

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTENOLOGIA

ELYSSON DAVID DE SANTANA LIMA

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS INORGÂNICOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS PRESENTES EM ÁGUAS E MOLUSCOS DO
COMPLEXO ESTUARINO LAGUNAR MUNDAÚ/MANGUABA: POSSÍVEL
FONTE DE CONTAMINAÇÃO À SAÚDE HUMANA**

MACEIÓ-AL
2012

ELYSSON DAVID DE SANTANA LIMA

**AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS INORGÂNICOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS PRESENTES EM ÁGUAS E MOLUSCOS DO
COMPLEXO ESTUARINO LAGUNAR MUNDAÚ/MANGUABA: POSSÍVEL
FONTE DE CONTAMINAÇÃO À SAÚDE HUMANA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia do Instituto de Química e Biotecnologia - IQB, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, outorgado pela Universidade Federal de Alagoas - UFAL.

Orientador: Prof^o Dr^o Paulo dos Santos Roldan

Co-Orientador: Prof^o Dr^o Josué Carinhanha Caldas Santos

MACEIÓ/AL

2012

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

- L732a Lima, Elysson David de Santana.
Avaliação das concentrações de elementos inorgânicos potencialmente tóxicos presentes em águas e moluscos do complexo esturiano lagunar Mundaú/Manguaba : possível fonte de contaminação à saúde humana / Elysson David de Santana Lima. – 2012.
83 f. : il., grafs., tabs.
- Orientador: Paulo dos Santos Roldan.
Co-orientador: Josué Carinhanha Caldas Santos.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.
- Bibliografia: f. 77-83.
1. Água – Composição mineral. 2. Moluscos – Contaminação.
3. Complexo lagunar Mundaú/Manguaba. 4. Água – Contaminação.
I. Título.

CDU: 543.3:504.054



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384
email: ppgqb.ufal@gmail.com

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Elysson David de Santana Lima**, intitulada: **“Avaliação das Concentrações de Elementos Inorgânicos Potencialmente Tóxicos Presentes em Águas e Moluscos do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba: Possíveis Fontes de Contaminação à Saúde Humana”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 13 de junho de 2012, às 08h30min, na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Paulo dos Santos Roldan
Orientador/Presidente – PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Josué Carinhanha Caldas Santos
Coorientador/IQB/UFAL

Profª. Drª. Maria das Graças Andrade Korn
UFBA

Profª. Drª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
PPGQB/IQB/UFAL

Dedico este trabalho, em especial, aos meus primeiros educadores que, embora não sejam professores, ensinaram-me os principais valores para a vida: meus pais Edson Lima e Suely Santana.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus.

Aos meus pais Edson e Suely, pelo amor e apoio incondicional.

À minha irmã Elyne e ao meu cunhado Feliciano, pelo apoio, confiança e amizade.

Ao meu irmão Everthon e à minha cunhada Ramona, pelo apoio, confiança e amizade.

Ao meu orientador Paulo Roldan e ao meu co-orientador Josué Carinhanha, pelo apoio, orientação, confiança e amizade construída nesses meses de trabalho.

Aos professores Mauro Korn (UNEB) e Maria das Graças Korn (UFBA), que contribuíram com a parte experimental desse trabalho.

À prof^a Andréa P. Fernandes e aos meus amigos Leandro Duarte (UFAL), Pedro Aquino (UFAL), Geysa (UFBA), ISA (UFBA), Milena (UFBA), Rodolfo (UNEB) e Daniel (UNEB) que ajudaram na parte experimental.

A todos os professores e amigos do LINQA, que contribuíram com suas amizades e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Wagner, Moniellen, Luciana, Jackson, Daysy e Thiago que estão juntos comigo desde o ensino fundamental.

E a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para mais esta conquista na minha vida.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreva e a vida é muito para ser insignificante”. (Charles Chaplin)

RESUMO

Este trabalho consistiu em quantificar e avaliar a composição mineral das amostras de água e dos moluscos sururu (*Mytella falcata*), maçunim (*Anomalocardia brasiliiana*) e taioba (*Iphigenia brasiliiana*) do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM - Maceió), o mais importante do estado de Alagoas, e avaliar alguns parâmetros físico-químicos nas amostras de água. Cabe ressaltar que os moluscos sururu e maçunim são amplamente consumidos pela população alagoana além de representarem umas das principais fontes de renda e alimento das populações ribeirinhas que vivem ao redor do CELMM. Foram selecionados sete pontos de coleta, tendo sido realizadas três coletas no período de maio/2010 e setembro/2011. A avaliação dos parâmetros físico-químicos foi realizada segundo metodologias do livro *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* e, quando necessário, as metodologias foram adaptadas. As amostras de moluscos foram digeridas utilizando-se ácido nítrico e peróxido de hidrogênio em sistema fechado assistido por radiação microondas. A composição mineral das amostras foi analisada utilizando-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), e as determinações de Cd e Pb para as amostras de molusco da primeira coleta foram realizadas utilizando-se a técnica de Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Os resultados obtidos, neste estudo, mostram-se preocupantes, pois foram encontradas concentrações elevadas para elementos potencialmente tóxicos, por exemplo, nas amostras de água foram encontradas concentrações de Pb entre 0,08 e 1,06 mg L⁻¹, onde o valor máximo permitido segundo o CONAMA é de 0,210 mg L⁻¹, além de alguns parâmetros físico-químicos não se encontrarem em concordância com os valores estabelecidos pelo CONAMA e, para as amostras de moluscos, foram encontradas concentrações elevadas de As, Pb, Ca e Ni. Comparando os valores obtidos neste trabalho com trabalhos semelhantes publicados na literatura, para amostras coletadas em regiões similares ao CELMM, é observado que, de modo geral, os moluscos do CELMM apresentam concentrações elevadas. Portanto, o consumo da carne do molusco pode ocasionar, como por exemplo, para os elementos Ca e Ni, ingestões diárias de níveis superiores aos recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

Palavras-chave: Composição mineral. Moluscos. Água. Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM).

ABSTRACT

This work was conducted to quantify and evaluate the mineral composition of water samples and bivalve mussels sururu (*Mytella falcata*), maçunim (*Anomalocardia brasiliiana*) and Taioba (*Iphigenia brasiliiana*) in Estuarine Lagoon Complex Mundaú / Manguaba (CELMM - Maceió), the most important in the State of Alagoas, and evaluate some physico-chemical parameters in water samples. It should be noted, that the mussels sururu and maçunim are widely consumed by the population of Alagoas and also represents one of the main sources of income and food for coastal communities living around the CELMM. We selected seven sampling points, having been held three collections during the period between may/2010 and september/2012. The evaluation of physico-chemical parameters was performed according to the methods of the book Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater and, when necessary, the methodologies have been adapted. The shellfish samples were digested using nitric acid and hydrogen peroxide in a closed system assisted by microwave radiation. The mineral composition of the samples was analyzed using the technique of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES), and the samples of mollusk from the first collection were analyzed using the technique of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and (ICP-MS) for the determination of Cd and Pb. The results obtained in this study are shown concern because high concentrations were found to potentially toxic elements (eg, concentrations between 0,08 a 1,06 mg L⁻¹ in water samples analyzed, where 0,210 mg L⁻¹ is recommended by regulatory for the element Pb). Additionally, some physico-chemical parameters are not in agreement with the established by CONAMA, and also were found, for samples of molluscs, high concentrations of As, Pb, Ca and Ni. Comparing the values obtained in this study with similar studies published in the literature for samples collected in similar regions to CELMM, it is observed that, in general, molluscs have high concentrations in CELMM. Therefore, the consumption of the flesh of shellfish can cause, for example, to the elements Ca and Ni, daily intake levels above those recommended by the World Health Organization (WHO).

Keywords: Mineral composition. Mollusks. Water. Estuarine Lagoon Complex Mundaú /Manguaba (CELMM).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Mapa do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM), Alagoas, Brasil	13
Figura 2	Fotografia do molusco sururu (<i>Mytella falcata</i>)	21
Figura 3	Fotografia do molusco maçunim (<i>Anamalocardia brasiliiana</i>)	22
Figura 4	Fotografia do molusco Taioba (<i>Iphigenia brasiliiana</i>)	23
Figura 5	Localização dos pontos de coleta no CELMM	26
Figura 6	Fotografias relativas ao perfil de alguns pontos de coletas	27
Figura 7	Resultados dos parâmetros: temperatura e pH	39
Figura 8	Resultado da Dureza	40
Figura 9	Resultado da Condutância	41
Figura 10	Resultado do Sulfato	42
Figura 11	Resultado do Fósforo	44
Figura 12	Resultado do Amônio	45
Figura 13	Resultado do Silicato	46
Figura 14	Resultado do Nitrato	47
Figura 15	Concentração de Al determinadas nas amostras de água	49
Figura 16	Concentração de Fe determinadas nas amostras de água	49
Figura 17	Concentração de Pb determinadas nas amostras de água	50
Figura 18	Concentrações de Sr e V determinadas nas amostras	51
Figura 19	Concentração de metais e ametais ($\mu\text{g g}^{-1}$) determinados nas amostras de moluscos	59
Figura 20	Concentração dos elementos Cd e Pb determinados nas amostras de moluscos	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Nomes dos pontos de coleta e amostras coletadas	26
Tabela 2	Condições gerais relativas a amostragem dos moluscos e água para as três coletas realizadas	28
Tabela 3	Programa aplicado para digestão das amostras de molusco em sistema fechado e radiação microondas	29
Tabela 4	Parâmetros físico-químicos avaliados	30
Tabela 5	Parâmetros instrumentais do ICP OES	34
Tabela 6	Parâmetros instrumentais do ICP-MS	35
Tabela 7	Valores de LOD e LOQ de alguns parâmetros químicos avaliados e valores de referência de alguns parâmetros segundo o CONAMA	36
Tabela 8	Valores de LOQ e LOD dos elementos inorgânicos determinados empregando ICP OES e valores de referência de alguns elementos segundo o CONAMA	37
Tabela 9	Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados na literatura em estudos similares	53
Tabela 10	Coeficientes de correlação para os resultados das amostras de água analisadas do CELMM	56
Tabela 11	Limites máximos (em $\mu\text{g g}^{-1}$) recomendados por organizações de saúde	64
Tabela 12	Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados divulgados na literatura em estudos similares ($\mu\text{g g}^{-1}$, matéria seca)	67
Tabela 13	Contribuição do consumo da carne do molusco pela população, em relação à ingestão adequada e o nível máximo de ingestão tolerável.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BNDO	Banco Nacional de Dados Oceanográficos
CASAL	Companhia de Saneamento de Alagoas
CELMM	Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba
CHM	Centro de Hidrografia da Marinha
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DHN	Diretoria de Hidrografia e Navegação
I.A	Ingestão adequada
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
IMA	Instituto do Meio Ambiente
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
MMA	Ministério do Meio Ambiente
N.D	Não determinado
N.M.I.T	Nível máximo de ingestão tolerável
P.D.T.I	Provisional Tolerable Diary Intake
PET	Politereftalato de etileno
SEMARHN	Secretaria Executiva de Meio Ambiente e Recursos Hídricos de Alagoas
VMP	Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

1.1	Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM)	13
1.2	Degradação Ambiental do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba (CELMM)	15
1.3	Contaminação por espécies potencialmente tóxicas	16
1.4	Moluscos Bivalves: Bioindicadores da Poluição Ambiental	20
1.5	Moluscos Utilizados como Bioindicadores	21
1.5.1	<i>Mytella falcata</i>	21
1.5.2	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	22
1.5.3	<i>Iphigenia brasiliana</i>	23

2 OBJETIVOS

2.1	Objetivo Geral	24
2.2	Objetivos Específicos	24

3 EXPERIMENTAL

3.1	Reagentes e Soluções	25
3.2	Amostragem	25
3.2.1	Pontos de Amostragem	25
3.2.2	Amostragem de água	27
3.2.3	Amostragem de moluscos	28
3.3	Preparo das amostras	29
3.3.1	Preparo das amostras de água	29
3.3.2	Preparo das amostras de molusco	29
3.4	Determinação dos parâmetros físico-químicos	30
3.5	Determinação da composição mineral das amostras de moluscos e água	34
3.6	Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ)	35

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	
	Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ) das metodologias	
4.1	aplicadas para determinação dos parâmetros químicos e da	36
	composição mineral das amostras de água e moluscos do CELMM	
4.2	Parâmetros Físico-Químicos Relativos às Amostras de Água do	38
	CELMM.	
4.3	Determinação de metais e ametais nas amostras de águas do CELMM	48
	Comparação dos teores de elementos inorgânicos obtidos nas	
4.4	amostras de água do CELMM com valores divulgados na literatura	52
	por estudos similares	
4.5	Correlação entre os resultados obtidos para amostras de água	55
	Determinação de metais e ametais nas amostras de moluscos do	
4.6	CELMM	57
	Comparação dos teores de elementos inorgânicos obtidos neste	
4.7	trabalho com valores divulgados na literatura por estudos similares	66
	Contribuição do consumo dos moluscos na ingestão diária de	
4.8	elementos químicos pela população	71
5	CONCLUSÃO	75
6	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

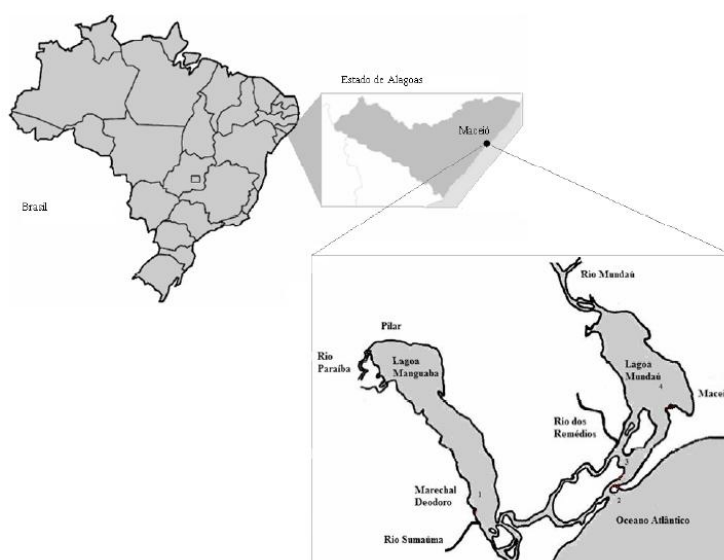
1.1 Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM)

Entre as 17 lagoas do litoral alagoano, duas se destacam, a saber, a Mundaú e a Manguaba, constituindo assim o Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba (CELMM) (LEAHY, 1994).

O Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba (CELMM) está localizado no estado de Alagoas entre as latitudes 9°35' - 9°46' S e 35°44' - 35°58' W, conforme a Figura 1 (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993) e é circundado pelos municípios de Maceió, Santa Luzia do Norte, Coqueiro Seco, Pilar e Marechal Deodoro (ARAÚJO; CALADO 2008).

O CELMM interliga-se com o oceano Atlântico através de uma extensa rede de canais que corta a planície formando dezenas de pequenas ilhas. Sua profundidade varia dos 2 aos 7 metros, sendo a sua profundidade média de 1,5 m (ALAGOAS, 1988). O fundo desta Laguna apresenta depósitos de fragmentos de conchas de moluscos, carapaças de crustáceos e argila siltica (ANDRADE *et al*, 2011).

Figura 1 - Mapa do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM), Alagoas, Brasil.



Fonte: ARAÚJO; CALADO, 2008

A área total da bacia é de 7844 km², com 4126 e 3718 km² alocadas às sub-bacias de Mundaú e Manguaba, respectivamente. A descarga fluvial média anual à

lagoa Mundaú pelo rio Mundaú é de $33,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e à lagoa Manguaba pelos rios Paraíba do Meio e Sumaúma é de 17, 6 e $5,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993).

O clima é tropical e semi-úmido, com as estações seca (setembro a março) e úmida (abril a agosto) bem definidas. As marés são semi-diurnas com amplitude de aproximadamente 1,44 m, sendo que o efeito dessa variação é bastante reduzido no interior das lagoas, particularmente na Manguaba. Dessa forma, a lagoa Mundaú é mais influenciada pelas correntes da maré e, por isso, o tempo de renovação das águas é menor (cerca de 2 semanas) em comparação com Manguaba (2 meses) (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993).

A região é um aporte de nutrientes carregados pelos cursos d'água interioranos, originando um sistema altamente produtivo, em que se desenvolve uma série de organismos importantes como fonte de alimento para o homem, como *M. falcata*, *P. schimitti*, *Cynoscion sp.* e *Centropomus sp.* Os recursos pesqueiros são ricos e abundantes. O molusco *M. falcata* (sururu) é o prato típico da região, representando, em safra normal, o maior volume de produção. O camarão de todos os tipos, tanto de água doce como de água salgada, é também abundante na região (MARQUES *et al*, 1993).

A vegetação característica da área restringe-se às formações pioneiras tanto de influência marinha (restinga) herbácea, quanto de influência fluviomarinha arbórea (manguezal). Há espécies vegetais da restinga como *Remirea marítima* (alecrim da praia), *Paspalum vaginatum* (capim da praia), *Ipomoea prescapae* (salsa da praia) e *Canavalia obtusifolia* (feijão da praia) (SILVA; SOUSA, 2008).

Dentre os fatores abióticos, a salinidade parece ser o mais importante como regulador da distribuição e abundância dos macrocrustáceos no complexo estuarino Mundaú/Manguaba. Efeitos da salinidade têm influenciado a distribuição de espécies de peixes e de sururu neste ecossistema (SILVA; SOUSA, 2008).

A temperatura da água pouco flutua ao longo do ano e durante o período de chuvas o sistema transforma-se em um grande manancial de água doce (TEXEIRA; SÁ, 1998).

1.2 Degradação Ambiental do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba (CELMM)

Os estuários estão entre as regiões mais férteis do mundo e sua produtividade se constitui num importante meio de vida para as populações, que vivem em suas margens e deles retiram a maior parte do seu sustento. Porém, apesar da importância que esses ecossistemas desempenham para as populações humanas e para as várias espécies de organismos que dependem dos estuários, esses ecossistemas, nas últimas décadas, vêm sofrendo impactos antrópicos, funcionando como receptores de efluentes domésticos e industriais que vêm alterando, sobremaneira, suas condições ambientais (SANTOS *et al.*, 2009).

No CELMM, destaca-se o acelerado processo de degradação ambiental devido, principalmente, a práticas antrópicas.

