,95-26,8	25,1-40,2
Praia da Penha	Algas verdes	1,30-46,2	8,1-10,9	0,05-0,79	-	1,01-11,0	16,5-113,6	1,00-4,76	1,2-2,4	0,23-6,55	0,2-0,4	9,48-88,1	38,0-92,7	2,59-12,1	1,2-12,9	0,37-2,37	1,2-2,2	1,21-15,7	2,1-4,9	4,56-23,5	11,85-24,7
	Algas vermelhas	-	19,9-21,8	-	-	-	22,6-69,7	-	2,8-4,3	-	0,9-1,0	-	78,4-279,4	-	4,7-11,4	-	2,6-2,9	-	8,0-15,5	-	13,5-25,6
	Algas pardas	32,0-36,5	39,7-57,1	0,923-3,25	-	5,84-9,86	13,4-38,0	3,41-7,01	4,3-87,6	2,24-6,76	0,4-0,8	129-210	169,8-347,5	5,20-10,3	4,5-6,4	1,83-4,13	3,2-11,4	6,20-12,6	6,7-10,5	11,3-20,4	22,5-60,2
	Algas vermelhas	7,65-30,4	16,4-33,5	1,32-2,84	-	7,03-7,87	24,0-84,2	5,37-10,5	3,7-6,4	1,11-2,95	0,7-2,3	99,3-157	150,8-629,1	9,03-17,3	4,5-12,6	<LOQ-2,04	0,6-6,5	7,48-16,6	7,8-19,9	12,9-24,3	23,8-43,6
Salinas da Margarida	Algas pardas	2,36-55,1	45,7-91,1	0,11-1,70	-	0,8-10,6	24,7-117,2	13,4-57,8	5,1-53,8	1,11-11,4	0,8-1,5	10,4-253	278,8-309,1	6,03-10,5	5,8-17,4	2,56-8,05	3,8-6,1	3,79-30,2	10,9-16,4	20,1-56,6	32,5-51,9
	Algas verdes	33,4	2,1-11,4	0,172	-	10,0	9,5-92,2	57,4	1,4-3,8	9,64	0,1-0,4	162	14,9-148,2	7,61	4,6-11,8	5,95	0,4-2,4	11,2	4,9-10,3	33,2	11,5-18,6
	Algas vermelhas	15,2	25,4-30,3	0,04	-	4,42	30,4-64,1	23,0	16,3-42,1	2,90	0,8-1,1	162	239,3-317,0	8,16	6,6-10,6	2,51	2,9-4,2	8,14	9,1-14,0	20,1	32,8-41,8

Comparando as algas verdes com a *Caulerpa sp.* verificou-se que as concentrações de Ba, Cr e Cu diminuíram em todas as localidades, com ressalva nas concentrações de Cu na Praia da Penha que aumentaram.

A respeito das algas vermelhas comparadas às amostras de *Hypnéia sp.*, foi observado um aumento das concentrações de Ba na Ilha de Maré, de Cr em Salinas e Bimbarras, e Cu em Bimbarras e Ilha de Maré; diminuição das concentrações de Cr na Ilha de Maré e de Cu em Salinas.

Em todas as localidades e amostras, as concentrações máximas de Ba foram bem inferiores às de Malea *et al.* (2014) e Chaves (2012); as de Cr e Cu mais elevadas que todos os trabalhos apresentados na Tabela 18, e segundo Malea *et al.* (2014) esses resultados estão de acordo com os encontrados em áreas poluídas.

Não foram encontradas concentrações quantificáveis de Co em nenhuma das amostras coletadas. As concentrações de Cd variaram de <LQ a 8,8 mg kg<sup>-1</sup> nas amostras de *Hypnéia sp.*, de <LQ a 6,0 mg kg<sup>-1</sup> nas amostras de *Caulerpa sp.* e de <LQ a 7,8mg kg<sup>-1</sup> em *Padina sp.* Para todas as amostras os maiores valores foram encontrados em Bimbarras.

As concentrações de Fe variaram entre 563 – 11039 mg kg<sup>-1</sup> na *Padina sp.*, 383 – 4099mg kg<sup>-1</sup> na *Caulerpa sp.* e 500 – 7919mg kg<sup>-1</sup> na *Hypnéia sp.* Segundo Storelli *et al.* (2001) as altas concentrações desse elemento, quando comparada aos demais, pode ser devida a vários fatores, tais como: necessidade do elemento para o crescimento normal das plantas marinhas, habilidade da maior parte das espécies de algas biomagnificar Fe do ambiente, bem como contaminação antrópica. De acordo com Giusti *et al.* (2001), existe uma possibilidade das algas se contaminarem pela eliminação dos oxi-hidróxidos de Fe presente nas partículas finas dos sedimentos.

Comparado aos trabalhos apresentados nas Tabelas 17 e 18, as concentrações de Li e Sr do presente trabalho apresentaram-se baixas em todas as amostras e regiões de coleta.

Com relação às algas pardas, Mn apresentou concentrações aumentadas em comparação à Brito (2011), com resultados comparáveis aos de Malea *et al.* (2014), Ryan *et al.* (2012) e Giusti *et al.* (2001). No que tange às algas verdes, não houve

variações nas concentrações entre 2010 e 2013, de acordo com Brito, em Bimbarras, Ilha de Maré e Penha. As maiores concentrações desse elemento em *Caulerpa sp.* foram observadas na Ilha do Medo, sendo próximas às encontradas em regiões contaminadas, como em Malea *et al.* (2014) e Sawidi *et al.* (2001). Verificou-se considerável aumento nas concentrações de Mn nas algas vermelhas da BTS (ver Tabela 14), apresentando os valores mais críticos em Salinas, relacionando-se aos encontrados por Malea *et al.* (2014) e Sawidi *et al.* (2001).

Com base nos trabalhos de Chaves (2012) e Ferreira *et al.* (2012), que avaliaram Mo em algas vermelhas no Brasil, as concentrações desse elemento no presente trabalho são consideradas baixas, sem indicativo de contaminação.

As maiores concentrações de Ni foram constatadas em amostras de *Padina sp.* de Madre de Deus e Bimbarras, e de *Caulerpa sp.* na Ilha do Medo. Essas concentrações apresentam semelhanças às encontradas por Malea *et al.* (2014), Ryan *et al.* (2012), Benkdad *et al.* (2011) e Sawidi *et al.* (2001). Vale salientar, que as máximas concentrações desse elemento encontrada por Brito (2011) foram em torno de  $17 \text{ mg kg}^{-1}$  nas amostras de algas pardas da Praia da Penha e algas vermelhas de Salinas.

Com base nos dados divulgados por Brito (2011), verificou-se um aumento nas concentrações de Pb e Zn em Salinas, Bimbarras e Penha, bem como Zn também na Ilha de Maré, no entanto esses valores são menores ou similares aos de Pb encontrados por Chaves (2012) e Ferreira *et al.* (2012) na costa nordeste do Brasil, mas Zn só é menor que os encontrados nas algas pardas por Ferreira *et al.* (2012). As concentrações mais altas desses elementos foram observadas nas amostras de *Padina sp.* coletadas em Caboto, sendo não indicativas de contaminação antrópica para Zn, mas sim para Pb ( $15,8 \pm 0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), segundo trabalhos apresentados na Tabela 18.



Figura 50. Concentrações de Ba, Cr e Cu, com desvio padrão, em amostra de *Padina sp.*, *Hypnéia sp.* e *Caulerpa sp.*, nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.

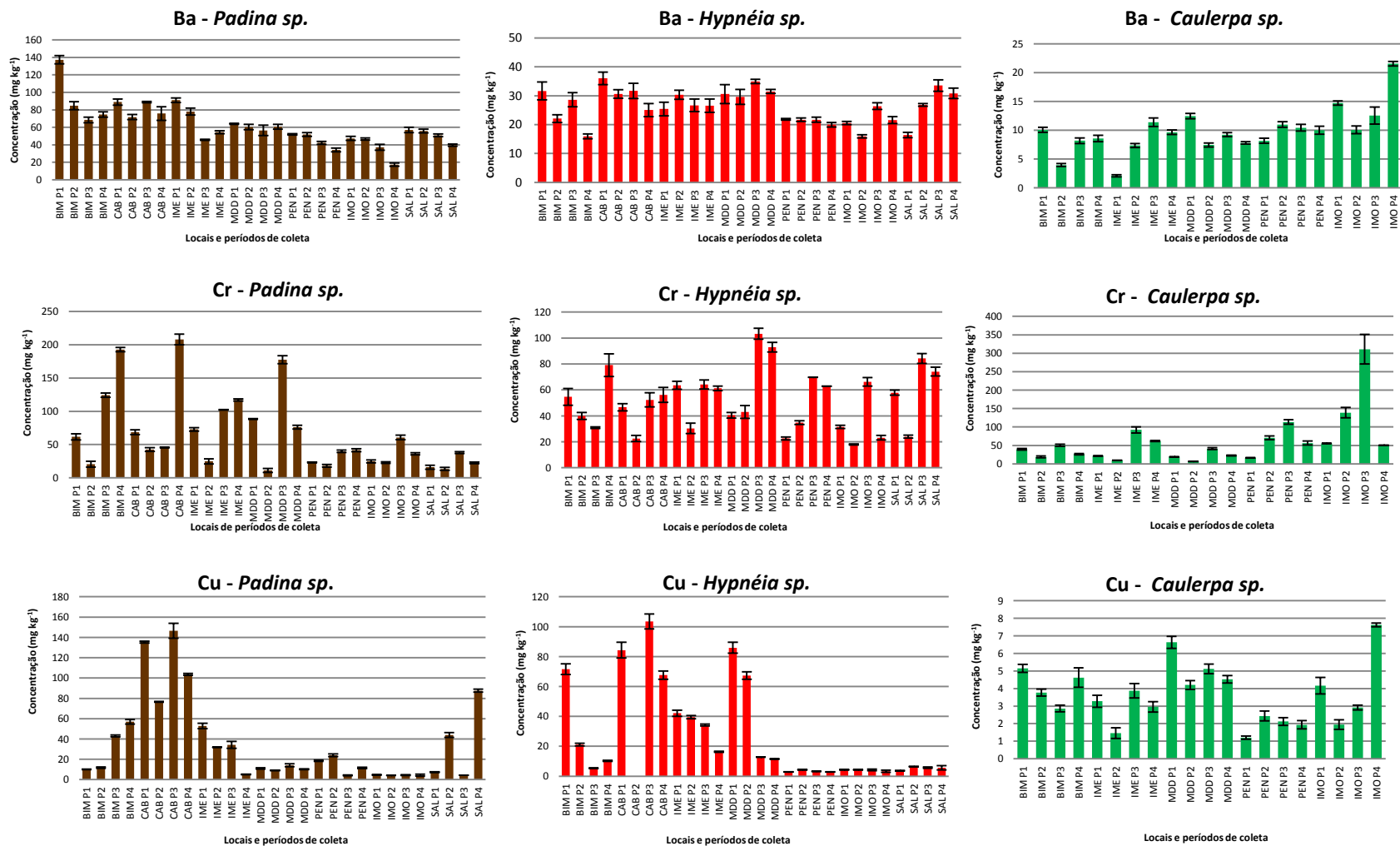


Figura 51. Concentrações de Fe, Li e Mn, com desvio padrão, em amostra de *Padina sp.*, *Hypnéia sp.* e *Caulerpa sp.*, nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.

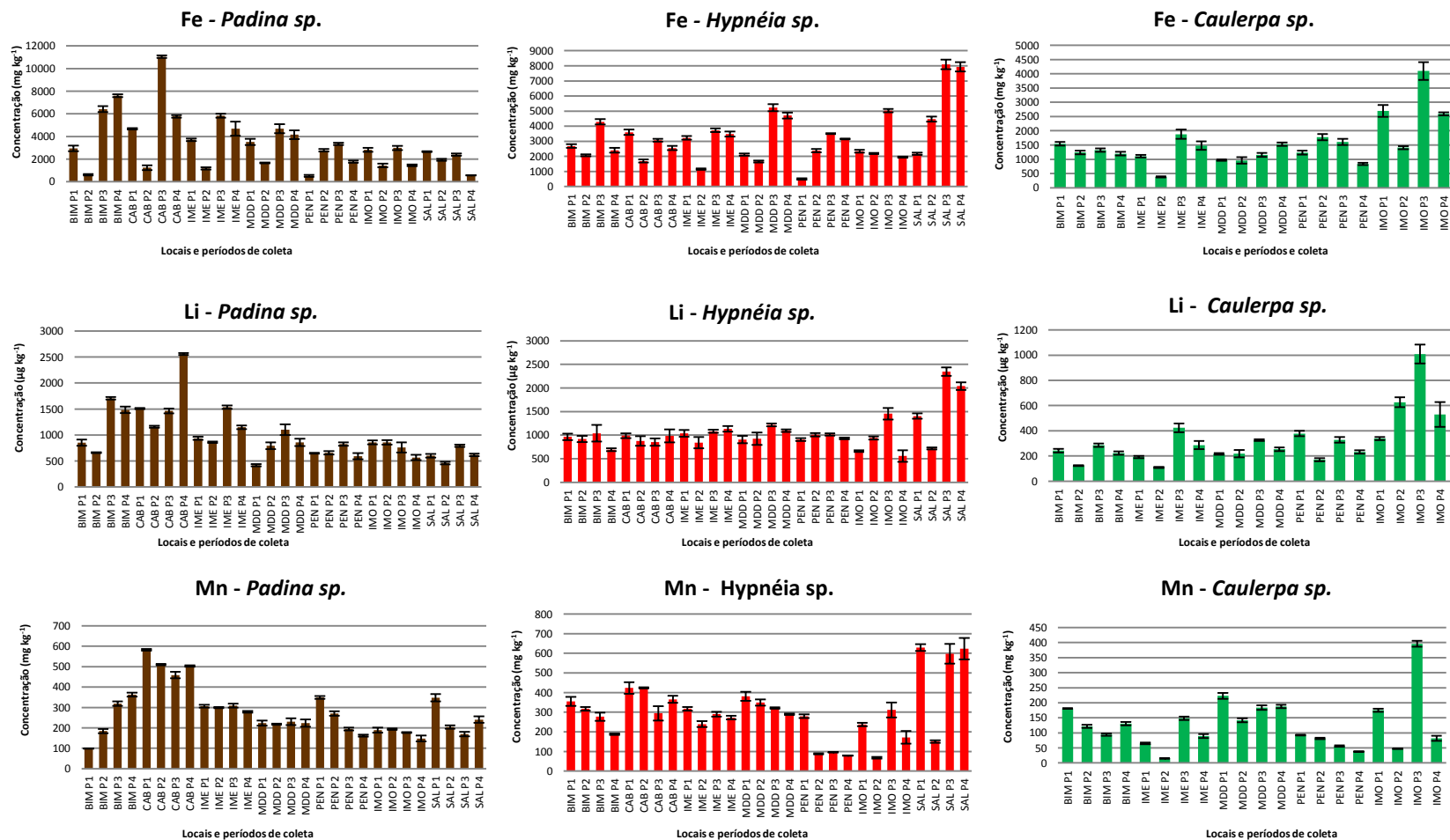


Figura 52. Concentrações de Mo, Li e Pb, com desvio padrão, em amostra de *Padina sp.*, *Hypnéia sp.* e *Caulerpa sp.*, nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.

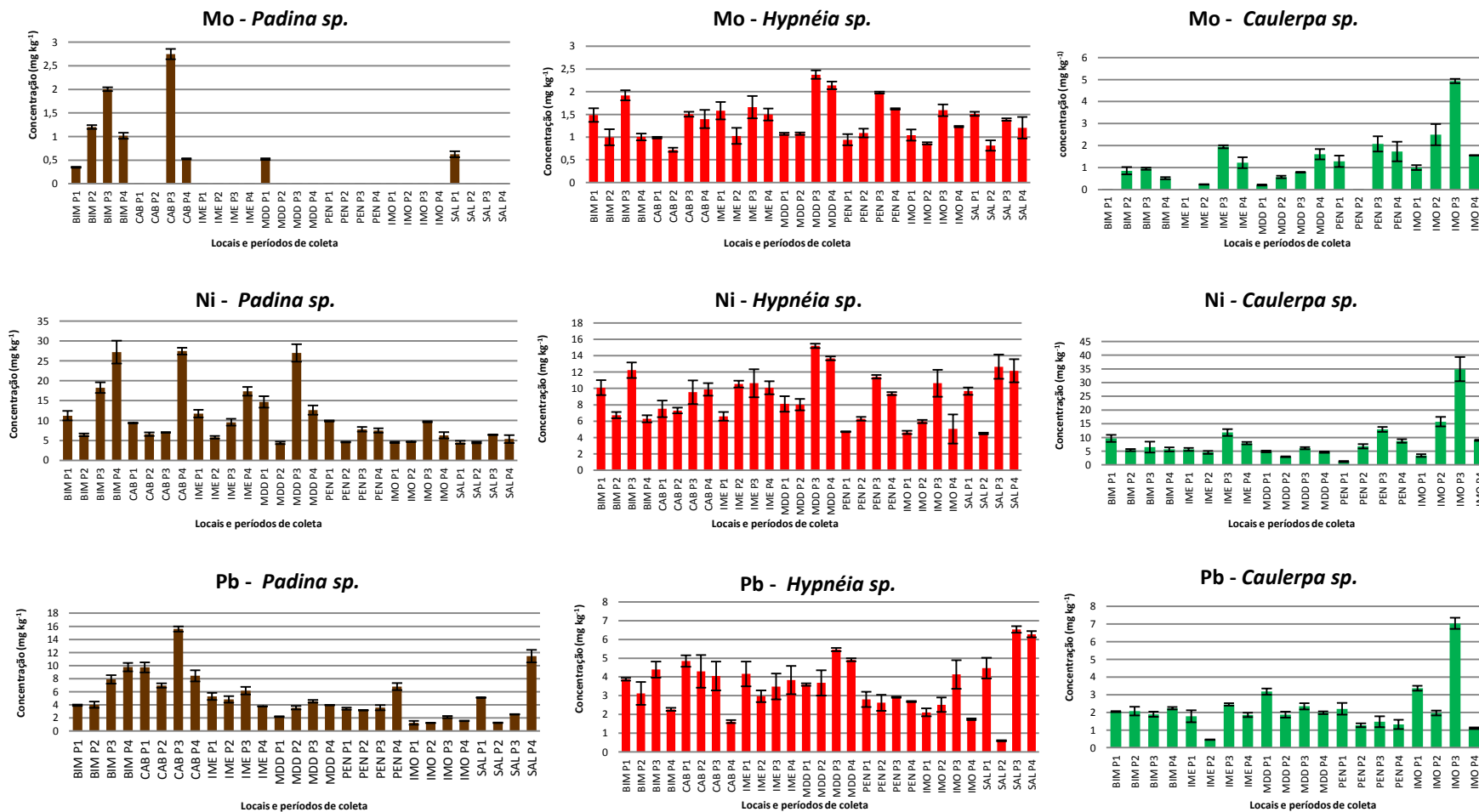


Figura 53. Concentrações de Sr, V e Zn, com desvio padrão, em amostra de *Padina sp.*, *Hypnéia sp.* e *Caulerpa sp.*, nos quatro períodos de coleta das regiões avaliadas na BTS.

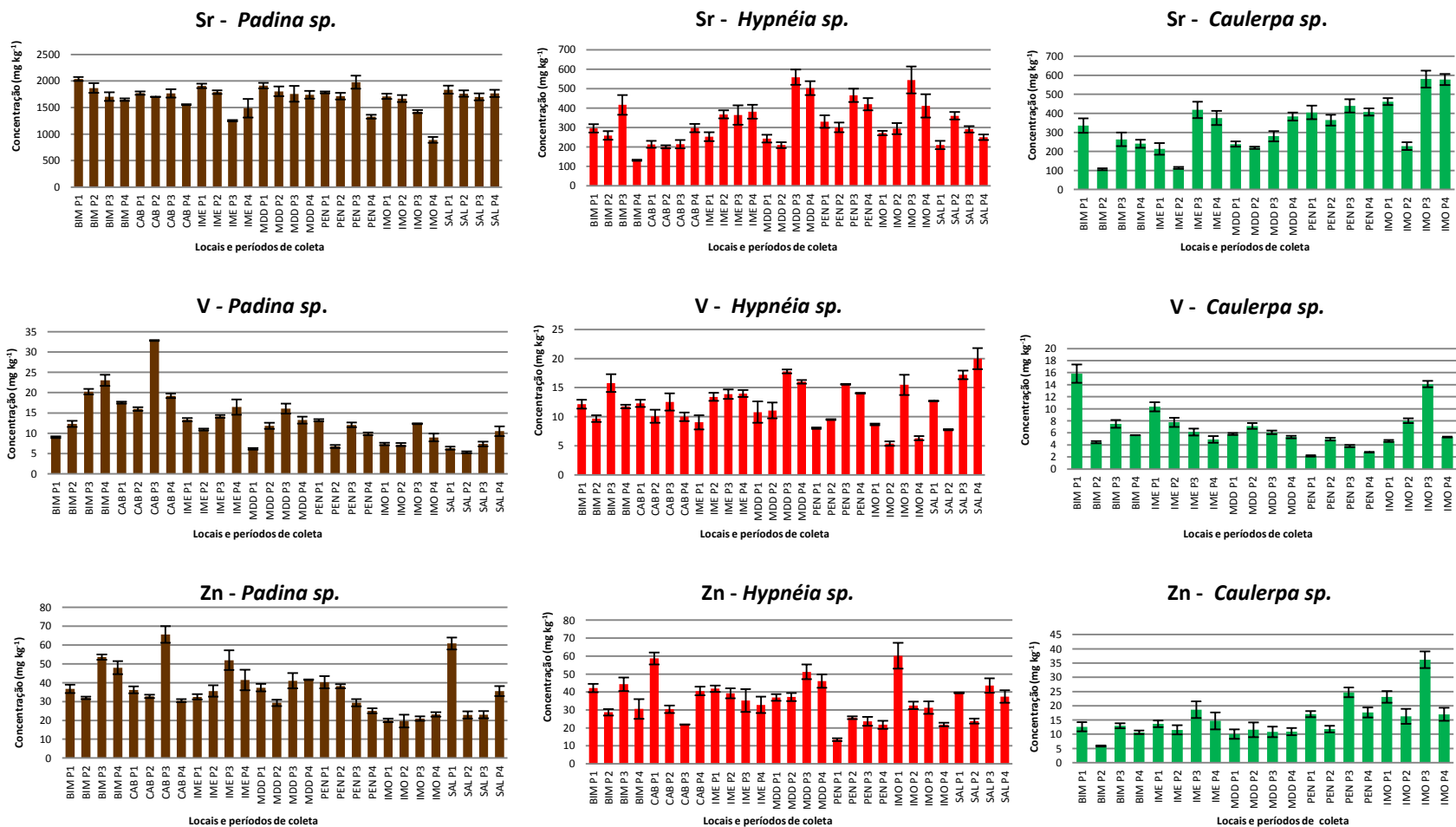


Tabela 18. Resultados de elementos traço em macroalgas pardas, verdes e vermelhas, nos últimos 15 anos ao redor do mundo