Segundo o Plano de Ações e Gestão Integrada do CELMM, do Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2005), as principais questões que contribuem para o acelerado processo de degradação ambiental na bacia são: lançamento e despejos industriais no rio sem tratamento; deficiência na coleta e disposição inadequada de resíduos sólidos; assoreamento e ocorrência de cheias; contaminação do solo e do lençol freático; fragilidade institucional do setor de recursos hídricos (SEMARHN - Secretaria Executiva de Meio Ambiente e Recursos Hídricos de Alagoas), meio ambiente (IMA – Instituto do Meio Ambiente) e saneamento (CASAL - Companhia de Saneamento de Alagoas) e a desarticulação interinstitucional; implementação ineficaz de projetos e desperdícios dos recursos públicos; ocupação das encostas dos tabuleiros e urbanização não consolidada; prática de pesca e agrícolas inadequadas; assoreamento acelerados dos rios, lagoas, canais e barra, com deposição de sedimentos; queima, corte e aterro de manguezais; destruição progressiva de dunas e restingas; degradação dos recifes; redução dos estoques e contaminação dos pescados; isolamento de acessos às praias por empreendimentos privados e ocupação irregular de terrenos da marinha (MMA, 2005).

Dentre os problemas mais evidentes causados pela degradação ambiental verificados no CELMM estão o forte processo de assoreamento; a eutrofização; o desaparecimento de espécies da fauna aquática; a recorrência de mortandades de peixes e a contaminação por coliformes, organismos patogênicos, pesticidas e metais (ANDRADE *et al.*, 2011).

O processo de degradação do ambiental sofrido pelo CELMM afeta, direta e indiretamente, os cerca de 260 mil habitantes que vivem no seu entorno, dos quais 5 mil são pescadores (SILVA; SOUSA, 2008).

1.3 Contaminação por espécies potencialmente tóxicas

A contaminação de ambientes por espécies potencialmente tóxicas foi ignorada até o trágico evento em Minamata no Japão em 1932, que, através da contínua descarga de metil-mercúrio proveniente dos efluentes de uma indústria de acetaldeído entre 1932 e 1964, houve contaminação da baía, bioacumulação através de cadeia trófica e séria intoxicação ao homem, causando a morte de centenas de pessoas e deformações fetais em gestantes (VASQUEZ *et al*, 1999). Depois desse acidente, o mundo se viu obrigado a controlar os teores de espécies potencialmente tóxicas nos ambientes aquáticos.

Porém, as contaminações por espécies potencialmente tóxicas não são causadas apenas por acidentes, pois nas últimas décadas grandes quantidades desses elementos vêm sendo jogados nos rios, lagoas, aterros, mares, entre outros locais como resíduos industriais sem nenhum tratamento prévio. Esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar (MOHN *et al*, 1999).

A Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Valorização e Eliminação de Resíduos Especiais estima que dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, apenas 600 mil toneladas são tratados adequadamente. Os 78% restantes são resíduos incorretamente depositados em aterros sem qualquer tipo de tratamento (CONTI; FINOIA, 2010).

Dentre esses contaminantes, destacam-se os metais e ametais. Cerca de 30 dos elementos listados na tabela periódica são tóxicos para os seres humanos e animais.

Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como agudos e evidentes em curto prazo, tais como a diarreia sanguinolenta e aneuria causadas pela ingestão de mercúrio. Hoje, a médio e longo prazo, são observadas ocorrências, mas as relações de causa-efeito são pouco evidentes e quase sempre subclínicas. Esses efeitos são normalmente difíceis de distinguir e têm pouca especificidade para que possam ser causados por outras substâncias tóxicas, ou por interações entre esses agentes químicos.

As intoxicações por metais e ametais, que ocorrem mais frequentemente, são

causadas por alumínio, arsênio, bário, berílio, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel. Esses elementos alteram as estruturas celulares, as enzimas e substituem metais cofatores de atividades enzimáticas (CONTI; FINOIA, 2010; USERO *et al*, 2005; SIDOUMOU *et al*, 2006). Algumas espécies potencialmente tóxicas como o cromo, o cobre e o zinco, encontrados na natureza em solos, ar e água, além dos alimentos, são considerados como sendo microelementos essenciais ao metabolismo dos organismos vivos. Entretanto, o excesso ou carência desses elementos pode levar a distúrbios no organismo, e, em casos extremos, até a morte. Estes microelementos (ou micronutrientes) essenciais podem ser introduzidos nos tecidos vivos através da água, alimentos, respiração e até mesmo pela própria pele. De acordo com os órgãos de saúde, 90% da ingestão de metais e outros contaminantes ocorrem por meio do consumo de alimentos (ASTORGA ESPANÑA *et al*, 2007).

Outros metais, como mercúrio, chumbo e cádmio, não possuem nenhuma função dentro dos organismos e sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos (MOHN *et al*, 1999).

A contaminação por Pb e Cd pode provocar distúrbios relacionados à saúde, incluindo danos aos rins, fígados, sistema vascular, aumento da pressão arterial e distúrbios metabólicos (VAHTER *et al*, 2007).

Os elementos químicos, como Na, Ca, K, Mn, Fe, Co, Mo, Cr, Cu e Zn, também são essenciais para a saúde humana, entretanto a ingestão excessiva desses metais pode causar danos irreversíveis para a saúde (NORDBERG *et al*, 2007).

Entre esses elementos considerados microelementos (ou micronutrientes) as funções essenciais que eles desempenham no organismo, podemos destacar a ação do Ca, Fe, Mg, Cu, Mn, Mo, P e Zn.

O papel principal do cálcio no organismo é para formar a estrutura dos ossos e dentes, mais de 99% de cálcio total do corpo é armazenado no esqueleto e o restante é encontrado no sangue, líquido extracelular, músculo e outros tecidos, em que está envolvido na contração vascular e vasodilatação, contração muscular, transmissão nervosa e secreção glandular. Os efeitos da deficiência de cálcio incluem osteopenia, osteoporose e um aumento no risco de fraturas ósseas. Os efeitos da ingestão excessiva incluem pedras nos rins, hipercalcemia com insuficiência renal e uma diminuição da absorção de certos minerais. Recomenda-se a ingestão de 1,0 mg/dia de cálcio tanto para homens quanto para mulheres (OTTEN *et al*, 2006).

O ferro é um componente crítico de várias proteínas, incluindo enzimas, citocromos, mioglobina, hemoglobina e o último dos quais transporta oxigênio em todo o corpo. Cerca de dois terços de ferro do corpo é encontrado em hemoglobina que está presente na circulação eritrócitos e envolvida no transporte de oxigênio a partir do ambiente de tecidos de todo o corpo para o metabolismo (OTTEN *et al*, 2006). A deficiência de ferro ocasiona a anemia, uma das mais comuns deficiências nutricionais no mundo, resultando na fadiga e deficiência cognitiva e produtiva. E os efeitos adversos associados à ingestão excessiva de ferro incluem desconforto gastrointestinal, sobrecarga de ferro secundária e de toxicidade aguda (OTTEN *et al*, 2006). A quantidade de ferro que deve ser ingerida por uma mulher e uma mulher em pré-menopausa é de 8 e 18 mg/dia, respectivamente. Para uma mulher em gestação, a quantidade diária de ferro ingerida deve ser de 27 mg/dia (OTTEN *et al*, 2006).

O fósforo é um componente importante dos ossos e dos dentes. De fato, 85% do fósforo total do corpo encontram-se nos ossos. O fósforo ajuda a manter o pH normal do corpo e está envolvido em processos metabólicos. A deficiência de fósforo não é geralmente um problema. Isto é porque o fósforo é tão onipresente na dieta que é necessário a fome quase total para produzir deficiência de fósforo dietético. Ingestão de fósforo em excesso, a partir de qualquer fonte, pode resultar na hiperfosfatemia, os efeitos adversos dos quais são devidos a uma concentração elevada de fosfato inorgânico no fluido extracelular. Recomenda-se a ingestão de 700 mg/dia de fósforo tanto para homens quanto para mulheres (OTTEN *et al*, 2006).

O magnésio está envolvido em mais de 300 processos enzimáticos no corpo, bem como na saúde dos ossos e outros tecidos calcificados. A deficiência de magnésio pode resultar em câibras musculares, hipertensão e vaso espasmo coronariano e cerebral. Os efeitos adversos da ingestão excessiva de magnésio a partir de fontes alimentares são raros, mas o uso de doses farmacológicas de magnésio a partir de fontes não alimentares pode resultar em toxicidade de magnésio, que é caracterizada por diarreia alcalose metabólica, hipocalcemia, íleo paralítico e parada cardiorrespiratória. Recomenda-se a ingestão de 420 e 320 mg/dia de magnésio para homens e mulheres, respectivamente (OTTEN *et al*, 2006).

O cobre atua na catálise de algumas metaloenzimas que agem como oxidases promovendo a redução do oxigênio molecular. A deficiência de cobre em humanos é rara. Os sintomas da deficiência são anemia hipocrômica e leucopenia. A ingestão excessiva de cobre pode resultar, principalmente, em doenças gastrointestinais,

incluindo dor abdominal, cólicas, náuseas, diarreia e vômitos. Recomenda-se a ingestão de 900 µg/dia de cobre para homens e mulheres (OTTEN *et al*, 2006).

O manganês está envolvido na formação dos ossos e no metabolismo dos aminoácidos, lipídios e carboidratos. Embora uma deficiência de manganês possa contribuir para um ou mais sintomas clínicos, uma deficiência clínica não tem sido claramente associada com dieta pobre em ingestão de indivíduos saudáveis. Em estudos limitados sobre o esgotamento de manganês induzidos em seres humanos, indivíduos desenvolveram dermatite escamosa e hipocolesterolemia. Estudos com várias espécies de animais indicaram sinais e sintomas de deficiência, incluindo o crescimento prejudicado e desenvolvimento do esqueleto, função reprodutiva alterada, intolerância à glicose e alterações nos metabolismos de carboidratos e lipídios. A toxicidade de manganês faz com que o sistema nervoso central fique semelhante ao da doença de Parkinson e é um risco bem reconhecido para as pessoas que inalam o pó de manganês. A ingestão diária adequada de Mn para homens e mulheres é de 2,3 e 1,8 mg/dia, respectivamente (OTTEN *et al*, 2006).

O molibdênio atua como um cofator para diversas enzimas. Um erro no metabolismo observado em recém nascidos que acarreta a deficiência da enzima sulfeto oxidase é devido à falta de molibdênio. Essa deficiência ocasiona disfunções neurológicas e retardo mental. A deficiência de molibdênio não tem sido observada em pessoas saudáveis e compostos de molibdênio parecem ter uma baixa toxicidade em humanos. Possível razão para a baixa toxicidade presumida de molibdênio inclui a sua rápida excreção na urina, especialmente a níveis mais elevados de admissão. A ingestão adequada de molibdênio é de 45 µg/dia para homens e mulheres (OTTEN *et al*, 2006).

O zinco participa da catálise de diversas enzimas, na manutenção da integridade estrutural das proteínas e na regulação da expressão dos genes. A deficiência de Zn além de ser rara, é dificilmente detectada devido à variedade de sintomas observados. Isso ocorre porque o Zn está envolvido em diversos processos metabólicos. Não há nenhuma evidência de efeitos adversos da ingestão excessiva de ocorrência natural de zinco na alimentação. Recomenda-se a ingestão de 11 e 8 mg/dia para homens e mulheres, respectivamente (NORDBERG *et al*, 2007; OTTEN *et al*, 2006; SIGEL *et al*, 2010).

Portanto, devido à importância e os riscos que os metais e ametais oferecem para os organismos eles merecem atenção especial, conforme vêm sendo tratado nos estudos e nas pesquisas divulgadas nos últimos anos (IGNACIO *et al*, 2000).

1.4 Moluscos Bivalves: Bioindicadores da Poluição Ambiental

Moluscos bivalves são amplamente usados como (bio)indicadores da poluição por espécies potencialmente tóxicas por apresentarem grande distribuição nos ecossistemas costeiros que são mais suscetíveis à poluição. Além de serem organismos abundantes e de fácil coleta, são sésseis, ou seja, organismos que não se deslocam voluntariamente do seu local de fixação, podendo indicar a poluição de uma determinada área. Além disso, são organismos de grande interesse econômico por serem utilizados pelo homem como fonte de alimento (COIMBRA, 2003).

Os moluscos bivalves são organismos filtradores, pois se alimentam através de um processo de filtração da água e retenção das partículas em suspensão, principalmente plâncton e matéria orgânica particulada em suspensão, e sofrem de maneira intensa a bioacumulação de contaminantes, tornando-se muitas vezes impróprios para o consumo humano (MACHADO *et al*, 2002).

A variação da concentração de espécies potencialmente tóxicas em moluscos pode estar associada a diversos fatores, tais como: à estação do ano, à concentração do contaminante no compartimento abiótico, à localização do organismo na zona entre marés, à classe de tamanho, às diferentes taxas de absorção aos diferentes metais pelo organismo e às características físico-químicas do *habit* natural (ABBE *et al*, 2000).

Essas características dos moluscos bivalves os tornam muito importantes na análise ambiental, principalmente em relação à contaminação por espécies potencialmente tóxicas, uma vez que esses contaminantes químicos, geralmente, não são detectados nas análises de amostras ambientais, mas como são acumulados pelos bivalves, podem ser mais facilmente detectados nos seus tecidos (JESUS, 2005).

Por esses motivos, vários autores têm usado moluscos bivalves em estudos de bioacumulação das espécies potentemente tóxicas e monitoramento da contaminação ambiental.

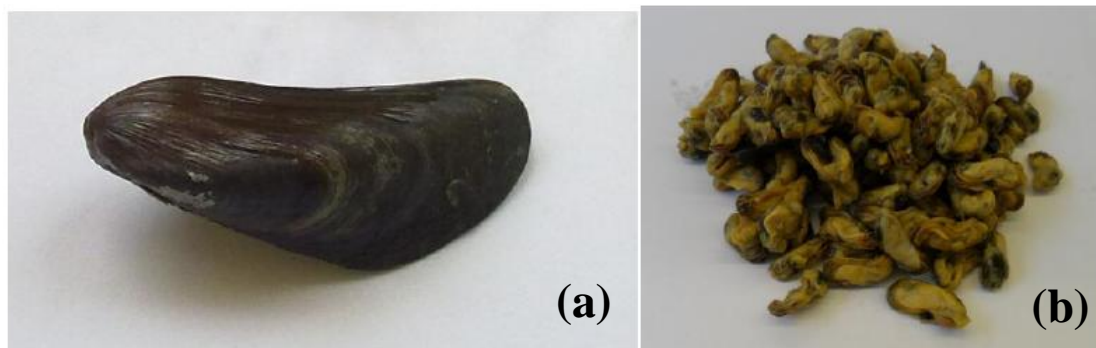
1.5 Moluscos Utilizados como Bioindicadores

As espécies utilizadas como bioindicadores da possível poluição por metais e ametais CELMM foram a *Mytella falcata*, *Anomalocardia Brasiliana* e *Iphigenia brasiliana*, conhecidos popularmente na região como Sururu, Maçunim e Taioba, respectivamente. Foram selecionadas essas espécies pelo fato de serem abundantes e de fácil coleta, além de serem bastante consumidas pela população e representarem a maior fonte de renda da população local.

1.5.1 *Mytella falcata*

Molusco bivalve da família Mytilidade, popularmente conhecido como Sururu, mostrado na figura 2, com distribuição geográfica no Oceano Atlântico de Porto Rico até o Brasil (de São Paulo ao Maranhão) e no Oceano Pacífico da Califórnia até o Peru (RIOS, 1994).

Figura 2 - Fotografia do molusco sururu (*Mytella falcata*). Sendo: (a) na colcha e (b) disponível para consumo.



Fonte: autor, 2012

Habitam regiões entre - marés de baías, lagoas e lagoas de águas rasas e abrigadas, sendo frequentemente encontrados em regiões estuarinas, enterrados em substratos areno-lodosos distribuídos geralmente agregados entre si (TORRES, 2009).

A reprodução apresenta um ciclo contínuo através do ano com dois períodos principais, um entre setembro e novembro e outro de fevereiro a março. Atingem a maturidade sexual com comprimento de 3 a 5 cm (TORRES, 2009).

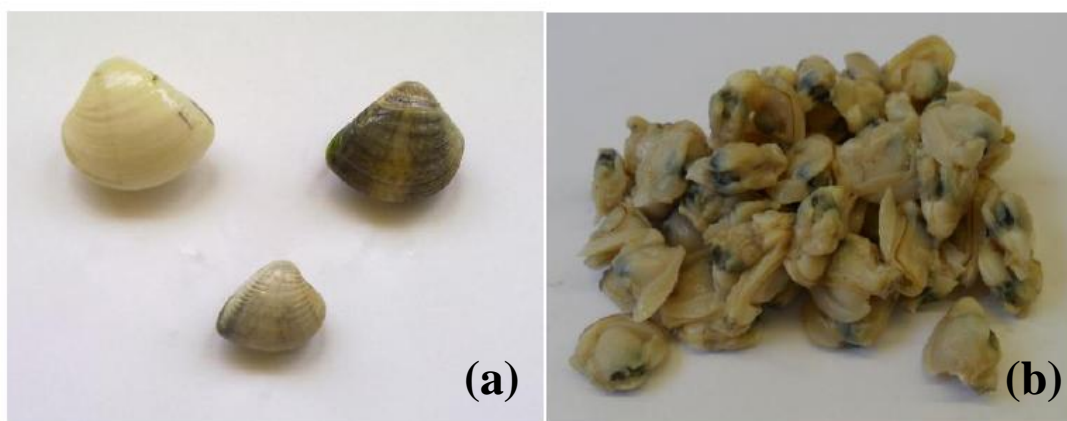
É uma espécie euritérmica e eurihalina que prefere ambientes com altas taxas de sedimentação e elevado índice de partículas em suspensão. Apresentam elevado teor

proteico (58%) fazendo parte da dieta de pescadores e sendo explorado comercialmente (TORRES, 2009).

1.5.2 Anomalocardia brasiliana

Molusco bivalve da família Veneridae, popularmente conhecido como vôngole, berbigão ou maçunim, mostrado da figura 3, com distribuição geográfica ao longo das regiões costeiras do Caribe, do Suriname, do Uruguai e do Brasil (ocorrendo do Rio Grande do Sul ao Maranhão) (RIOS, 1994).

Figura 3 - Fotografia do molusco maçunim (*Anomalocardia brasiliana*). Sendo: (a) na colcha e (b) disponível para consumo.



Fonte: autor, 2012

Habitam regiões entre marés de baías e enseadas abrigadas de águas rasas com profundidade variando entre 0,5 e 1,5 m. Vivem enterrados em substratos arenosos e areno-lodosos a uma profundidade de 5 cm no substrato. Estão distribuídos geralmente agregados, com preferência por sedimentos que apresentem alto teor de matéria orgânica. É uma espécie considerada euritérmica e eurihalina vivendo em ambientes com salinidade variando entre 16 a 42% (TORRES, 2009).

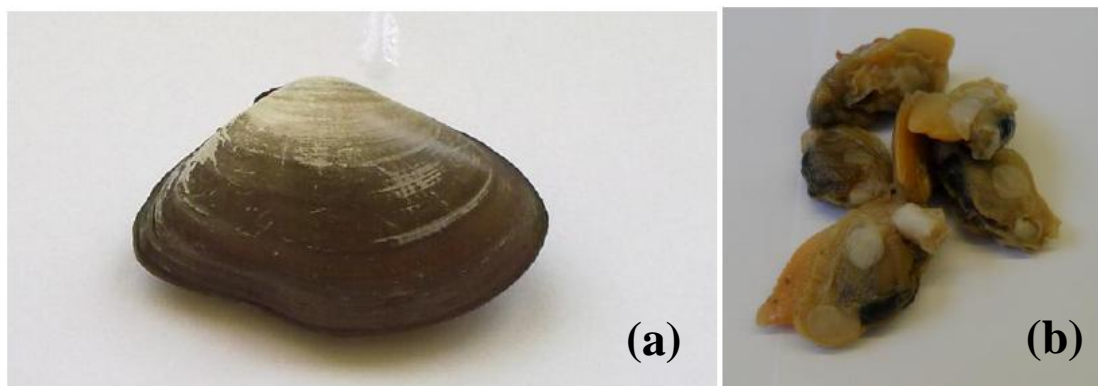
O maçunim apresenta um ciclo sexual contínuo, entretanto, o período de reprodução mais intenso e adequado para pesca/consumo está entre fevereiro e abril e entre agosto e novembro (ARRUDA *et al*, 1982).

Representa importante fonte de proteína animal, contribuindo com cerca de 18% da sua composição. Dessa forma, agrega valor econômico ao alimento, sendo comercializado para este fim, além do uso da concha na confecção de acessórios de bijuterias e artesanato (TORRES, 2009).

1.5.3 *Iphigenia brasiliana*

Molusco bivalve da família Donacidae, popularmente conhecido como taioba ou tarioba, mostrado na figura 4, são moluscos dioicos (em que os sexos se encontram separados em indivíduos diferentes), têm como habitat os bancos sedimentares areno-lamosos, geralmente localizados em estuários e estão distribuídos por todo o litoral brasileiro (RIOS, 1994).

Figura 4 - Fotografia do molusco Taioba (*Iphigenia brasiliana*). Sendo: (a) na colcha e (b) disponível para consumo.



Fonte: autor, 2012

Como todo bivalve, possui a concha com duas valvas. É uma espécie parecida com *Anomalocardia brasiliana* (maçunim), porém seu comprimento pode chegar a 8 cm. Vivem enterrados em substratos arenosos e areno-lodosos a uma profundidade de cerca de 5 cm no substrato.

Na lagoa Mundaú, essa espécie encontra-se em abundância nos locais próximos ao mar. E apesar de seu tamanho relativamente grande quando comparado com outros moluscos da região, que possibilita a venda por unidade, ao invés de ser vendido por quilo como os outros moluscos (sururu e maçunim), a taioba não é muito comercializada pelos pescadores da região.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Visando alertar à população sobre possíveis contaminações, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar alguns parâmetros físico-químicos de qualidade de amostras de água e a presença de elementos potencialmente tóxicos em amostras de espécies de moluscos “sururu” (*Mytella falcata*), “maçunim” (*Anomalocardia brasiliiana*) e “Taioba” (*Iphigenia brasiliiana*) da Lagoa Mundaú (CELMM).

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a composição mineral (As, Ba, Ca, Co, Cu, K, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Sr, V, Zn, Pd e Cd) em relação às amostras de moluscos provenientes do CELMM;
- Avaliar o teor dos elementos (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V e Zn) nas amostras de água proveniente do CELMM;
- Avaliar os parâmetros físico-químicos (temperatura, pH, dureza, condutância, fósforo, silicato, sulfato, nitrato e amônia) nas amostras de água do CELMM;
- Comparar os valores obtidos quanto à composição mineral e aos parâmetros físico-químicos para as amostras analisadas com valores referência de acordo com legislações específicas;
- Comparar os valores obtidos quanto à composição mineral para as amostras analisadas com valores publicados na literatura em estudos similares;
- Avaliar a contribuição do consumo dos moluscos quanto à ingestão diária dos elementos potencialmente tóxicos;
- Avaliar se existem possíveis riscos a saúde humana a partir do consumo desses produtos em longo prazo;
- Contribuir com a comunidade científica com dados poucos reportados para o Estado de Alagoas sobre a concentração de metais e ametais em moluscos da região.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes que foram utilizados para preparo de soluções padrões, digestão das amostras, limpeza e descontaminação das vidrarias são de grau e pureza analítica. Todas as soluções foram preparadas com águas purificadas em sistema Milli-Q.

3.2 Amostragem

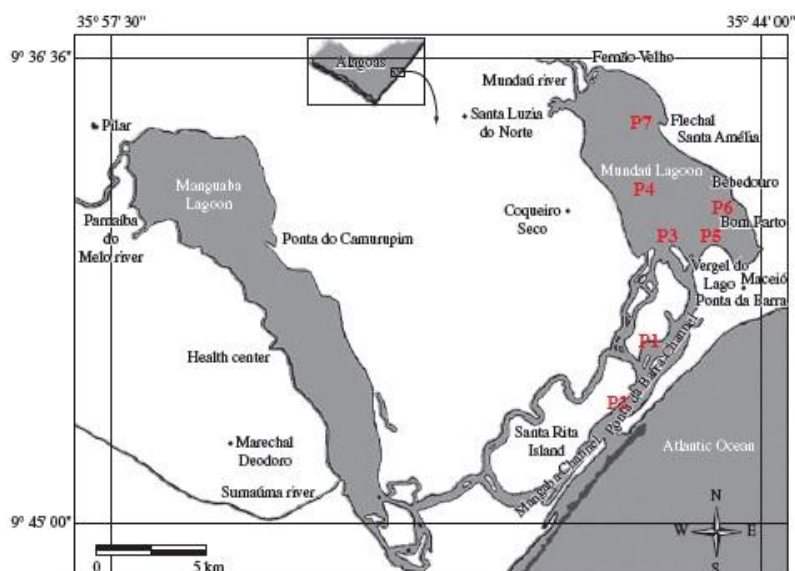
3.2.1 Pontos de Amostragem

Foram selecionados sete pontos da Lagoa Mundaú, que constitui o Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM), para realizar as coletas das amostras de água e molusco. Foram realizadas três amostragens, sendo duas em 2010, nos meses de maio e dezembro, e uma em setembro de 2011. Em cada amostragem também foram adquiridas amostras do comércio local.

Cabe ressaltar que inicialmente estava previsto realizar quatro coletas no período de maio 2010 a maio de 2011, com intervalos de 3 meses, porém devido a fatores climáticos (período de cheias em função das fortes chuvas) que resultaram na diminuição dos organismos em estudos (ocorrendo até o desaparecimento em alguns pontos) não foi possível realizar o cronograma inicialmente previsto.

Os locais de coleta foram estabelecidos de forma a assegurar que a amostragem fosse significativa para caracterização do sistema. O CELMM está apresentado na Figura 5 e, em destaque, estão, de modo aproximado, as localizações dos pontos de coleta.

Figura 5 - Localização dos pontos de coleta no CELMM.



Fonte: MELO-MAGALHÃES *et al*, 2009

A Tabela 1 mostra a designação dos pontos de coleta e os tipos de amostras que foram coletadas.

Tabela 1 - Nomes dos pontos de coleta e amostras coletadas.

Pontos de Coleta	Designação popular	Amostras coletada
Ponto 1 (P1)	Pontal	Maçunim e água
Ponto 2 (P2)	Boca da Barra	Maçunim, Taioba e água
Ponto 3 (P3)	Croá da Pólvora	Sururu e água
Ponto 4 (P4)	Croá do Palheiro	Sururu e água
Ponto 5 (P5)	Croá do Chico	Sururu e água
Ponto 6 (P6)	Buraco da Draga	Sururu e água
Ponto 7 (P7)	Bandeira	Sururu e água
Comércio (C)	Comércio local	Sururu

Os pontos de coleta 1 e 2, nos quais foram feitas as coletas de maçunim, taioba e água, encontram-se mais próximos do mar, tendo-se que o ponto de coleta 1 situa-se exatamente em frente ao pólo cloro químico.

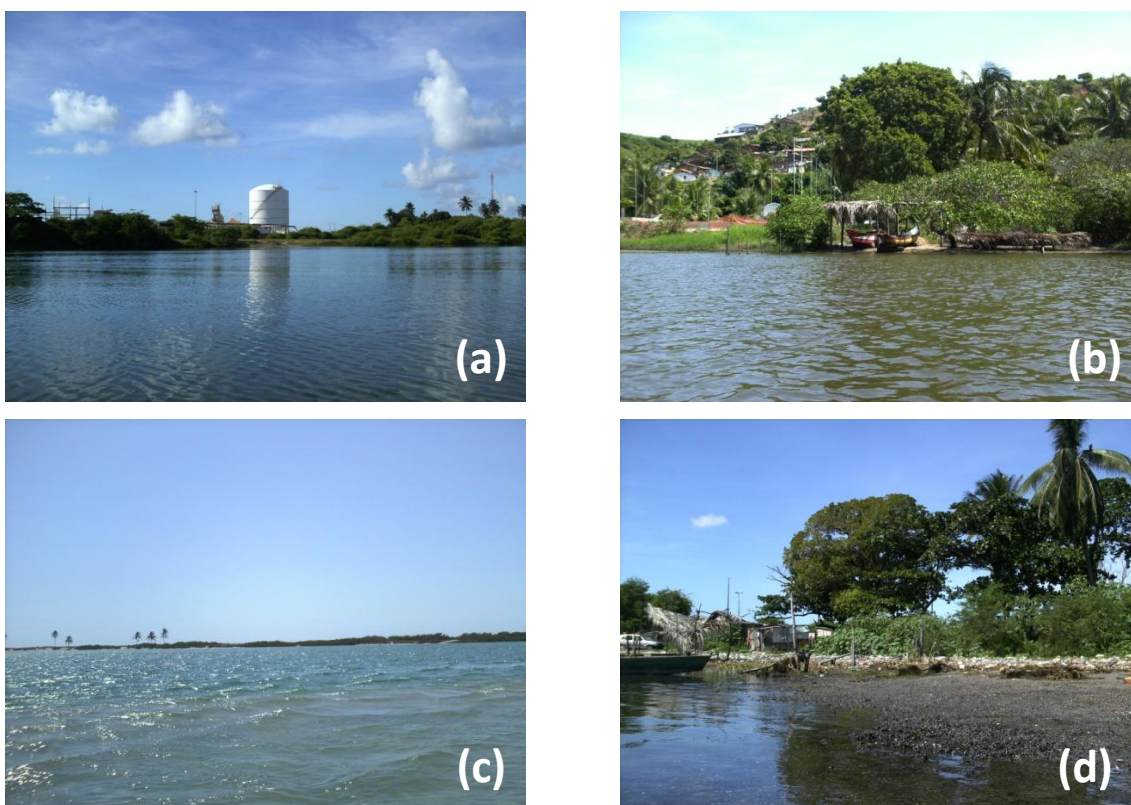
Os pontos de coleta 3, 4 e 5, nos quais foram realizadas as coletas de amostras de sururu e água, encontram-se em regiões aparentemente mais preservadas da Lagoa Mundaú, servindo como possíveis “testemunhos” para a avaliação de possíveis impactos gerados pela atividade antropogênica na região.

Os pontos de coleta 6 e 7 encontram-se em regiões de práticas antrópicas degradantes evidentes como, por exemplo, o descarte de resíduos líquidos e sólidos, incluindo esgoto urbano sem qualquer tipo de tratamento prévio.

A amostra do comércio local é referente ao sururu comercializado pelos próprios moradores da região que sobrevivem da pesca e venda de alimentos oriundos do CELMM.

A Figura 6 mostra algumas fotografias que foram tiradas durante as amostragens dos respectivos pontos de coleta, que na figura 5a – representa o ponto 1, figura 5b – representa o ponto 3, figura 5c – representa o ponto 2 e na figura 5d – representa o ponto 6.

Figura 6 - Fotografias relativas ao perfil de alguns pontos de coleta. Sendo: (a) ponto 1, (b) ponto 3, (c) ponto 2 e (d) ponto 6.



Fonte: autor, 2012

3.2.2 Amostragem de água

As amostras de águas foram coletadas em todos os pontos de amostragem, utilizando-se recipientes PET (politereftalato de etileno). Após a coleta as amostras de água foram filtradas em papel de filtro quantitativo – faixa preta (Nalgon; porosidade: 7,5 micras) e uma alíquota de aproximadamente 500 mL de cada ponto foi separada,

acidificada (0,6% v/v HNO₃) e mantida a 5°C para ser realizada posteriormente a determinação dos metais e ametais.

3.2.3 Amostragem de moluscos

As amostras de moluscos (sururu, maçunim e taioba) foram “despincadas” (processo de separação da carne do molusco de sua concha) logo após sua coleta na margem da lagoa pelos próprios pescadores. Ao chegar ao laboratório, foram lavadas com água purificada em sistema Milli-Q e, em seguida, foram acondicionadas em frascos de polietileno e congeladas.

Na terceira amostragem, nos pontos de coleta 5 e 7, não foram encontradas amostras de sururu, fato explicado devido ao período chuvoso que acarreta a diminuição substancial da quantidade de molusco no CELMM.

Na Tabela 2, encontram-se as condições relativas aos horários e maré no momento em que foram realizadas as amostragens dos moluscos e água do CELMM para as três coletas realizadas.

Tabela 2 - Condições gerais relativas às amostragens dos moluscos e água para as três coletas realizadas.

Pontos da Coleta	1ª Coleta (29/05/2010)		2ª Coleta (11/12/2010)		3ª Coleta (02/09/2011)	
	Horário, h	Maré ^a	Horário, h	Maré	Horário, h	Maré
P1	08:30	Vazante	08:00	Vazante	11:25	Vazante
P2	10:05	Vazante	09:14	Vazante	12:27	Vazante
P3	11:20	Enchendo	10:45	Vazante	10:14	Vazante
P4	11:31	Enchendo	10:57	Vazante	10:44	Vazante
P5	11:50	Enchendo	11:34	Vazante	09:42	Vazante
P6	12:07	Enchendo	11:55	Vazante	11:09	Vazante
P7	12:32	Enchendo	12:46	Vazante	13:48	Enchendo

^aA partir da consulta de informações de: **Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN); Centro de Hidrografia da Marinha (CHM) e Banco Nacional de Dados Oceanográficos (BNDO)**. Disponível em <https://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/index.htm>.

3.3 Preparo das amostras

3.3.1 Preparo das amostras de água

Nas amostras de água, só foi realizada a filtração para remoção de partículas sólidas e nas alíquotas separadas para determinação dos metais e ametais, além da filtração, as amostras foram acidificadas com HNO₃ na concentração aproximada de 0,6% (v/v).

3.3.2 Preparo das amostras de molusco

As amostras de sururu, maçunim e taioba foram lavadas com água purificada em sistema Milli-Q e aproximadamente 20 g das amostras foram liofilizadas durante 24 h. Em seguida, o material liofilizado foi moído em moinho de facas e armazenado em dessecador até o momento da digestão em sistema fechado assistido por microondas.

As amostras de sururu, maçunim e taioba foram digeridas utilizando-se sistema fechado assistido por radiação microondas (Milestone, modelo: Stard D).

Em cada um dos frascos de digestão, transferiu-se aproximadamente 250 mg de amostra previamente pesada em balança analítica, adicionou-se 3,5 mL de HNO₃, 3,5 mL de água deionizada e 1,0 mL de H₂O₂. Os frascos de digestão foram então devidamente fechados, inseridos na cavidade do microondas e o programa de digestão que foi aplicado na digestão das amostras está apresentado na Tabela 3 (ARAÚJO *et al*, 2002).

Destaca-se que o preparo das amostras e a quantificação dos elementos foram realizados através de técnicas e procedimentos já estabelecidos e validados segundo a literatura e os grupos de pesquisa da UNEB e UFBA.

Tabela 3 - Programa aplicado para digestão das amostras de molusco em sistema fechado e radiação microondas.

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
I	4	750	90
II	2	750	90
III	8	1000	180
IV	20	1000	180

Após a realização das etapas mencionadas na Tabela 3, os frascos foram mantidos sob ventilação por 20 minutos para resfriamento. O volume dos digeridos foram completados para 20,0 mL.

3.4 Determinação dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos foram analisados utilizando-se a metodologia recomendada no “*Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater: Centennial Edition*”, editado em 15 de outubro de 2005, e, quando necessário, foram realizadas adaptações nas metodologias. Na Tabela 4, estão os parâmetros avaliados e a técnica aplicada.

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos avaliados.

Parâmetro	Unidade	Técnica ou princípio da medida
Temperatura	°C	Equilíbrio térmico
pH	-	Potenciometria
Condutância	mS	Condutometria
Dureza	mg L ⁻¹	Volumetria
Sulfato	mg L ⁻¹	Turbidimetria
Fosfato	mg L ⁻¹	Espectrofotometria
Silicato	mg L ⁻¹	Espectrofotometria
Nitrato	mg L ⁻¹	Espectrofotometria
Amônio	mg L ⁻¹	Espectrofotometria

Para as determinações dos parâmetros químicos foram necessários o preparo das seguintes soluções e realização dos seguintes procedimentos:

- **Dureza**

Soluções:

Solução de 0,02 mol L⁻¹ de EDTA preparada a partir do sal de EDTA (Vetec); solução indicadora, preparado na proporção de 1:35 (m/m) de Negro Eriocromo T (Grupo química) em NaNO₃ (Merck). A solução tampão NH₃/NH₄Cl, (pH 10) foi preparada a partir de hidróxido de amônio (Vetec) e cloreto de amônio (Vetec).

Procedimento:

1. Coloca-se em um erlenmeyer de 250 mL, 50,0 mL H₂O;
2. Adiciona-se 5,0 mL da amostra;
3. Adiciona-se 5,0 mL do tampão NH₃ / NH₄Cl, pH 10;
4. Adiciona-se 0,010 g do indicador;
5. Em seguida, titula-se a alíquota com EDTA 0,02 mol L⁻¹ até a mudança de cor de vermelho-vinho passa para azul puro.

Cálculo da Dureza (mg CaCO₃/ Litro)

$$D = \frac{[C_{EDTA} \times V_{EDTA} (mL) \times 100,09]}{V_{amostra} (mL)} \times 1000$$

- **Fósforo**

Soluções:

Solução padrão de fósforo preparada a partir do NaH₂PO₄.H₂O (Vetec); solução reagente formada por 5 mmol L⁻¹ de molibdato de amônio (Merck), 0,25% (m/v) de ácido oxálico (Vetec) em 0,2 mol L⁻¹ de HNO₃ (Merck); solução de ácido ascórbico (Merck) 2% (m/v) com 100 mg L⁻¹ em antimônio (C₈H₄K₂O₁₂ Sb₂.3H₂O, Vetec).

Procedimento:

1. Coloca-se em tubo de ensaio 1,5 mL do molibdato para determinação do fosfato;
2. Adiciona-se 0,2 mL da amostra;
3. Adiciona-se 1,5 mL de ácido ascórbico 2,0 % (m/v) com 100 mg L⁻¹ antimônio;
4. Adiciona-se 1,8 mL de H₂O.
5. Espera-se durante 10 minutos e, em seguida, realiza a leitura no espectrofotômetro (λ = 660 nm).