Referência	Local	Amostra	Elementos (mg kg <sup>-1</sup> )												
			Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn
Malea et al., 2014	Mar Egeu	Algas pardas	8,2-192,7	0,009-0,280	1,48-45,00	0,33-7,12	*	*	6,20-383,9	0,022-0,538	1,52-48,34	0,689-6,242	46,56-2223,0	1,29-20,67	4,10-113,50
		Algas verdes	10,8-232,8	0,003-1,121	2,22-53,39	1,02-26,70	*	*	7,2-381,3	0,001-0,530	1,79-25,30	0,50-17,71	7,08-500,2	0,69-26,21	4,30-218,60
		Algas vermelhas	4,01-233,7	0,021-0,642	0,37-23,11	0,26-22,83	*	*	12,8-757,4	0,055-0,934	1,067-13,67	0,967-27,94	8,986-379,9	0,303-24,80	2,64-184,80
Ganesan et al., 2014	Índia	Algas verdes	*	0,059	0,012	1,270	1,099	*	0,171	nd	0,058	0,015	*	*	0,729
Paul et al., 2014	Austrália	Algas verdes	*	<0,05-0,53	1,15-1,60	0,89-7,19	*	*	3,21-3,83	<0,10	<0,10	0,16-4,45	0,16-143,0	0,44-10,14	0,08-27,55
Chaves, 2012	Brasil	Algas vermelhas	4,79-296,33	0,11-0,54	1,48-5,14	1,62-4,55	689,67-2500,67	1,16-4,69	39,20-225,67	0,32-4,17	1,54-5,84	0,66-8,37	54,23-622,33	2,22-6,98	11,09-25,40
Tabarsa et al., 2012	Golfo Pérsico	Algas verdes	*	*	*	0,15	19,95	*	0,21	*	0,08	*	*	*	*
		Algas vermelhas	*	*	*	0,06	6,73	*	0,42	*	0,09	*	*	*	*
Ferreira et al., 2012	Brasil	Algas pardas	21,39	*	19,53-53,64	1,10-1,61	172,12-11936,65	*	7,04-78,34	*	1,91-15,15	15,56-27,22	881,64-3046,38	14,13-44,39	6,15-274,44
		Algas verdes	*	*	11,91	*	2555,68	*	21,43	*	*	*	511,19	14,06	11,44
		Algas vermelhas	*	*	5,28-25,87	1,55	75,27-4108,09	*	10,33-77,14	465,94-836,71	*	2,0-12,18	718,43-5957,57	39,63	2,36-17,35
Ryan et al., 2012	Irlanda	Algas pardas	*	<0,25-4,20	0,30-3,34	0,95-11,90	*	27,94-479,4	*	0,40-9,20	0,12-7,60	*	*	15,20-514,0	
		Algas verdes	*	0,10-0,70	0,33-4,20	3,30-4,90	*	39,90-51,40	*	1,00-4,11	1,40-4,10	*	*	4,92-50,0	
		Algas vermelhas	*	0,05-1,10	0,49-2,60	1,23-5,32	*	*	*	0,60-40,0	nd-4,60	*	*	4,11-137,6	
Alkali & Kucuzksezgin (2011)	Mar Egeu	Algas pardas	*	17,8-278,3	2,13-4,76	3,13-8,22	96,8-302,3	*	*	*	*	2,31-7,73	*	*	23,8-75,5
		Algas verdes	*	12,6-56,9	0,8-10,6	4,4-13,9	127,9-439,5	*	*	*	*	0,94-9,98	*	*	127,9-439,5
		Algas vermelhas	*	11,2-69,3	1,52-3,53	3,93-6,2	158,7-333,7	*	*	*	*	3,13-7,73	*	*	57,4-64,4
Benkdad et al., 2011	Marrocos	Algas pardas	*	nd-0,64	2,7-15,8	4,9-11,9	881-4923	*	65,6-210,6	*	2,9-54,6	2,3-3,2	*	*	11,6-79,4
		Algas verdes	*	nd-0,02	2,3-8,9	2,0-4,2	561-4094	*	20,3-87,4	*	1,1-4,3	0,9-2,2	*	*	nd-28,3
		Algas vermelhas	*	nd-0,36	2,8-23,8	3,2-13,4	815-7075	*	21,6-134,5	*	1,8-9,1	0,8-40,0	*	*	6,5-43,9
Gonzalez et al., 2007	Espanha	Algas pardas	*	*	3,2-6,8	*	*	5,3-46,8	*	*	*	*	*	<LOQ-15,4	*
		Algas verdes	*	*	6,4	*	*	*	91,4	*	*	*	*	6,2	*
Giusti, 2001	Reino Unido	Algas pardas	*	0,02-10,03	0,8-5,0	4,8-50,6	65,0-1208,9	*	18,8-778,4	*	0,3-70,5	0,1-12,1	*	*	12,9-1015,5
Storelli et al., 2001	Itália	Algas verdes	*	0,12-1,27	*	3,49-26,05	113,89-1970,68	*	*	*	*	nd-4,12	*	*	24,76-192,17
Sawidi et al., 2001	Mar Egeu	Algas pardas	*	0,06-1,6	*	1,7-8,8	*	*	22,2-202,5	*	4,4-32,3	0,02-2,5	*	*	16,4-50,0
		Algas verdes	*	0,09-2,7	*	0,7-29,3	*	*	6,3-416,0	*	nd-32,0	0,02-24,7	*	*	6,5-121,3
		Algas vermelhas	*	0,06-1,8	*	2,0-17,8	*	*	11,8-909,0	*	4,6-43,6	0,02-21,5	*	*	23,4-155,3

As concentrações de V em Bimbarras, Ilha de Maré, Penha e Salinas não apresentaram variações consideráveis entre 2010 e 2013, tendo como referência os dados de Brito (2011). Assim como Pb, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras de *Padina sp.* coletadas em Caboto. Este resultado pode estar associado a grande influência industrial e portuária que existe na região.

Assim como nos trabalhos de Benkdad *et al.* (2011), Giusti *et al.* (2001) e Storelli *et al.* (2001) os elementos que apresentaram-se em maiores concentrações independentes das amostras ou áreas de amostragem foram: Fe > Sr > Mn > Zn > Cu.

Segundo Sawidi *et al.* (2001) as concentrações elementares obtidas a partir de macroalgas, são capazes de indicar os níveis desses elementos no ambiente marinho, no entanto não são capazes de indicar a origem da contaminação, antrópica ou natural. Adicionalmente, é importante salientar que para que esses resultados reflitam qualquer nível de contaminação, deve-se necessariamente conhecer a geologia do ambiente de coleta para poder se inferir que os resultados possam indicar qualquer atipicidade daquele local.

A fim de entender o comportamento dos elementos traço (na presença dos demais) nas amostras de *Padina sp.*, *Caulerpa sp* e *Hypnéia sp.*, foi avaliado a porcentagem de correlação entre esses elementos nessas amostras de todas as regiões, a partir de um dendograma. Adicionalmente foi avaliada, a partir do coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ), a correlação entre os elementos nos sedimentos e nas três espécies de macroalgas. As Figuras 54 a 56 apresentam o dendograma que mostra a correlação entre os elementos na *Padina sp.*, *Caulerpa sp* e *Hypnéia sp*, respectivamente, para todas as regiões amostradas.

Figura 54. Dendograma de correlação entre as amostras de *Padina sp.* da BTS.

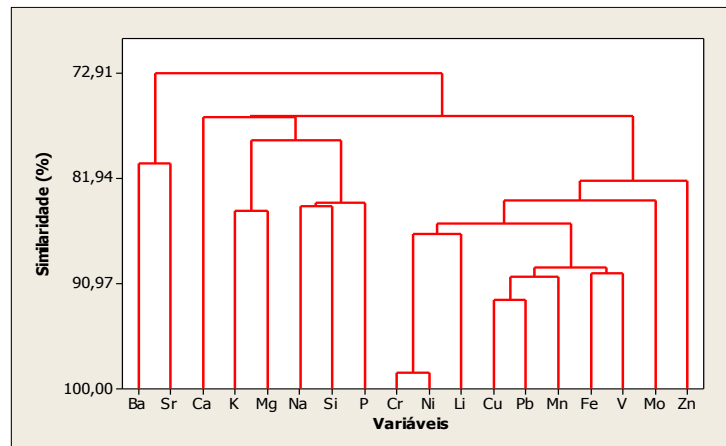


Figura 55. Dendograma de correlação entre as amostras de *Caulerpa sp.* da BTS.

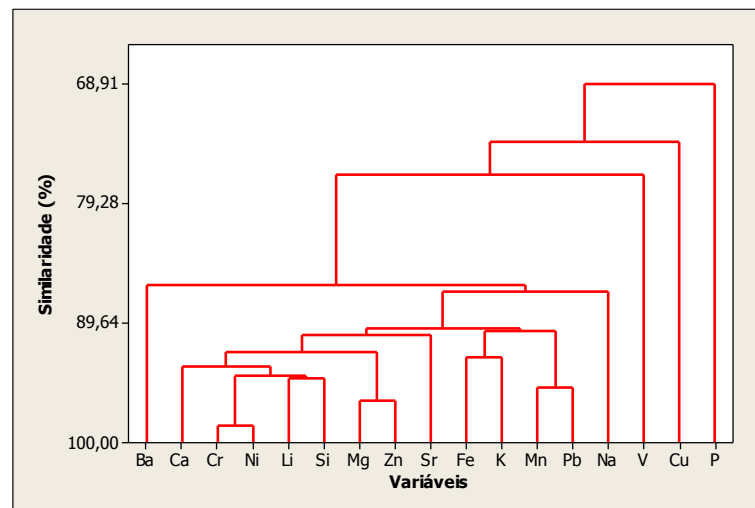
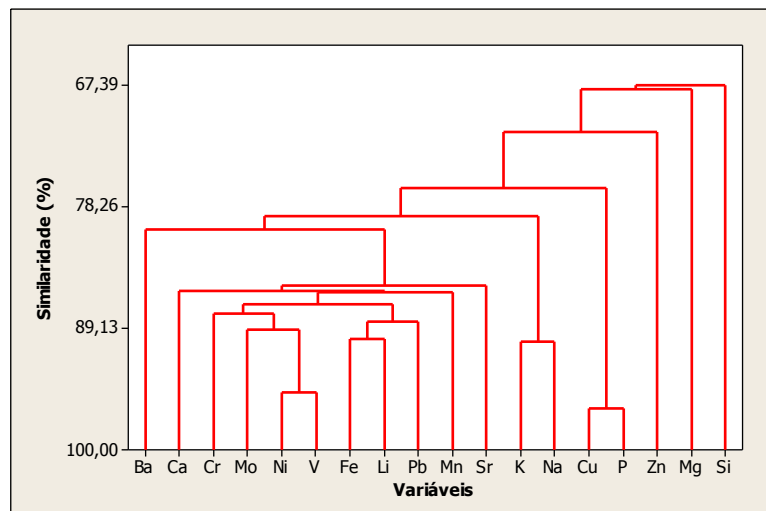


Figura 56. Dendograma de correlação entre as amostras de *Hypnéia sp.* da BTS.



Com base nas Figuras 54 a 56, é possível verificar que os elementos mais fortemente relacionados são: Cr e Ni, e Cu e Pb nas amostras de *Padina sp.*; Cr e Ni, Li e Si, Mg e Zn, Fe e K, e Mn e Pb nas amostras de *Caulerpa sp.*; Ni e V, e Cu e P nas amostras de *Hypnéia sp.* Em todos os casos apresentando correlações superiores a 90%.

A partir da avaliação do coeficiente de correlação de Pearson, para  $p < 0,05$ , verificou-se que Ba, Cu, Mo, Ni, P, Pb e Sr apresentaram correlação positiva entre os sedimentos e a *Hypnéia sp.* No entanto, apenas os elementos Ba ( $r = +0,634$ ), Cu ( $r = +0,925$ ), Mo ( $r = +0,589$ ) e P ( $r = +0,951$ ) apresentaram correlações maiores que 50%, podendo indicar que as concentrações desses elementos encontradas nessas amostras podem terem sido absorvidas a partir dos sedimentos. Os elementos Fe, K, Li, Mg, Na e Zn apresentaram correlação negativa, o que pode indicar que esses elementos podem terem sido absorvidos a partir da coluna d'água ou de material particulado. As amostras de *Caulerpa sp.* apresentaram correlações positivas apenas para Cr ( $r = +0,903$ ) e Pb ( $r = +0,525$ ), mas as amostras de *Padina sp.* mostraram correlações positivas com os sedimentos em quase todos os elementos (Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, P, Pb, Sr, V e Zn), com correlações superiores a 75% para Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, Pb e V, o que indica que das algas utilizadas no presente trabalho essa é a que apresenta maior influência das concentrações elementares presentes nos sedimentos.





## 1.5- CONCLUSÕES

O método analítico proposto para determinação de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn por ICP OES em sedimentos, macroalgas e fanerógama marinha *Halodule wrightii* foi validado utilizando os seguintes parâmetros: efeito de matriz, precisão, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão. Não foi verificado efeito de matriz, em nível de 95% de confiança, para os elementos em nenhuma das matrizes. As linhas espectrais foram selecionadas com base na sensibilidade, intensidade do sinal, razão sinal/ruído e perfil do espectro, a fim de minimizar a possibilidade de interferência em ICP OES. A precisão do método foi inferior a 10%, e a exatidão variou de 96 a 103%, 89 a 110% e 87 a 104%, respectivamente, para os materiais de referência certificados BCR 279, NIST 2702 e NIST 1646a, demonstrando que o método é adequado para análises de amostras de sedimentos, macroalgas e da fanerógama marinha *Halodule wrightii*.

Avaliou-se o efeito da sazonalidade nas concentrações elementares presente em amostras de sedimentos, macroalgas *Padina sp.*, *Hypnéia sp.* e *Caulerpa sp.*, e fanerógama marinha *Halodule wrightii*. Os resultados indicaram esse efeito em todas as matrizes avaliadas, fazendo com que uma mesma matriz apresente consideráveis variações nas concentrações dos elementos entre os períodos secos e chuvosos, para todas as regiões estudadas.

O estudo da tendência de acumulação dos elementos em amostras de sedimentos, *Padina sp.*, *Caulerpa sp.*, *Hypnéia sp.* e *Halodule wrightii* revelou que sem conhecer a geologia da área de coleta, bem como a composição elementar característica de cada macrófita, não é possível atribuir com confiabilidade a tendência de acumulação dos elementos maiores (Ca, Fe, K, Mg, Na e P). Entre as matrizes, os sedimentos e a *Padina sp.*, tendem a acumular a maior quantidade de elementos, a *Caulerpa sp.* foi o único organismo que apresentou tendência para acumulação de Cd.

A determinação elementar de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V e Zn em amostras de sedimentos revelou que as concentrações de Ba e Cu em Bimarras, Caboto, Ilha de Maré e Madre de Deus; Fe em Caboto e Madre de Deus; Mn em Caboto; e Cr exceto em Salinas, podem indicar um provável efeito adverso à

biota. Essas elevadas concentrações podem estar relacionadas à intensa atividade industrial e portuária nessas regiões. Nenhuma das regiões apresentou valores preocupantes com efeitos adversos à biota local para Mo, Pb, V e Zn.

Na fanerógama marinha *Halodule wrightii*, os elementos Cd (em Ilha de Maré, Penha e Ilha do Medo) e Cu (na Praia da Penha) apresentaram valores bem acima do permitido para investigação em solos de área industrial. Os valores de Cu em Ilha de Maré, e Cr em Madre de Deus, Ilha do Medo, Bimbarras e Ilha de Maré, estão abaixo dos valores limites para solos em área industrial, mas acima do limite de prevenção. As concentrações de V em todas as regiões avaliadas estão abaixo dos limites para solos em área industrial, mas nada pode ser afirmado quanto ao valor de prevenção, pois esse não é informado na resolução CONAMA 420/09. As concentrações de Ba, Fe, Ni, Pb e Zn em todas as localidades estão abaixo dos valores limites para prevenção em solos. Os valores de Mo e Sr na BTS são bem mais altos que os relatados na Grécia, Bélgica e França. Os valores de Mn estão abaixo do limite estabelecido pela US EPA (1977) para provocar efeitos adversos à biota.

Os elementos que se apresentaram em maiores concentrações independentes das amostras ou áreas de amostragem foram: Fe > Sr > Mn > Zn > Cu. As maiores concentrações de Pb, V e Zn foram encontradas em Caboto; Ni em amostras de *Padina sp.* de Madre de Deus e Bimbarras, e de *Caulerpa sp.* na Ilha do Medo. Manganês apresentou as mais altas taxas na Ilha do Medo e Cd em Bimbarras.

A partir da avaliação do coeficiente de correlação de Pearson, para  $p < 0,05$ , verificou-se que Ba, Cu, Mo, e P apresentaram correlação fortemente positiva entre os sedimentos e a *Hypnéia sp.* e os elementos Fe, K, Li, Mg, Na e Zn apresentaram correlação negativa. As amostras de *Caulerpa sp.* apresentaram correlações positivas apenas para Cr e Pb, mas as amostras de *Padina sp.* mostraram correlações positivas com os sedimentos em quase todos os elementos (Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, P, Pb, Sr, V e Zn), com correlações superiores a 75% para Cu, Fe, K, Li, Mn, Ni, Pb e V, o que indica que das algas utilizadas no presente trabalho essa é a que apresenta maior influência das concentrações elementares presentes nos sedimentos. A grama marinha *Halodule wrightii* apresentou correlação fortemente positiva com os sedimentos para os elementos Ba, Mn, P, Sr e V e a grama marinha.

As concentrações dos elementos traço variaram entre as matrizes, mas também entre as mesmas de locais diferentes. Essas variações nas quantidades elementares podem estar associadas a fatores bióticos, abióticos e antrópicos, bem como à distribuição heterogênea nos ecossistemas inerentes aos fatores geológicos de cada região. Diante disso, sugere-se um estudo sistemático dos pontos de coleta, com pequenos intervalos entre as coletas, para conhecer melhor e definir possíveis padrões nas variações de concentração elementares em sedimentos, macroalgas e em fanerógamas marinhas da BTS, bem como a investigação da geologia de cada região e das concentrações elementares na coluna d'água.

PARTE II:  
DETERMINAÇÃO  
DE ELEMENTOS TRAÇO  
EM AMOSTRAS ALIMENTÍCIAS  
DE SALINAS DA MARGARIDA,  
BAHIA, BRASIL.





## 2.1- INTRODUÇÃO

Salinas da Margarida é um município litorâneo do interior da Bahia, que se localiza (12°52'24.28"S e 38°45'29.26" O) nas proximidades da Ilha de Vera Cruz (8 km pelo mar), Jaguaripe, São Roque do Paraguaçu e Maragogipe (71, 16 e 52 km por terra, respectivamente), e é conhecido como um dos principais produtores e distribuidores de camarão do Estado. Este município abrange uma área de 148,33 km<sup>2</sup>, com uma população total de cerca 13 mil habitantes, cuja principal atividade econômica é a carcinocultura e a extração de peixes e mariscos (IBGE, 2013).

Por volta do ano de 2009, uma plataforma de petróleo foi implantada em São Roque do Paraguaçu. E sabendo-se que muitos elementos traço estão presentes em todos os hidrocarbonetos geológicos, surge o interesse de avaliar o impacto ambiental e alimentar que essa nova atividade exploratória poderia causar nessa região (HATJE *et al.*, 2009; DE SOUZA *et al.*, 2011; BRITO *et al.* 2012.).

Mariscos e peixes são comumente utilizados para avaliar a contaminação ambiental das regiões litorâneas, pois são capazes de fornecer informações relevantes sobre o impacto ambiental e a biodisponibilidade dos elementos (PHILLIPS, 1995 e RAINBOW, 2002). Entre os principais mariscos estão os crustáceos e bivalves, estes últimos são organismos 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 & REZENDE, 1986).

Embora a avaliação do impacto ambiental em ambientes marinhos possa ser facilmente obtida pela análise dos organismos aquáticos, a avaliação do impacto alimentar requer alguns cuidados, pois a forma de preparo dos alimentos pode implicar em consideráveis variações nos resultados.

### 2.1.1-OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo determinar as concentrações de Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn em amostras de *Anomalocardia brasiliiana*, *Lucina pectinata*, *Callinectes sapidus*, *Bagre marinuse* *Diapterus rhombeus* de Salinas da Margarida, a fim de avaliar possíveis

contaminações de elementos traço nos peixes e mariscos consumidos e comercializados na região, após a implantação da plataforma de petróleo.

### **2.1.2-OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Otimizar as condições operacionais para quantificação elementar por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

- Validar o método analítico, a partir dos parâmetros de desempenho: precisão, exatidão, linearidade, efeito de matriz e limites de detecção e quantificação.

- Avaliar o efeito do cozimento sobre a determinação elementar de Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn nas amostras de *Anomalocardia brasiliana*, *Lucina pectinata*, *Callinectes sapidus*, *Bagre marinuse* *Diapterus rhombeus* coletadas em Salinas da Margarida.

- Avaliar a concentração dos elementos Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn nas amostras de *Anomalocardia brasiliana*, *Lucina pectinata*, *Callinectes sapidus*, *Bagre marinuse* *Diapterus rhombeus* coletadas em Salinas da Margarida, a fim de entender a contribuição de cada espécie na alimentação da população.





## 2.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.2.1- SALINAS DA MARGARIDA

Salinas da Margarida é um município brasileiro pertencente ao estado da Bahia, que dista de Salvador, por acesso rodoviário direto 265 km e utilizando o sistema ferry-boat, faz o percurso rodoviário de 52 km até o Terminal de Bom Despacho, localizado na Ilha de Itaparica, e daí mais 13 km de travessia oceânica, até Salvador, dando um total de 69 km. Por via marítima direta o percurso é feito em 11 milhas (PREFEITURA MUNICIPAL DE SALINAS DA MARGARIDA, 2014).

Este município está localizado entre a latitude 12°52'16" S e longitude 38°45'52" O, e segundo dados do IBGE (2013), abrange uma área de 148,33 km<sup>2</sup> tendo em área continental 65 km<sup>2</sup>, que compreende os distritos de Dendê (Porto da Telha), Encarnação, Conceição de Salinas, Cairu e o povoado de Barra do Paraguaçu, com população total de 13 mil habitantes, de acordo com estimativa do IBGE em 2010. Os distritos de Mutá e Cações apesar de próximos da sede do município de Salinas, não pertencem ao mesmo, fazendo parte do município de Jaguaribe.

A região salinense possui um clima de úmido a sub-úmido e sua biodiversidade se caracteriza como floresta ombrófila densa contando com um importante e frágil ecossistema fluviano-marinho identificado como manguezal preenchendo grande parcela da costa municipal. Outro aspecto de observação é a diversidade de paisagens produzidas pela geomorfologia traduzindo-se em baixada litorânea, planícies marinhas, fluviomarinhas e tabuleiro do Recôncavo (PREFEITURA MUNICIPAL DE SALINAS DA MARGARIDA, 2014).

De acordo com relatos históricos, narrados pelo *site* oficial da cidade e moradores da região, o atualmente denominado município de Salinas da Margarida era antes habitado por índios da tribo dos Tupinambás, e parte de suas terras, que com a colonização Portuguesa passou a pertencer à Capitania dos Portos, foi vendida ao Comendador Manoel de Sousa Campos, que nela instalou duas fazendas: A Santa Luzia e a Conceição (PREFEITURA MUNICIPAL DE SALINAS DA MARGARIDA, 2014).

A grande quantidade de apicuns e o clima da região despertaram o interesse do Comendador em investir na extração de salinas, visto que as condições locais eram propícias à exploração de sal. Em 1881, foi inaugurada a primeira salina no aldeamento de Porto da Margarida, em uma de suas propriedades.

A industrialização do sal atraiu uma grande quantidade de operários, que se instalaram nas regiões conhecidas hoje como Barra do Paraguaçu e Encarnação, com isto deu-se o início do desenvolvimento da região, antes chamada Salinas, e hoje Salinas da Margarida. Além das salinas, a exporta o de piaçava e atividades pesqueiras serviu de impulsionadores do crescimento da região.

A principal atividade econ mica da região até os dias atuais   a pesca e a extra o de mariscos, chegando a quase toda popula o depender do que coletam no mar e nos mangues. Por volta do ano de 2009 iniciou-se a implanta o de uma plataforma de petróleo em São Roque do Paraguaçu, município próximo a Salinas da Margarida (16 km de distância por terra), o que chamou aten o para necessidade de conhecer os impactos oriundos desta atividade exploratória, diante de uma popula o extrativista. Além disto, esta cidade   conhecida como uma das principais produtoras e distribuidoras de camarão, possuindo uma enorme fazenda que a destaca como uma das maiores carcinocultoras brasileiras. Assim, faz-se necessário a avalia o e monitoramento dos peixes, crustáceos e moluscos que a região distribui para toda Bahia e Nordeste (PREFEITURA MUNICIPAL DE SALINAS DA MARGARIDA, 2014).

### **2.2.2-AMOSTRAS ALIMENTÍCIAS**

Os costumes alimentares baianos são frequentemente associados aos pratos com moluscos, crustáceos e peixes. Em especial, por Salinas da Margarida ser grande extratora, produtora e distribuidora de muitas destas espécies e, pelas belezas naturais inerentes   região, a cidade desenvolveu grande potencial turísticos com uma culinária tão forte, que anualmente recebe turistas de toda região para conhecer o famoso festival de mariscos, que ocorre anualmente entre os meses de outubro e novembro. Dentre os alimentos da cidade merecem destaque dois bivalves, *Anomalocardia brasiliiana*(chumbinho) e *Lucina pectinata*(lambreta), um crustáceo, *Callinectes sapidus*(siri);e dois peixes, *Bagre marinus*(bagre) e *Diapterus rhombeus* (carapeba), por serem os mais consumidos.

### 2.2.2.1-BIVALVES

Os bivalves são organismos que pertencem à classe Bivalvia (do latim *bi*, duplicado + *valva*, porta de duas folhas, valva), também chamada de *Pelecypoda* e *Lamellibranchia*. Surgiram no período Cambriano, a cerca de 500 milhões de anos (DAME, 2012, p.13), e a característica mais destacada dessa classe é a presença de uma concha carbonática formada por duas valvas, a primeira vista semelhante à dos braquipódes, diferenciando-se apenas pelo fato das valvas nos braquiópodes serem desiguais (inequivalves) e simétricas em relação a um plano médio imaginário, enquanto que, nos bivalves, as valvas são iguais, mas inequilaterais, estando o plano de simetria paralelo à charneira (BIOREDE, 2014).

A principal função dessas conchas é a proteção do corpo do molusco. Elas são basicamente formadas pela deposição contínua do nácar (substância secretada pelo próprio organismo a base de uma escleroproteína complexa formada de queratina, colágeno e elastina, intercalada por camadas de calcita ou aragonita). Entre as conchas está situado o pé muscular e os sífões inalantes e exalantes do animal, que servem para a entrada e saída de água, oxigênio e alimentos (SILVA *et al.*, 2010), por difusão direta pelas lâminas branquiais, sendo organismos considerados filtradores (SEIBERT, 2002), e por isso amplamente utilizados como ferramenta para monitoramento ambiental.