- **Silicato**

Soluções:

Solução padrão de silicato preparada a partir do sal Na₂SiF₆ (Vetec); solução de 0,01 mol L⁻¹ de molibdato de amônio (Merck) em 0,2 mol L⁻¹ ácido nítrico (Merck).

Solução de ácido oxálico (Vetec) 10% (m/v), solução de ácido ascórbico (Vetec) 2,0 % (m/v) com 100 mg L⁻¹ antimônio (C₈H₄K₂O₁₂ Sb₂.3H₂O, Vetec).

Procedimento:

1. Coloca-se em tubo de ensaio 0,5 mL da amostra;
2. Adiciona-se 2,5 mL do molibdato para determinação de silicato;
3. Adiciona-se 2,0 mL de ácido oxálico 10% (m/v);
4. Adiciona-se 2,0 mL de ácido ascórbico 2,0 % (m/v) com 100 mg L⁻¹ antimônio;
5. Adiciona-se 3,0 mL de H₂O;
6. Espera-se durante 10 minutos e, em seguida, realiza a leitura no espectrofotômetro ($\lambda = 660 \text{ nm}$).

• **Sulfato**

Soluções:

Solução padrão de sulfato preparada a partir do sal K₂SO₄ (Merck). Tampão preparada na proporção de 6:1:2:4 (m/m) dos seguintes reagentes, cloreto de magnésio (Vetec), acetato de sódio (Vetec), cloreto de potássio (Vetec) e ácido acético (Dinâmica). Solução de cloreto de bário (Vetec) 20 g L⁻¹ e Álcool etílico (Dinâmica).

Procedimento:

1. Coloca-se em um tubo de ensaio 7 mL da amostra;
2. Adiciona-se 1 mL de álcool etílico;
3. Adiciona-se 1 mL da solução de cloreto de bário;
4. Adiciona-se 1 mL do tampão;
5. Espera-se durante 15 minutos e, em seguida, realiza a leitura no espectrofotômetro ($\lambda = 415 \text{ nm}$).

• **Amônio**

Soluções:

Solução padrão de amônio preparada a partir do sal NH₄Cl (Vetec). Solução mista, formada por nitroprussiato, $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ mais salicilato $1,25 \text{ mol L}^{-1}$, em $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH, preparada pelos reagentes Nitroprussiato de sódio (Vetec), ácido

salicílico (Vetec) e NaOH (Merck). Solução de hipoclorito de sódio 0,2% (m/v) em 0,01 mol L⁻¹ de NaOH (Merck).

Procedimento:

1. 1 mL da amostra;
2. 1 mL da solução mista;
3. 1 mL da solução de Hipoclorito 0,2% (m/v);
4. 2 mL de H₂O
5. Espera-se 60 min e, em seguida, realiza a leitura no espectrofotômetro ($\lambda = 645$ nm).

• **Nitrato**

Soluções:

Solução padrão de nitrato preparada a partir do sal NaNO₃ (Merck). Solução de sulfanilamina (Vetec) 1% (m/v) em 0,2 mol L⁻¹ de HCl (Merck). Tampão NH₃/NH₄Cl, (pH 8,5), preparado a partir do sal de cloreto de amônio (Vetec) e hidróxido de amônio (Vetec). E Cádmio metálico.

Procedimento:

1. Deixa-se as amostras em contato com Cd metálico durante 50 min;
2. 3 mL da amostra;
3. 0,5 mL do tampão;
4. 1 mL da Sulfanilamina;
5. 1 mL do Ned;
6. Espera-se durante 50 min e, em seguida, realiza a leitura no espectrofotômetro ($\lambda = 540$ nm).

Para determinação dos parâmetros físico-químicos foram utilizados os seguintes equipamentos: Espectrofotômetro UV-Vis (Femto, modelo: 700 Plus, Brasil), pHmetro (Hanna, modelo: HI8314) e Condutivímetro (Analyser, modelo: 650).

Os parâmetros pH e temperatura foram medidos *in loco*, além desses parâmetros foram utilizados como controle o horário, a tábua da maré e algumas observações, tais como, presença de lixo, período chuvoso, entre outras.

3.5 Determinação da composição mineral das amostras de moluscos e água

As determinações dos elementos, nas três amostragens, foram realizadas utilizando a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Varian, modelo: Vista PRO). Os parâmetros instrumentais utilizados para o ICP OES estão apresentados na Tabela 5.

Nas amostras de molusco da primeira coleta, a determinação de Cd e Pb também foram realizadas utilizando-se a técnica de Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, Thermo scientific, modelo: X Sciesc 2). Os parâmetros instrumentais utilizados para o ICP-MS estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 5 - Parâmetros instrumentais do ICP OES.

Parâmetro	Especificação
Sistema óptico	Echelle
Detector	Solid CCD (167–785 nm)
Potência (W)	1300
Radio frequência do gerador (MHz)	40
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	“Sea Spray”
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás no nebulizador (L min ⁻¹)	0,70
Vazão de bombeamento da amostra (L min ⁻¹)	0,70
Tempo de integração do sinal (s)	1
Tempo de estabilização do instrumento (s)	15
Taxa de Bombeamento (rpm)	15
Diâmetro interno do tubo central da tocha (mm)	2,3
Linhas Espectrais (nm)	Al I 369,152; As I 188,980; Ba II 455,395; Ca II 396,847; Co II 230,786; Cr II 206,158; Cu I 324,750; Fe II 238,204; K I 769,491; Li I 670,789; Mn II 257,610; Mo I 203,846; Na I 588,995; Ni II 231,604; Pb II 182,143 Sb I 206,834; Se I 196,026; Sr II 421,552; V II 309,310; Zn I 213,857

I : linha atômica; II: linha iônica

Tabela 6 - Parâmetros instrumentais do ICP-MS.

Parâmetro	Especificação
Potência incidente	1350 W
Fluxo do nebulizador	0,87 L min ⁻¹
Fluxo do gás do Plasma	13 L min ⁻¹
Fluxo do gás auxiliar	0,7 L min ⁻¹
Modo de Análise	Peak Jump
Sweeps	100
Dwell time	10 ms
Isótopos	¹¹¹ Cd e ²⁰⁸ Pb

3.6 Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ)

O conhecimento do LOD (definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada) e LOQ (definido como a menor concentração do analito que produz um sinal analítico e a partir do qual pode ser quantificado) das metodologias aplicadas é essencial porque são esses valores que mostram se as metodologias aplicadas para a determinação do analito em estudo estão em concordância com valores estabelecidos pelas legislações consultadas.

Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com as fórmulas I e II, respectivamente:

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma_{N-1}}{S} + C_{\text{branco}} \text{ (I)}$$

$$\text{LOQ} = \frac{10\sigma_{N-1}}{S} + C_{\text{branco}} \text{ (II)}$$

Onde, σ_{N-1} : desvio padrão do branco, C_{branco} (mg L⁻¹): concentração relativa ao sinal do branco e S : coeficiente angular da curva analítica (IPAC, 2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ) das metodologias aplicadas para determinação dos parâmetros químicos e da composição mineral das amostras de água e moluscos do CELMM

De acordo com as fórmulas I e II do item 3.6, foram calculados os respectivos valores de LOD e LOQ das metodologias aplicadas para determinações dos parâmetros químicos e da composição mineral das amostras de água e moluscos do CELMM. Na Tabela 7, estão apresentados os valores de LOD e LOQ dos parâmetros químicos e os valores do CONAMA para amostra de água salobra.

Tabela 7 - Valores de LOD e LOQ de alguns parâmetros químicos avaliados e valores de referência de alguns parâmetros segundo o CONAMA.

Parâmetro	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	Valores segundo resolução CONAMA (mg L ⁻¹)*
P	0,04 ^a	0,14	0,186 ^b
Si	0,83	1,14	-
SO ₄ ²⁻	4,46	5,64	-
NH ₄ ⁺	0,01	0,02	0,70 ^c
NO ₃ ⁻	0,11	0,14	0,70

* Resolução CONAMA, N° 357, de 17 de Março 2005.

^aP livre // ^bP total // ^c Nitrogênio amoniacal total.

De acordo com os valores de LOD e LOQ apresentados na Tabela 7, as metodologias empregadas para determinação das concentrações dos parâmetros químicos estão de acordo com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005. Visto que os valores de LOD e LOQ das metodologias aplicadas apresentam valores menores que os valores máximos permitidos (VMP) pelo CONAMA.

Na Tabela 8, estão apresentados os valores de LOD e LOQ para a metodologia aplicada pela técnica de ICP OES, para determinação da composição mineral nas amostras de moluscos e água do CELMM e os valores do CONAMA para amostra de água salobra.

Tabela 8 - Valores de LOQ e LOD dos elementos inorgânicos determinados empregando ICP OES e valores de referência de alguns elementos segundo o CONAMA.

Elemento	ICP OES		CONAMA ^a (mg L ⁻¹)
	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	
Al	0,031	0,032	0,1
As	0,11	0,21	-
Ba	0,101	0,103	-
Ca	3,26	5,1	-
Co	0,64	0,94	-
Cu	0,23	0,28	-
Fe	0,02	0,07	0,3
K	2,8	3,1	-
Li	0,10	0,12	-
Mg	1,42	1,58	-
Mn	0,24	0,25	-
Mo	1,37	2,13	-
Na	3,32	4,75	-
Ni	0,025	0,039	0,025
Pb	0,02	0,08	0,210
Sb	0,03	0,05	-
Se	0,04	0,06	0,29
Si	5,56	5,85	-
Sr	0,121	0,122	-
V	0,27	0,28	-
Zn	0,08	0,10	0,12

^aResolução CONAMA, Nº 357, de 17 de Março 2005.

De acordo com os valores de LOD e LOQ apresentados na Tabela 8, as metodologias empregadas para determinação da composição mineral das amostras de moluscos e água do CELMM estão de acordo com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005. Visto que os valores de LOD e LOQ das metodologias aplicadas para quantificação dos metais e ametais apresentam valores menores que o valor máximo permitido (VMP) pelo CONAMA, com exceção para o níquel, onde o VMP pelo CONAMA foi igual ao valor de LOD. Dessa forma, para este elemento só seria possível à detecção.

Para os elementos Cd e Pb que foram determinados nas amostras de moluscos apenas na primeira coleta e foram determinados utilizando uma metodologia empregando ICP-MS, os valores de LOQ foram de 0,5 µg L⁻¹, tanto para Cd quanto para Pb.

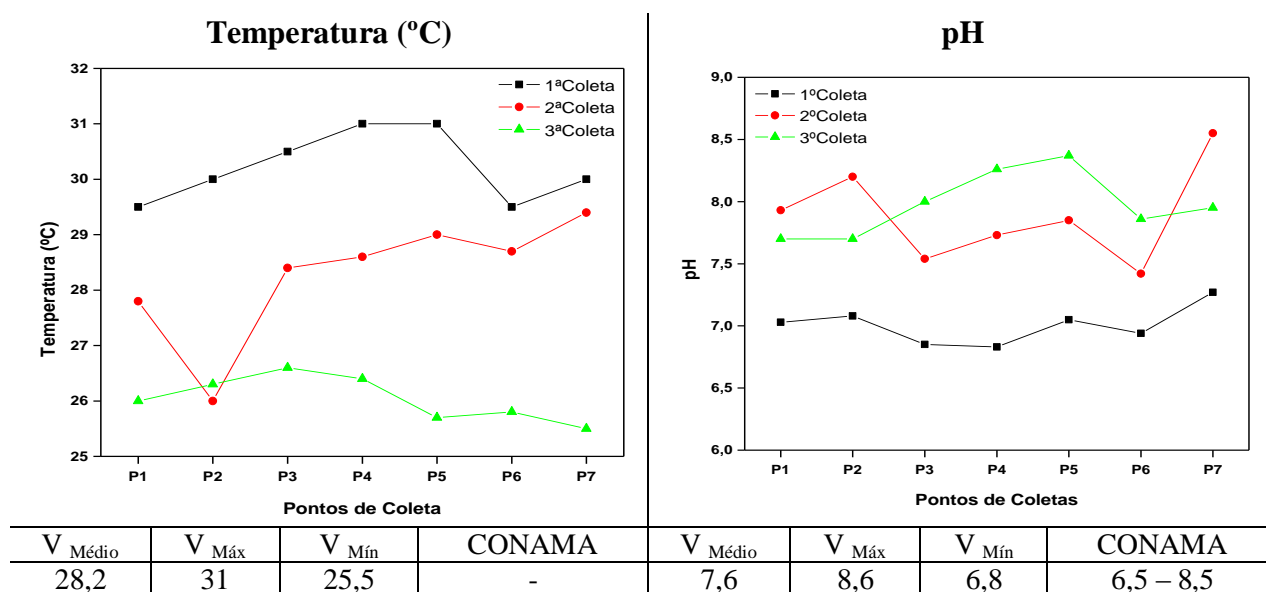
4.2 Parâmetros Físico-Químicos Relativos às Amostras de Água do CELMM

Para determinação dos parâmetros físico-químicos das amostras de água coletadas no CELMM, foram empregadas as metodologias de referência do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Nas Figuras 7 a 14, são apresentados os resultados quanto aos parâmetros físico-químicos determinados durante o período de desenvolvimento deste trabalho relativo às três coletas (Mai/2010 a Set/2011). Para cada parâmetro, são apresentados os valores máximos, mínimos e as respectivas médias para todos os pontos em relação a três coletas realizadas. Para efeito de avaliação dos resultados obtidos, foram empregados valores de referência preconizados pela Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005.

Tendo em vista que as regiões de coleta das amostras contemplam regiões de estuário, foram utilizados os Valores Máximos permitidos (VMP) para águas salobras, que compreendem águas com salinidades superiores a 0,5 e inferior a 30% (Capítulo I – das definições). Também foram utilizados os parâmetros da Seção II – Das águas Salobras: Art. 6º, para água de Classe 1 e 2.

Figura 7 - Resultados dos parâmetros: temperatura e pH, determinados para as amostras de águas do CELMM referentes às três coletas (N = 3)



Fonte: autor, 2012

Como consta no Art. 21 da Seção IV da Resolução CONAMA 357, os valores de pH referência para águas classificadas como salobras devem variar entre 6,5 a 8,5. Como pode ser observado na Figura 7, os valores de pH obtidos para as três coletas (com exceção do pH para o ponto P7 relativo à segunda amostragem) encontram-se dentro do intervalo de pH preconizado pela Resolução CONAMA 357. Contudo, o valor encontrado fora desta faixa (pH = 8,6) estava próximo ao valor máximo permitido (pH = 8,5) e, adicionalmente, o P7 foi um dos pontos de amostragem com maior grau de poluição em função de atividade humana, o que pode ter contribuído para este pequeno desvio em relação a faixa de referência.

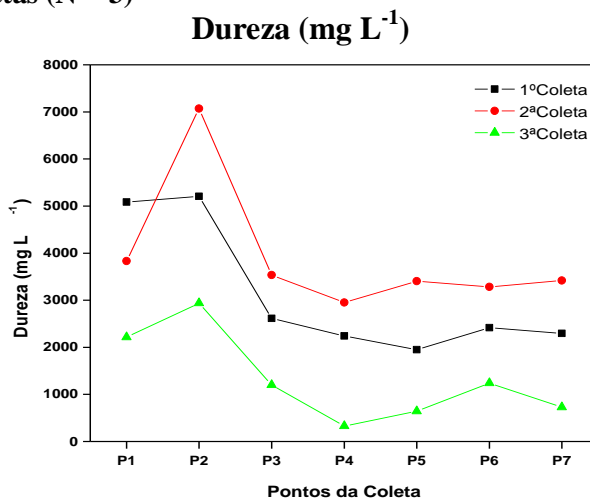
O pH é um fator importante na análise de água em virtude de poder influenciar na distribuição de espécies (em função de equilíbrios paralelos dependentes da concentração hidrogeniônica), podendo afetar a disponibilidade de nutrientes e a toxicidade de muitos elementos traços no ambiente (Mc NEELY *et al*, 1979).

Águas naturais apresentam pH compreendido entre 4 e 9, porém, normalmente, são ligeiramente alcalinas devido à presença de carbonatos, bicarbonatos e metais alcalinos e alcalinos terrosos (SCHAFER, 1985). Geralmente, valores de pH inferiores a 4,0 estão associados à presença de efluentes industriais. Isso ocorre porque a decomposição da matéria orgânica libera gás carbônico que, por sua vez, reage com a água para formar ácido carbônico que, conseqüentemente, reduz o valor do pH do sistema aquático (MOURA, 2007).

Por definir o caráter ácido, básico ou neutro de uma solução, esse parâmetro deve ser considerado, uma vez que os organismos aquáticos estão geralmente adaptados às condições de neutralidade e, em consequência, alterações bruscas do pH de uma água podem acarretar o desaparecimento dos seres nele presentes (MOURA, 2007).

Observa-se também, na Figura 7, que, no período em que a temperatura da água do CELMM estava mais elevada, ocorreu uma diminuição nos valores de pH medidos em relação às outras coletas, pois o aumento da temperatura favorece a dissociação das moléculas de água aumentando a concentração dos íons H^+ , por conseguinte, ocorrendo uma diminuição do valor de pH.

Figura 8 - Resultado da Dureza, determinados para as amostras de águas do CELMM referentes às três coletas (N = 3)



$V_{\text{médio}}$	$V_{\text{máx}}$	$V_{\text{mín}}$	CONAMA
2789	7068	327	-

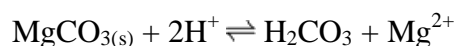
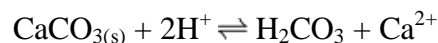
Fonte: autor, 2012

A dureza da água é predominantemente causada pela presença de sais de cálcio e magnésio. Eventualmente, outros cátions, como, por exemplo, alumínio, ferro, manganês e zinco, podem influenciar na aferição da dureza (OLIVEIRA, 2012). Embora todos esses íons estejam envolvidos na determinação da dureza da água, esse parâmetro é geralmente expresso em termos de $CaCO_3$.

Os resultados obtidos quanto ao parâmetro dureza da água foram coerentes com o ambiente no qual as coletas foram realizadas, que durante o procedimento de amostragem pôde ser observada a presença de quantidades consideráveis de fragmentos de conchas de moluscos, as quais possuem como componente principal em sua composição o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) (OLIVEIRA; ALMEIDA, 2000).

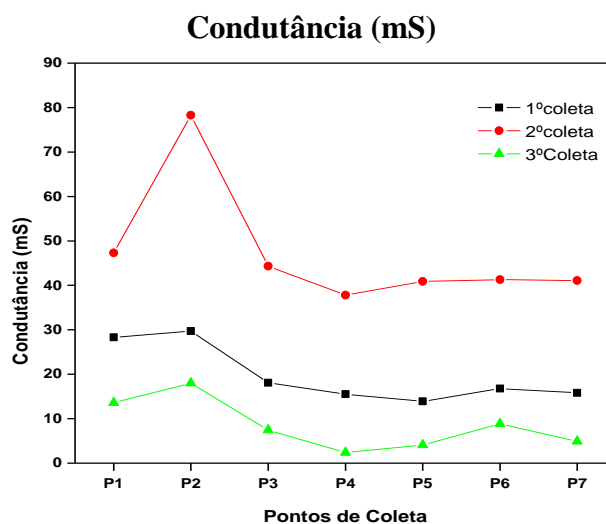
Tendo-se como valores de referência para águas “moles” concentrações menores que 60 mg L^{-1} expressos como CaCO_3 , e para águas “duras” valores maiores que 270 mg L^{-1} expressos como CaCO_3 , as águas de todos os pontos de coleta foram classificadas como águas duras. A elevada dureza da água das amostras analisadas pode influenciar diretamente sobre as concentrações dos metais (bio)disponíveis para os organismos vivos do CELMM devido à baixa solubilidade apresentada por alguns carbonatos de metais (ex: BaCO_3 ($K_{ps} = 8,1 \times 10^{-9}$); CaCO_3 ($K_{ps} = 8,7 \times 10^{-9}$); MgCO_3 ($K_{ps} = 1,0 \times 10^{-5}$, PbCO_3 ($K_{ps}: 7,4 \times 10^{-14}$) e SrCO_3 ($K_{ps} = 3,2 \times 10^{-7}$) (VOGEL, 1981).

Observa-se, com os resultados obtidos, que, nas coletas onde os valores de pH foram menores, a dureza da água apresentou os maiores valores, fato que pode ser justificado pelos equilíbrios químicos abaixo:



Uma vez que a redução do pH leva ao aumento da concentração hidrogeniônica do meio, os íons hidrônios livres reagem com HCO_3^- ou CO_3^{2-} deslocando os equilíbrios acima. Este fato leva a formação de ácido carbônico e aumenta a concentração dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na água (aumento da solubilidade do sal). Dessa forma, conseqüentemente, aumenta o valor da dureza da água.

Figura 9 - Resultado da Condutância, determinados para as amostras de águas do CELMM referentes às três coletas (N = 3)



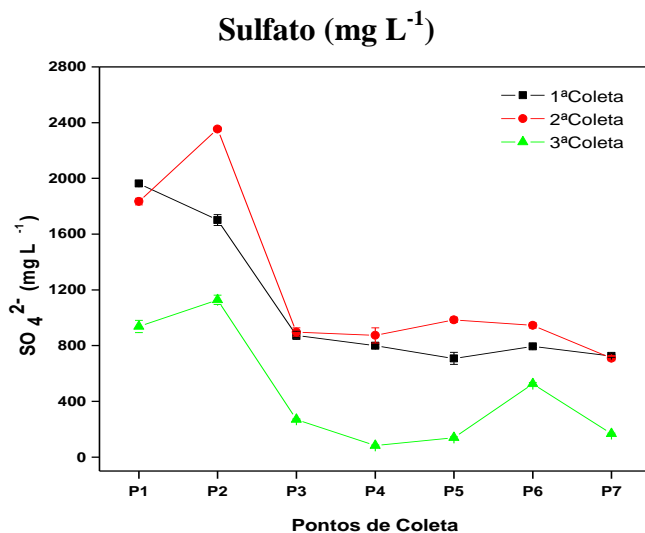
V médio	V máx	V mín	CONAMA
25,2	78,3	2,36	-

Fonte: autor, 2012

A condutividade elétrica está associada à capacidade da água conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente, por isso, quanto maior a quantidade de íons dissolvidos na água, maior será a condutividade elétrica (MOURA, 2007).

De acordo com os resultados obtidos na Figura 9, os valores de condutância encontram-se coerentes com as características do CELMM, pois a presença de diferentes íons, como sódio, magnésio, cálcio e cloreto tem influência direta nos valores da condutividade elétrica, portanto, os pontos de coleta com maior presença desses íons (pontos próximos ao mar) apresentaram maior valor da condutância. A diminuição dos valores de condutância da terceira coleta podem ser justificados uma vez que a condutância elétrica é diretamente influenciada pelo pH do meio, pois, o aumento do valor de pH diminui a solubilidade dos sais, por conseguinte, diminuindo a condutância do meio. A diluição proporcionada pelo aumento do nível das águas e da vazão durante o período chuvoso pode ser outro fator responsável pela diminuição da condutância das amostras da terceira coleta.

Figura 10 - Resultado do Sulfato, determinados para as amostras de águas do CELMM referentes às três coletas (N = 3)



$V_{\text{méd}}^{\text{o}}$	$V_{\text{máx}}$	$V_{\text{mín}}$	CONAMA
924	2353	82,6	-

Fonte: autor, 2012

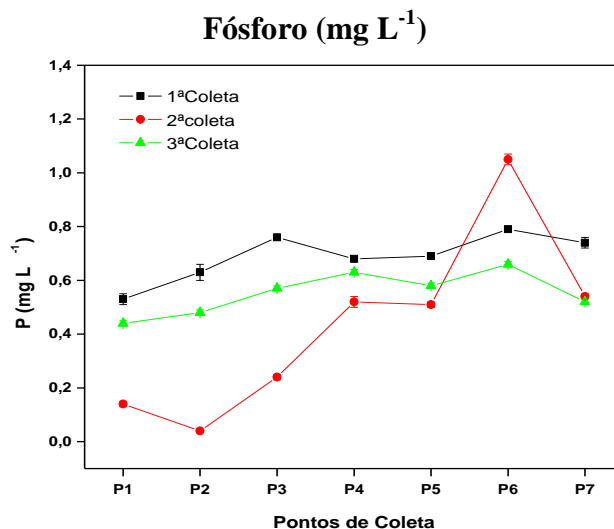
O íon sulfato é comumente encontrado em concentrações elevadas na água do mar, no entanto, sua concentração diminui consideravelmente em águas estuarinas devido ao aporte de águas continentais que causam um efeito de diluição. A presença de concentrações elevadas de sulfatos encontra-se normalmente distribuída em proporções

médias nas formas de sulfato, como: 39%; Na_2SO_4 : 37%; MgSO_4 : 19% e CaSO_4 : 4% (a 250 °C e pH = 8,0) (NYBAKKEN, 1997).

Tendo-se que o valor máximo permitido (VMP) para águas que estão em conformidade com o padrão aceitável para o consumo humano que é de 250 mg L⁻¹ segundo a Portaria do Ministério da Saúde nº 518 de 2004 e sabendo-se que as amostras de água em questão não são utilizadas para essa finalidade (ou seja, o consumo humano), poderíamos inferir que as concentrações encontradas são aceitáveis para as finalidades de pesca e extração de alimentos em geral. Contudo, os níveis de sulfatos comumente encontrados em águas naturais variam entre 2 e 80 mg L⁻¹ e o artigo 19-A do Decreto nº 8468 do Estado de São Paulo impõe como valor máximo permitido para as descargas de esgotos na rede pública 1000 mg L⁻¹. Portanto, os valores encontrados para os pontos 1 e 2 de coleta, que estão consideravelmente acima do VMP, demonstram a presença de possíveis descartes inadequados de resíduos de origens distintas.

Cumprindo ressaltar que existem diversos sulfatos de metais que apresentam baixa solubilidade em solução aquosa e, portanto, podem contribuir para o acúmulo dos mesmos na forma de sólidos depositados no sedimento do CELMM ou em suspensão. Dependendo do grau de alteração das condições físico-químicas do meio (como temperatura e pH, por exemplo), pode ocorrer a transferência desses metais para a água, (bio)disponibilizando-os para os organismos aquáticos. Um fato que pode ter proporcionado a diminuição da concentração de sulfato da terceira coleta é a diluição proporcionada pelo aumento do nível das águas e da vazão durante o período chuvoso.

Figura 11 - Resultado do Fósforo, determinados para as amostras de águas do CELMM referentes às três coletas (N = 3)



V _{médio}	V _{máx}	V _{mín}	CONAMA
0,56	1,05	0,04	0,186

Fonte: autor, 2012

O valor máximo de concentração de fósforo total que pode ser encontrado em águas salobras (segundo Resolução CONAMA 357 - Tabela IX – Classe – Águas Salobras) é de 0,186 mg L⁻¹. O fósforo total reúne as formas particuladas e dissolvidas e as espécies inorgânicas e orgânicas, e toda a forma de fósforo presente em águas naturais, quer na forma iônica, quer na forma complexada, encontra-se na forma de fosfato (ESTEVEZ, 1988). Porém, neste trabalho, só foi determinado a concentração de fósforo livre, dispendo como tratamento das amostras de águas apenas por um processo de filtração.

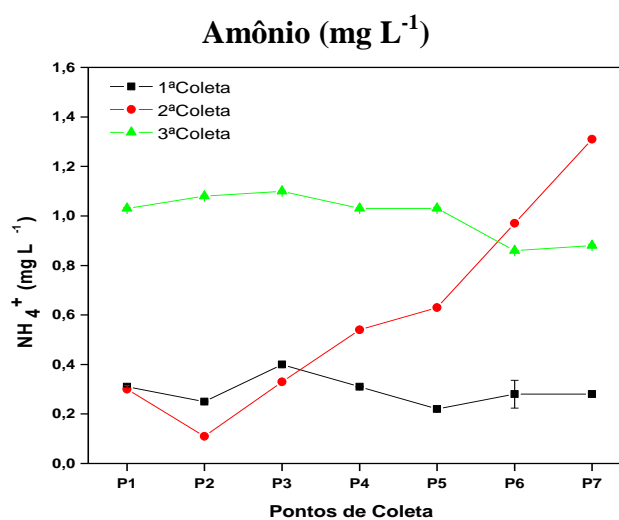
Para a determinação de fósforo total seria necessário realizar uma digestão das amostras de águas a fim de destruir a matéria orgânica e espécies ou agregados inorgânicos de fósforo. No entanto, pode-se notar que mesmo tendo-se realizado somente a determinação da concentração de fósforo livre, todos os pontos de coleta (com exceção de P1 e P2 – coleta 2) encontram-se consideravelmente acima do valor máximo sugerido para fósforo total. Os valores de concentração dos pontos P1 e P2 da segunda coleta foram valores detectados, uma vez que os valores obtidos estão abaixo do LOQ.

A concentração elevada de P encontrada pode estar diretamente relacionada com à ocupação das áreas que circundam o CELMM para a realização do plantio de cana-de-açúcar e outras culturas. A retirada da cobertura florestal com a implantação dos

cultivos ocasiona o aumento das transferências de matéria orgânica e de nutrientes da superfície do solo por meio das colheitas, da decomposição dos resíduos vegetais e, principalmente, pela erosão hídrica.

De maneira geral, nos agroecossistemas o movimento da água sobre o solo é potencializado e as transferências de sedimento e de fósforo para os corpos d'água são qualitativa e quantitativamente superiores aos provenientes de áreas cobertas por florestas. Essas modificações interferem na dinâmica do fósforo na água resultando, na maioria dos casos, em concentrações superiores ao suporte físico-químico e biológico desses recursos hídricos. O descarte de efluentes domésticos sem qualquer tratamento também é uma fonte antropogênica de fósforo no CELMM.

Figura 12 - Resultado do Amônio, determinados para as amostras de águas do CELMM referentes às três coletas (N = 3)



V _{médio}	V _{máx}	V _{mín}	CONAMA
0,63	1,31	0,11	0,70

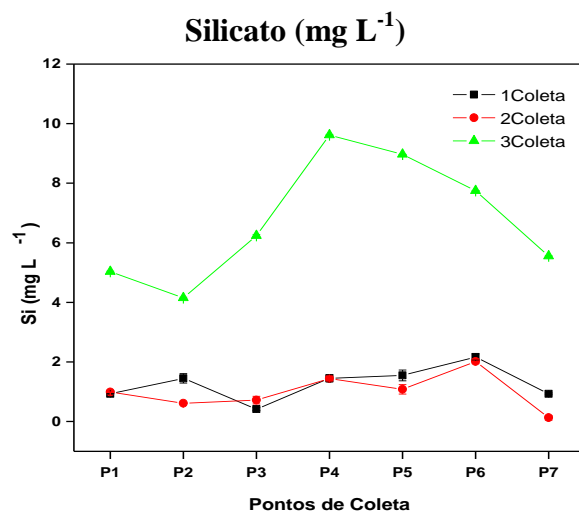
Fonte: autor, 2012

A amônia é um composto muito tóxico ocorrendo tanto como resultado da digestão dos organismos aquáticos como pela ação de bactérias sobre a matéria orgânica. A amônia tóxica livre no ambiente aquático é oxidada pelas nitrobacterias transformando-se em nitrito, também classificada como uma espécie tóxica. Logo, em grandes proporções, a mesma torna-se tóxica em ambiente híbrido, comprometendo significativamente a flora e fauna local, bem como os níveis de qualidade da água para atender às necessidades da população que faz uso da mesma (ESTEVES, 1998).

A partir da realização da determinação de amônio nas amostras de água foi possível constatar que, na primeira coleta, todos os pontos apresentaram concentração

abaixo do VMP pela Resolução CONAMA 357 – Tabela IX – Classe II – Água Salobras para Nitrogênio amoniacal total, que apresenta valor máximo de $0,70 \text{ mg L}^{-1}$. E os pontos 6 e 7 da segunda amostragem e todos os pontos da terceira amostragem, os valores encontrados estão acima do estabelecido pela Resolução CONAMA.

Figura 13 - Resultado do Silicato, determinados para as amostras de águas do CELMM referentes às três coletas (N = 3)



$V_{\text{médio}}$	$V_{\text{máx}}$	$V_{\text{mín}}$	CONAMA
3,01	9,62	0,13	-

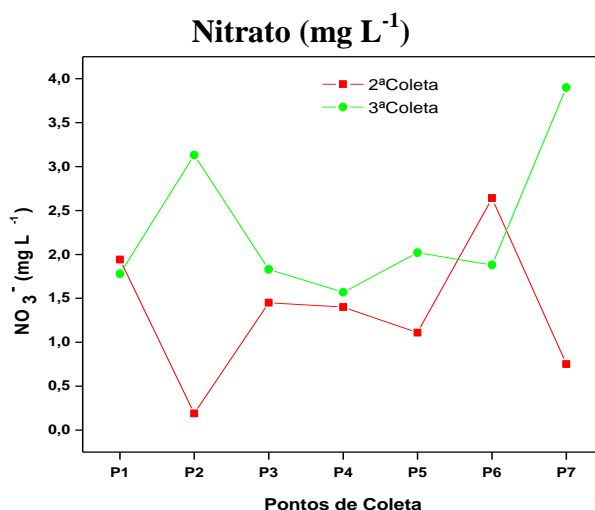
Fonte: autor, 2012

Os sistemas costeiros estão sujeitos à ação de aportes terrestres que podem ser revelados pelos teores de silicato presentes na água. O fósforo é um elemento nutriente que entra no sistema hídrico, na fase dissolvida em quantidades bem menores que o silício. Os dois são assimilados pela biota nos processos de produção primária da matéria viva. Porém, o silício (Si) entra em grande quantidade nos sistemas costeiros, devido à sua presença abundante na crosta terrestre (Si e Al), sendo lixiviado para os sistemas estuarinos em alta concentração. O silício é um elemento nutriente, porém utilizado apenas por uma parcela dos organismos fitoplanctônicos (diatomáceas) (BRAGA *et al*, 2008).

Para a determinação de Si, as amostras de água foram pré-concentradas em dez vezes utilizando uma chapa de aquecimento. A concentração de Si encontrada no CELMM para a primeira e segunda coleta está na mesma faixa de concentração encontrada por Morengo *et al* (1995) ($C_{\text{máx}}$: $4,21$ e $C_{\text{mín}}$: $0,22 \text{ mg L}^{-1}$) para amostra de água de lagoa, porém para a terceira coleta ocorreu um aumento na concentração Si

(com exceção ao pontos 1 e 2 que se encontram próximo ao mar) fato que pode ser justificado devido à terceira coleta ter sido realizada em um período chuvoso em que a água da lagoa encontrava-se barrenta, com grande quantidade de areia em suspensão, que possui composição básica de dióxido de silício (SiO_2) (O' NEILL, 1993).

Figura 14 - Resultado do Nitrato, determinados para as amostras de águas do CELMM referentes às três coletas (N = 3)



$V_{\text{médio}}$	$V_{\text{máx}}$	$V_{\text{mín}}$	CONAMA
1,83	3,9	0,19	0,70

Fonte: autor, 2012

O nitrato é a principal forma de nitrogênio encontrado nas águas e é produzido no sistema aquático pelo processo de nitrificação da matéria orgânica nitrogenada. As águas naturais geralmente contêm nitratos em solução, principalmente tratando-se de águas que recebem esgotos. A presença de nitrato pode indicar poluição recente, uma vez que a matéria orgânica nitrogenada é passível de oxidação na água, devido principalmente à presença de bactérias nitrificantes (MOURA, 2007).

O valor máximo de concentração de nitrato que pode ser encontrado em águas salobras (Resolução CONAMA 357 - Tabela IX – Classe II – Águas Salobras) é de $0,70 \text{ mg L}^{-1}$. De acordo com os resultados apresentados na Figura 14, todos os pontos de coleta apresentaram valores acima do VMP (com exceção do ponto 2 da segunda coleta). Não foi possível realizar a determinação de nitrato na primeira amostragem, logo após a coleta, devido à ausência do reagente (Cd metálico) utilizado para reduzir nitrato a nitrito, para então ser realizado a sua quantificação. No entanto, quando foi realizada a determinação na primeira coleta as concentrações estavam abaixo do limite de detecção. Possivelmente devido à presença de microrganismos na água que

metabolizam nitrato e levam a formação de compostos reduzidos de nitrogênio, dentre estes o amônio.

4.3 Determinação de metais e ametais nas amostras de águas do CELMM

Os metais e ametais, nas últimas décadas, estão sendo bastante utilizados, principalmente, em processos industriais e, devido à falta de uma fiscalização rigorosa, esses elementos são descartados no meio ambiente, principalmente, em ambiente aquático sem nenhum tratamento prévio e, por apresentarem determinado grau de toxicidade, o descarte inapropriado desses elementos coloca em risco a população que vive e se alimenta de produtos oriundos destes sistemas, possivelmente, contaminados.

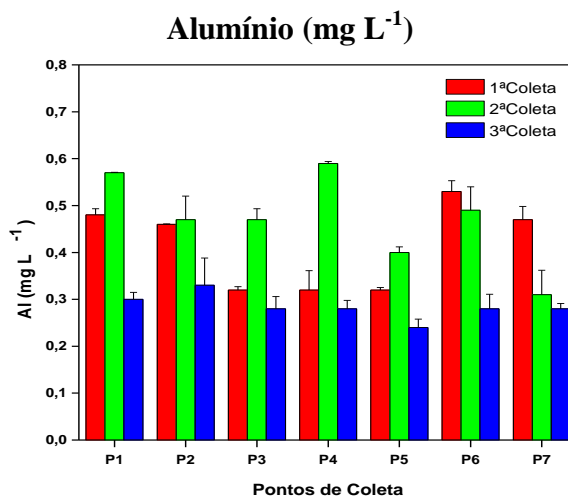
Para realizar uma avaliação do CELMM em relação aos metais e ametais, as amostras de água foram analisadas visando a determinação dos seguintes elementos Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V e Zn.