Os bivalves representam a segunda maior classe do filo Mollusca, com aproximadamente 15.000 espécies. Cada espécie, em virtude da alimentação, taxa de crescimento, eficiência de assimilação/eliminação e *habitat* específicos, metaboliza de maneira distinta as concentrações elementares do meio em que estão inseridos (ROCHA *et al.*, 2012). No entanto, neste trabalho, a escolha das espécies de bivalves foi baseada principalmente nos critérios de preferência de consumo, maior comercialização e facilidade de coleta. Os organismos escolhidos. As espécies escolhidas foram: *Anomalocardia brasiliana*(chumbinho) e *Lucina pectinata*(lambreta).

#### 2.2.2.1.1-ANOMALOCARDIA BRASILIANA

*Anomalocardia brasiliana* (GMELIN, 1791), também conhecida como papafumo, berbigão ou chumbinho, é classificada como molusco bivalve

lamelibrânquio e pertence a família *Veneridae*. É uma das mais encontradas ao longo da costa brasileira, principalmente em enseadas, baías e estuários (RIOS, 1975), e é o carro chefe da coleta de mariscos de Salinas da Margarida, em virtude da alta densidade populacional aliada a facilidade de captura. A Figura 57 apresenta a espécie e como ela foi coletada.

Figura 57. (a) *Anomalocardia brasiliana* e (b) como foi coletada (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### **2.2.2.1.2-LUCINA PECTINATA**

*Lucina pectinata*(GMELIN, 1791), ou popularmente Lambreta, é um molusco filtrador que se enterra de 10 a 20cm em sedimentos areno-lamosos, de áreas estuarinas, entre 60 a 200 metros de regiões costeiras intertidais (NARCHI & FARANASSIS,1981;PORTO, 1989). É largamente consumida nas regiões praianas, e em Salinas da Margarida é uma das principais iguarias. O alto consumo deste molusco, associado à sua exploração desregrada, é um dos responsáveis pela diminuição de sua população nessa região, e elevação nos preços. A Figura 58 apresenta a espécie e a forma de coleta.

Figura 58. (a) *Lucina pectinata* e (b) como foi coletada. (FONTE: Google imagens).



(a)



(b)

#### 2.2.2.2-CRUSTÁCEOS

Crustáceos (do latim *crusta* = carapaça dura) são animais invertebrados que pertencem ao filo *Arthropoda* e ao subfilo *Crustacea*. Este grupo é predominantemente marinho, mas também são encontradas espécies de água doce/salobra e lugares úmidos na terra, e possui cerca de 50000 espécies, incluindo lagostas, camarões, cracas, percebes, tatuís, siris e caranguejos. As espécies aquáticas podem habitar uma diversidade de ambientes, como: praias, rochas, plantas submersas ou mares abertos; muitas larvas e alguns adultos cavam, outros são pelágicos e poucos vivem em mar profundo (BIOMANIA, 2014).

Esses animais têm corpo formado por um exoesqueleto de quitina e outras proteínas, vulgarmente chamado carapaça, que se prendem aos músculos. A principal função dessa carapaça é evitar a desidratação desses organismos quando exposto ao sol. Para que ocorra o crescimento, é necessário que esses animais percam o esqueleto apertado e formem um novo. A essa fase da vida dos crustáceos dá-se o nome de muda ou ecdise (BIOMANIA, 2014).

Os crustáceos apresentam um cefalotórax (cabeça e tórax) rígido e abdômen anterior segmentado. No cefalotórax, a cabeça apresenta 5 segmentos e o tórax 8. O abdômen está dividido em 6 segmentos. Em cada segmento existe um par de extremidades articuladas (VIVATERRA, 2014).

O número de patas é um bom critério para divisão da classe dos crustáceos em duas ordens: decápodes (crustáceos de dez patas) e isópodes (são crustáceos que possuem numerosas patas, todas semelhantes) (RUPPERT, FOX e BARNES, 2005, p. 731). Vale salientar que, em virtude da considerável abundância e importância ecológica e econômica, os decápodes são crustáceos mais estudados. Assim como os bivalves, a escolha da espécie de crustáceo para este trabalho foi baseada principalmente nos critérios de preferência de consumo, maior comercialização e facilidade de coleta.

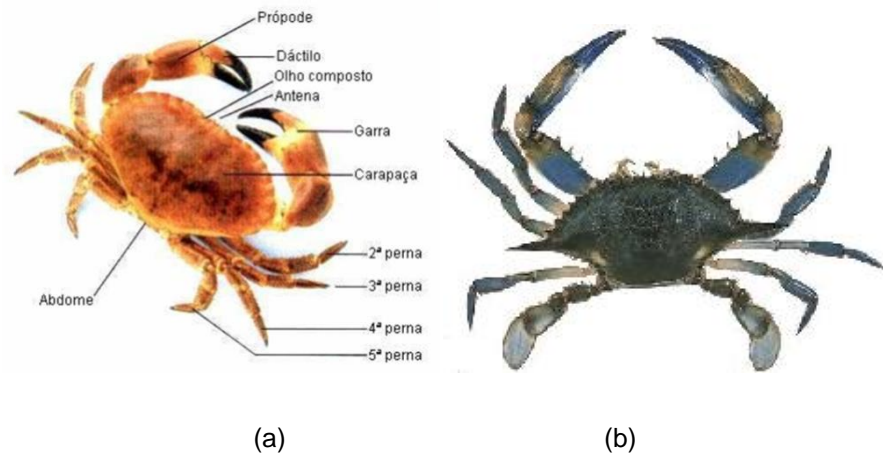
#### **2.2.2.2.1-CALLINECTES SAPIDUS**

*Callinectes sapidus* (RATHBUN, 1896), também conhecido como siri azul é uma das maiores espécies de siri do litoral brasileiro, e em Salinas da Margarida juntamente com o *Callinectes larvatus* (ou siri caxangá) compõem quase 100% da população de siris da região (MELO, 1996).

Esses animais podem alcançar 15 cm de envergadura, sendo que a fêmea é menor do que o macho e apresenta abdômen largo e arredondado, cujos apêndices são usados para carregar os ovos quando está ovígera. Essa espécie apresenta o último par de patas locomotoras modificadas para funcionar como remos, e uma queila que pode pinçar sua presa com mais rapidez. A Figura 59 apresenta o detalhamento das partes do corpo de um siri e um exemplar da espécie *Callinectes sapidus*.

O siri azul é encontrado em praias lodosas, em diferentes profundidades, e pode subir pelos riachos e rios que desembocam no mar, por isso sua ocorrência é bastante abundante em águas salobras. O siri azul é onívoro e consome tipicamente bivalves, anelídeos, peixes e quase todo o outro artigo que puderem encontrar, incluindo cadáveres (MANTELATTO & CHRISTOFOLETTI, 2001).

Seu ciclo de vida é composto de duas fases: uma marinha (fase pelágica), onde os ovos eclodem e os organismos permanecem em águas marinhas, e uma estuarina (fase bentônica) quando o desenvolvimento dos estágios juvenis, ou mudas. Após as mudas, os animais se tornam adultos (VIRGA *et al.*, 2007; WILLIANS, 1974).

Figura 59. (a) Anatomia e (b) um exemplar do *Callinectes sapidus*.

(FONTE: Google imagem).

O siri durante a muda, denominado siri mole, é muito apreciado na culinária baiana, e por costume se prepara para consumo do corpo inteiro, inclusive a “carapaça”, e por não haverem pesquisas anteriores a respeito do impacto ambiental e das contribuições alimentícias da espécie nesta fase, tornou-se um objeto de interesse para este trabalho.

### 2.2.2.3-PEIXES

Os peixes são animais adaptados ao ambiente exclusivamente aquático, e apresentam cerca de 25.000 espécies conhecidas, entre os vertebrados (BIOMANIA, 2014).

Estima-se que esses animais foram os primeiros vertebrados a surgirem na Terra, há cerca de 500 milhões de anos. São tipicamente ectotérmicos (ou de sangue frio), possuem o corpo alongado e com as extremidades mais estreitas que o centro (fusiformes), membros metamorfoseados em barbatanas ou nadadeiras, respiram o oxigênio dissolvido na água por guelras ou brânquias, e a maioria possui o corpo coberto de escamas (SÓ BIOLOGIA, 2014).

Uma classificação importante dessa classe de animais é a ecológica, baseada no seu comportamento relativamente à região das águas onde vivem, que determina o papel de cada grupo no ambiente aquático. De acordo com essa classificação os peixes se dividem em: pelágicos, peixes que vivem geralmente em cardumes (neste



grupo insere-se a carapeba); demersais, vivem a maior parte do tempo em associação com o substrato (o bagre integra este grupo); batipelágicos que nadam livremente em águas de grandes profundidades; e mesopelágicos, espécies que fazem grandes migrações verticais (VIVATERRA, 2014).

Entre os animais marinhos utilizados na alimentação humana, os peixes merecem especial destaque, pois são os mais largamente consumidos. Além disso, por assumirem posições mais altas na cadeia trófica o efeito da bioacumulação é mais pronunciado, fazendo com que seu consumo na alimentação humana implique em maiores riscos (BIOMANIA, 2014).

#### **2.2.2.3.1-BAGRE MARINUS**

O *Bagre marinus* (MITCHILL, 1815), bagre-bandeira, ou simplesmente bagre, é um peixe de couro siluriforme, com corpo achatado, nadadeiras peitorais e dorsais com três espinhos, que injetam substâncias tóxicas que podem causar forte dor no local, inchaço e febre (VIVATERRA, 2014).

São conhecidas cerca de 2.200 espécies desse peixe, distribuídas em quase 40 famílias (com apenas duas delas marinhas: *Ariidae* e *Plosidae*). São encontradas em quase todo o mundo, porém mais da metade das espécies conhecidas são nativas da América do Sul (BIOMANIA, 2014).

Os bagres marinhos geralmente apresentam resquícios de hábitos fluviais primitivos, costumam frequentar as embocaduras dos rios e subir seus cursos para desovar na água doce. A maioria desses animais é notívaga, e vive em águas escuras e relativamente pouco profundas. No que tange aos hábitos alimentares, são predadores, na sua maioria, e se alimentam principalmente de outros peixes, artrópodes e vermes (VIVATERRA, 2014; BIOMANIA, 2014). A Figura 60 apresenta a espécie de *Bagre* que foi coletada.

Figura 60. Espécie de *Bagre* coletada em Salinas da Margarida.



(FONTE: Google imagem).

#### **2.2.2.3.2-DIAPTERUS RHOMBEUS**

Carapeba, caratinga ou *Diapterus rhombeus* (CUVIER, 1829) são os nomes de uma espécie de peixe de pequeno porte, que vivem em cardumes e habitam todo litoral brasileiro. São prateados, escuros no dorso (com o dorso mais convexo do que o ventre), possuem nadadeiras anais e pélvicas amarelas, e se alimentam de algas e pequenos invertebrados (SZPILMAN, 2000, p. 87). A Figura 61 mostra um exemplar do *Diapterus rhombeus*.

Figura 61. Espécie de *Diapterus* coletada em Salinas da Margarida.



#### 2.2.2.4-AÇÃO DO COZIMENTO NA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR

Peixes e mariscos são considerados alimentos de alta qualidade nutricional, por serem ricos em gorduras poli-insaturadas, aminoácidos essenciais, elementos traço e vitaminas (SIOEN *et al.*, 2006). No entanto, o consumo desses organismos pode ser arriscado, dentre outros fatores, pela presença de elementos traço potencialmente tóxicos em concentrações maiores que os limites estabelecidos pelas legislações nacionais e internacionais vigentes (ANVISA, 1998; ANVISA, 2013; ANVISA, 1965; WHO, 2006).

A maior parte dos estudos que avaliaram as concentrações de elementos tóxicos e a qualidade nutricional dos alimentos marinhos, até o presente momento, foi conduzida nos organismos crus, sem considerar a forma de preparo utilizada pela população (MAULVAULT *et al.*, 2012). Entretanto, os tratamentos culinários podem provocar consideráveis alterações químicas, físicas e organolépticas, de acordo com o processo de cozimento e espécies elementares envolvidas (ERSOY *et al.*, 2006). Desta forma, avaliar se os consumidores regulares de frutos do mar, com níveis de contaminantes perto de valores toleráveis, estão em maior ou menor risco, por efeito do cozimento, é bastante complicado. Além disso, outro fator complicador para definir os riscos de contaminação, é que os limites para a presença de elementos tóxicos nas legislações vigentes são principalmente definidos para os produtos crus, demonstrando a necessidade premente de serem ajustados e atualizados, a fim de incluir os produtos cozidos (MAULVAULT *et al.*, 2012).



## 2.3- PARTE EXPERIMENTAL

Neste item serão descritos apenas os procedimentos específicos desenvolvidos para esta parte do trabalho, considerando que os procedimentos gerais já foram descritos na parte experimental da parte I desta tese.

### 2.3.1-COLETA

As coletas das amostras de *Callinectes sapidus*, *Anomalocardia brasiliiana*, *Lucina pectinata*, *Bagre marinus* e *Diapterus rhombeus* foram realizadas no município de Salinas da Margarida, em maio e junho de 2013. Todas as coletas foram realizadas em marés de sigízia.

#### 2.3.1.1-PROCEDIMENTOS DE AMOSTRAGEM

Cerca de 1,0 kg das amostras de *Anomalocardia brasilianae* *Lucina pectinata* foram coletadas sob o sedimento marinho, até 20 cm de profundidade, durante a maré baixa, e lavadas em água do mar para retirada do excesso de sedimentos.

As amostras de *Bagre marinus* foram pescadas em mar aberto, com isca artificial de média profundidade e anzol. Em cada coleta foram pescadas três unidades do peixe, com cerca de 1,0 kg cada um. Já as amostras de *Diapterus rhombeus* foram pescadas por tarrafa de *nylon*, em pequenos cardumes, na beira-mar. Imediatamente após a captura, os peixes foram abatidos por meio do corte da medula espinhal, conforme princípios de bioética definidos pela legislação brasileira (BRASIL, 2000).

A coleta do *Callinectes sapidus* foi realizada por mergulho de apnéia, dos pescadores contratados para a coleta, acompanhados pela equipe de campo.

Todas as amostras coletadas foram estocadas em sacos plásticos transparentes, dentro de uma caixa térmica resfriada, e transportadas para o laboratório.

No laboratório, todas as amostras foram lavadas abundantemente em água corrente para retirar os sedimentos residuais. Em seguida foram lavadas com água

ultra-pura, acondicionadas em sacos plásticos descontaminados, devidamente identificados e levadas ao freezer, em temperatura inferior a  $-10^{\circ}\text{C}$ .

### **2.3.2- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

Após a etapa de lavagem, as amostras foram preparadas para análise passando por etapas de cozimento (em parte delas), secagem, moagem e digestão, descritas posteriormente.

#### **2.3.2.1- PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS**

##### **2.3.2.1.1- COZIMENTO E SECAGEM**

As amostras de cada matriz, com exceção para *Diapterus rhombeus*, foram separadas em dois grupos: 1) um que passaria por uma etapa de cozimento, para posterior secagem, e 2) outro que iria para secagem cru.

A separação foi feita por quarteamento para que a amostra selecionada fosse representativa e livre de erros sistemáticos. E a parte utilizada em todos os organismos foi a comestível, portanto nos peixes foi utilizado o músculo, nos bivalves o organismo sem a concha e apenas o crustáceo foi utilizado o organismo inteiro, por representar o consumo da população, quando em fase de muda.

A etapa de cozimento foi realizada em béqueres de vidro, com água ultra-pura, em placa de aquecimento à temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ , por 30 min.

A etapa de secagem realizou-se em estufa com circulação de ar (SP Labor, SP-200, Brasil), a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 48h.

##### **2.3.2.1.2- MOAGEM**

Todas as amostras foram moídas em moinho de impacto (IKA, A11 basic) segundo tempos descritos na Tabela 19.

Tabela 19. Tempo de moagem de cada amostra, utilizando moinho de impacto.

Amostras	Tempo (min.)
<b>Siri</b>	0,5
<b>Peixes</b>	1,5
<b>Bivalves</b>	1,0

Após a moagem as amostras, com granulometria máxima de 200 µm, foram acondicionadas em frascos plásticos (previamente descontaminados), dentro de um dessecador.

### **2.3.2.2- PROCEDIMENTO DE DECOMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Para as amostras de peixes, bivalves e crustáceo foram utilizados os procedimentos otimizados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (EPA-3051a, BARBOSA, 2013, PRAZERES, 2011).

#### **2.3.2.2.1- PROCEDIMENTO PARA DIGESTÃO DAS AMOSTRAS DE PEIXES, BIVALVES E CRUSTÁCEO POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS**

Para as amostras de bivalves e peixes, foram pesados 250 mgdas amostras secas, previamente uniformizados a 200 µm, adicionados 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> destilado, 2,0 mL de água ultra-pura e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v). Para as amostras de crustáceos, foram pesados 250 mgdas amostras secas, previamente uniformizados a 200 µm, adicionados 7,0 mL de HNO<sub>3</sub> destilado e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v). O programa de digestão utilizado para as amostras de peixes e bivalves está descrito na Tabela 20, e para as amostras de crustáceos, na Tabela 21.

Tabela 20. Programa do micro-ondas para digestão de peixes e bivalves.

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

Tabela 21. Programa do micro-ondas para digestão de crustáceo.

Etapa	Tempo (min.)	Potência (W)	Temperatura (°C)
1	4	750	90
2	2	750	90
3	8	1000	180
4	20	1000	180
Ventilação	20	-	-

### 2.3.2.3- VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS

#### 2.3.2.3.1- EXATIDÃO

Para avaliação da exatidão do método, foram utilizados os materiais de referência certificados: DOLT-4(*Dogfisher liver*), NIST 2977 (*Mussel Tissue*) e NIST 1566b(*Oyster tissue*). As amostras dos CRMs foram submetidas ao mesmo procedimento utilizando forno de micro-ondas com cavidade.





## 2.4-APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos referente a validação dos procedimentos de preparo das amostras e quantificação dos analitos por ICP OES e sua aplicação nas amostras de peixes, bivalves e crustáceo.

### 2.4.1- VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS

#### 2.4.1.1- LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Os valores obtidos para LD e LQ, das amostras de peixes, bivalves e crustáceo digeridas em forno micro-ondas e quantificadas por ICP OES, estão descritos na Tabela 22.

Tabela 22. Valores estimados de LD e LQ, para massa de 250 mgde amostra.

Elementos	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )
Ba	0,002	0,006
Ca	1,288	4,294
Cd	0,002	0,006
Co	0,001	0,004
Cr	0,009	0,031
Cu	0,003	0,007
Fe	0,010	0,034
K	0,064	0,213
Li	0,0007	0,0022
Mg	1,125	3,750
Mn	0,0013	0,0043
Mo	0,029	0,097
Na	0,084	0,282
Ni	0,005	0,018
P	0,020	0,066
Pb	0,016	0,052
Si	0,024	0,081
Sr	0,008	0,027
V	0,003	0,011
Zn	0,024	0,081

#### 2.4.1.2- PRECISÃO

Para o procedimento usando forno com radiação micro-ondas, quantificados por ICP OES, os valores de RSD referentes a Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn foram inferiores a 10% (n=10).

### 2.4.1.3- EXATIDÃO

As Tabelas 23 a 25 apresentam os resultados obtidos pelos procedimentos propostos e sua comparação com os valores certificados.

Tabela 23. Comparação dos teores de elementos, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , obtidos por decomposição em forno com radiação micro-ondas para o material de referência DOLT-4, média  $\pm$  desvio padrão ( $n=3$ ).

Analitos	Micro-ondas	CRM	Recuperação (%)
<b>Cd</b>	24,3 $\pm$ 0,6	24,3 $\pm$ 0,8	100
<b>Cu</b>	31,0 $\pm$ 0,7	31,2 $\pm$ 1,1	99
<b>Fe</b>	1715,3 $\pm$ 39,3	1833 $\pm$ 0,8	94
<b>K</b>	8102 $\pm$ 150	9800*	83
<b>Mo</b>	1,07 $\pm$ 0,05	1*	107
<b>Na</b>	6673 $\pm$ 138	6800*	98
<b>V</b>	0,62 $\pm$ 0,07	0,6	103
<b>Zn</b>	124 $\pm$ 4	116 $\pm$ 6	107

\*Valores não-certificados

Tabela 24. Comparação dos teores de elementos, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , obtidos por decomposição em forno com radiação micro-ondas para o material de referência NIST 2977, média  $\pm$  desvio padrão ( $n=3$ ).

Analitos	Valor obtido	Valor certificado	Recuperação (%)
<b>Ba</b>	4,13 $\pm$ 0,43	4,7*	88
<b>Ca</b>	8777 $\pm$ 278	8300*	106
<b>Cu</b>	10,57 $\pm$ 0,33	9,42 $\pm$ 0,52	112
<b>Fe</b>	263 $\pm$ 24	274 $\pm$ 18	96
<b>K</b>	11023 $\pm$ 1061	12000*	92
<b>Mg</b>	33593 $\pm$ 3347	39000*	86
<b>Mn</b>	25,74 $\pm$ 4,05	23,93 $\pm$ 0,29	108
<b>Ni</b>	6,26 $\pm$ 0,28	6,06 $\pm$ 0,24	103
<b>Pb</b>	2,69 $\pm$ 0,26	2,27 $\pm$ 0,13	119
<b>Sr</b>	76,3 $\pm$ 0,77	69,3 $\pm$ 4,2	110

\*Valores não-certificados

Não foram encontradas diferenças significativas entre os valores certificados e aqueles obtidos para o procedimento de decomposição sugerido após aplicação do teste-t de Student, em nível de 95% de confiança.

Tabela 35. Comparação dos teores de elementos, em mg kg<sup>-1</sup>, obtidos por decomposição em forno com radiação micro-ondas para o material de referência NIST 1566b, média ± desvio padrão (n = 3).

Analitos	Valor obtido	Valor certificado	Recuperação (%)
Cd	2,69 ± 0,14	2,48 ± 0,08	108
Cu	72,1 ± 4,0	71,6 ± 1,6	101
Fe	209,6 ± 11,7	205,8 ± 6,8	102
K	5998 ± 289	6520 ± 90	92
Mn	19,9 ± 1,0	18,5 ± 0,2	108
Ni	1,14 ± 0,1	1,04 ± 0,09	110
Zn	1402 ± 85	1424 ± 46	98

## 2.4.2-DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS NAS AMOSTRAS DE *DIAPTERUS RHOMBEUS*, *BAGRE MARINUS*, *ANOMALOCARDIA BRASILIANA*, *LUCINA PECTINATA* E *CALLINETES SAPIDUS*

### 2.4.2.1-AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS NAS MATRIZES POR EFEITO DO COZIMENTO.

Para este estudo foram avaliados Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn de todas as matrizes estudadas, exceto *Diapterus rhombeus* (em virtude da pequena quantidade de amostra disponível), antes e após o cozimento das amostras, bem como as respectivas águas de cozimento.

De acordo com os resultados obtidos, Cd só apresentou valores acima do LQ e dos valores recomendados (ANVISA, 1998 & 2013) para as amostras de *L. pectinata*, de ambos os períodos. Cobalto e Mo foram quantificados nas amostras cruas de *B. marinus* e *A. Brasiliana*, e Mo também nas amostras cozidas de *A. Brasiliana* do período 2 e *L. pectinata* de ambos períodos. Níquel só foi encontrado nas amostras cruas e cozidas de *L. pectinata* e *A. brasiliana*, enquanto Pb foi determinado apenas nas amostras de *L. pectinata* dos 2 períodos de coleta, cozidas e cruas.

As Figuras 62 a 65 apresentam o resultado do estudo comparativo entre as concentrações dos elementos antes e após cozimento, em mg kg<sup>-1</sup>, determinados por ICP OES, para todas as matrizes estudadas.

Figura 62. Comparação das concentrações dos elementos, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , para as amostras de *Bagre marinus*, antes e após o cozimento.