Desses elementos, somente alguns apresentaram concentração superior aos respectivos valores de LOQ calculados (Tabela 8). Contudo, esse resultado pode ser considerado positivo, já que os limites de detecção da metodologia aplicada para determinação dos elementos apresentam valores abaixo do estabelecido pelas agências que regularizam os valores máximos permitidos. Os elementos que apresentaram concentrações com valores maiores do que os limites de quantificação calculados para a metodologia utilizada foram Al, Fe, Pb, Sr e V.

Para avaliação dos resultados obtidos, também foram empregados os valores de referência preconizados pela Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005.

Os resultados das análises das amostras de água do CELMM das três amostragens estão apresentados nas Figuras 15 a 18.

Figura 15 - Concentração de Al determinadas nas amostras de água do CELLM (N = 3)



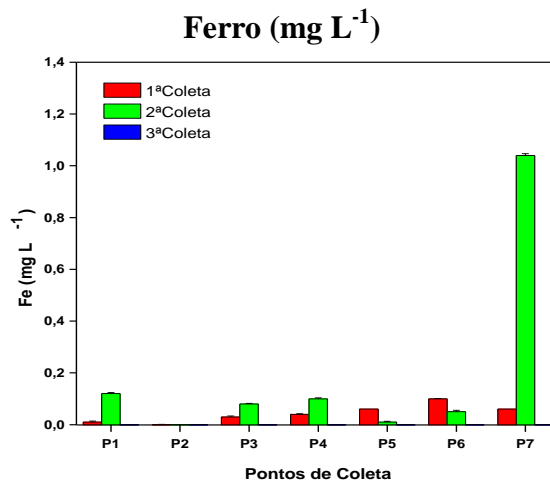
V _{médio}	V _{máx}	V _{mín}	CONAMA
0,39	0,59	0,24	0,1

Fonte: autor, 2012

O teor de Al está acima do VMP de 0,1 mg L⁻¹, segundo a Resolução do CONAMA 357 de 2005 em todos os pontos de coleta nas três amostragens.

A concentração de íons alumínio em águas naturais normalmente é pequena, tipicamente 27 µg L⁻¹. Esse baixo valor se deve ao fato de que em pH, de 6,0 a 9,0 a solubilidade do alumínio contida nas rochas e solos é muito pequena. A solubilidade do alumínio em águas é controlada pela solubilidade do Al(OH)_{3(s)}, K_{ps}: 3 x 10⁻³⁴, pelo pH e presença de agentes complexantes (BAIRD, 1999).

Figura 16 - Concentração de Fe determinadas nas amostras de água do CELLM (N = 3)



V _{médio}	V _{máx}	V _{mín}	CONAMA
0,13	1,04	< LOQ	0,3

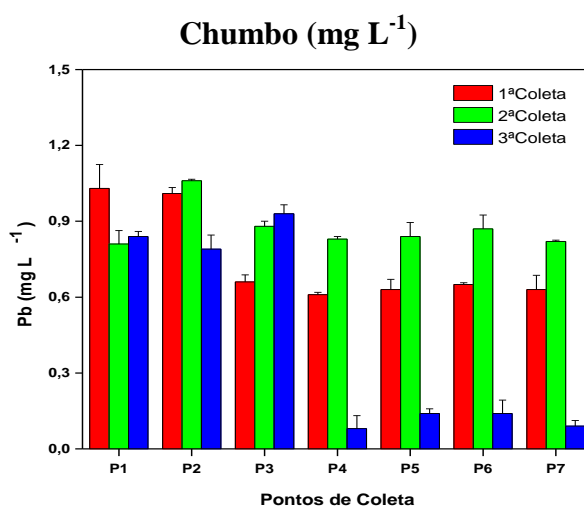
Fonte: autor, 2012

As concentrações de ferro encontram-se abaixo do VMP de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ pela Resolução CONAMA 357 de 2005. Com exceção do P7 da segunda amostragem que apresentou uma concentração de $1,04 \text{ mg L}^{-1}$, aproximadamente 3 vezes maior que o VMP, contudo, como a toxicidade do ferro é baixa para os organismos, esse valor não representa um grave problema para o meio ambiente e saúde humana.

Em água, o ferro pode ocorrer na forma iônica ou complexada, como íon di ou trivalente, em estado coloidal ou disperso. O ferro ocorre na forma divalente iônica (Fe^{2+}) se a água estiver livre de oxigênio ou em pH abaixo de 3. Em condições de aerobiose, íons ferrosos são convertidos a íons férricos que, por sua vez, formam hidróxidos de ferro insolúveis (FRESENIUS *et al*, 1988). Em geral, a oxidação do ferro com a consequente formação do precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ocorre em valores de pH compreendidos entre 7 e 8 (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Em sistemas aquáticos, ricos em matéria orgânica, as espécies de ferro podem estar possivelmente complexadas com os compostos húmicos.

Como mostrado na Figura 7, os valores de pH do CELMM, nas três coletas realizadas, variaram entre 6,8 a 8,6; portanto, devido à faixa de pH e às características do CELMM era de se esperar que o ferro estivesse complexado com os compostos húmicos ou precipitado na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ($K_{ps} = 2 \times 10^{-39}$). Porém, a acidificação das amostras pode ter levado a liberação de uma fração do ferro que se encontrava complexado com compostos húmicos.

Figura 17 - Concentração de Pb determinadas nas amostras de água do CELLM (N = 3)



$V_{\text{médio}}$	$V_{\text{máx}}$	$V_{\text{mín}}$	CONAMA
0,68	1,06	0,08	0,210

Fonte: autor, 2012

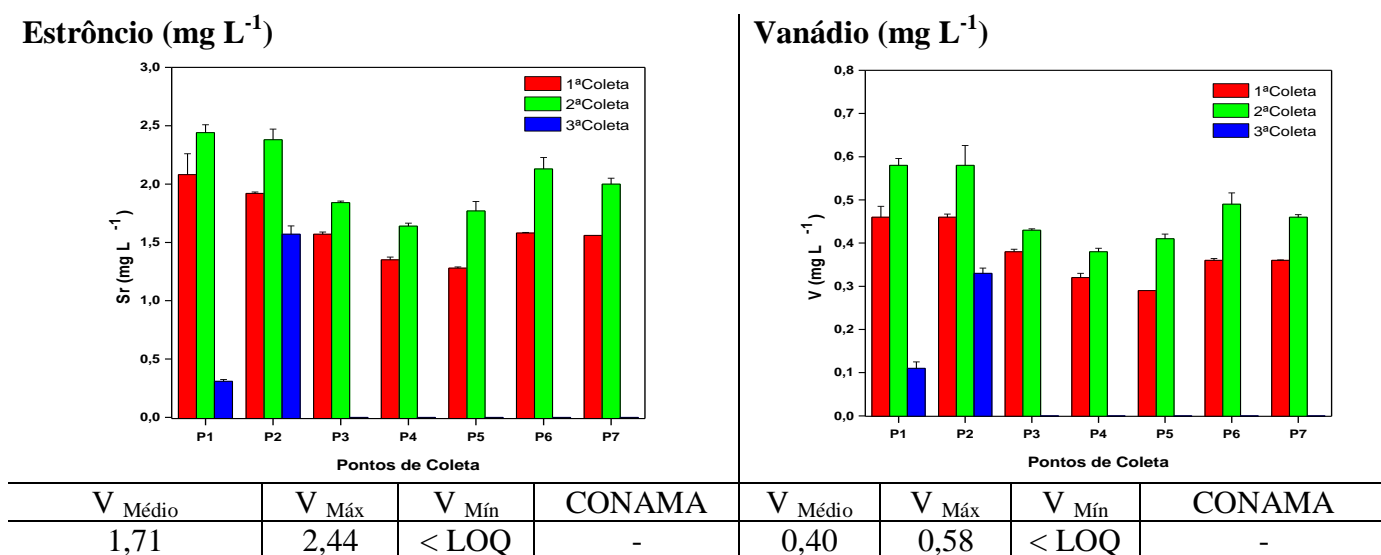
O valor máximo permitido para Pb, segundo a Resolução CONAMA 357 - Tabela IX – Classe II – Águas Salobras; é de $0,210 \text{ mg L}^{-1}$.

O teor de Pb encontrado nas amostras de água do CELMM está acima do VMP estabelecido pelo CONAMA 357, com exceção os pontos de P4 a P7 da terceira amostragem. Embora quatro pontos da terceira coleta tenham apresentando valores menores que o estabelecido pelo CONAMA, com os resultados obtidos nas três coletas fica evidente o alto teor de chumbo no CELMM.

Processos naturais e antrópicos podem ser responsáveis pela liberação de chumbo no ambiente. Estima-se que as emissões naturais de chumbo para a atmosfera são provenientes de erupções vulcânicas, desgaste geológico e poeiras dispersas pelo vento. Entretanto, frente às grandes emissões feitas pelo homem, as vias naturais são de menor importância. A dispersão antrópica do chumbo teve início há mais de 5.000 anos e, com a atual mobilização e utilização de chumbo pelo homem, a circulação do metal na biosfera é da ordem de 1.160.000 toneladas (ATSDR, 2007).

Segundo Atsdr (2007), as atividades de mineração e fundição do chumbo primário oriundas do minério e da recuperação de sucatas ou baterias constituem importantes fontes emissoras de chumbo para o meio ambiente, porém essas atividades não foram observadas nas proximidades onde foram realizadas as coletas.

Figura 18 - Concentração de Sr e V determinadas nas amostras de água do CELLM (N = 3)



Fonte: autor, 2012

V e Sr, embora não sejam elementos contemplados pela Resolução do CONAMA 357, apresentaram, de maneira geral, comportamentos semelhantes aos demais elementos.

O estrôncio é encontrado na natureza na forma de carbonato e sulfato. No ambiente, o vanádio encontra-se combinado, principalmente com os elementos oxigênio, sódio, enxofre e cloreto (COSTIGAN *et al*, 2001). O vanádio é considerado um elemento tóxico para o ser humano e animais (DOMINGO, 2000). Ao nível vegetal, o vanádio é um elemento essencial para o crescimento das células, mas pode ser tóxico quando presente em concentrações elevadas (PATEL *et al*, 1990).

Observa-se, de modo geral, que ocorreu diminuição nas concentrações dos elementos nos pontos de P3 a P7 na terceira amostragem, fato que pode ser justificado devido à ocorrência de chuvas no período dessa amostragem, elevando o nível de água do CELMM e ocasionando uma diluição no teor dos elementos.

Para que seja possível inferir com maior exatidão a origem desses elementos presentes na água, seria necessária a avaliação dos sedimentos. Contudo, esse estudo não foi realizado e, dessa forma, não se pode afirmar qual a origem exata desses elementos e, além disso, como não existe um monitoramento periódico da região, também não é possível inferir se a presença desses elementos é natural ou antrópica.

4.4 Comparação dos teores de elementos inorgânicos obtidos nas amostras de água do CELMM com valores divulgados na literatura por estudos similares

Embora existam agências que regulamentam as concentrações máximas permitidas dos elementos que podem estar presente nos diferentes tipos de água, por exemplo, água doce, salobra, salgada e para consumo humano, existem muitos elementos que não são contemplados por estas agências.

Para minimizar a falta de valores máximos toleráveis de alguns elementos, os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com valores da literatura obtidos em estudos similares relativos à quantificação dos metais e ametais em amostras de água doce, salgada e salobra.

Na Tabela 9, são apresentados os intervalos de concentração dos elementos determinados neste estudo e a faixa de concentração dos trabalhos consultados na literatura para o período de 2005 a 2012.

Tabela 9 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados na literatura em estudos similares ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Local Tipo de água	Al	As	Ba	Co	Cr	Cu	Referência
Este trabalho	240 – 590	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	Este trabalho
Brasil Água doce	35,7 – 107	13,4 – 13,8	n.d	1,9 – 2,3	1,4 – 1,6	5,5 – 12,1	WEBER <i>et al</i> , 2012
Brasil Água salobra	n.d	n.d	n.d	n.d	< LOD	n.d	LATTUADA <i>et al</i> , 2009
Taiwan Água salobra	n.d	0,63 – 4,32	n.d	n.d	0,47 – 338	0,90 – 34,3	DOONG <i>et al</i> , 2008
República Checa Água doce	n.d	0,1 – 8,75	n.d	n.d	0,002 – 1,09	0,1 – 23,5	RYBICKA <i>et al</i> , 2005
Índia Água salobra	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	GUHATHAKURTA e KAVIRAJ, 2000
México Água salgada	n.d	0.50 – 21.90	n.d	n.d	0.01 – 0.59	1.61 – 48.52	JONATHAN <i>et al</i> , 2011
Espanha Água salobra	1,14 -11,8	20,6 – 25,8	21,7 – 83,6	0,4 – 2,81	1,12 – 2,8	0,40 – 5,47	TOVAR-SANCHEZ <i>et al</i> , 2006
Turquia Água doce	n.d	n.d	n.d	n.d	< LOQ – 0.410	< LOQ –1.310	DEMIRAK <i>et al</i> , 2006
Turquia Água doce	n.d	0,22 – 2,35	n.d	5 - 111	1,2 - 165	n.d	VAROL e SEN, 2012

n.d – não determinado

Tabela 9. Continuação. Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados na literatura em estudos similares ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Local Tipo de água	Fe	Mo	Ni	Pb	V	Zn	Referência
Este trabalho	<LOQ – 1040	< LOQ	< LOQ	80 – 1060	< LOQ – 580	< LOQ	Este trabalho
Brasil Água doce	36,2 – 120,8	n.d	n.d	8,5 – 9,9	n.d	3,3 – 10,5	WEBER <i>et al</i> , 2012
Brasil Água salobra	1300 – 8500	n.d	800 – 3100	< LOD	n.d	98 – 250	LATTUADA <i>et al</i> , 2009
Taiwan Água salobra	n.d	n.d	3,64 – 35,8	0,77 – 13,8	n.d	5,14 – 354	DOONG <i>et al</i> , 2008
República Checa Água doce	2 - 1861	n.d	0,07 – 27,2	< LOQ – 10,9	n.d	1,26 - 202	RYBICKA <i>et al</i> , 2005
Índia Água salobra	14,4 - 175	n.d	n.d	0,03 – 0,20	n.d	0,01 – 9,67	GUHATHAKURTA e KAVIRAJ, 2000
México Água salgada	41 – 13,4	n.d	0.19 – 54.72	0.40 – 44.97	n.d	5.77 – 410.10	JONATHAN <i>et al</i> , 2011
Espanha Água salobra	n.d	0,16 – 1,66	1,34 – 5,74	n.d	69,0 – 106,7	n.d	TOVAR-SANCHEZ <i>et al</i> , 2006
Turquia Água doce	n.d	n.d	n.d	< LOQ – 0,74	n.d	< LOQ – 2.150	DEMIRAK <i>et al</i> , 2006
Turquia Água doce	7,3 - 388	n.d	5,8 - 72	0,2 – 0,34	n.d	1,6 - 37	VAROL e SEN, 2012

n.d – não determinado

Ao comparar as concentrações dos elementos determinadas nas amostras de água do CELMM com amostras de água de outras localidades, observa-se que, a concentração de Al do CELMM está aproximadamente 10 vezes maior que a encontrada por Tovar-Sanchez *et al* (2006) e Weber *et al* (2012).

O teor de Fe determinado no CELMM, embora esteja menor que os valores apresentados por RYBICKA *et al* (2005) e Lattuada *et al* (2009), foi aproximadamente seis vezes maior que os resultados reportados por Weber *et al* (2012), Guhathakurta e Kaviraj (2000), Jonathan *et al* (2011) e Varol e Sen (2012).

O Pb que apresentou apenas os pontos P4 a P7 da terceira coleta concentração menor que o VMP pelo CONAMA, ao comparar com outros estudos, o teor de Pb está aproximadamente 90 vezes maior que os resultados apresentados por Weber *et al* (2012), Doong *et al* (2008), Rybicka *et al* (2005), Guhathakurta e Kaviraj (2000), Jonathan *et al* (2011), DEMIRAK *et al* (2006) e Varol e Sem (2012).

A concentração de vanádio foi aproximadamente cinco vezes maior que a reportada por Tovar-Sanchez *et al* (2006) e o elemento estrôncio não foi determinado nos trabalhos consultados.

Os elementos Li, Sr, Sn, Se e Sb não foram determinados nos trabalhos consultados.

Em relação aos demais elementos, os valores de LOD da metodologia utilizada para quantificação dos elementos nas amostras de água do CELMM foram, de modo geral, maiores que as concentrações reportadas nos trabalhos consultados.

4.5 Correlação entre os resultados obtidos para amostras de água

Com a finalidade de avaliar como os parâmetros estão relacionados e verificar como um parâmetro pode influenciar outro, foram determinados os coeficientes de correlações entre os resultados obtidos para as amostras de água do CELMM.

Os valores de correlação estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Coeficientes de correlação para os resultados das amostras de água analisadas do CELMM.

	Temp	pH	Cond	Dureza	P	Si	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Al	Pb	Sr	V
Temp	*												
pH	-0,73	*											
Cond	0,12	0,14	*										
Dureza	0,26	-0,16	0,87	*									
P	0,39	-0,45	-0,53	-0,44	*								
Si	-0,82	0,54	-0,73	-0,77	0,04	*							
SO ₄ ²⁻	0,19	-0,22	0,76	0,94	-0,49	-0,65	*						
NO ₃ ⁻	-0,36	-0,38	-0,59	-0,55	0,41	0,28	-0,41	*					
NH ₄ ⁺	-0,56	0,64	-0,38	-0,53	0,19	0,60	-0,58	0,36	*				
Al	0,21	0,36	0,31	0,20	-0,05	-0,35	0,03	-0,38	0,30	*			
Pb	0,38	-0,26	0,67	0,79	-0,28	-0,72	0,73	-0,44	-0,34	0,21	*		
Sr	0,01	0,29	0,73	0,67	-0,26	-0,66	0,57	-0,21	-0,24	0,24	0,46	*	
V	-0,03	0,32	0,78	0,72	-0,31	-0,68	0,62	-0,30	-0,28	0,23	0,49	0,98	*

Temp - Temperatura

Cond - Condutância.

Com os resultados das correlações apresentados na Tabela 10, pode-se verificar os parâmetros que apresentam correlações positivas e negativas e propor algumas explicações para os resultados obtidos.