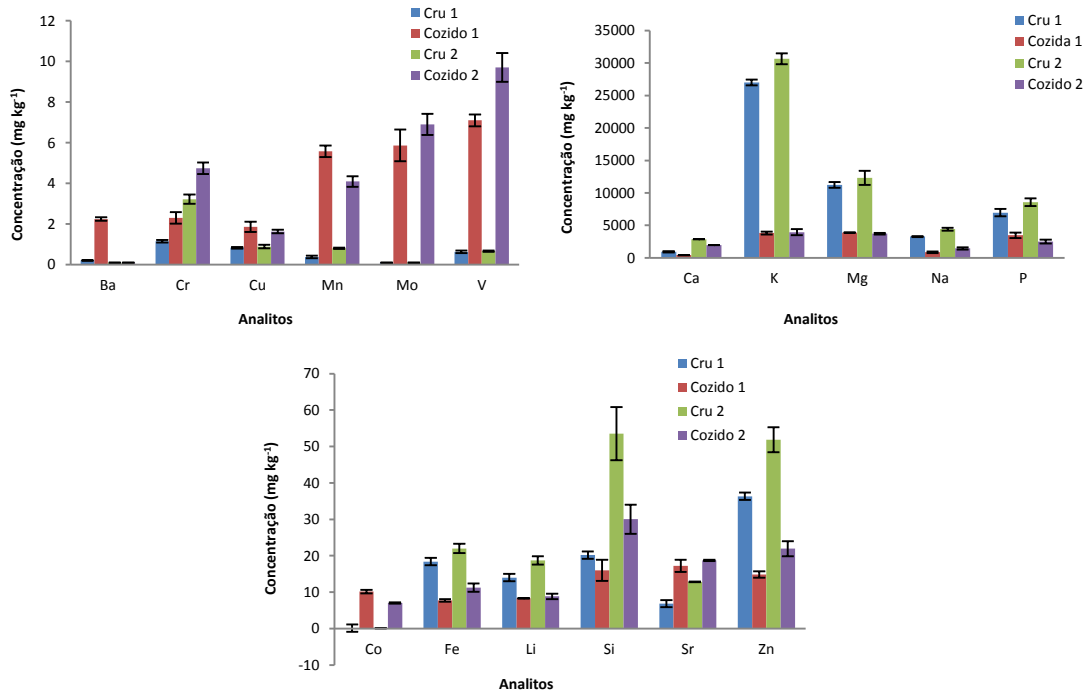


Figura 63. Comparação das concentrações dos elementos, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , para as amostras de *Anomalocardia brasiliiana*, antes e após o cozimento.

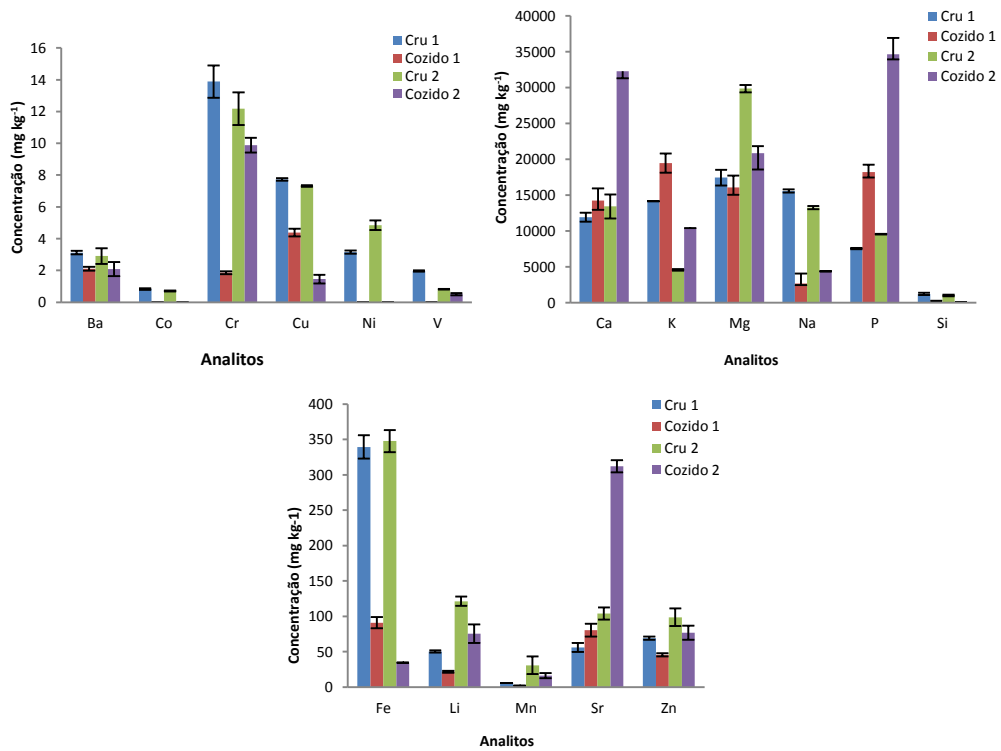


Figura 64. Comparação das concentrações dos elementos, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , para as amostras de *Lucina pectinata*, antes e após o cozimento.

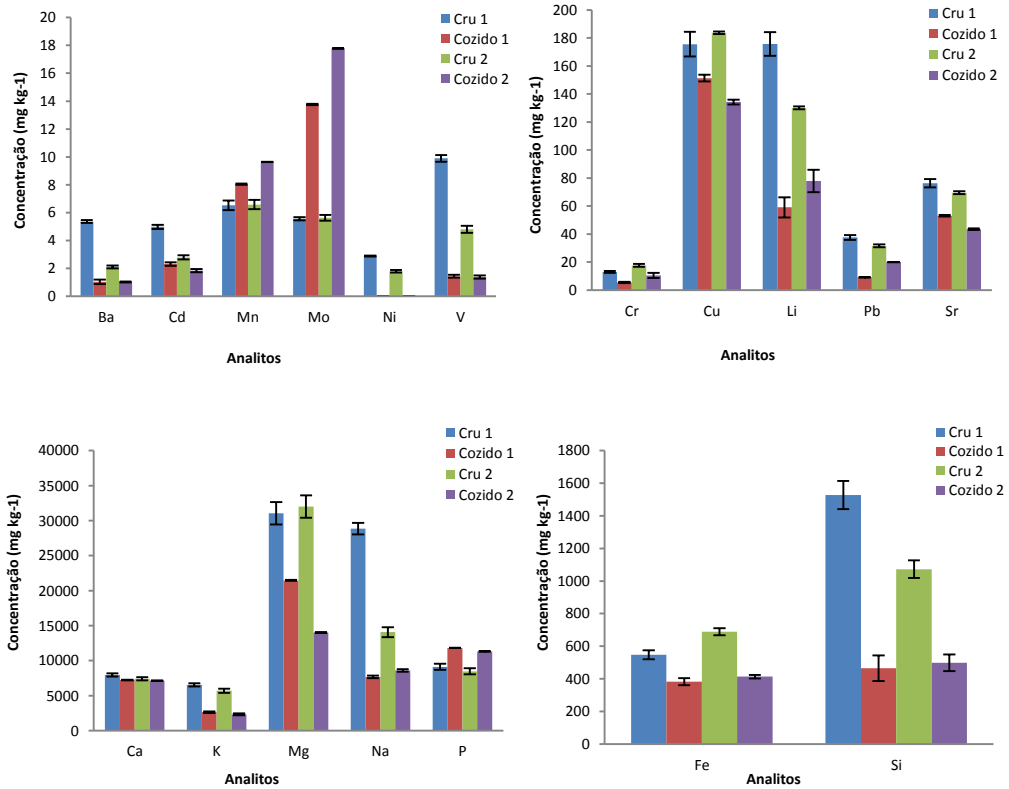
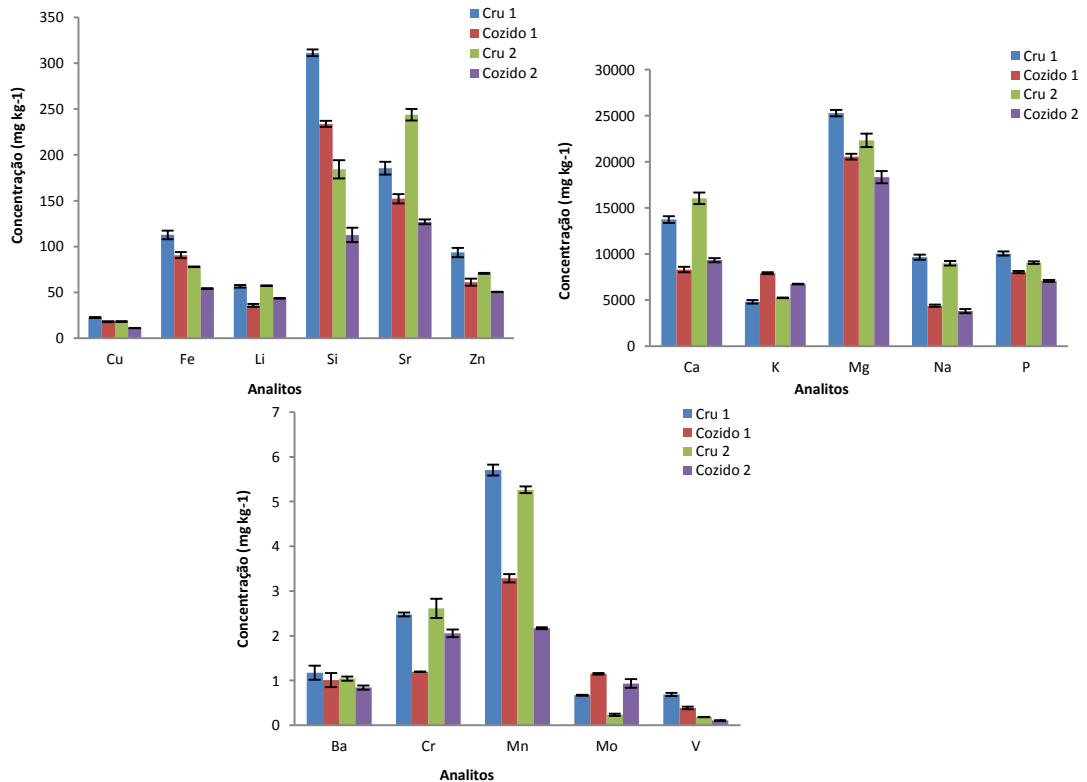


Figura 65. Comparação das concentrações dos elementos, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , para as amostras de *Callinectes sapidus*, antes e após o cozimento.



Fósforo mostrou as mais altas concentrações nas amostras cozidas de *Anomalocardia Brasiliiana* ( $2643,71 \pm 373,63 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ), concordante com os resultados de Hosseini et al. (2014) e Gokoglu et al. (2004), para amostras de peixes cozidos. Por outro lado, os maiores teores de Na foram encontrados nas amostras cruas de *Lucina Pectinata* ( $2146,74 \pm 77,6 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ ), em desacordo com Hosseini et al. (2014) e Gokoglu et al. (2004), que encontraram as menores concentrações desse elemento nos peixes cozidos. Potássio mostrou uma diminuição em seus níveis em todas as amostras exceto *C. sapidus*, o que concorda com Hosseini et al. (2014), mas está em oposição aos resultados de Ersoy& Özeren (2009), Gokoglu et al. (2004) e Rosa et al. (2007). Cálcio somente aumento nas amostras de *A. brasiliiana*. Esses dados são consistentes com os divulgados por Hosseini et al. (2014).

Ferro, Li, Mg, Na, Ni e Si apresentaram diminuição da concentração com o cozimento, em todas as matrizes. Os resultados de Fe são concordantes com Hosseini et al. (2014), Mg com Gokoglu et al. (2004) e Na com Hosseini et al. (2014) e Gokoglu et al. (2004).

Estrôncio e Zn não apresentaram uma tendência para a variação em função do cozimento, pois o Sr apresentou decréscimo da concentração nas amostras de *L. pectinata* e *C. sapidus* e um aumento nas demais espécies, e o Zn, além da variação entre as espécies, apresentou valores contraditórios para uma mesma espécie, que foi a *L. pectinata*. De acordo com Hosseini et al. (2014) e Gokoglu et al. (2004) os valores de Zn tendem a diminuir com o cozimento, sendo assim concordantes com os resultados obtidos neste trabalho.

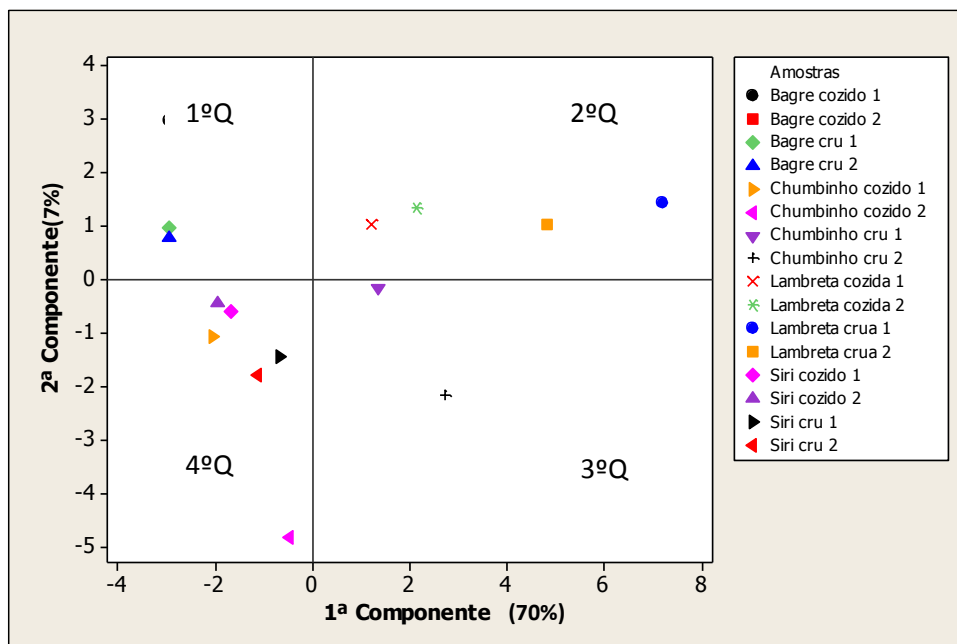
Bário, Cr, Cu e Mn apresentaram um aumento da concentração com o cozimento apenas nas amostras de *B. marinus*, e Ca apenas para *A. brasiliiana*. Segundo Hosseini et al. (2014), Huque et al. (2014), Ersoy& Özeren (2009) e Gokoglu et al. (2004) as concentrações de Mn e Cu não variaram significativamente por efeito do cozimento.

Cádmio e Pb, nas amostras de *L. pectinata*, as únicas que apresentaram valores do elemento acima do LQ, apresentaram diminuição das concentrações com o cozimento.

Pode-se observar que o único elemento que teve suas concentrações aumentadas com o cozimento em todas as matrizes foi Mo, excetuando as amostras de *A. brasiliana* em que os valores do elemento não foram quantificáveis.

Para melhor entendimento da variação elementar nas matrizes, pelo efeito do cozimento foi realizado tratamento estatístico utilizando a análise das componentes principais (PCA, do inglês *principal component analysis*). A Figura 66 apresenta o gráfico de PC1 (70%) X PC2 (7%) para os elementos Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn, nas matrizes estudadas, antes e após o cozimento.

Figura 66. Análise de componente principal para as amostras investigadas, antes e após o cozimento.



De acordo com a Figura 66 a separação dos analitos se dá, tanto pelas espécies, quanto pela ação do cozimento. No primeiro quadrante (1ºQ), observa-se isoladamente a espécie *B. marinus*, separada também pela ação do cozimento. No segundo quadrante (2º Q), encontra-se a espécie *L. pectinata* em dois grupos, antes e depois de cozida. A separação da *A. brasiliana* ocorreu em dois quadrantes, no terceiro encontram-se as amostras cruas, no quarto, as cozidas. Além das amostras

Fernanda Costa



cozidas de *A. brasiliiana*, no quarto quadrante, encontram-se as amostras de *C. sapidus*, também separadas em dois grupos, por efeito do cozimento.

Na tentativa de explicar as variações elementares nas amostras por efeito do cozimento, foi avaliada também a concentração de alguns elementos na água resultante do cozimento. Nesta, nem todos os elementos puderam ser avaliados por estarem abaixo dos valores quantificáveis. A Tabela 26 apresenta as concentrações dos elementos quantificados na água, antes e após o cozimento, em mg g<sup>-1</sup>.

De acordo com os resultados já apresentados e com a Tabela 26, é possível inferir que a diminuição das concentrações de alguns elementos com o cozimento pode estar associada ao fato destes se apresentarem, nas amostras, sob a forma de sais solúveis em água, e o aumento da temperatura favorecer as solubilidades dos mesmos, sendo observado que parte dos analitos perdidos durante o cozimento das amostras foram encontrados nas águas (PERELLÓ *et al.*, 2008). Uma possibilidade para o aumento das concentrações de alguns elementos é que a perda de minerais, em forma de sais, durante o cozimento pode produzir um efeito de pré-concentração de alguns analitos, pois pode haver um aumento da razão analito/massa, considerando a diminuição de massa e a manutenção das concentrações iniciais deste.

Tabela 26. Concentração média (mg kg<sup>-1</sup>) de Ba, Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, P, Si e Zn na água em que as amostras foram cozidas, nas amostras cruas e nas amostras cozidas.

Amostras	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Li	Mg	Na	P	Si	Zn
<b>Branco</b>	<0,01	<4,29	<0,01	<0,03	<0,21	<0,002	<3,75	<0,28	<0,07	<0,08	<0,08
<b>Água peixe</b>	<0,006	1276,8 ±	1,60 ±	24,0 ±	41676,8 ±	<0,002	13092,8 ±	4830,4 ±	7232,0 ±	19,2 ±	43,2 ±
<b>Bagre cru</b>	0,48 ±	122,3 ±	0,01 ±	1,9 ±	4421,9 ±		1009,8 ±	389,5 ±	564,2 ±	2,1 ±	3,9 ±
	0,01	1848,0	1,60	36,8	54014,4	28,8	22462,4	6544,0	13904,0	40,0	72,0
<b>Bagre cozido</b>	4,80 ±	147,6 ±	0,00 ±	2,7 ±	4099,1 ±	2,3 ±	1922,4 ±	478,6 ±	999,7 ±	2,3 ±	6,7 ±
	0,20	827,2	3,20	16,0	76410,6	16,0	7772,8	1744,0	6960,0	32,0	28,8
<b>Água lambreta</b>	<0,01	721,6 ±	161,6 ±	195,2 ±	8937,6 ±	83,2 ±	18867,2 ±	27769,6 ±	2552,0 ±	1704,0 ±	20,8 ±
		59,6	10,9	13,5	901,0	5,4	1235,7	2134,5	189,6	114,9	1,7
<b>Lambreta crua</b>	11,20 ±	15931,2 ±	350,4 ±	1094,4 ±	13104,0 ±	352,0 ±	62116,8 ±	57718,4 ±	18246,4 ±	3054,4 ±	278,4 ±
	0,99	1622,8	22,7	101,2	1100,2	28,7	5299,5	4999,3	1023,9	213,2	11,6
<b>Lambreta cozida</b>	1,60 ±	14473,6 ±	302,4 ±	764,8 ±	5283,2 ±	118,4 ±	42940,8 ±	15411,2 ±	23643,2 ±	928,0 ±	188,8 ±
	0,01	1193,9	27,9	69,8	371,7	9,9	3124,6	1322,4	1995,2	90,1	15,9
<b>Água chumbinho</b>	<0,01	5305,6 ±	1,60 ±	436,8 ±	9353,6 ±	92,8 ±	19630,4 ±	27609,6 ±	2251,2 ±	1990,4 ±	17,6 ±
		429,9	0,01	35,6	883,9	7,8	1021,3	2390,6	188,7	104,5	2,0
<b>Chumbinho cru</b>	6,40 ±	23856,0 ±	16,0 ±	678,4 ±	28281,6 ±	100,8 ±	59672,0 ±	31161,6 ±	15112,0 ±	2468,8 ±	128,0 ±
	0,03	1193,9	1,4	69,1	1866,4	8,5	3465,2	1234,7	1201,3	199,7	9,9
<b>Chumbinho cozido</b>	4,80 ±	28508,8 ±	8,0 ±	182,4 ±	38945,6 ±	43,2 ±	41683,2 ±	5403,2 ±	36467,2 ±	521,8 ±	91,2 ±
	0,02	2029,8	0,2	15,7	1992,1	3,6	3229,8	489,3	2967,2	43,4	8,5
<b>Água siri</b>	<0,01	10558,4 ±	19,2 ±	158,4 ±	4380,8 ±	36,8 ±	21777,6 ±	13452,8 ±	3041,6 ±	280,0 ±	68,8 ±
		919,2	1,3	16,1	383,3	4,1	1433,7	1202,4	187,5	31,2	3,9
<b>Siri cru</b>	3,20 ±	27500,8 ±	44,8 ±	225,6 ±	9640,0 ±	113,0 ±	50569,6 ±	19318,4 ±	20113,6 ±	622,4 ±	187,2 ±
	0,01	1995,8	2,9	19,8	566,7	10,1	4987,0	988,7	1678,3	45,1	14,4
<b>Siri cozido</b>	1,60 ±	16638,4 ±	35,2 ±	180,8 ±	15838,4 ±	70,4 ±	41137,6 ±	8787,2 ±	16075,2 ±	467,2 ±	121,6 ±
	0,01	1532,9	4,0	16,3	1021,9	4,6	3223,1	644,5	1455,2	39,8	11,1

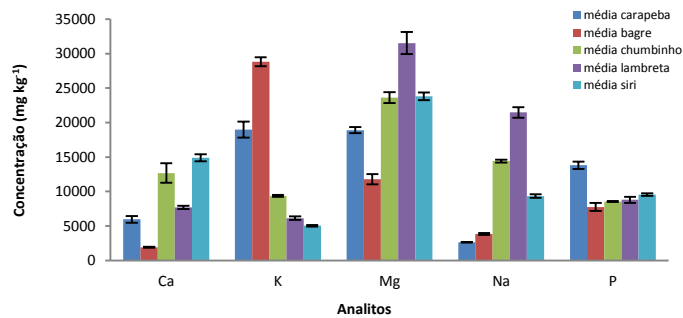
Diante da grande variação de resultados, entre as amostras cruas e cozidas, fica evidente a necessidade de se aplicar a estas amostras o tratamento que reproduz a forma de consumo da população, de modo que a desconsideração deste fator pode levar a resultados equivocados em relação às concentrações verdadeiras ingeridas na alimentação, principalmente no que tange aos elementos potencialmente contaminantes que aumentaram a concentração com o cozimento.

#### **2.4.2.2-AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS NAS MATRIZES POR EFEITO DAS ESPÉCIES.**

Para este estudo, os elementos foram separados em dois grupos: elementos essenciais e elementos potencialmente contaminantes. Posteriormente, foram quantificados em todas as espécies estudadas (antes do cozimento) com objetivo de avaliar, tanto a contribuição de cada organismo na alimentação humana, quanto os prejuízos associados ao consumo de cada matriz, por efeito dos teores de elementos potencialmente contaminantes encontrados em cada um.

A concentração dos elementos nos alimentos é de extrema importância para inferir a essencialidade ou toxicidade destes. Embora a forma química seja um fator fundamental nessa distinção, este estudo irá avaliar apenas o fator concentração, uma vez que a maioria das normas regulamentadoras dos limites máximos permitidos nos alimentos especifica apenas a concentração total. As Figuras 67 a 70 apresentam a comparação dos teores dos elementos nas matrizes, calculados a partir da média das concentrações dos elementos, em cada organismo cru, em todos os períodos de coleta. O emprego das concentrações médias considerou que, para a população, é importante conhecer o valor médio consumido, sem levar em conta variações por fatores edafoclimáticos, já que o consumo destes organismos compõe a base alimentar dos habitantes de Salinas da Margarida. Os elementos foram agrupados em macro, traço e ultra traço, a fim de fundamentar a discussão sobre essencialidade e toxicidade de cada um. A Figura 67 apresenta as concentrações dos macronutrientes essenciais nas espécies estudadas.

Figura 67. Comparação dos macroelementos nas espécies, pela média dos 2 períodos de coleta, com barra de desvio padrão.



De acordo com a Figura 67, é possível verificar que entre as espécies estudadas *C. sapidus* é a que contribui mais efetivamente na ingestão diária de Ca, *B. marinus* de K, *L. pectinata* de Mg e Na e *D. rhombeus* de P.

Cálcio é o elemento essencial mais abundante do organismo humano, e participa ativamente de diversas funções, tais como: permeabilidade da membrana celular, contração das fibras musculares, transmissão do fluxo nervoso, liberação de hormônios e coagulação sanguínea. As carências moderadas de cálcio são frequentes, podendo provocar câimbras e entorpecimento muscular, raquitismo, retardamento do crescimento e osteoporose. Por outro lado, hipercalcemias podem causar: poliúria, formação de cálculo renal, perda de apetite, sonolência, fraqueza muscular e palpitações, dentre outras (FIB, 2008).

Em uma dieta normal, a ingestão diária de Ca deve ser de 500 a 600 mg dia<sup>-1</sup>, e, em peso úmido, o *C. sapidus* chega a ter 327 mg de Ca por 100g de siri mole, cerca de 3 vezes mais do que quando consumido apenas a carne (107 mg/100g), sendo um alimento muito eficiente como repositores do elemento.

O potássio é o principal íon intracelular que contribui para o metabolismo e para síntese das proteínas e do glicogênio. Em geral, raramente são observadas deficiências deste elemento pelo aporte alimentar, entretanto hipopotassemias são frequentemente associadas ao uso de determinados medicamentos com efeitos diuréticos e laxativos, o uso de insulina e ingestão prolongada de corticoides (FIB, 2008). Dentre os alimentos com importantes contribuições na ingestão diária de potássio, o *B. marinus* merece destaque por possuir 663 mg/100g de músculo, em peso úmido, apresentando-se como uma importante fonte alimentar de potássio, cuja ingestão diária para adultos é de 4700 mg dia<sup>-1</sup> (FIB, 2008).

Depois do potássio, o Mg é o íon intracelular mais importante. O papel celular deste elemento é fundamental para regular a atividade de mais de 300 reações enzimáticas, intervém, igualmente, na duplicação de ácidos nucléicos, na excitabilidade neural e na transmissão do influxo nervoso, agindo sobre as trocas iônicas da membrana celular. A indicação do consumo diário de Mg para homens e mulheres com 19 a 30 anos é de 400 mg e 310 mg, respectivamente, após essa idade aumenta-se 20 mg, para os homens, e 10 mg, para as mulheres (FIB, 2008). Muitos alimentos apresentam boas contribuições para alimentação, com destaque para amêndoas (cerca de 270 mg/100g) e amendoim (aproximadamente 170 mg/100g). Esses teores denotam que o consumo de lambreta para suprir a deficiência de Mg se faz uma excelente opção, pois o alimento possui, em média, 694 mg de Mg/ 100g de lambreta, em peso úmido.

O elemento Na se destaca por estar entre os principais íons do fluido extracelular, importantes para manutenção do potencial de membrana, mantido principalmente pela bomba Na/K/ATPbase. As necessidades mínimas do elemento são perfeitamente supridas pela alimentação, no entanto, entre outros fatores, o Na pode contribuir para a gênese da hipertensão. O consumo diário deste elemento para um adulto deve ser de, no máximo, 1,3g (FIB, 2008). A concentração, em peso úmido, de Na nas amostras de *L. pectinata* é cerca de 322 mg/100g, apresentando-se como um alimento pouco adequado para hipertensos.

O fósforo exerce papel estrutural na célula, notadamente nos fosfolipídios, constituintes da membrana celular. Participa ainda de numerosas atividades enzimáticas e, sobretudo desempenha papel fundamental para célula como constituinte da ATP (adenosina trifosfato). Apesar do teor diário de P ser facilmente adquirido na alimentação, a carência desse elemento pode estar associada a diversos fatores, como alcoolismo crônico, jejum ou desnutrição prolongada, perdas de origem digestiva ou precipitação por antiácidos gástricos em tratamentos prolongados (FIB, 2008). Dentre os alimentos ricos em P pode-se incluir o *Diapterus rhombeus*, que contem em torno de 317 mg do elemento/ 100 g de sua carne, em peso úmido.

Embora os elementos Cu, Fe e Zn sejam traços considerados essenciais, bem como os ultratraço (Co, Cr, Mn, Mo, Se e V), suas essencialidades estarão fortemente relacionadas, dentre outros fatores, com suas concentrações. As Figuras 68 a 70 apresentam as concentrações dos elementos traço e ultra traços.

O decreto nº 55871/65 regulamenta os limites máximos permitidos, de alguns elementos, para alimentos. Dentre esses limites estão  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  de Se;  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr;  $30,0 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu e  $50,0 \text{ mg kg}^{-1}$  de Zn. Não possuem limites máximos definidos, nem neste decreto, nem na portaria 685/98 da ANVISA, os elementos: Na, Mo, Mg, K, Fe, Mn e Ca.

Diante dos limites especificados, o Se foi encontrado em valores elevados nas amostras de *Diapterus rhombeus*, o Cr apresenta-se acima dos valores permitidos em todas as matrizes, com destaque para *L. pectinata*, cujos aumentos chegaram a 150 vezes o permitido, e nesta mesma matriz o Cu tem níveis preocupantes. O Zn só não foi encontrado acima do permitido nas amostras de peixes. Embora os elementos supracitados sejam considerados essenciais, nas concentrações encontradas podem ser extremamente prejudiciais à saúde.

Figura 68. Concentração dos elementos traço nas matrizes.

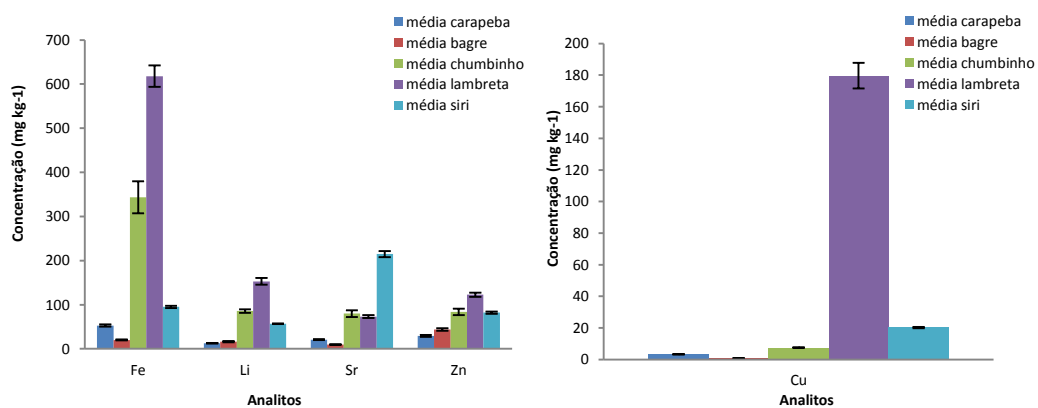
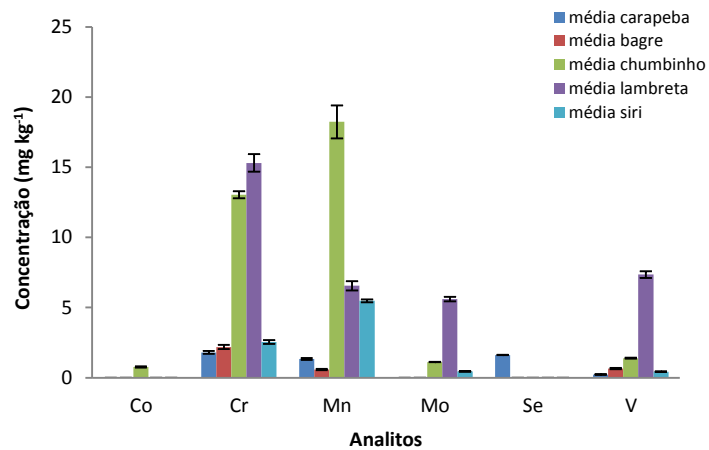


Figura 69. Concentração dos elementos ultra-traço nas matrizes.

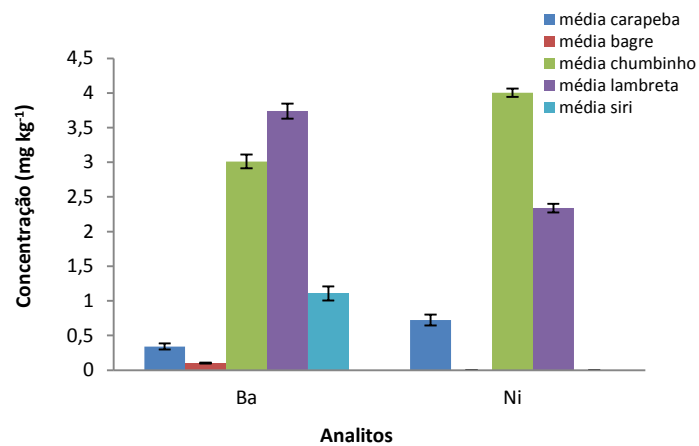


A Figura 70 apresenta as concentrações de Ba e Ni encontrada nas matrizes. Chumbo e Cd foram quantificados apenas *na L. pectinata*, com concentrações de  $34,60 \pm 1,63 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $3,89 \pm 0,15 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.

Barbosa (2013) avaliou as concentrações de *L. pectinata*, em Salinas da Margarida, no período seco de 2010 e reportou que foram encontrados  $1,60 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$  para Cd,  $6,02 \pm 0,17 \text{ mg kg}^{-1}$  para Pb e  $1,28 \pm 0,12 \text{ mg kg}^{-1}$  para Ni. Comparando os valores de Ni e Pb encontrados no presente trabalho com os do trabalho supracitado, observa-se um considerável aumento das concentrações destes elementos. Este intervalo de análise coincide com o período em que houve um aumento das atividades na plataforma de petróleo, instalada desde 2009 em São Roque do Paraguaçu, o que possivelmente pode justificar a discrepância dos resultados, visto que é largamente conhecido que regiões produtoras de petróleo apresentam elevadas concentrações desses elementos.

Segundo a portaria nº 685/98 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os limites máximos permitidos de Cd, em peixes e produtos de pesca, é de  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , e de Pb,  $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . Já o Ni é de  $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , de acordo com o decreto nº 55871/65 da ANVISA. Embora Ni esteja abaixo do limite máximo permitido pela legislação, os limites de Pb e Cd denotam que o consumo de *L. pectinata* provavelmente pode provocar sérios riscos à saúde da população, além de evidenciar a necessidade premente de monitoramento, tanto nos organismos marinhos, como na população que vive do consumo e da coleta desses organismos. O elemento Ba não possui valores de limite máximo permitido legislado.

Figura 70. Concentração de Ba e Ni encontrada nas matrizes.



O estudo da composição elementar dos organismos marinhos consumidos e comercializados no município de Salinas da Margarida mostra que, embora sejam alimentos ricos em elementos essenciais muito importantes para uma alimentação equilibrada, apresentam também elementos com destacado potencial tóxico em concentrações elevadas à população. Os resultados desse estudo sugerem a necessidade de maiores investigações no que tange às elevadas concentrações encontradas para elementos potencialmente tóxicos, bem como a forma como eles se encontram nesses alimentos, além de medidas que minimizem seus impactos à população.





## 2.5- CONCLUSÕES

O método analítico proposto para determinação de Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, V e Zn por ICP OES em peixes, bivalves e crustáceo foi validado, previamente em outros trabalhos do grupo, utilizando os seguintes parâmetros: efeito de matriz, precisão, limites de detecção, limite de quantificação e exatidão. Segundo esses resultados, não foi verificado efeito de matriz, em nível de 95% de confiança, para os elementos em nenhuma das matrizes. O estudo de precisão do método foi repetido neste trabalho e apresentou desvio padrão relativo inferior a 10%, e a exatidão também foi repetida e variou de 83 a 107%, 86 a 119% e 92 a 110%, respectivamente, para os materiais de referência certificados DOLT-4, NIST 2977 e NIST 1566b, confirmando que o método é adequado para análises de amostras de peixes, bivalves e crustáceo.

O cozimento provoca modificações na composição elementar de peixes, bivalves e mariscos. Molibdênio, Ba, Ca, Cr, Cu e Mn apresentaram aumento em suas concentrações, em pelo menos uma das matrizes; Cd, Fe, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb e Si mostraram uma tendência de diminuir suas concentrações pelo cozimento, e Sr e Zn não apresentaram uma tendência para a variação em função do cozimento. Os resultados de Cr foram contraditórios em relação aos da literatura, mas Cd, Fe, K, Mg, Na e Pb foram concordantes. A diminuição das concentrações de alguns elementos com o cozimento provavelmente pode estar associada ao fato destes se apresentarem, nas amostras, sob a forma de sais solúveis em água, e o aumento das concentrações a um efeito de pré-concentração de alguns pelo aumento da razão analito/massa.

A avaliação da composição elementar evidenciou que os peixes e mariscos de Salinas da Margarida podem contribuir consideravelmente para manter teores diários de Ca, K, Mg, Na e P na alimentação da população. No entanto, deve-se tomar cuidado com seu excesso na alimentação, pois as concentrações dos elementos potencialmente tóxicos Cd, Cr, Pb e Se mostraram-se acima dos limites permitido pelas legislações brasileiras para alguns organismos.

PARTE III:  
DETERMINAÇÃO DE  
MERCÚRIO TOTAL  
EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E  
ALIMENTÍCIAS  
DA BAÍA DE TODOS OS  
SANTOS





### 3.1- INTRODUÇÃO

Mercúrio (Hg) é um elemento que ocorre naturalmente no meio ambiente, em baixas concentrações ( $\text{ng L}^{-1}$  em águas naturais e  $\mu\text{g kg}^{-1}$  em sedimentos e solos) (NRIAGU&PACINA, 1988; NRIAGU, 1989), e tem sido considerado como um poluente ambiental, por várias agências internacionais, devido a sua alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, bem como pela sua capacidade de bioacumular nos organismos e biomagnificar na cadeia trófica (US EPA 1997, 2003; Porto et al., 2005; UNEP, 2013).

Embora a forma geogênica do elemento possa ser transformada em espécies químicas mais voláteis, que possam ser transportadas por longas distâncias na atmosfera (YANG *et al.*, 2008), nos sistemas aquáticos é introduzida diretamente por meio de vias antrópicas, através da drenagem do solo e/ou deposição atmosférica (CLARKSON, 1994; MASON *et al.*, 2012), especialmente relacionadas a queima de combustíveis fósseis; produção de metal, cimento, cloro e soda cáustica; e incineração de resíduos contendo Hg (PIRRONE *et al.*, 2001b, UNEP, 2013). Nesse contexto, regiões costeiras que concentram grande quantidade de atividades antrópicas são frequentemente expostas a contaminação de mercúrio, como a BTS.

Nesses ecossistemas, as formas  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg(II)}$  são facilmente transformadas em espécies orgânicas por meio de processos biológicos que incluem bactérias redutoras de sulfato e alguns fungos (VOEGBORLO&AKAGI, 2007; BISINOTI & JARDIM, 2003). Entre as principais transformações de Hg das formas inorgânicas para as orgânicas está a formação de metil mercúrio nos ambientes aquáticos. Essas espécies entram na cadeia alimentar por difusão rápida e forte ligação com as proteínas da biota e atinge sua máxima concentração em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar, chegando a representar entre 80 a 95% do Hg total encontrado. Os níveis de Hg nesses organismos vão depender da dieta/nível trófico das espécies e idade dos peixes, entre outros fatores (HORVAT, 2007).

Em virtude da capacidade do Hg se acumular ao longo da cadeia trófica, especialmente em ambientes aquáticos, a principal fonte de contaminação desse elemento ocorre pelo consumo de peixes e organismos marinhos, em que a concentração de mercúrio é bastante significativa (US EPA 2009; CLARKSON, 1994).

Por isso, a quantidade de Hg em peixes e mariscos tem-se tornado motivo de preocupação mundial (ASHRAF, 2004; MISHRA *et al.*, 2007; US FDA, 2013; US EPA 1997, 2003, 2004, 2009). A Organização Mundial de Saúde (OMS) assume que alimentos com concentrações  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$  ou mais estão inadequados para o consumo humano (WHO, 1996). No Japão, devido ao alto consumo de peixe, os níveis de Hg não podem exceder  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  (peso seco) (DICKMAN & LEUNG, 1998). No Brasil, os limites máximos de mercúrio são  $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ , para peixes não carnívoros e peixes predadores, respectivamente (ANVISA, 1998, 2013).

Muitos estudos foram conduzidos para avaliar as concentrações de Hg nos organismos crus, mesmo essa não sendo a principal forma de consumo da população (PERELLÓ *et al.*, 2008). Para entender a influência do cozimento na concentração elementar, alguns autores avaliaram as concentrações antes e após o cozimento (ERSOY, 2011; ERSOY & ÖZEREN, 2009; ERSOY *et al.*, 2006; HE *et al.*, 2010; PERELLÓ *et al.*, 2008; GOKOGLU *et al.*, 2004; SCHIMIDT *et al.*, 2015; KALOGEROPOULOS *et al.*, 2012).

Macroalgas e macrófitas são frequentemente utilizadas para monitoramento de metais nos ambientes marinhos, devido a sua propriedade de se ligar aos metais que permite a acumulação de íons livre, atingindo valores de concentração milhares de vezes mais elevadas do que as concentrações encontradas na água do mar. Além disso, eles são fonte de alimentação de invertebrados e peixes, inclusive, que são comumente consumidos pelos humanos (AKCALI & KUCUKSEZGIN, 2011; FERRAT *et al.*, 2003). Desde 1970, vários autores ao redor do mundo utilizaram macroalgas para avaliar a contaminação de Hg nos ambientes marinhos (HAUG *et al.*, 1974; SIVALINGAM, 1980; HORNUNG *et al.*, 1981; EL-NAGGAR & AL-AMOUDI, 1989; TEWARI *et al.*, 1990; FERREIRA, 1991; HORNUNG *et al.*, 1992; HARDISSON *et al.*, 1998; STORELLI *et al.*, 2001; COELHO *et al.*, 2005; GREEN-RUIZ *et al.*, 2005; CAIRRÃO *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2008; COELHO *et al.* 2009 and ALKALI & KUCUKSEZGIN, 2011). Embora a BTS tenha uma flora rica de macroalgas (BRITO *et al.*, 2012) não há dados sobre a avaliação da concentração de Hg em macroalgas.

### 3.1.1- OBJETIVO GERAL

Avaliar as concentrações de Hg em amostras ambientais e alimentícias da Baía de Todos os Santos.

### 3.1.2-OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar as condições operacionais para quantificação Hg em amostras ambientais e alimentícias por determinação direta.

- Validar a metodologia analítica a partir dos parâmetros de desempenho: precisão, exatidão, linearidade, efeito de matriz, efeito da massa e limites de detecção e quantificação

- Realizar um estudo preliminar na avaliação de Hg em sedimentos, três espécies de macroalgas e uma grama marinha coletados em sete sítios da Baía de Todos os Santos.

- Fornecer um *background* para avaliar a variação espacial e sazonal das concentrações de Hg

- Ser o primeiro trabalho a examinar as concentrações de Hg em *Anomalocardia brasiliana*, *Lucina pectinata*, *Callinectes sapidus*, *Bagre marinus* e *Diapterus rhombeus* de Salinas da Margarida para avaliar possíveis contaminações desse poluente nos peixes e mariscos consumidos e comercializados após a implantação da plataforma de petróleo.





## 3.2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.2.1- MERCÚRIO

O mercúrio é metal com alto potencial contaminante, sendo considerado uma ameaça global para a saúde humana e saúde ambiental por várias agências internacionais, dentre elas, o “Programa Ambiental das Nações Unidas”, a “Organização Mundial da Saúde” e a “Organização para Alimentação e Agricultura das Nações Unidas” (UNEP, 2013; WHO, 2003; FAO 2003).

É um elemento que ocorre naturalmente, com distribuição ubíqua em todos os compartimentos do planeta (atmosfera, geosfera, hidrosfera e biosfera), e é mobilizado por processos tectônicos e vulcânicos (PIRRONE *et al.*, 2001b). Em função desses processos, os principais depósitos de mercúrio são encontrados em zonas de atividade tectônica, o que também justifica o fato do Brasil não possuir nenhuma reserva (FITZGERALD & LAMBORG, 2003).

Um importante contribuinte para o aumento global dos níveis de mercúrio tem sido a atividade humana, sobretudo as relacionadas à queima de combustíveis fósseis, em particular o carvão, para gerar calor e energia, a produção de metais, cimento, cloro e soda cáustica, garimpo de ouro e prata, e incineração de resíduos contendo mercúrio (AMAP, 2005).

Embora este elemento seja naturalmente encontrado no ar, solo, água e biota, o grau de toxicidade, o comportamento biológico, farmacocinético e clínico podem variar com as diversas formas químicas que pode assumir que são: mercúrio metálico ou elementar (Hg), mercúrio inorgânico, principalmente na forma de sais mercúricos (HgCl<sub>2</sub>, HgS) e mercuriosos (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), e mercúrio orgânico, ligado a radicais de carbono, por exemplo metilmercúrio e etilmercúrio (BERLIM *et al.*, 2007).

Dentre as diferentes formas químicas do Hg, o metil-Hg é a forma de maior toxidez aos organismos superiores, particularmente mamíferos. A principal via de exposição humana ao metil-Hg é a ingestão de peixes, particularmente os peixes carnívoros (CLARKSON, 1994). Embora menos tóxicos que os compostos orgânicos, compostos inorgânicos de mercúrio (Hg<sup>2+</sup> e o Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>) podem ser metilados por bactérias. A metilação possibilita a entrada do elemento na cadeia trófica,

proporcionando que algas, moluscos e peixes possam concentrar em até dez vezes a quantidade de Hg inicial (BENOIT *et. al.*, 1998; KEHRIG *et. al.*, 2002).

A toxicidade do mercúrio aos seres humanos varia não só de acordo com a forma química em que este se encontra, mas também com a dose e a taxa de exposição. Em concentrações baixas, este elemento pode causar danos à saúde (propriedades neurotóxicas, imunotóxicas, teratogênicas, etc), além de possuir alta persistência e alto fator de bioconcentração (BCF), acumulando-se em animais, peixes e no meio ambiente global (BERLIM *et al.*, 2007).

A intoxicação por mercúrio normalmente ocorre por absorção cutânea, respiratória ou digestória. O vapor inalado atinge principalmente os pulmões, sangue, fígado e cérebro, os sais de mercúrio prejudicam o revestimento do intestino e do rim, enquanto o metil mercúrio é amplamente distribuído por todo o corpo (BERLIM *et al.*, 2007).

Os sinais e sintomas de intoxicação por mercúrio variam de acordo com o nível de intoxicação, se aguda, subaguda ou crônica. As Tabelas 27 e 28 apresentam, respectivamente, as concentrações indicativas do grau de intoxicação na urina e no sangue, e os efeitos no corpo humano em função do tipo de intoxicação.

Tabela 27. Concentrações indicativas do grau de intoxicação no sangue e na urina humana.

Concentração de Hg (mg L <sup>-1</sup> )	Grau de intoxicação
<b>Urina de 24h</b>	
0,00 – 0,01	Não tóxico
0,02 – 0,09	Perigo de intoxicação
0,10 – 0,80	Intoxicação crônica
> 1,00	Intoxicação aguda
> 2,00	Intoxicação subaguda
<b>Sangue</b>	
0,00 – 0,01	Não tóxico
> 10	Intoxicação

Adaptado Filho, 1988 apud IBAMA

Tabela 28. Efeitos nos seres humanos da intoxicação aguda e crônica por mercúrio.

<b>Intoxicação aguda</b>	<b>Intoxicação crônica</b>
Aspecto cinza escuro na boca e faringe	Transtornos digestivos
Dor intensa	Transtornos nervosos
Vômitos (podem ser até sanguinolentos)	Caquexia
Sangramento nas gengivas	Estomatite
Sabor metálico na boca	Salivação
Ardência no aparelho digestivo	Mau hálito
Diarréia grave ou sanguinolenta	Inapetência
Inflamação na boca (estomatite)	Anemia
Quedas dos dentes e/ou dentes frouxos	Hipertensão
Glossite	Afrouxamento dos dentes
Tumefação da mucosa da gengiva	Problemas no sistema nervoso central
Nefrose dos rins	Transtornos renais leves
Problemas hepáticos graves	Possibilidade de alteração cromossômica
Pode causar morte rápida (1 a 2 dias)	

Adaptado Filho, 1988 apud IBAMA

O Código Internacional de Doenças (CID) reconhece a ação tóxica do mercúrio. No Brasil, a Portaria do Ministério da Saúde (MS) nº1399/GM, de 18 de novembro de 1999 reconhece que o metal é prejudicial à saúde dos trabalhadores. O limite de tolerância, no Brasil, para exposição ocupacional (exceto as formas orgânicas) foi estabelecido no Anexo 11 da Norma Regulamentadora 15 (NR 15) da Portaria 3214, de 1978 de Ministério do Trabalho e Emprego (MTE): LT = 0,04 mg/m<sup>3</sup> para jornadas de até 48 horas semanais (MMA, 2013).

### 3.2.1.1-MERCÚRIO NO BRASIL

O Brasil não é um produtor de Hg, no entanto, importa toda a quantidade necessária, na forma metálica, como compostos deste metal e na forma de produtos contendo Hg em sua constituição (MDIC, 2009).

De acordo com o último levantamento feito pelo IBAMA, em 2010, os principais estados importadores são Santa Catarina, São Paulo, Rio de Janeiro e Bahia, nessa respectiva ordem. E os principais setores envolvidos na geração de resíduo de mercúrio são: mineração, indústria de petróleo e gás, geração de energia (usinas termelétricas de carvão), eletrônico, saúde e cloro-álcali (MMA, 2013). Na Bahia, atualmente, o setor que, provavelmente, mais impacta o estado com resíduos de Hg é a indústria de petróleo e gás.

Os combustíveis fósseis são produzidos pela decomposição de matéria orgânica em escalade tempo geológica, e o mercúrio está presente como elemento-

traço em todosos hidrocarbonetos geológicos, principalmente na forma de  $Hg^0$ , mas ospetróleos contêm tanto Hg dissolvido e suspenso, quanto compostos de mercúrio. No entanto, as concentrações variam de um campo de exploração para outro (RYSHOV *et al.*, 2003), pois podem ser originadas de fatores hidrotermais, vulcanismos, rochas enriquecidas em matéria orgânica e até mesmo deposição atmosférica na região de gênese orgânica (PIRRONE *et al.*, 1996; 1998; 2001; LACERDA, 1995; LACERDA *et al.*, 1999). Como a espécie de Hg predominante é a elementar, ele é encontrado com maior incidência nas frações mais leves (MMA, 2013).