O aumento da temperatura de um sistema aquático irá favorecer a dissociação das moléculas de águas, como mostrado na equação abaixo:



Aumentando o valor do produto iônico da água, liberando mais H^+ para o meio aquático e, por conseguinte, ocorrerá uma diminuição do pH. Portanto, o aumento da temperatura de um sistema aquático resultará na diminuição do valor de pH.

Como a condutância de um sistema está diretamente relacionada à quantidade de íons presentes na água, quanto maior a quantidade de íons maior será a condutância desse meio.

Embora a dureza da água seja expressa em CaCO_3 , os principais íons que estão relacionados com esses parâmetros são Ca^{2+} e Mg^{2+} , além dos íons K^+ , Al^{3+} , Na^+ , entre outros. Logo, aumentando a concentração desses íons maior será o valor da dureza da água.

Na Tabela 10, observa-se que o Si apresenta correlação negativa com a temperatura, condutância e dureza. Como o CELMM apresenta uma elevada concentração de Ca^{2+} e o aumento da temperatura favorece a dissociação dos sais, o aumento do teor de Ca^{2+} na água, conseqüentemente, aumenta a dureza e a condutância do meio, porém o composto CaSiO_3 ($K_{ps} = 2,5 \times 10^{-8}$) apresenta baixa solubilidade. Logo, o aumento da concentração de cálcio acarretará na diminuição do teor de silicato no meio, justificando as correlações negativas de Si com a temperatura, condutância e dureza.

4.6 Determinação de metais e ametais nas amostras de moluscos do CELMM

Por apresentarem grande distribuição nos ecossistemas costeiros, que são mais suscetíveis à poluição por metais e ametais, os moluscos bivalves vêm sendo amplamente utilizados como (bio)indicadores da poluição de ecossistemas nas últimas décadas. Esses organismos se destacam por serem abundantes, de fácil coleta e por

apresentarem comportamento sedentário, visto que não se deslocam voluntariamente do seu local de fixação, podendo indicar a poluição de uma determinada área.

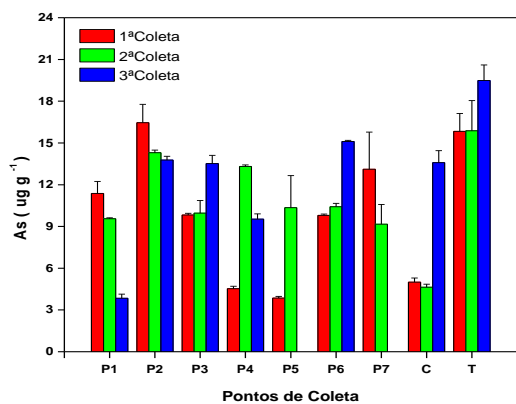
Os elementos, normalmente, podem ter afinidade por uma parte específica do animal, devido ao metabolismo apresentado pelo mesmo. Dependendo dos objetivos do estudo, a determinação dos elementos deve ser realizada considerando os órgãos do animal (VIRGA *et al.*, 2007). Contudo, como um dos propósitos deste trabalho foi verificar uma possível contaminação dos moluscos na forma de alimento consumido pela população e como o consumo é realizado sem separação prévia dos órgãos, os resultados apresentados referem-se à totalidade do molusco.

Na Figura 19, estão apresentados os resultados em termos de concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ em matéria seca) e os respectivos valores máximos, mínimos e as médias das concentrações obtidas nas três amostragens dos elementos: As, Ba, Ca, Co, Cu, K, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Sr, V e Zn, determinados nas amostras de moluscos nas três coletas realizadas no período de maio de 2010 a setembro de 2011, tendo-se empregado a técnica ICP OES para análise.

As amostras de moluscos também foram analisadas para os elementos Sb e Sn, porém, para esses elementos em todas as amostras das três coletas os valores foram menores que LOD.

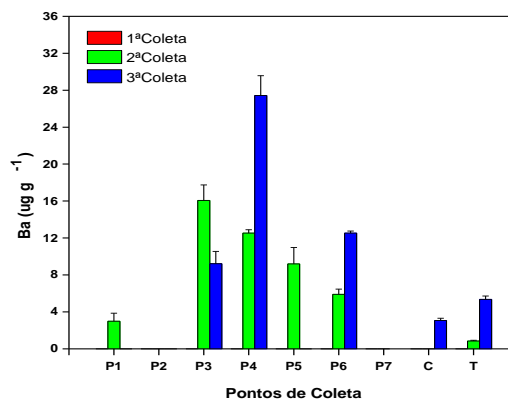
Figura 19 - Concentração de metais e ametais ($\mu\text{g g}^{-1}$) determinados nas amostras de moluscos do CELMM (N = 3). Sendo: maçunim (P1 e P2), sururu (P3 a P7), C = amostra de sururu adquirida no comércio local e T = taioba. CE – Comunidade Europeia

As



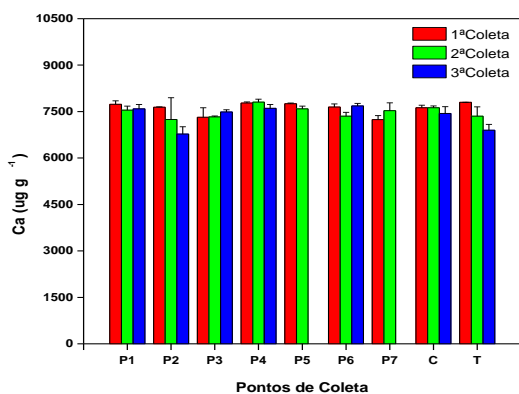
V Médio	V Máx	V Mín	CE 2006
11,05	18,48	3,84	1,0

Ba



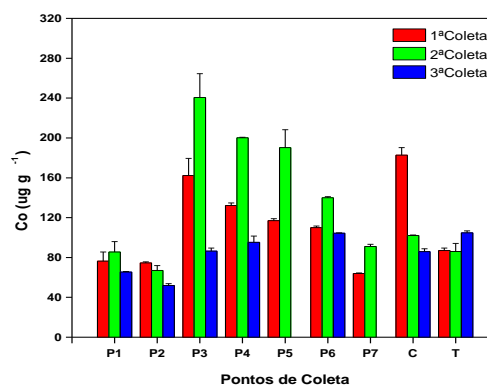
V Médio	V Máx	V Mín	-
9,55	27,42	< LOQ	-

Ca



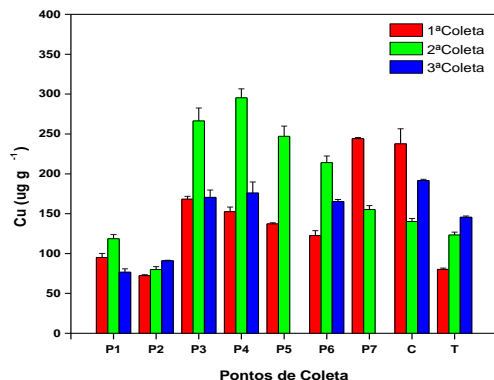
V Médio	V Máx	V Mín	-
7495	7804	6723	-

Co



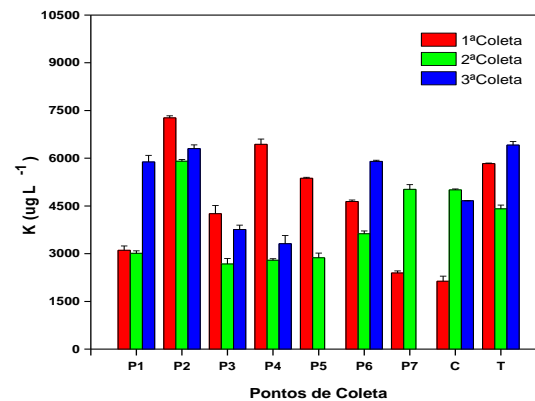
V Médio	V Máx	V Mín	-
112,1	240,6	51,9	-

Cu



V Médio	V Máx	V Mín	ANSIVA
158,7	295,4	72,4	30,0

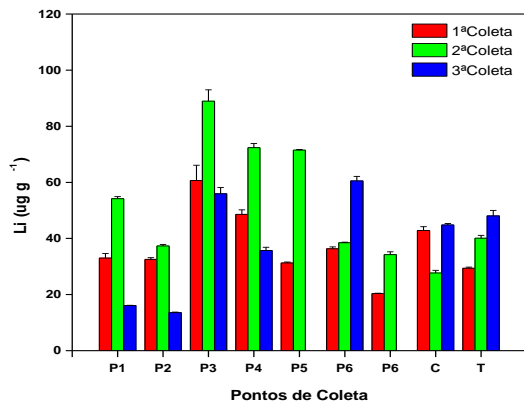
K



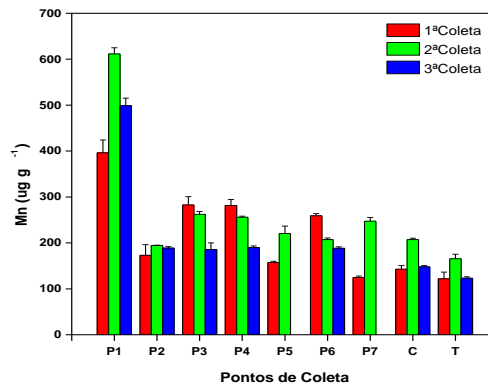
V Médio	V Máx	V Mín	-
4521	7271	2134	-

Fonte: autor, 2012

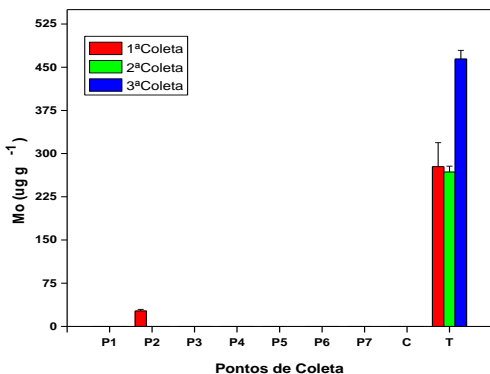
Figura 19 - Continuação: Concentração de metais e ametais ($\mu\text{g g}^{-1}$) determinados nas amostras de moluscos do CELMM (N = 3). Sendo: maçunim (P1 e P2), sururu (P3 a P7), C = amostra de sururu adquirida no comércio local e T = taioba. CE – Comunidade Europeia

Li

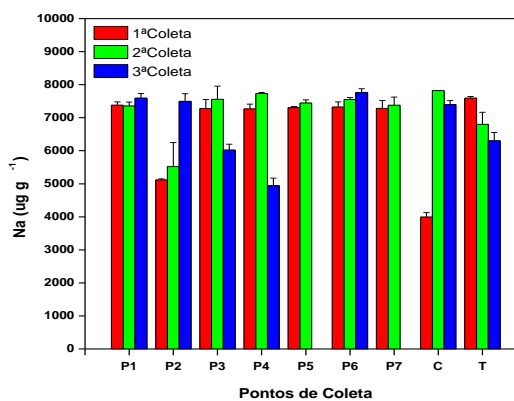
V Médio	V Máx	V Mín	-
42,98	88,93	13,52	-

Mn

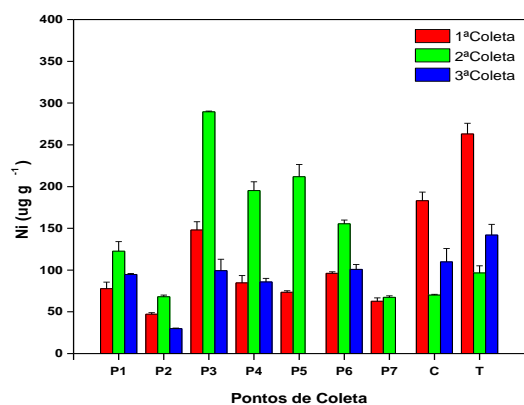
V Médio	V Máx	V Mín	-
233,2	611,4	121,8	-

Mo

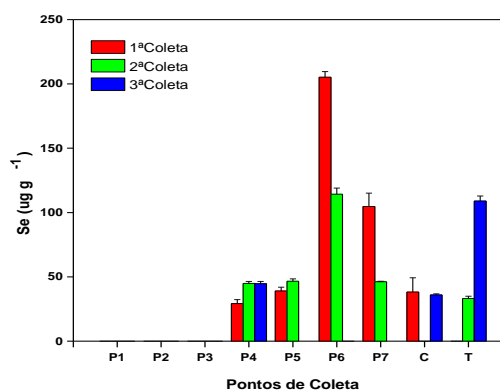
V Médio	V Máx	V Mín	-
258,9	464,0	< LOQ	-

Na

V Médio	V Máx	V Mín	-
6928	7821	3995	-

Ni

V Médio	V Máx	V Mín	ANVISA
199	289,6	29,8	5,0

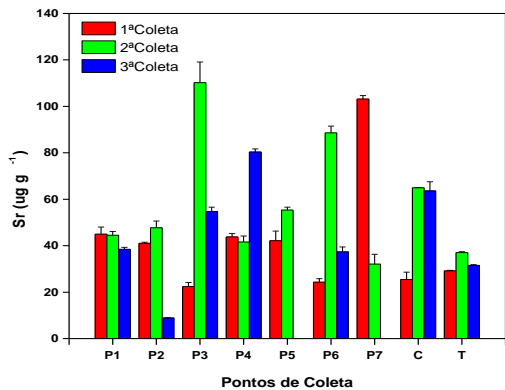
Se

V Médio	V Máx	V Mín	-
68,5	205,3	<LOQ	-

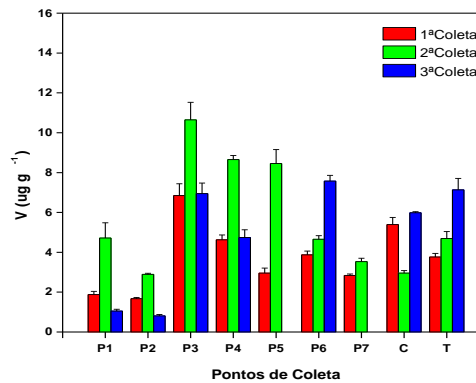
Fonte: autor, 2012

Figura 19 - Continuação: Concentração de metais e ametais ($\mu\text{g g}^{-1}$) determinados nas amostras de moluscos do CELMM (N = 3). Sendo: maçunim (P1 e P2), sururu (P3 a P7), C = amostra de sururu adquirida no comércio local e T = taioba. CE – Comunidade Europeia

Sr

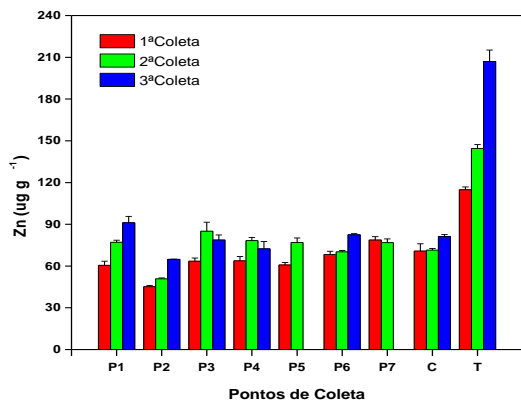


V



V Médio	V Máx	V Mín	-	V Médio	V Máx	V Mín	-
48,5	110,2	8,9	-	4,77	10,65	0,81	-

Zn

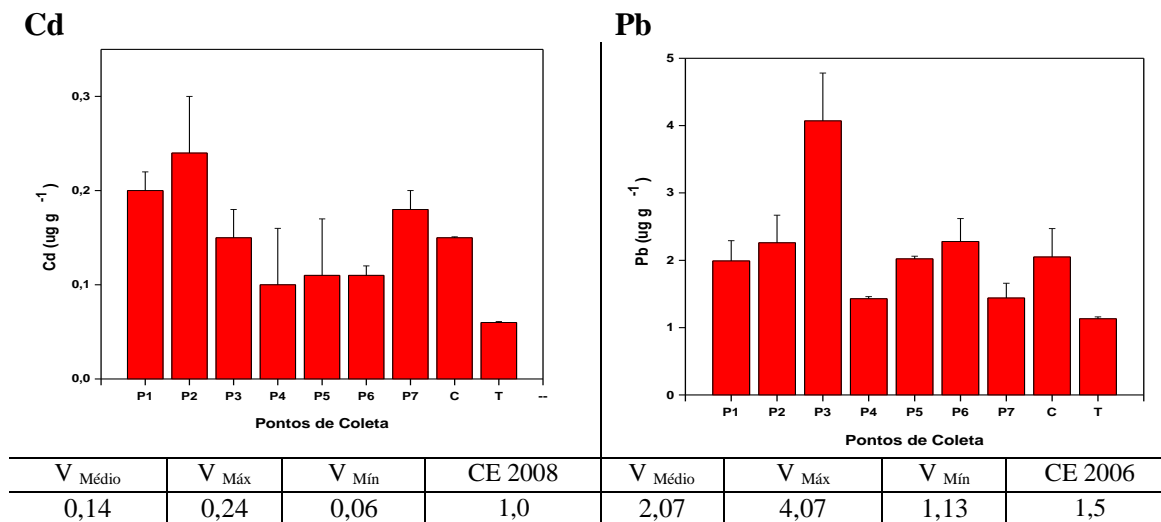


V Médio	V Máx	V Mín	-
81,4	207	45,2	-

Fonte: autor, 2012

A Figura 20 apresenta as concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$ em matéria seca) e os respectivos valores máximos, mínimos e médias das concentrações de Cd e Pb determinados apenas na primeira amostragem empregando ICP-MS.

Figura 20 - Concentração dos elementos Cd e Pb determinados nas amostras de moluscos do CELMM (N = 3). Sendo: maçunim (P1 e P2), sururu (P3 a P7), C = amostra de sururu adquirida no comércio local e T = taioba. CE – Comunidade Europeia



Na Figura 19, os valores encontrados para As (P4, P5 e C primeira coleta, C segunda e P1 terceira coleta) e os valores de Co (P7 primeira coleta, P2 segunda coleta e P1 e P2 terceira coleta) foram valores detectados, uma vez que os valores obtidos estão abaixo do LOQ.

Observa-se nos resultados apresentados que a taioba foi o único molusco que apresentou teor de molibdênio, cabe ressaltar que a taioba foi coletada no P2 junto com a amostra de maçunim. Com base nesse resultado, a taioba pode representar um bioindicador para o Mo, porém, é necessário um estudo mais detalhado para que se possa verificar a veracidade dessa informação.

Os resultados apresentados nas figuras 19 e 20 estão em matéria seca, porém como é importante conhecer o teor dos metais em matéria úmida, foi calculada a média das razões entre todos os pesos determinados experimentalmente para as amostras no estado fresco (úmido) com os respectivos pesos no estado seco e esta razão foi de $4,40 \pm 0,58$. Portanto, de modo aproximado, para obter o teor de qualquer metal em peso úmido basta dividir o valor em peso seco pelo valor da razão entre peso fresco com peso seco ($\approx 4,40$).