Em função da alta relevância de se conhecer as concentrações de Hg em regiões produtoras de petróleo, vários autores determinaram o elemento em diversas matrizes, inclusive no próprio petróleo.

Wilhelm e colaboradores (2004) determinaram Hg em amostras de petróleo processada nos Estados Unidos, oriundas de diversos países inclusive o Brasil. Segundo os autores, as emissões de mercúrio provenientes da queima de combustíveis fósseis é a maior fonte antropogênica de poluição pelo elemento, para os norte-americanos. De acordo com os resultados obtidos, a média de concentração de Hg, para as 170 amostras analisadas, foi de  $7,3 \mu g kg^{-1}$ . A região que apresentou os maiores valores para o elemento foi a Ásia, com média de  $220,1 \mu g kg^{-1}$ , destacando-se a Tailândia que apresentou  $593,1 \mu g kg^{-1}$  de Hg. As amostras oriundas do Brasil apresentaram concentrações de Hg em torno de  $1,1 \mu g kg^{-1}$ .

Azevedo e colaboradores (2011) determinaram as concentrações de Hg em sedimentos e peixes bentônicos do estuário de São Vicente. As amostras de sedimentos foram quantificadas por ICP OES, enquanto as de peixes foram por CV AAS. A escolha da localidade foi em virtude de sua conhecida impactação ambiental, pela proximidade com a cidade de Cubatão (SP), que é considerada uma das mais poluídas do mundo pela intensa atividade industrial. Foram coletadas amostras em 14 áreas do estuário, nas quais foram observados elevados valores de mercúrio principalmente para as de maior proximidade com o pólo industrial, sugerindo a necessidade de constante monitoramento na região.

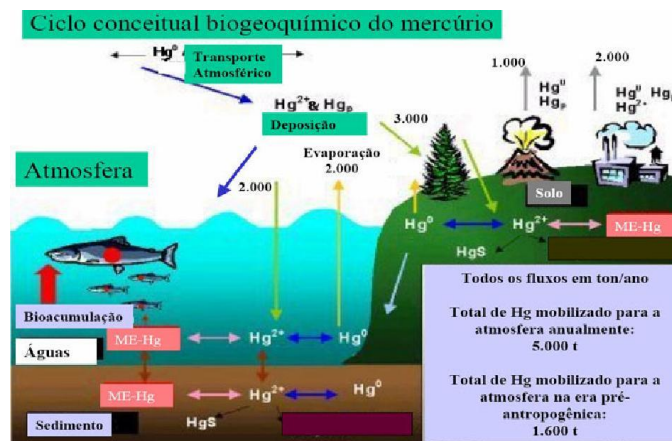
Ainda em 2011, Hatje e colaboradores determinaram, entre outros elementos, a concentração de Hg total, por DMA-80, em tecidos de diferentes mariscos (*Anomalocardia brasiliiana*, *Brachidontes exustus*, *Crassostrea rhizophorae* e *Mytella guyanensis*). As concentrações encontradas nos organismos variaram de 0,03 a 0,35  $\mu\text{g g}^{-1}$ , com os maiores valores para as amostras de *M. guyanensis* coletadas na Baía da Ribeira. Esses resultados podem ser explicados pela presença na região de uma indústria cloro-álcali, que está desativada, mas deixou um passivo ambiental que ainda precisa ser investigado.

### 3.2.1.2-CICLO BIOGEOQUÍMICO DO MÉRCURIO

Independentemente de serem oriundas de atividades antrópicas ou naturais, no meio ambiente, as espécies de mercúrio participam de um ciclo biogeoquímico. Este ciclo descreve o percurso realizado pelo elemento no meio ambiente. A Figura 71 mostra uma representação gráfica desse ciclo.

Ao longo do ciclo, cada elemento é absorvido e reciclado por componentes bióticos (seres vivos) e abióticos (ar, água, solo) da biosfera, e às vezes pode se acumular durante um longo período de tempo em um mesmo lugar. É por meio dos ciclos biogeoquímicos que os elementos químicos e compostos químicos são transferidos entre os organismos e, globalmente, entre diferentes locais do planeta (UNEP, 2013).

Figura 71. Ciclo biogeoquímico do Hg na biosfera (FONTE: Brasil, 2010).



### 3.2.2- DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL

Como qualquer analito, a determinação de Hg nas amostras depende de etapas de coleta, pré-tratamento, disponibilização e quantificação. A escolha do melhor método analítico para quantificação do elemento será influenciada por diversos fatores como: natureza e quantidade da amostra, concentração do analito na matriz e técnica disponível para análise (HORVAT,1996)

Os métodos de análise mais comumente utilizados para determinação de Hg são espectrometria de absorção atômica do vapor frio (CVAAS), espectrometria de fluorescência atômica do vapor frio (CVAFS),espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), métodos eletroquímicos e análise porativação de nêutron (NAA) (HORVAT, 1996).

Atualmente vem ganhando destaque a técnica de determinação direta de Hg, utilizando decomposição térmica e AAS (Milestone, Itália), visto que não necessita da etapa de preparo da amostra, diminuindo erros associados a perdas e contaminações durante o preparo, além de ser uma técnica robusta e muito rápida.

A Agência de Proteção Ambiental já divulgou um método analítico para determinação de Hg em amostras sólidas e líquidas, por DMA-80, denominado US EPA 7473, e muitos trabalhos têm sido publicados, utilizando esta técnica para determinar mercúrio em diferentes matrizes.

Metchkueva e colaboradores (2013) publicaram um estudo de validação da metodologia US EPA 7473 para determinação de Hg em amostras sólidas e líquidas. Segundo os autores, o método é satisfatório para a determinação do elemento, além disso, no teste interlaboratorial realizado os resultados foram reprodutíveis. O método foi aplicado em amostras de 5 espécies de peixes da Bulgária, e as concentrações de Hg variaram de 0,030 a 0,187 mg kg<sup>-1</sup>, em conformidade com a regulamentação EO 1881/2006.

Jim e Liebezeit (2013) determinaram Hg total, utilizando DMA-80, em sedimentos costeiros da Baía de Jade (Alemanha). Segundo os autores, esta baía apresenta 5 unidades litológicas diferentes, e os maiores teores de Hg foram

encontrados na camada superior (0-5 cm de profundidade), denotando uma forte influência antropogênica na região, podendo ser oriundo de deposições atmosféricas provenientes de uma área industrial próxima.





Assim como na parte II, aqui só serão discriminados os procedimentos experimentais diferentes e/ou adicionais da parte experimental da parte I.

### **3.3.1-INSTRUMENTAÇÃO**

#### **3.3.1.1- ANALISADOR DIRETO DE MERCÚRIO**

A determinação de Hg total, em todas as matrizes, foi realizada utilizando um analisador direto de Hg da Millestone (DMA-80 TRI-CELL), segundo procedimento adaptado da U.S. EPA 7473.

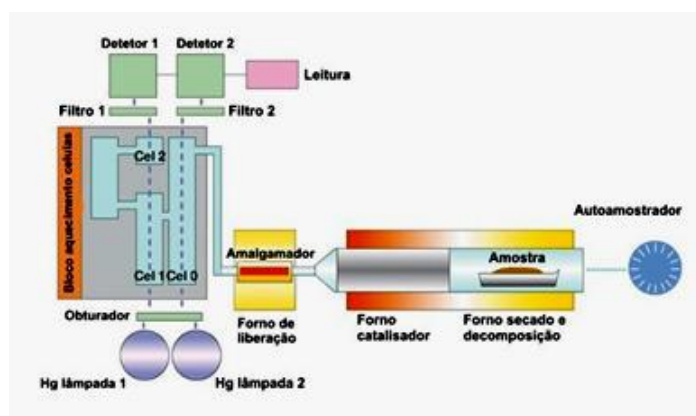
O equipamento é constituído de um amostrador automático com capacidade para 40 amostras, um forno de quartzo, um catalisador de óxido de cobalto e manganês, um amalgamador de areia de ouro e um sistema de detecção por absorção atômica com três celas de diferente comprimento, para as diferentes quantidades de Hg analisadas. A cela 1 é responsável pela quantificação até 5 ng de Hg, a cela 2 de 5 ng a 50 ng e a 3 de 50 ng a 700 ng. A Figura 72 apresenta a visão frontal do DMA-80 e a Figura 73, os componentes internos do equipamento.

A amostra é introduzida no forno de quartzo, onde passa por uma etapa de secagem a 200°C por 60 s e, em seguida, uma etapa de calcinação a 650 °C durante 105 s. Na sequência, o Hg e os produtos de combustão liberados são encaminhados ao catalisador (que é mantido a uma temperatura de 650 °C), por um fluxo de ar comprimido a uma pressão de 3,1 psi, para eliminação dos interferentes, como exemplo, os compostos halogenados e óxidos de enxofre e nitrogênio. Em seguida, o Hg é seletivamente retido no amalgamador, dessorvido (mediante um rápido aquecimento, cerca de 3 sa 850 °C) e sua radiação é transportada para o detector, onde é feita a determinação da quantidade de radiação ( $\lambda = 253,7$  nm) emitida por uma lâmpada de Hg e absorvida pelos átomos de Hg presentes na cela de detecção, é escolhida automaticamente pelo equipamento.

Figura 72. DMA-80 TRI-CELL, Milestone, Itália.



Figura 73. Esquema de funcionamento do DMA-80 (FONTE: Milestone).



### 3.3.2- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Embora a determinação direta de Hg não exigisse tratamento prévio, todas as amostras (macroalgas, fanerógama marinha, sedimentos, peixes, bivalves e crustáceo) foram secas, moídas e peneiradas, para fins de conservação, segundo procedimentos já descritos no experimental da parte I desta tese.

#### 3.3.2.1- CALIBRAÇÃO

Como a massa (ou volume) das amostras pode variar em cada análise, a curva de calibração analítica foi feita em termos de quantidade de Hg, e não da concentração. A faixa linear de trabalho foi de 0,1 a 25,0 ng de Hg.

### 3.3.2.2- VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS

Os procedimentos experimentais desta etapa do trabalho foram validados pelos parâmetros de desempenho: teste de massa ótima, repetibilidade, efeito de matriz, precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação. A exatidão e a precisão do método foram avaliadas a partir da média e do desvio padrão relativo das medidas da concentração de Hg dos materiais de referência certificados DOLT-4 (*Dogfisher liver*), NIST 1566a (*Oyster tissue*) e MURST-ISS A2 (*Antartic krill*), NIST 2702 (*Inorganics sediments*) e por experimento de adição e recuperação. Os valores dos limites de detecção e quantificação foram calculados em termos da concentração de Hg, foi determinado como 3 vezes e 10 vezes o desvio padrão do coeficiente de regressão linear, respectivamente, pelo valor do coeficiente de regressão linear da equação de calibração (MILLER& MILLER, 2000).



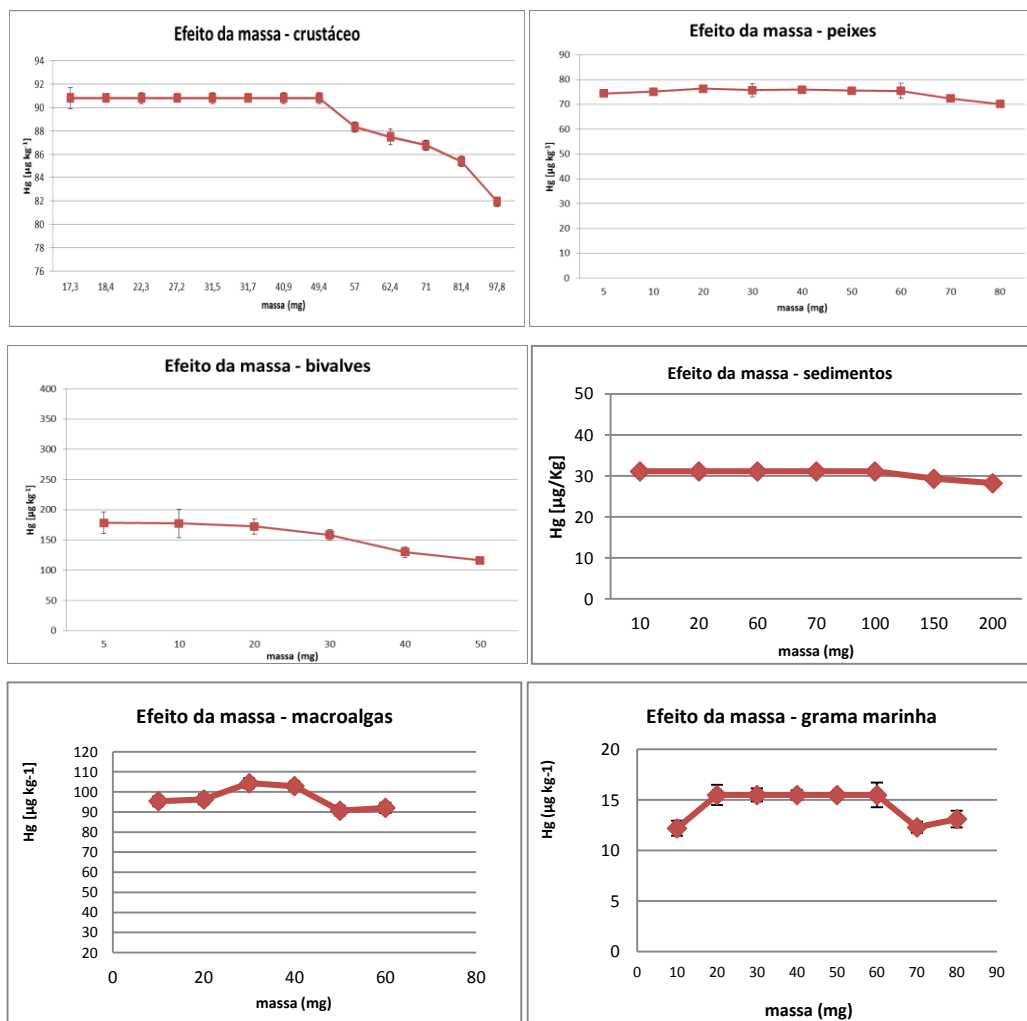
### 3.4- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos, desde a validação até quantificação do Hg por DMA-80.

#### 3.4.1- VALIDAÇÃO DOS PROCEDIMENTOS

A Figura 74 apresenta os gráficos do estudo de massas para os diferentes tipos de amostras investigadas.

Figura 74. Estudo do efeito das massas para as matrizes



De acordo com os resultados deste estudo, a massa ótima para as amostras de bivalves foi de 10 mg, para peixes, crustáceos, grama marinha e algas, 30 mg e 60 mg para sedimentos.

Segundo os resultados da avaliação dos parâmetros de desempenho pode-se afirmar que nenhuma das amostras analisadas apresentou efeito de matriz. Os limites de detecção e quantificação foram, respectivamente, 0,021 ng de Hg e 0,072 ng de Hg. As Tabelas 29 e 30 apresentam os resultados de exatidão e precisão de cada matriz.

Tabela 29. Recuperação dos materiais de referência certificados e precisão.

Matriz	Precisão (RSD%)	Exatidão (%)
Peixes	2	91 (DOLT-4)
Bivalves	4	107 (NIST 1566a)
Siri	3	103 (MURST-ISS A2)
Sedimentos	7	99 (NIST 2702)

Tabela 30. Recuperações obtidas do procedimento de adição e recuperação (n=3).

Matriz	Valor da amostra sem adição (ng)	Após adição de 1 ng de Hg		Após adição de 10 ng de Hg	
		Valor obtido (ng)	Recuperação (%)	Valor obtido (ng)	Recuperação (%)
Peixes	0,9 ± 0,0	1,8 ± 0,1	90 ± 3	9,4 ± 0,5	85 ± 2
Bivalves	6,5 ± 0,3	7,4 ± 0,5	90 ± 2	15,3 ± 1,0	88 ± 2
Siri	3,2 ± 0,1	4,2 ± 0,2	100 ± 2	12,1 ± 0,9	89 ± 1
Sedimentos	10,9 ± 0,7	10,6 ± 0,8	89 ± 1	21,3 ± 1,9	102 ± 3

### 3.4.2- DETERMINAÇÃO DE Hg EM AMOSTRAS AMBIENTAIS E ALIMENTÍCIAS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.

Para este estudo foram avaliadas as concentrações de Hg nas amostras de três macroalgas (*Padina sp.*, *Hypnéia sp.* e *Caulerpa sp.*), uma fanerógama marinha (*Halodule wrightii*) e sedimentos, coletados em 4 períodos, nas localidades de Madre de Deus, Caboto, Bimbarras, Ilha de Maré, Penha, Ilha do Medo e Salinas da Margarida. Vale salientar que não foram encontradas amostras de *Halodule wrightii* em Caboto, e de *Caulerpa sp.* em Caboto e em Salinas da Margarida.

Em Salinas da Margarida também foram avaliadas as concentrações deste elemento em diferentes organismos, comumente consumidos pela população, sendo duas espécies de peixes (*Diapterus rhombeus* e *Bagre marinus*), duas espécies de moluscos bivalves (*Anomalocardia brasiliana* e *Lucina pectinata*) e uma espécie de crustáceo (*Callinectes sapidus*).

### 3.4.2.1-AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Hg NAS MATRIZES AMBIENTAIS, POR REGIÃO

Nesta etapa do estudo serão apresentados os resultados das concentrações de Hg nas amostras de macroalgas, grama marinha e sedimentos de todas as regiões investigadas.

#### 3.4.2.1.1-SEDIMENTOS

As concentrações de Hg nos sedimentos variaram de  $3,6 \pm 0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$  a  $64,5 \pm 5,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ , como mostrado na Tabela 31.

Tabela 31. Concentrações de Hg em sedimentos, macroalgas e fanerógama marinha da BTS.

Regiões	Períodos de Coleta	<i>Padina sp.</i>	<i>Caulerpa sp.</i>	<i>Hypnéa sp.</i>	<i>Halodule wrightii</i>	Sedimentos
Salinas	P1	242,36 ± 14,75	ONE	17,70 ± 0,16	19,88 ± 0,58	5,82 ± 0,45
	P2	202,06 ± 25,35	ONE	39,37 ± 2,05	38,75 ± 1,68	16,85 ± 1,32
	P3	297,61 ± 4,74	ONE	61,15 ± 6,24	67,25 ± 2,56	3,55 ± 0,37
	P4	227,43 ± 14,15	ONE	19,73 ± 1,92	13,37 ± 1,11	5,19 ± 0,06
Ilha do Medo	P1	25,77 ± 0,50	26,48 ± 0,66	158,03 ± 2,89	13,15 ± 0,04	64,51 ± 5,31
	P2	31,64 ± 0,60	21,45 ± 1,54	90,96 ± 6,30	20,85 ± 0,27	4,55 ± 0,26
	P3	33,40 ± 0,91	19,62 ± 0,98	75,45 ± 12,10	17,39 ± 1,97	6,72 ± 0,15
	P4	19,96 ± 0,54	16,58 ± 0,72	29,88 ± 0,83	14,29 ± 0,45	50,51 ± 4,24
Penha	P1	35,12 ± 0,87	30,02 ± 0,82	14,78 ± 0,40	4,02 ± 0,38	35,16 ± 2,88
	P2	27,72 ± 1,38	74,50 ± 5,88	14,68 ± 1,18	13,58 ± 0,89	10,70 ± 0,79
	P3	25,27 ± 1,17	35,82 ± 4,39	25,94 ± 2,57	10,76 ± 1,04	5,14 ± 0,26
	P4	26,55 ± 0,39	15,59 ± 0,65	118,44 ± 0,20	9,22 ± 0,73	27,85 ± 2,15
Madre de Deus	P1	18,01 ± 0,93	29,16 ± 2,48	35,26 ± 2,57	13,82 ± 0,59	11,11 ± 0,96
	P2	11,75 ± 0,58	23,43 ± 3,68	19,67 ± 0,94	23,91 ± 1,14	10,54 ± 0,37
	P3	16,28 ± 0,89	17,77 ± 0,66	18,67 ± 1,51	39,64 ± 3,25	59,39 ± 0,94
	P4	10,61 ± 0,82	12,53 ± 0,53	12,84 ± 0,89	7,76 ± 0,68	42,79 ± 4,03
Bimbarras	P1	29,91 ± 1,79	71,62 ± 5,21	24,68 ± 1,73	33,99 ± 1,09	52,15 ± 1,14
	P2	26,88 ± 1,95	21,14 ± 1,99	30,21 ± 1,86	21,72 ± 2,25	48,40 ± 3,62
	P3	32,12 ± 0,88	66,33 ± 1,61	25,61 ± 1,85	25,66 ± 0,14	27,71 ± 2,92
	P4	12,80 ± 0,67	16,17 ± 0,21	19,79 ± 1,09	6,68 ± 0,26	2,11 ± 0,11
Caboto	P1	38,54 ± 2,65	ONE	15,98 ± 0,88	ONE	8,74 ± 0,61
	P2	42,01 ± 3,32	ONE	40,75 ± 2,79	ONE	51,28 ± 1,18
	P3	46,01 ± 0,86	ONE	32,56 ± 2,20	ONE	30,62 ± 0,41
	P4	14,98 ± 0,52	ONE	26,75 ± 1,30	ONE	27,66 ± 0,81
Ilha de Maré	P1	60,27 ± 2,88	25,46 ± 0,22	56,44 ± 0,45	13,82 ± 0,59	4,81 ± 0,11
	P2	72,94 ± 1,85	35,13 ± 0,26	62,22 ± 0,48	23,91 ± 1,14	5,67 ± 0,36
	P3	69,25 ± 6,70	38,14 ± 0,40	45,30 ± 0,12	39,64 ± 3,25	7,03 ± 0,76
	P4	12,80 ± 0,01	29,08 ± 0,22	37,72 ± 0,19	7,76 ± 0,68	6,35 ± 0,01

ONE = Organismos não encontrado

Esses valores estão abaixo dos limites brasileiros estabelecidos para sedimentos de águas salobras e salinas, nível 1, que é de  $150 \mu\text{g kg}^{-1}$  (CONAMA, 2004). De acordo com a legislação canadense, também adotado pela Companhia

Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o TEL – que indica o limite máximo que não ocorre efeitos adversos à biota - para sedimentos de águas salobras e salinas é  $130 \mu\text{g kg}^{-1}$ , e o PEL – que indica o nível mínimo que é provável a ocorrência de efeitos adversos à biota - é  $700 \mu\text{g kg}^{-1}$ .

Portanto, pode-se concluir que os níveis de Hg encontrados nas sete regiões estudadas não são altos o suficiente para causar efeitos adversos para as comunidades biológicas.

Em relação a variabilidade espacial das concentrações de Hg observou-se que as regiões que apresentaram as menores concentrações de Hg foram Ilha de Maré e Salinas da Margarida, enquanto as mais altas estão Ilha do Medo, Caboto, Bimbarras e Madre de Deus. Adicionalmente, foi avaliada a concentração na praia da Ribeira, região próxima a antiga planta cloro-álcali, e verificou-se que as concentrações foram de  $22,76 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ , demonstrando que a concentração dessa região está dentro da media da BTS.

Para avaliar o efeito da sazonalidade foi realizado teste t de Student ( $P < 0,05\%$ ), e observaram-se diferenças significativas entre os períodos secos e chuvosos em todas as regiões amostradas, exceto Madre de Deus e Ilha de Maré. Para Salinas e Caboto, essa variação só foi significativa entre P1 e P2, para Bimbarras somente entre P3 e P4, e, nas demais regiões, esse efeito foi observado entre P1 e P2 e entre P3 e P4. Não foi possível relacionar os decréscimos e aumentos das concentrações de Hg em função do aumento das chuvas, pois em Salinas, Caboto e Ilha de Maré as concentrações de Hg aumentaram com as chuvas, enquanto nas outras regiões diminuíram. Isso pode estar associado ao tipo de sedimento de cada região.

#### **3.4.2.1.2-MACROALGAS E FANERÓGAMA MARINHA**

Macroalgas e fanerógamas marinhas são organismos capazes de absorver metais dissolvidos na coluna d'água ou no substrato dos sedimentos, por difusão através da sua estrutura corporal (LACERDA & REZENDE, 1986). Esses organismos têm a capacidade de acumular metais várias vezes mais que os sedimentos e a água do mar (GERKING, 1994).



De acordo com a Tabela 31, as mais altas concentrações de Hg para *Padina sp.* foram encontradas em Salinas da Margarida ( $202,1 \pm 25,3$  a  $297,6 \pm 4,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ ); para *Caulerpa sp.* em Bimbarras (P1) e Penha (P2),  $71,6 \pm 5,2$  e  $74,5 \pm 5,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente; para *Hypnéia sp.* em Ilha do Medo (P1) e Penha(P4),  $158,0 \pm 2,9$  e  $118,4 \pm 0,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente; e para *Halodule wrightii* em Salinas da Margarida ( $67,3 \pm 5,3 \mu\text{g kg}^{-1}$ , em P3). As mais baixas concentrações para *Padina sp.* foram em Madre de Deus ( $10,6 \pm 0,8$  a  $18,0 \pm 0,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ ); as de *Caulerpa sp.* em Madre de Deus ( $12,5 \pm 0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ , em P4); para *Hypnéia sp.* em Madre de Deus ( $12,8 \pm 0,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ , em P4); e para *Halodule wrightii* em Penha ( $4,0 \pm 0,4 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). Vale salientar que não foram encontradas amostras de *Caulerpa sp.* em Caboto e Salinas da Margarida, e de *Halodule wrightii* em Caboto.

Comparando os resultados obtidos no presente trabalho com os da literatura, elencados na Tabela 32, pode-se concluir que os únicos resultados indicativos de provável contaminação ambiental foram os encontrados nas amostras de *Padina sp.*, em Salinas da Margarida. De acordo com Hornung *et al.* (1981), Coelho *et al.* (2005) e Cairrão *et al.* (2007) concentrações de Hg entre  $250,0$  e  $470,0 \mu\text{g kg}^{-1}$  são consideradas altas e estão associadas a regiões impactadas.

Segundo os resultados de Dentron & Burdon-Jones (1986), Storelli *et al.* (2001) e Hwang *et al.* (2010), para algas verdes, apresentados na Tabela 32, as concentrações de Hg em *Caulerpa sp.* coletadas na BTS são consideradas baixas. Também são aceitáveis, não sendo indicativas de efeitos adversos à população e ao meio ambiente, as concentrações de Hg nas amostras de *Hypnéia sp.*, de acordo com os dados de Sivalingam (1980), Bargagli *et al.*, (1998) e Alkali & Kucuksezgin (2011) para *Rhodophytas*; e para as amostras de *Halodule wrightii*, baseado nos resultados de Ferrat *et al.* (2003) e Lafabrie *et al.* (2007, 2008 e 2009) para gramas marinhas.

Tabela 32. Dados da literatura para algas e grama marinha, em que nd é não detectado.

Referências	Localidades	Amostras	Concentrações de Hg
Akcali & Kucuksezgin, 2011	Turquia	Sedimentos	0,013 – 0,046 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Água do mar	0,09 – 0,49 $\mu\text{g l}^{-1}$
		Macroalga <i>Cystoseira sp.</i>	53,8 – 124,4 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Ulva sp.</i>	48,4 – 198,9 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Enteromorpha sp.</i>	67,9 – 336,3 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Padina Pavonica</i>	43,4 – 46,6 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Caulerpa racemosa</i>	104,1 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Codium fragile</i>	26,1 – 54,8 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Gracilaria Gracilis</i>	93,9 – 223,4 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Bargagli et al., 1998 Cairrão et al., 2007	Antártica
Portugal	Sedimentos		0,001 – 0,088 $\mu\text{g g}^{-1}$
Coelho et al., 2005	Portugal	Macroalga <i>Fucus sp.</i>	0,046 – 0,190 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Sedimentos	0,1 – 51,7 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Enteromorpha sp.</i>	0,1 – 2,1 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Gracilaria ver.</i>	n.d. – 0,7 $\mu\text{g g}^{-1}$
Denton & Burdon-Jones, 1986	Austrália	Macroalga <i>Fucus ves.</i>	n.d. – 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Algas pardas	n.d. – 0,246 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Algas vermelhas	0,005 – 0,167 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Algas verdes	0,010 – 0,246 $\mu\text{g g}^{-1}$
Ferrat et al., 2003	França	Grama marinha <i>Posidonia oceanica</i>	n.d. – 368 ng $\text{g}^{-1}$
Hardisson et al., 1998	Ilhas Canárias	Algas pardas	0,01 – 2,30 mg $\text{kg}^{-1}$
		Algas vermelhas	0,02 – 0,28 mg $\text{kg}^{-1}$
		Algas verdes	0,025 – 0,36 mg $\text{kg}^{-1}$
Haug et al., 1974	Noruega	Macroalga <i>Ascophyllum nodosum</i>	0,05 – 0,08 mg $\text{kg}^{-1}$
Hwang et al., 2010	Korea	Alga Laver	0,002 – 0,050 mg $\text{kg}^{-1}$
		Alga parda	0,001 – 0,043 mg $\text{kg}^{-1}$
		Alga Kelp	0,006 – 0,037 mg $\text{kg}^{-1}$
		Alga Lettuce	0,003 – 0,009 mg $\text{kg}^{-1}$
Lafabrie et al., 2007	França	Grama marinha <i>Posidonia oceanica</i>	0,05 – 0,13 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Músculo de <i>Mytilus gal.</i>	0,09 – 0,12 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Sediments	0,02 – 0,56 $\mu\text{g g}^{-1}$
Lafabrie et al., 2008	Mediterrâneo	Grama marinha <i>Posidonia oceanica</i>	0,06 – 0,21 $\mu\text{g g}^{-1}$
Lafabrie et al., 2009	Itália, Córsega, Sardenha	Grama marinha <i>Posidonia oceanica</i>	0,01 – 0,07 $\mu\text{g g}^{-1}$
Naggar & Amoudi, 1989	Arábia Saudita	Algas pardas	4,65 – 7,61 mg $\text{kg}^{-1}$
		Algas vermelhas	5,35 – 8,68 mg $\text{kg}^{-1}$
		Algas verdes	2,74 – 14,34 mg $\text{kg}^{-1}$
Ruiz et al., 2005	Golfo da Califórnia	Sedimentos	0,34 – 2,25 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Codium amp.</i>	0,099 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Enteromorpha cla.</i>	0,134 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Gracilaria sub.</i>	0,095 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Ulva lac.</i>	0,058 $\mu\text{g g}^{-1}$
Sivalingam, 1980	Malásia	Algas pardas	n.d. – 1,025 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Algas vermelhas	n.d. – 0,200 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Algas verdes	n.d. – 0,25 $\mu\text{g g}^{-1}$
Storelli et al., 2001	Itália	Macroalga <i>Ulva lactuca</i>	n.d. – 0,18 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Codium vermilara</i>	n.d. – 0,26 $\mu\text{g g}^{-1}$
		Macroalga <i>Enteromorpha prolifera</i>	n.d. – 0,29 $\mu\text{g g}^{-1}$

De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, é possível verificar que as macroalgas e grammas marinhas têm diferentes comportamentos quando expostas à Hg. Segundo Kennish (2002), essas diferenças podem estar relacionadas às características intrínsecas de cada organismo, que regula sua necessidade e habilidade de acumular os elementos.

As concentrações de Hg nas algas e grammas marinhas não mudam abruptamente. Muito pelo contrário, elas refletem a variação ao longo de um grande intervalo de tempo. (LIGNELLE *et al.*, 1982). Portanto, os valores de Hg encontrado nas sete regiões de amostragem podem estar associados não só a atividades humanas, mas também com a geologia específica de cada área. (AKCALI & KUCUKSEZGIN, 2011).

Foi realizado teste t de Student ( $P < 0,05\%$ ) para avaliar o efeito da sazonalidade na determinação de Hg em amostras de algas e grama marinha. De acordo com esses resultados, para todas as amostras, foram observadas diferenças significativas entre os períodos secos e chuvosos, com tendência das maiores concentrações serem encontradas para as amostras coletadas nos períodos secos. Provavelmente, porque a assimilação dos níveis de Hg nesse período é afetada pelas razões de fotossíntese e respiração das plantas (AKCALI & KUCUKSEZGIN, 2011).

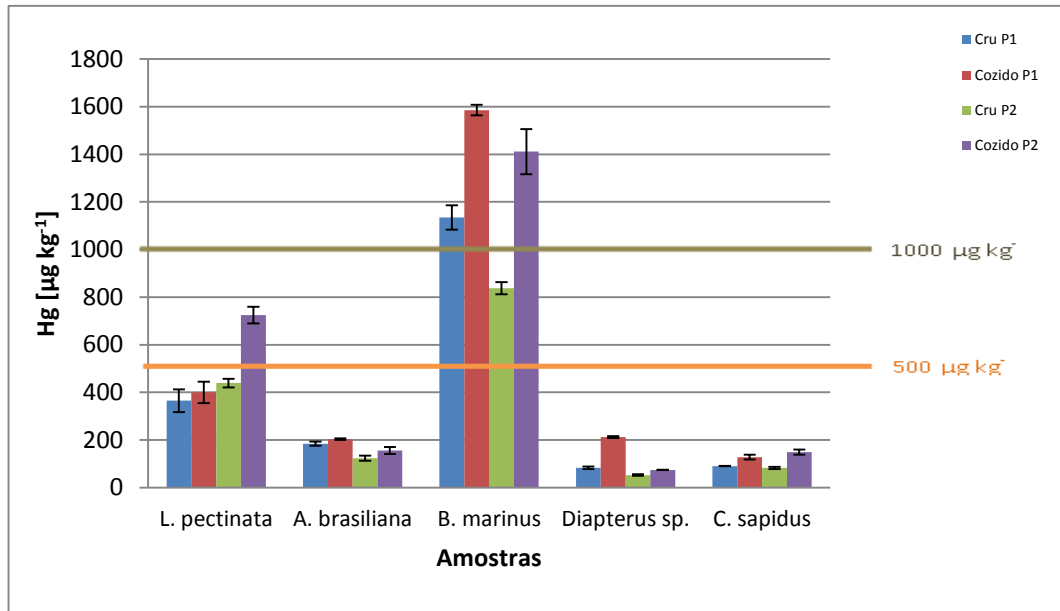
#### **3.4.2.2-AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE Hg EM AMOSTRAS ALIMENTÍCIAS DE SALINAS DA MARGARIDA, BAHIA, BRASIL.**

Nesta etapa do estudo serão apresentados os resultados das concentrações de Hg nas amostras de peixes, bivalves e crustáceos coletados em Salinas da Margarida.

A Figura 75 apresenta os resultados das amostras analisadas antes e pós-cozimento, nos 2 períodos de coleta.

De acordo com a Figura 75, as concentrações de Hg para as amostras de *Bagre marinus* variaram entre 837,0-1585,3  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , e entre 53,0-212,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 365,0-725,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , 124,0-203,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , e 83,0-149,0  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para as amostras de *Diapterus sp.*, *Lucina pectinata*, *Anomalocardia brasiliiana*, e *Callinectes sapidus*, respectivamente. As mais baixas e mais altas concentrações foram obtidas nas amostras de *Bagre marinus* e *Callinectes sapidus*, respectivamente. Isso pode estar relacionado a forma que cada organismo metaboliza o mercúrio, bem como a fatores de massa, tamanho, idade e hábitos alimentares.

Figura 75. Concentração de mercúrio total, com respectivos desvios apresentados na barras de erros, das amostras cruas e cozidas do 1º e 2º períodos de coleta.



Com relação aos organismos estudados neste trabalho, o bagre assume a posição mais alta da cadeia alimentar, podendo ter suas elevadas concentrações atribuídas a processos de bioacumulação e biomagnificação. Em contrapartida, os menores teores dos siris podem ser consequência destas amostras terem sido escolhidas em período de muda, em que este crustáceo perde sua carapaça e parte de seu histórico de contaminação. Vale frisar que a escolha da coleta neste período da vida do crustáceo foi motivada pelo alto consumo do mesmo pela população, se tornando uma verdadeira iguaria culinária durante o período supracitado.

Pan & Wang (2011) investigaram a acumulação de mercúrio em 5 espécies de moluscos bivalves coletados em Hong Kong: *Chlamys nobilis*, *clams Ruditapes philippinarum*, *oysters Saccostrea cucullata*, *green mussels Perna viridis* e *black mussels Septifer virgatus*. Segundo os autores, as concentrações de mercúrio nos organismos variaram de  $30,2 \pm 4,1 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $91,9 \pm 18,8 \mu\text{g kg}^{-1}$  e as diferenças encontradas nos valores de concentração do elemento podem estar associados a diferenciação dos processos biodinâmicos de cada espécie, produzindo distintas capacidades de bioacumulação. Similares resultados foram obtidos neste trabalho, e

a Figura 75 evidencia notável diferença na concentração de mercúrio,  $365,33 \pm 47,57 \mu\text{g kg}^{-1}$  e  $184,80 \pm 8,51 \mu\text{g kg}^{-1}$ , respectivamente para chumbinho e lambreta, o que pode estar associado aos processos metabólicos de cada espécie, e aos fatores que neles interferem.

Muitos trabalhos investigaram a concentração de mercúrio total em amostras marinhas, (HAJEB *et al.*, 2009; ORDIANO-FLORES *et al.*, 2012; KIDD *et al.*, 2012; PAN & WANG, 2011; MCCLAIN *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2012; BISL *et al.*, 2012) dentre estes destacam-se (IKEMA & EGIEBOR, 2005; TAYLOR *et al.*, 2012; CARBONE *et al.*, 2009; DE SOUZA *et al.*, 2011), que determinaram a concentração de mercúrio em peixes e organismos marinhos utilizando DMA-80, em especial o trabalho desenvolvido por DE SOUZA *et al.*, em 2011 que apresentou resultados de concentrações de mercúrio em diversos mariscos coletados em três regiões da Baía de Todos os Santos, sem avaliação do efeito do cozimento. Segundo os autores do trabalho supracitado, a maior concentração do elemento foi de  $350 \mu\text{g kg}^{-1}$  encontrada em uma amostra de mexilhão (*M. guyanesis*) coletada na Ribeira, e para todas as amostras de *Anomalocardia brasiliiana* coletadas, o teor mais elevado foi de  $120 \mu\text{g kg}^{-1}$ . Esse foi o trabalho mais recente que avaliou os níveis de Hg na BTS, sendo que todos os outros datam de mais de 15 anos.

Comparando estes dados com os obtidos para o mesmo bivalve (*A. brasiliiana*) no presente trabalho, observa-se que os resultados atuais apresentam valores mais elevados da concentração de mercúrio,  $154,80 \pm 8,51 \mu\text{g kg}^{-1}$  no organismo cru do 1º período de coleta. As diferenças nos resultados podem estar associadas tanto às diferenças geográficas das áreas de coleta, bem como nas diferentes fontes antrópicas de impactação, ou até mesmo aos fatores edafoclimáticos dos períodos de coleta. O presente trabalho mostra a mais recente avaliação dos níveis de Hg em peixes e mariscos da BTS, e os resultados demonstram a necessidade de monitoramento contínuo desse elemento em Salinas da Margarida.

Embora muitos autores tenham investigado a concentração de mercúrio em organismos aquáticos ao redor do mundo, poucos se preocuparam em avaliar o efeito do cozimento sobre seus resultados. Entre os trabalhos mais relevantes nessa linha estão o de Perelló (2008) e Kalogeropoulos *et al.* (2012)

Ainda se baseando na Figura 75, é possível observar que as amostras cruas de todos os organismos avaliados apresentaram concentrações inferiores às mesmas quando cozidas, no entanto apenas as amostras de *L. pectinata* do 2º período, as de *B. marinus* e *Diapterus* spp, de ambos os períodos, apresentaram variação significativa segundo um intervalo de confiança de 95%. Uma possível explicação para este resultado é que o aquecimento pode favorecer a formação de complexos entre espécies de mercúrio e grupos sulfidrilas presentes nos tecidos, a exemplo de metilmercúrio-cisteína (CLARKSON & MAGOS, 2006), o que pode provocar uma diminuição de possíveis perdas de mercúrio durante a etapa de secagem. Outra possibilidade é que a perda de alguns minerais, em forma de sais, durante o cozimento produza um efeito de pré-concentração do mercúrio, pois há um aumento da razão mercúrio/massa, considerando a diminuição de massa e a manutenção das concentrações iniciais de mercúrio.

As amostras de *B. marinus*, nos dois períodos de coleta, antes e após cozimento, bem como todas as de *L. pectinata* apresentaram concentrações de mercúrio acima dos valores que a legislação brasileira considera permitido para o consumo humano ( $0,5\text{mg kg}^{-1}$ , para pescado não-predador, e  $1,0\text{mg kg}^{-1}$  para pescado predador). As demais amostras, apesar de apresentarem teores inferiores aos permitidos pelas legislações vigentes, já alertam para necessidade de monitoramentos regulares dos alimentos consumidos na região de Salinas da Margarida.

Kalogeropoulos e colaboradores (2012) determinaram a concentração de Hg e outros elementos em 6 espécies de peixes, lula, camarão e mexilhão, crus e cozidos. Segundo os resultados do trabalho, as concentrações de Hg aumentaram em todas as amostras por efeito do cozimento, assim como ocorrido no presente trabalho. Resultados semelhantes também foram encontrados para sardinha e atum no trabalho de Perelló e colaboradores (2008).

Esta abordagem é capaz de apresentar resultados mais fidedignos à realidade de consumo da população, de modo que resultados de trabalhos anteriores que apresentaram concentrações de mercúrio dentro dos limites regulamentados podem sofrer significativas mudanças pelo processo de cozimento, a ponto das novas concentrações serem consideradas impróprias para o consumo humano. Até onde

Fernanda Costa

temos conhecimento, esse é o primeiro trabalho realizado no Brasil que faz a avaliação do efeito do cozimento nas concentrações de Hg dos alimentos marinhos.





### 3.5-CONCLUSÕES

O método analítico proposto para determinação de Hg por DMA-80 em sedimentos, macroalgas, fanerógama marinha, peixes, bivalves e crustáceofoi validado utilizando os seguintes parâmetros: efeito de matriz, efeito da massa, precisão, limites de detecção, limite de quantificação e exatidão. Segundo esses resultados, não foi verificado efeito de matriz, em nível de 95% de confiança, para nenhuma das matrizes. A precisão do método apresentou-se inferior a 10%, e a exatidão foi de 91%, 107%, 103% e 99%, respectivamente, para os materiais de referência certificados DOLT-4, NIST 1566a, MURST-ISS A2 e NIST 12702, confirmando que o método é adequado para análise direta de Hg nas matrizes estudadas.

Com relação às amostras ambientais, as mais altas concentrações de Hg foram encontradas em Salinas da Margarida nas amostras de *Padina sp.*, em todos os períodos de coleta. Embora os valores de Hg encontrados nos sedimentos de todas as regiões estejam abaixo dos valores legislados, a concentração em algumas macrófitas foi bastante elevada, evidenciando a necessidade de monitorar a Baía de Todos os Santos.

O presente trabalho mostra os mais recentes resultados da determinação de Hg em peixes e mariscos da BTS. De acordo com os resultados, os peixes e mariscos de Salinas da Margarida precisam continuar a serem investigados. Além disso, os resultados denotam que é de extrema importância avaliar os níveis de Hg nos alimentos, levando em conta as formas de consumo da população.



AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA (Brasil, 1998). Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos e anexo. In: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685\\_98.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm)>. (acesso em Março, 2014).

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA (Brasil, 1965). Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprêgo de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962 In: <[http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685\\_98.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/685_98.htm)>. (Acesso em Março, 2014).

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA (Brasil, 2013). RESOLUÇÃO - RDC No - 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. On line: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8100bb8040eac2e8b590b79cca79f4cf/RDC+n%C2%BA+42\\_2013\\_final.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/8100bb8040eac2e8b590b79cca79f4cf/RDC+n%C2%BA+42_2013_final.pdf?MOD=AJPERES) (acessado em março, 2014).

AKCALI, I., KUCUKSEZGIN, F., (2011). Marine Pollution Bulletin 62: 637-645.

AL-BADER, D. A., SHUAIL, D.A., AL-HASAN, R. & SULEMAN, P. (2014). Kuwait Journal of Science 41: 171-192.

ALESSIO, L. (1981) Padova: Piccin Editore, p. 303-344.

ALKHALIFA, A.H.; AL-HOMAIDAN A.A.; SHEHATA A.I.; AL-KHAMIS H.H., AL-GHANAYEM, A. A.; IBRAHIM AS.(2012) African Journal of Biotechnology 11: 15888-15895

AMAP - Arctic Monitoring and Assessment Programme (2005). In: <http://acap.arctic-council.org/projects.cfm> (acesso em Março/2014).

ANDERSON R. (1998) Journal of the American College of Nutrition 17:548-555.

ANTAQ – Agência Nacional de Transportes Aquaviários (2014) – In: [http://www.antaq.gov.br/Portal/Portos\\_PrincipaisPortos.asp](http://www.antaq.gov.br/Portal/Portos_PrincipaisPortos.asp) (Acesso em Março/2014).

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.(1997). Química Nova 20: 638.

ASHRAF, W. (2004) Arabia Journal Science Engineer 31: 89–92

ASTDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2012) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHROMIUM. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

ASTDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ZINC. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

ASTDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2001) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR COBALT. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

ASTDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2001) TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CADMIUM. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

BAHIATURSA (2014). <http://www.bahiatursa.ba.gov.br/> Acesso em: novembro de 2014.

BARBOSA, I. S. (2013). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia.

BARGAGLI, R., MONACI, F., SANCHEZ-HERNANDEZ, J. C., CATENI, D., (1998). Marine Ecology Progress Series 169: 65 – 76.

BARROS, M.M.; PEZZATO, L.E.; MIRANDA, E.C.; SÁ, M.V.C.; SAMPAIO, F.G. (2004). Acta Scientiarum 26: 437-441.

BELL, J. D., POLLARD, D. A. (1989). *Apud*: MCCOMB, A. J., LARKUM, A. W. D., SHEPHERD, S. A. (EDS.) Elsevier, Amsterdam, p. 565-609.

BENKADAD, A., LAISSAOUI, A., TORNERO, M. V., BENMANSOUR, M., CHAKIR, E., GARRIDO, I. M., et al. (2011). Trace metals and radionuclides in macroalgae from Moroccan coastal waters. Environ Monit and Assess.;182:317-324. DOI 10.1007/s10661-011-1878-0.

BIOMANIA (2014). Disponível em: <http://www.biomania.com.br/>, Acesso em 25 de julho de 2014.

BIOREDE (2014). Disponível em: <http://www.biorede.pt/>, Acesso em 25 de julho de 2014.

- BISI, T. L., LEPOINTD, G., AZEVEDO, A. F., DORNELESB, P. R., FLACHE, L., DASD, K., MALMC, O., LAILSON-BRITOB, J. (2012). *Ecological Indicators* 18: 291–302.
- BISINOTI, M.C. & JARDIM, W.F. (2003). *Journal Brazilian Chemical Society*, 14: 244-248.
- BOJAKOWSKA I. SOKOŁOWSKA G. (1998). *Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. Przegląd Geologiczny*, 46 (1): 49–54.
- BORJA, A.; FRANCO, J.; PÉREZ, V. A. (2000). *Marine Pollution Bulletin*, 40: 1100–1114.
- BRASIL, LEIS, DECRETOS, etc. Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Alimentos DINAL - Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998. *Diário Oficial da União*. Brasília. seq.1, pt.1, p.1415-1437, 24 set.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Instrução Normativa nº 3, de 7 de Janeiro de 2000. Regulamento técnico de métodos de insensibilização para o abate humanitário de animais de açougue. S.D.A./M.M.A. *Diário oficial da União*, Brasília, p14-16, de 24 de Janeiro de 2000, Seção I. [online] Accessed in [www.agricultura.gov.br/das/dispoa/Anexo%20Abate.htm](http://www.agricultura.gov.br/das/dispoa/Anexo%20Abate.htm), in /2012.
- BRITO, G. B., DE SOUZA, T. L., BRESSY, F. C., MOURA, C. W. N., KORN, M. G. A., (2012). *Marine Pollution Bulletin* 64: 2238–2244.
- BRITO, G. B. (2011). *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal da Bahia.
- CAIRRÃO, E., PEREIRA, M. J., PASTORINHO, M. R., MORGADO, F., SOARES, A. M. V. M., GUILHERMINO, L., (2007). *Bulletin Environmental Contamination Toxicology* 79:388–395.
- CAMPANELLA, L., CONTI, M. E., CUBADDA, F., AND SUCAPANE, C. (2001) *Environmental Pollution* 111: 117–126.
- CAMPOS, M. L. A. M.; JARDIM, W. F. (2003). *Química Nova na Escola*, 5: 18-27.
- CARBONEL, G., BRAVO, J. C., FERNÁNDEZ, C., TARAZONA, J. V. (2009). *Bulletin Environmental Contamination Toxicology* 83:210–213
- CARVALHO, N. O. *Hidrossedimentologia Prática*, Rio de Janeiro/RJ: CPRM, 1994.
- CHAVES, Q. L. S. G (2012). *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Ceará.

- CIRANO, M.; LESSA, G. C. (2007) *Revista Brasileira de Geofísica*, 25: 363-387.
- CLARKSON, T. W. (1994). *Apud: J. WATRAS & J. W. HUCKABEE (Eds.), Mercury pollution, integration and synthesis* Lewis Publishers, pp. 631–641.
- CLARKSON, T. W., MAGOS, L. (2006). *Critical Reviews in Toxicology* 36: 609–662.
- COELHO, J.P., PEREIRA, M.E., DUARTE, A., PARDAL, M.A., (2005). *EstuarineCoastalandShelf Science* 65: 492–500.
- COELHO, J.P., PEREIRA, M.E., DUARTE, A., PARDAL, M.A., (2009). *Marine Pollution Bulletin* 58: 358–365.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. (2014). Em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/solo/valores-orientadores-2014.pdf>. Acesso em Março, 2014.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (2001). *Critérios para Avaliação da Qualidade de Sedimentos, Anexo VI 2006– São Paulo*.
- CONAMA (2004). Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução CONAMA nº 344, de 25 de março de 2004. Em: <http://www.mma.gov.br/conama>. (Acesso em Abril/2014).
- CONAMA (2009). Conselho Nacional do Meio Ambiente - Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620> (Acesso em Abril/2014).
- COTTON, F.A., WILKINSON, G., GAUS, P.L. (1995). *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- CHRISTIAN, G. D. et al. (1969). *Analytical Chemistry* 41: 24-40.
- CUNHA, S. R.; DUARTE, N. R. (2002). *Notas Técnica FACIMAR* 6 : 103-110.
- DAME, R. F. (2012). *Ecology of Marine Bivalves: An Ecosystem Approach*. CRC Press, Boca Raton, FL.
- DANTAS, L. M. V.; HATJE, V.; RIBEIRO, N. M.; DE ANDRADE, J. B. (2012) *Revista Virtual de Química* 4: 497-516.

- DENTON, G. R. W., BURDON-JONES, C., (1986). *Marine Pollution Bulletin* 17: 98-107.
- DE SOUZA, M. M., WINDMÖLLER, C. C., HATJE, V. (2011). *Marine Pollution Bulletin* 62: 2254–2263.
- DICKMAN, M.D., LEUNG, K.M.C. (1998). *Chemosphere* 37, 991–1015.
- DIAS, J. A. (2004). On line: [http://www.oceanografia.ufba.br/ftp/Sedimentologia/Bibliografia/Alverino\\_Dias\\_Analise%20Sedimentar%20Sistemas%20Marinhos\\_2004.pdf](http://www.oceanografia.ufba.br/ftp/Sedimentologia/Bibliografia/Alverino_Dias_Analise%20Sedimentar%20Sistemas%20Marinhos_2004.pdf). Acesso em junho de 2013.
- EL-NAGGAR, M. E. E., AL-AMOUDI, O. A., (1989). *Science* 1: 5 – 13.
- EMSLEY, J. (1989). *The Elements*. Oxford University Press, Oxford, 256 pp.
- ERSOY, B., ÖZEREN, A. (2009). *Food Chemistry*. 115: 419–422.
- ERSOY, B., YANAR, Y., KÜÇÜKGÜLMEZ, A., ÇELIK, M., (2006). *Food Chemistry*. 99: 748–751.
- ESTEVES, F.A.(1998). *Fundamentos de Limnologia*. Interciência, Rio de Janeiro. 602p
- FAO/WHO (2003). Joint FAO/WHO expert committee on food additives. Sixty-first Meeting, Rome, June 10–19. Available from: <<ftp://ftp.fao.org/es/esn/jecfa/jecfa61sc.pdf>>.
- FERRAT, L., GNASSIA-BARELLI, M., ROMEO, M., (2003). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 134: 147–155.
- FERREIRA, J. G., (1991). *Aquatic Botany* 39: 335-343.
- FERREIRA, L. S., LOPES, R. P., ULBRICH, M. N. C., GUARATINI, T. ET AL. (2012). *International Journal of Analytical Chemistry* Volume 2012, Article ID 407274, 8 pages doi:10.1155/2012/407274
- FIB (2008). Dossiê os minerais na alimentação. *Food Ingredients Brazil* 04: 48-58 In : <http://www.revista-fi.com/materias/52.pdf> (accessado em Março, 2014).
- FITZGERALD, W.F., LAMBORG, C. H. (2003). *Treatise on Geochemistry* 9:107–148.

FRANCESCHINI, I. M., BURLIGA, A. L., REVIERS, B., PRADO, J. F. & RÉZIG, S. H., (2010). Algas – Uma abordagem filogenética, taxonômica e ecológica. 1ª Ed., Porto Alegre, Artmed, 332p.

FREITAS, M. A. de. Levantamento da avifauna de duas ilhas da Baía de Todos os Santos: Ilha de Itaparica e Ilha Bimarras/Bahia/Brasil. Atualidades Ornitológicas, On-line Nº 145, Setembro/Outubro, 2008. Disponível em <http://www.ao.com.br>. Acesso em 5 de abril de 2013.

FURNESS, R.W., RAINBOW, P.S. (Ed) (1990) Heavy metal in the marine environment. Florida : CRC.

GANESAN, K., SURESH KUMAR, K., SUBBA RAO, P.V., TSUKUI, Y., BHASKAR, N., HOSOKAWA, M. & MIYASHITA, K. (2014). Biomedicine & Preventive Nutrition 4 : 365-369.

GERKING, S.D., (1994). Feeding Ecology of Fish. Academic Press, p. 57–59.

GREEN-RUIZ, C., RUELAS-INZUNZA, J., PÁEZ-OSUNA, F., (2005). Environmental Geochemistry and Health 27: 321–329.

GIBBS, M. T.; HOBDAV, A. J.; SANDERSON, B.; HEWITT, C. L. (2006). Estuarine, Coastal and Shelf Science, 66, 240-254, 2006.

GIUSTI, L. (2001). Environment International 26: 275 – 286.

GOKOGLU, N., YERLIKAYA, P., CENGIZ, E. (2004). Effects of cooking methods on the proximate composition and mineral contents of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Food Chem. 84:19–22

GON, H., BOLSCHER, M., VISSCHEDIJK, A., ZANDVELD, P.(2007). Atmospheric Environment 41: 9245-9261.

GONZALEZ-CORREA, J.M., BAYLE-SEMPERE, J.T., SANCHEZ-JEREZ, P., VALLE, C., (2007). Marine Ecology Progress Series, 336, 111-119.

GOVERNO do Estado da Bahia. DECRETO Nº 7.595 DE 05 DE JUNHO DE 1999. Cria a Área de Proteção Ambiental - APA da Baía de Todos os Santos e dá outras providências.

HAJEB, P., JINAP, S., ISMAIL, A., FATIMAH, A. B., JAMILAH, B., ABDUL RAHIM, M. (2009). Food Control 20: 79–84.



- HARDISSON, A., FRIAS, I., DE BONIS, A., LOZANO, G., BAEZ, A., (1998). *Environment International* 24: 945-950.
- HATJE, V., DE ANDRADE, J.B.,(org.) (2009). *Baía de Todos os Santos: aspectosoceanográficos*. Salvador, EDUFBA, p. 306.
- HATJE, V., BÍCEGO, M.C., CARVALHO, G.C., DE ANDRADE, J.B.,(2009). *Contaminação Química. Apud: Hatje, V., de Andrade, J.B. (Eds.), Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos*. Edufba, Salvador, p. 243–299.
- HATJE, V, SOUSA, M. M.; WINDMÖLLER, C. C.:(2011) *Marine Pollution Bulletin* 62: 2254–2263
- HATJE, V., BARROS, F., (2012). *Marine Pollution Bulletin* 64: 2603–2614.
- HAUG, A., MELSON, S., OMANG, S., (1974). *Environmental Pollution* 7: 179-192.
- HIGDON (2007), “Chromium”, Linus Pauling Institute.
- HORNUNG, H., RAVIV, D. &TRUGALZ, B. S. (1981). *Marine Pollution Bulletin* 12: 387-389.
- HORNUNG, H., KRESS, N., FRIEDLANDER, M.,(1992). *Fresenius Environmental Bulletin I* 84: 90.
- HORVAT, M., LUCOTTE, M., MALM, O. (2007). *Ambio* 36: 33–44.
- HOSSEINI, H., MAHMOUDZADEH, M., REZAEI, M., MAHMOUDZADEH, L., KHAKSAR, R., KHOSROSHAHI, N. K., BABAKHANI, A. (2014). *Food Chemistry* 148, 86-91.
- HSIEH, S. I., CASTRUITA, M., MALASARN, D., URZICA, E., ERDE, J., PAGE, M. D., et al. (2013). *Molecular & Cellular Proteomics* 12, 65–86.
- HUANG, X.; KE, C.; WANG, W. (2008). *Aquaculture* 283: 194–202.
- HUQUE,R., Munshi,K. M., Khatun,A.,Islam,M., et al. (2014) *International Journal of Food Science* Volume 2014, Article ID 826139, 6 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/826139>.
- HWANG, Y.O., PARK, S.G., PARK, G.Y., CHOI,S.M., KIM, M.Y. (2010). *FoodAdditivesandContaminantsPart B* 3: 7–13.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010) – Sinopse do Censo Demográfico da Bahia. In:

<http://www.censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?uf=29&dados=0>

(Acesso em Abril/2014).

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2013). On-line:

<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=292730&search=bahia%7Csalinas-da-margarida>. Acesso em 15 de junho de 2014.

IKEMA, A., EGIEBOR, N. O. (2005). Journal of Food Composition and Analysis 18: 771–787

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Disponível em : <http://www.inmet.gov.br/portal/>. Acesso em 12 de abril de 2014.

JACKSON, J. B. C.; KIRBY, M. X.; BERGER, W. H.; BJORN DAL, K. A. (2001). Science 293:629–637

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MENDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E. (2004) Química Nova: 27: 3.

JOHNSON, R. K.; WIEDERHOLM, T.; ROSENBERG, D. M. (1993) *Apud: Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates*, New York: Chapman & Hall, p. 40-158.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., 2001: Trace elements in soils. 3rd Ed. Boca Raton, London, New York, CRC Press. p.413.

KALOGEROPOULOS, N., KARAVOLTSOS, S., SAKELLARI, A., AVRAMIDOU, S., DASSENAKIS, M., MICHAEL SCOULLOS (2012). Food and Chemical Toxicology 50: 3702–3708

KANNAN, R.R.R., ARUMUGAM, R. & ANANTHARAMAN, P. (2011) Biological Trace Element Research 143: 1149-1158.

KENNISH, M. (2002). Environmental Conservation 29: 78–107.

KIDD, A. K., MUIR, D. C. G., EVANS, M. S., WANG, X., WHITTLE, M., SWANSON, H. K., JOHNSTON, T., GUILDFORD, S. (2012). Science of the Total Environment 438: 135–143

KILMINSTER, K. Marine Pollution Bulletin 73 (2013) 381–388.

- KINGSTON, P. F. et al. The impact of the braer oil spill on the macrobenthic infauna of the sediments off the Shetland Islands. *Marine Pollution Bulletin*. 30, 445-459, 1995.
- KLUMPP, A. (2002). *Environment International* 28: 165-171
- LACERDA, L. D.& REZENDE, C. E., (1986). *Revista Brasileira de Botânica* 9: 87-90.
- LANDRIGAN, P. J. Lead. In: ROSENSTOCK, L.; CULLEN, M. R (Ed.). *Textbook of clinical occupational and environmental medicine*. Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1994. p. 745-753.
- LAFABRIE, C.,PERGENT, G., PERGENT-MARTINI, C. CAPIOMONT, A., (2007). *Environmental Pollution* 148: 688 – 692.
- LAFABRIE, C.,PERGENT-MARTINI, C.,PERGENT G., (2008). *Environmental Pollution* 151: 262 – 268.
- LAFABRIE, C.,PERGENT G., PERGENT-MARTINI, C., (2009). *Science of the Total Environment* 407: 2440 – 2446.
- LEÃO, Z. M. A. N.; DOMINGUEZ, J. M. L. (2000). *Marine Pollution Bulletin* 41: 112-122.
- LEI, L., XIAOPING, H., BORTHAKUR, D. &HU, N. (2012). *Acta Oceanol. Sin.* 31: 98-108.
- LESSA, G. C.; LIMA, G. M.; CARVALHO, J. B.; OLIVEIRA, V. *Oceanografia física e geologia da BTS*, 2000 acessado em <http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/bts> acessado em agosto de 2010.
- LIGNELL, A.; ROOMANS, G.M.; PEDERSEN, M., (1982). *Zeitschrift fur Pflanzenzuchtung-Journal of Plant Breeding* 105: 103-109.
- LUY N, GOBERT S, SARTORETTO S, BIONDO R, BOUQUEGNEAU J-M, RICHIR J (2012) *Ecological Indicators* 18:269–277.
- MALEA, P., KEVREKIDS, T. POTOUROGLOU, M. (2013). *Botanica Marina* 56: 169-184
- MALEA, P. & KEVREKIDIS, T.(2014). *Science of the Total Environment* 494–495 144–157.
- MARQUES, L.V.; CREED, J.C. (2008). *Oecologia Brasiliensis* 12: 315-331.

MASON, R.P., CHOI, A.L., FITZGERALD, W.F., HAMMERSCHMIDT, C.R., LAMBORG, C.H., SOERENSEN, A.L., SUNDERLAND, E.M., (2012). *Environmental Research* 119: 101-117.

MATTHEWS, R. A.; BUIKEMA, A. L.; CAIRNS Jr., J (1982). *Water Research* 16: 129-139.

MAULVAULT A.L., ANACLETO P., MACHADO R., AMARAL A., CARVALHO M.L., LOURENCO H.M., NUNESA M. L., MARQUES A. (2012). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92: 1545–1553

MAULVAULT, A. L; MACHADO, R.; AFONSO, C.; LOURENÇO, H. M.; NUNES, M. L.; COELHO, I.; LANGERHOLC, T.; MARQUES, A.(2011). *Food Chemistry and Toxicology* 49:2808.

MCCLAIN, W. C., CHUMCHAL, M. M., DRENNER, R. W. , NEWLAND, L. W. (2006).. *Environmental Monitoring and Assessment* 123: 249–258.

MILLER, J.N.; E MILLER, J.C., (2000). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 4 ed, Pearson Edinburgh, p. 271.

MISHRA, S.; BHALKE, S.; SARADHI, I. V.; SUSEELA, B.; TRIPATHI, R. M., PANDIT, G. G.; PURANIK, V. (2007). *Chemosphere* 69: 972-978.

MANTELATTO, F. L. M. & CHRISTOFOLETTI, R. A. (2001). *Marine Biology* 138: 585-594.

MELO, G. A. S. (1996). *Manual de Identificação dos Brachyura (Caranguejos e Siris) do Litoral Brasileiro*. São Paulo, Plêiade/Fapesp.

MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. (1996). *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*, 2. th. New York :VCH Publishers.

MOREIRA, F. R.& MOREIRA, J. C.(2004). *Ciência e Saúde Coletiva* 9:167-181.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G. (2001). *Química Nova* 24: 4.

NIENCHESKI, L.F., MILANI, M. R., MILANI, I. (2008) *Metais traço na água*. *Apud*: BAPTISTA NETO, J. A, WALLNER-KERSANACH, M., PATCHINEELAM, S. M. *Poluição Marinha*. Rio de Janeiro. Interciência: p. 179-196.

NRIAGU, J. O., PACYNA, J. M.(1988). *Nature* 333: 134-139.

NRIAGU, J. M. (1989). *Nature* 338: 47-49.

NARCHI, W.; FARANI-ASSIS, R. C. (1981). *Acadêmia Brasileira de Ciências*. Rio de Janeiro. 359 – 360.

OCCUPATIONAL HEALTH BRANCH (2001). Department of Health Services. Occupational Lead Poisoning Prevention Program (OLPPP): medical guidelines. Califórnia.

OLIVEIRA, E. C. HORTA, P. A, AMANCIO, C. E.; SANTANNA, C. L. (2001) Disponível em: <http://www.bdt.org.br/workshop/costa/algas> Acesso em: 31 dez. 2013.

OLIVEIRA FILHO, E.C.; PIRANI, J.R. & GIULIETTI, A.M. (1983). *Aquatic Botany*, 16: 251-267

ORDIANO-FLORES, A., ROSÍLES-MARTÍNEZ, R., GALVÁN-MAGAÑA, F. (2012) *Ecotoxicology and Environmental Safety* 86: 182–187.

PAUL, N.A., NEVEUX, N., MAGNUSSON, M. & de NYS, R. (2014). *Journal of Applied Phycology* 26:1833-1844.

PORTO, J. I. R., ARAUJO, C. S. O., FELDBERGA, E. (2005). *Environmental Research* 97: 287–292.

PORTO, M. C. S. (1989). *Monografia (Engenharia de Pesca)- Universidade Federal Rural de Pernambuco*.

PAN, K., WANG, W.X. (2011). *Environmental Pollution* 159: 2500 - 2506.

PERELLO, G., MARTÍNEZ, R., LLOBET, J. M, DOMINGO, J. E., L (2008). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56: 11262-11269.

PETROBRAS (2014) In: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/> (Acesso em Março/2014).

PHILLIPS, D.J. H. (1995). *Marine Pollution Bulletin* 31: 193–200.

PIRRONE, N., COSTA, P., PACYNA, J. M., & FERRARA, R. (2001a). *Atmospheric Environmental* 35: 2997–3006.

PIRRONE, N., MUNTHE, J., BARREG°ARD, L., EHRLICH, H., PETERSEN, G., FERNANDEZ, R., HANSEN, J., GRANDJEAN, P., HORVAT, M., STEINNES, E., AHRENS, R., PACYNA, J., BOROWIAK, A., BOFFETTA, P., AND WICHMANN-

- FIEBIG, M., (2001b); Ambient Air Pollution by Mercury (Hg) - Position Paper, Tech. rep., European Commission, Bruxelles, [europa.eu.int/comm/environment/air/background.htm#mercury](http://europa.eu.int/comm/environment/air/background.htm#mercury)
- PIRRONE, N., PACYNA, J. M., AND BARTH, H., (2001c). Atmospheric Environmental 35: 2997–3006.
- PRANGE, J. A. & DENNISON, W. C. (2000). Marine Pollution Bulletin Vol. 41: 7-12.
- PRAZERES, M. A. G. (2011). Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia.
- PRIEGO-CAPOTE, F.; CASTRO M.D. L. (2004). Trends in Analytical Chemistry 23: 112-123.
- PREFEITURA MUNICIPAL DE SALINAS (2014). In: <http://www.salinasdamargarida.ba.gov.br/>. Acesso em: julho de 2014.
- RAINBOW, P. S. (2006). Australasian Journal of Ecotoxicology 12 : 107-122.
- RAINBOW, P.S., (2002). Environmental Pollution 120, 497–507.
- RANASINGHE, J. A. et al. (2002) Environmetrics 13: 499–511.
- RAVEN, P. H.; EVERT, R. F. & EICHHORN, S. E. (2007). Biologia Vegetal. 7ª. ed., Ed. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro. p. 830.
- RICHIR, J., LUY, N., LEPOINT, G. et al. (2013). Aquatic Toxicology 140-141: 157-173.
- RIOS, E.C. (1975). Tese de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná.
- ROCHA, G. O.; GUARIEIRO, A. L. N.; DE ANDRADE, J. B.; EÇA, G. F.; DE ARAGÃO, N. M.; AGUIAR, R. M.; KORN, M. G. A.; BRITO, G. B.; MOURA, C. W. N.; HATJE, V. (2012). Revista Virtual de Química 4: 583-610.
- RUPPERT, E.; FOX, R.S. & BARNES, R.D. (2005). Zoologia dos Invertebrados – Uma abordagem funcional-evolutiva. 7ª ed., Roca Ed., São Paulo. 1145 p.
- RIVIERS, B. (2006). Biologia e filogenia das algas. Porto Alegre: Artmed.
- SAEZ C. A., LOBOS M. G., MACAYA E. C., OLIVA D., QUIROZ W., BROWN M. T. (2012) PLoS One 7:e50170–e50180.

- RYAN, S., MCLOUGHLIN, P., O'DONAVAN, O. (2012). *Environmental Pollution* 167: 171-177.
- SANDAU, E.,(1996). *Acta Biotechnologica* 16: 103-119.
- SAWIDIS, T., BROWN, M. T., ZACHARIADIS, G., SRATIS, I. (2001). *Environment International* 27: 43-47.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Manguézal (1995). *Ecosistema entre a Terra e o Mar. Caribbean Ecological Research*, p. 63.
- SEELINGER, U., CORDAZZO, C., (1982). *Environmental Pollution (Series A)* 29: 197-206.
- SEIBERT, E. L. (2002). Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- SILVA, R.L.; PEREIRA, S.M.B.; OLIVEIRA FILHO, E.C.D. & ESTON, V.R. (1987). *Botanica Marina*, 30: 517-523.
- SILVA, D.; DEBACHER, N. A.; CASTILHOS JUNIOR A. B.; ROHERS, F. (2010). *Química Nova* 33: 1053-1058.
- SILVA, E. (2012). Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia.
- SIOEN, I. et al. (2006). *Food Chemistry* 98: 609-617.
- SHRIVASTAVA R., UPRETI R. K., SETH P. K., CHATURVEDI U. C. (2002). *FEMS Immunology & Medical Microbiology* 34:1-7.
- SHORT, F.T. & NECKLES, H.A. (1999). *Aquatic Botany*, 63: 169-196.
- SHORT, F.T.; KOCH, E.W.; CREED, J.C.; MAGALHÃES, K.M.; FERNANDEZ, E. & GAECKLE, J.L. (2006). *Marine Ecology* 27: 277-289.
- SIVALINGAM, P. M., (1980). *Marine Pollution Bulletin* 11: 106-107.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., AND CROUCH, S. R. (2007). *Principles of instrumental analysis*, 6th Ed., Belmont, CA, Thomson.
- SMITH, R. W. et al.(2001). *Ecological Applications* 11: 1073–1087.
- SÓ BIOLOGIA (2014). Em: <http://www.sobiologia.com.br/> Acessado março de 2014.
- STANKOVIĆ, S., TANASKOVSKI, B., ZLATIC, B., ARSENOVIĆ, M., & PEZO, L. (2014). *PURE APPL. CHEM.* 86: 1111–1127.

- STORELLI, M. M., STORELLI, A., MARCOTRIGIANO, G. O., (2001). Environment International 26: 505 – 509.
- SZPILMAN, M. Peixes marinhos do Brasil. Guia prático de identificação. Rio de Janeiro: Mauad Editora, 2000.
- TABARSA, M., REZAEI, M., RAMEZANPOUR, Z. & WAALAND, J.R. (2012). Journal of Science and Food Agriculture 92: 2500–2506
- TANAKA, S. (1994). Occupational Medicine. 3. ed. Washington: Mosby – Year Book Inc.
- TAYLOR, D. L, LINEHAN, J. C., MURRAY, D. W., PRELL, W. L. (2012). Marine Pollution Bulletin 64: 807–819.
- TEWARI, A., THAMPAN, S., JOSHI, H. V., (1990). Pollution Bulletin 21: 33-38.
- TSALEV, D.L. (1984). Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. V. II. Washington: CRC Press.
- VIRGA, R. H. P., GERALDO, L. P, SANTOS, F. H. (2007). Ciência e Tecnologia de Alimentos 27: 774-785.
- VISITE A BAHIA (2014). Disponível em: <http://www.visiteabahia.com.br/> Acesso em: novembro de 2014.
- VIVATERRA (2014). Disponível em: [www.vivaterra.com.br/crustaceos](http://www.vivaterra.com.br/crustaceos), Acesso em: novembro de 2014.
- VOEGBORLO, R. B., AKAGI, H. (2007). Food Chemistry 100: 853–858.
- WASSERMAN, J. C.; QUEIROZ, E. L. (2004). Quimica Nova 27: 17-20.
- WHO (World Health Organization) (1996). Health criteria other supporting information. In: Guidelines for Drinking water Quality, vol. 2, second ed. Geneva, pp. 31–388.
- WHO (World Health Organization) (2006). Summary and Conclusions of the Sixty Seventh Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Rome, 20–29 June 2006. World Health Organization, Geneva <[http:// apps.who.int](http://apps.who.int)> (accessado 20.12.13).
- WILLIAMS, A. B. (1974). Fishery Bulletin 72: 685-798.



WILSON, J. G.(1994) The role of bioindicators in estuarine management. *Estuaries*, 17, 94–101.

WHO (2003). Summary and conclusions of the sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), JECFA/61/SC, Rome, 10–19.

UNEP (2013): Global Mercury Assessment, Tech. rep., UNEP, Geneva, Switzerland, [www.chem.unep.ch/MERCURY/](http://www.chem.unep.ch/MERCURY/).

U.S. Environmental Protection Agency (2000).Method 7473.Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrometry. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, SW-846, Update IVA. Washington, DC: Gov. Print. Office.

U.S. Environmental Protection Agency (2003).Mercury. [http:// www.epa.gov/mercury](http://www.epa.gov/mercury) (Accessed March 2014).

USEPA (2000). Risk-based Concentration Table.United States Environmental Protection Agency, Philadelphia ,PA, Washington DC.

USEPA (2009).Risk-based Concentration Table.Philadelphia PA: United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.

U.S. Food and Drug Administration (2011). Fish and Fishery Products Hazards and Controls Guidance. Diane Publishing Co., Philadelphia

YANG, D.-Y., CHEN, Y. W., GUNN, J. M., BELZILE, N. (2008) *Environmental Reviews* 16: 71–92.

ZHANG, L., LI. CAMPBELL, M. A, JOHNSON, T. B. (2012). *Environmental Pollution* 16: 178 -184.