Cabe ressaltar que, na terceira coleta, não foram encontradas amostras de molusco (sururu) nos pontos cinco e sete. Segundo os conhecimentos dos pescadores, “a água doce mata o sururu” (a diminuição da salinidade), o que foi comprovado ao verificar a menor condutância da água nos pontos cinco e sete. No ponto quatro, o valor da condutância foi ainda menor, porém, neste ponto, o molusco foi coletado em uma profundidade maior, conseqüentemente sendo menos influenciado pela maré.

Para avaliação dos resultados apresentados nas Figuras 19 e 20, foram consultados os valores máximos permitidos preconizados por algumas agências que regulamentam o teor máximo de elementos químicos que podem estar presentes nos alimentos.

No Brasil, o limite máximo permitido por lei para elementos químicos em alimentos está regulamentado desde 1965 por meio do Decreto Lei 55.871-65. Esses limites foram atualizados e alguns mantidos pelo MERCOSUL (Resolução GMC 102-94, 103/94 e 35/96) e pelo Ministério da Saúde (Portaria 685-980 de 27/08/1998) (VIRGA *et al*, 2007). Esses valores estão expressos na Tabela 11, juntamente com os valores estabelecidos pelo REGULAMENTO (CE) N° 629/2008 DA COMISSÃO de 2 de julho de 2008, que altera o Regulamento (CE) N° 1881/2006, fixando os teores máximos de certos contaminantes presentes nos gêneros alimentícios.

Na Tabela 11, observa-se que os valores máximos permitidos para As, Cd e Pb permanecem os mesmos desde a primeira publicação das leis que estabelecem os teores máximos de contaminantes inorgânicos em peixe e produtos de pesca, com uma alteração para Pb quando comparado com REGULAMENTO (CE) N° 629/2008. Para comparação com os resultados obtidos neste trabalho foram utilizadas as leis mais recentes.

Tabela 11 – Limites máximos (em $\mu\text{g g}^{-1}$) recomendados por organizações de saúde.

Metal	Tipo de amostras	Decreto nº 55.871, ANVISA de 1965	Portaria nº 685, ANVISA, 1998	Resolução nº 102, Mercosul, 1994.	Regulamento (CE) Nª 1881/2006	Regulamento (CE) Nª 629/2008
As	Peixe e produto de pesca	1,0	1,0	1,0	-	-
Cd	Peixe e produto de pesca	1,0	1,0	1,0	-	-
	Molusco Bivalve	-	-	-	1,0	1,0
Pb	Peixe e produto de pesca	2,0	2,0	2,0	-	-
	Molusco Bivalve	-	-	-	1,5	-
Cu	Peixe e produto de pesca	30,0	-	-	-	-
Ni	Peixe e produto de pesca	5,0	-	-	-	-

Tendo-se como base a Portaria nº 685 de ANVISA de 1998, que fixa o teor máximo de As em $1 \mu\text{g g}^{-1}$ para peixe e produto de pesca, pode-se inferir que, para amostras de maçunim, sururu e taioba nas três amostragens, todos os pontos de coleta apresentaram concentrações cerca de dez vezes acima do estabelecido pela portaria da ANVISA.

O efeito tóxico das espécies de arsênio depende, principalmente, de sua forma química. Muitos compostos arseno-orgânicos presentes em sistemas biológicos são menos tóxicos, ao contrário de espécies inorgânicas de arsênio que são altamente tóxicas. Por exemplo, arsenobetaína (AsB), cuja presença em alimentos de origem marinha constitui a maior fonte de arsênio na dieta é essencialmente não tóxica (CHATTERJEE *et al*, 1995) e é excretada na urina, sem modificação, com tempo de residência muito curto (de 6 a 24 horas, no máximo) (BALLIN, 1994).

Portanto, se o teor de As nos moluscos do CELMM estiver na forma orgânica de AsB, possivelmente, não deve representar um risco eminente para população.

Para os elementos Cd e Pb, os resultados obtidos foram comparados com o VMP estabelecido pelo Regulamento (CE) Nº 629/2008, DA COMISSÃO de 02 de julho de 2008, que altera o Regulamento (CE) Nº 1881/2006. Esse regulamento recomenda valores máximo de Cd e Pb em $1,0$ e $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente, para amostra de molusco bivalve.

Em relação ao Cd todas as amostras apresentaram concentrações abaixo do estabelecido pelo regulamento. Enquanto que para o Pb, as amostras de sururu dos pontos 4 e 7 apresentaram teores de Pb abaixo do valor máximo permitido, as amostras de sururu dos pontos 3, 5 e 6 e comércio local apresentaram valores acima do VMP para Pb. Nos pontos 1 e 2, referentes às amostras de maçunim e taioba, apenas a taioba apresentou teor de Pb menor que VMP.

Segundo o Decreto nº 55.871 da ANVISA de 1965, os valores máximos permitidos para Cu e Ni são, respectivamente, 30 e $5 \mu\text{g g}^{-1}$. Com base nesses valores, todas as amostras, nas três amostragens, apresentaram teores de Cu e Ni acima do VMP.

Os resultados obtidos neste trabalho quando comparados aos valores preconizados e seus respectivos VMPs (que estão apresentados na Tabela 11), evidenciam a necessidade urgente de uma maior fiscalização e controle da qualidade alimentar dos produtos que são extraídos do CELMM. Quando o teor de qualquer elemento ultrapassa um ou mais VMPs citados na Tabela 11, esse produto (molusco) imediatamente deve ser retirado do mercado e seu consumo deve ser interrompido até

que novos testes sejam realizados, demonstrando a viabilidade do consumo (ou não) da mercadoria.

4.7 Comparação dos teores de elementos inorgânicos obtidos neste trabalho com valores divulgados na literatura por estudos similares

Embora existam agências de saúde que regulamentam as quantidades máximas dos elementos que podem estar presentes nos diferentes tipos de alimentos, existem muitos elementos que não são contemplados por estas agências. Para minimizar a falta de valores máximos toleráveis de alguns elementos, os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com valores da literatura obtidos em estudos similares de quantificação dos metais e ametais em amostras de moluscos similares aos do CELMM.

Na Tabela 12, são apresentados os intervalos de concentração dos elementos determinados neste estudo e a faixa de concentração dos trabalhos consultados.

Tabela 12 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados divulgados na literatura em estudos similares ($\mu\text{g g}^{-1}$, matéria seca).

Local / Tipo de água	Espécie	As	Ba	Ca	Cd	Co	Referências
Este trabalho	<i>Mytella falcata</i> e <i>Anomalocardia brasiliana</i>	3,84 – 18,5	<LOQ – 27,4	6723– 7804	0,06 – 0,24	52 - 240	Este trabalho
Bahia (BR) / Mar	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	4 - 13	3,4 – 3,8	5684 - 6475	1,56 – 1,79	3,45 – 5,3	SANTOS <i>et al</i> , 2008
Bahia (BR) / Mar	<i>Mytella guianensis</i> e <i>Anomalocardia brasiliana</i>	n.d	n.d	2994 - 9774	< LOQ – 1,04	n.d	SANTOS <i>et al</i> , 2010
Espanha/ Estuario*	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	FUNES <i>et al</i> , 2006
Antártica/ Mar	<i>Laternula elliptica</i>	10 - 66	n.d	n.d	5 - 53	n.d	NEGRI <i>et al</i> , 2006
Chile/ Mar*	<i>Mytilus chilensis</i>	n.d	n.d	460 - 2190	0,022 – 0,52	n.d	ESPAÑA <i>et al</i> , 2007
França / Mar	<i>Patella sp.</i>	n.d	n.d	n.d	3,9 – 7,3	< 1,0	CONNAN e TACK, 2010
Espanha / Mar	<i>Donax trunculus</i> e <i>Chamelea gallina</i>	4,9 – 12,1	n.d	n.d	0,15 – 0,38	n.d	USERO <i>et al</i> , 2005
Itália / Mar	<i>Patella caerulea</i>	n.d	n.d	n.d	1,83 – 10,1	n.d	CONTI e FINOIA, 2010
Grécia/ Estuário	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	CATSIKI e FLOROU, 2006
Espanha / Estuario	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	7,1 – 13,7	n.d	n.d	0,20 – 0,77	0,45 – 2,69	BEIRAS <i>et al</i> , 2003

*Matéria úmida. n.d – não determinado.

Tabela 12 - Continuação. Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados divulgados na literatura em estudos similares ($\mu\text{g g}^{-1}$, matéria seca).

Local / Tipo de água	Espécie	Cu	K	Mn	Na	Ni	Referências
Este trabalho	<i>Mytella falcata e Anomalocardia brasiliana</i>	72,4 - 295	2134 – 7271	122 - 611	3995 - 7821	29,8 - 289,6	Este trabalho
Bahia (BR) / Mar	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	9,6 – 11,1	10,8 – 11,3	31,1 – 58,6	n.d	5,6 – 6,15	SANTOS <i>et al</i> , 2008
Bahia (BR) / Mar	<i>Mytella guianensis e Anomalocardia brasiliana</i>	5,1 – 14,1	10,6 – 14,4	19 – 40,1	4668 - 9527	n.d	SANTOS <i>et al</i> , 2010
Espanha/ Estuario*	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	5,0 – 26	n.d	n.d	n.d	n.d	FUNES <i>et al</i> , 2006
Antártica/ Mar	<i>Laternula elliptica</i>	4,2 - 543	n.d	n.d	n.d	n.d	NEGRI <i>et al</i> , 2006
Chile/ Mar*	<i>Mytilus chilensis</i>	0,1 – 1,4	1080 - 3380	0,8 – 7,4	950 - 5300	n.d	ESPAÑA <i>et al</i> , 2007
França / Mar	<i>Patella sp.</i>	4,3 – 4,9	n.d	4,7 – 20,2	n.d	1,7 – 2,6	CONNAN e TACK, 2010
Espanha / Mar	<i>Donax trunculus e Chamelea gallina</i>	9,2 - 383	n.d	n.d	n.d	0,45 – 2,23	USERO <i>et al</i> , 2005
Itália / Mar	<i>Patella caerulea</i>	1,11 – 19,01	n.d	n.d	n.d	n.d	CONTI e FINOIA, 2010
Grécia/ Estuário	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	1,67 – 6,35	n.d	7,2 – 25,3	n.d	1,16 – 7,51	CATSIKI e FLOROU, 2006
Espanha / Estuario	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	6,8 – 29,9	n.d	4,3 – 15,8	n.d	1,7 – 19,0	BEIRAS <i>et al</i> , 2003

*Matéria úmida. n.d – não determinado.

Tabela 12 - Continuação. Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com dados divulgados na literatura em estudos similares ($\mu\text{g g}^{-1}$, matéria seca).

Local / Tipo de água	Espécie	Pb	Se	Sr	V	Zn	Referências
Este trabalho	<i>Mytella falcata e Anomalocardia brasiliana</i>	1,13 – 4,07	< LOQ - 205	8,9 - 110	0,81 - 10,6	45,2 - 207	Este trabalho
Bahia (BR) / Mar	<i>Anomalocardia brasiliana</i>	< 2,6	< 5,8	59,5 – 63,9	0,75 – 1,0	68 – 76,8	SANTOS <i>et al</i> , 2008
Bahia (BR) / Mar	<i>Mytella guianensis e Anomalocardia brasiliana</i>	n.d	n.d	52,1 - 135	n.d	57,2 – 64,8	SANTOS <i>et al</i> , 2010
Espanha/ Estuario*	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	25 – 73	FUNES <i>et al</i> , 2006
Antártica/ Mar	<i>Laternula elliptica</i>	0,3 – 6,4	n.d	n.d	n.d	48 - 419	NEGRI <i>et al</i> , 2006
Chile/ Mar*	<i>Mytilus chilensis</i>	n.d	0,024 – 0,20	n.d	n.d	7,7 – 32,9	ESPAÑA <i>et al</i> , 2007
França / Mar	<i>Patella sp.</i>	0,9 – 1,3	n.d	n.d	n.d	46,5 – 66,8	CONNAN e TACK, 2010
Espanha / Mar	<i>Donax trunculus e Chamelea gallina</i>	0,74 – 9,5	n.d	n.d	n.d	56 - 152	USERO <i>et al</i> , 2005
Itália / Mar	<i>Patella caerulea</i>	0,15 – 2,21	n.d	n.d	n.d	3,32– 109	CONTI e FINOIA, 2010
Grécia/ Estuário	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	20 – 115	CATSIKI e FLOROU, 2006
Espanha / Estuario	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	0,3 – 6,1	n.d	n.d	n.d	85 - 447	BEIRAS <i>et al</i> , 2003

*Matéria úmida. n.d – não determinado.

Ao comparar as concentrações dos elementos determinadas nos moluscos em estudos com moluscos similares, porém em outras localidades, observa-se que, embora a concentração de As esteja acima do estabelecido pela Portaria nº 685 da ANSIVA de 1998, encontra-se na mesma faixa de concentração dos trabalhos de Santos *et al* (2008), Negri *et al* (2006), Usero *et al* (2005) e Beiras *et al* (2003).

Para Cd, que apresentou teor abaixo do VMP pelo Regulamento (CE) Nº 629/2008, também apresentou uma faixa de concentração menor que as encontradas pelos estudos similares reportados por Santos *et al* (2008), Santos *et al* (2010), Negri *et al* (2006), España *et al* (2007), Connan e Tack (2010), Usero *et al* (2005), Conti e Finoia (2010) e Beiras *et al* (2003).

O Pb apresentou as mesmas faixas de concentração que foram reportadas por Santos *et al* (2008), Negri *et al* (2006), Connan e Tack (2010), Usero *et al* (2005), Conti e Finoia (2010) e Beiras *et al* (2003), porém, no CELMM, o teor de Pb está abaixo do VMP segundo o Regulamento (CE) Nº 1881/2006, apenas para os pontos 4 e 7 referentes às amostras de sururu e no ponto 2 referente à amostra de taioba.

Os elementos Ba e Se, embora tenham apresentado pontos de coleta com concentrações menores que LOD da metodologia utilizada, os pontos de coleta que apresentaram concentrações maiores que LOQ obtiveram valores elevados quando comparados com os dados reportados na literatura. Para Ba, a concentração foi cerca de 7 vezes maior que o encontrado por Santos *et al* (2008) e, para o Se, foi cerca de 34 vezes maior que o encontrado por Santos *et al* (2008) e España *et al* (2007).

Os teores de Co e Ni determinados foram, aproximadamente, 60 e 38 vezes maiores, respectivamente, que os reportados por Santos *et al* (2008) e Beiras *et al* (2003) em relação ao Co, e por Santos *et al* (2008), Connan e Tack (2010), Usero *et al* (2005), Catsiki e Florou (2006) e Beiras *et al* (2003) para Ni.

O teor de Cu está cerca de duas vezes menor que os determinados por Negri *et al* (2006) e Usero *et al* (2005), porém em relação aos resultados obtidos por Santos *et al* (2008), Santos *et al* (2010), Funes *et al* (2006), España *et al* (2007), Connan e Tack (2010), Conti e Finoia (2010), Catsiki e Florou (2006) e Beiras *et al* (2003) foi cerca de 20 vezes maior.

O teor de K também está elevado no CELMM, sendo cerca de 480 vezes maior em relação aos resultados obtidos por Santos *et al* (2008) e Santos *et al* (2010); porém em relação ao teor obtido por España *et al* (2007) é cerca de duas vezes maior.

O aporte de potássio para o CELMM também pode estar diretamente relacionado com a presença de vastas áreas de cultivo, principalmente de cana, que circundam a lagoa. Potássio é amplamente empregado em agricultura na forma do fertilizante “NPK”, que pode apresentar teores variados de nitrogênio, potássio e fósforo de acordo com o estágio de crescimento da planta.

O teor de Mn do CELMM foi cerca de 15 vezes maior que os obtidos por Santos *et al* (2008), Santos *et al* (2010), España *et al* (2007), Connan *et al* (2010), Catsiki e Florou (2006) e Beiras *et al* (2003).

Vanádio apresentou concentração cerca de 10 vezes maior que a obtida por Santos *et al* (2008).

Apenas os elementos Ca, Na, Zn e Sr apresentaram teor na mesma faixa de concentração que os trabalhos listados na tabela 12.

O elemento Li ($C_{\text{mín}}: 13,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e $C_{\text{máx}}: 88,9 \mu\text{g g}^{-1}$) não foi determinado nos trabalhos consultados.

Com base na comparação realizada, observa-se que as concentrações dos elementos nos moluscos do CELMM estão com concentrações elevadas, portanto, é necessário um estudo mais detalhado para que seja possível indicar a(s) fonte(s) desses elementos e verificar se essas concentrações elevadas são normais para as características da região ou se está ocorrendo uma contaminação no sistema em estudo.

4.8 Contribuição do consumo dos moluscos na ingestão diária de elementos químicos pela população

Embora a maioria dos valores obtidos neste trabalho esteja acima dos limites máximos permitidos por lei e com teor bem acima dos outros estudos similares publicados na literatura (para a maioria dos elementos determinados), o que já torna preocupante o consumo da carne dos moluscos pela população local, também foi realizada uma estimativa da contribuição do consumo da carne dos moluscos na ingestão diária de elementos inorgânicos, uma vez que o grau de toxicidade dos metais para seres humanos depende da sua ingestão.

Agências de saúde têm proposto limites máximos provisórios de ingestão diária para alguns metais como uma forma de orientação aos órgãos de vigilância sanitária (VIRGA *et al*, 2007). Os valores provisórios de ingestão diária toleráveis PTDI

(Provisional Tolerable Diary Intake) sugeridos pela Organização Mundial de Saúde e os valores sugeridos no livro "Dietary Reference Intakes: The Essential Guide to Nutrient Requirements" para alguns elementos foram comparados com os resultados apresentados neste trabalho, considerando-se uma ingestão diária de 100 g (matéria úmida) de carne do molusco. Os resultados são apresentados na Tabela 13. Este estudo foi realizado considerando uma pessoa do sexo masculino e com faixa etária de 19 a 30 anos.

Neste estudo, não foi levado em consideração a (bio)disponibilidade dos elementos. Nos estudos de simulação da contribuição destes elementos no consumo humano foi considerada uma absorção total dos elementos encontrados nos moluscos, pois os órgãos que regulamentam os valores máximos permitidos levam em consideração a concentração total dos elementos nos alimentos. Porém, atualmente, já se sabe que a concentração total dos elementos é uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no meio ambiente e nos danos que pode causar à saúde. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente (BURGUERA; BURGUERA, 2009). Por exemplo, a medida da concentração total de arsênio não indica os verdadeiros níveis de cada espécie individualmente. Para estimar o risco envolvido, precisam ser levados em consideração a variação na toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o arsênio está presente (BARRA *et al*, 2000).

Tabela 13 - Contribuição do consumo da carne do molusco pela população, em relação à ingestão adequada e o nível máximo de ingestão tolerável. Foi considerado o valor médio quanto à concentração dos elementos determinados nas três coletas.

Metal	Ingestão média de 100 g (peso úmido)	I.A. (µg/dia)	% da contribuição I.A.	N.M.I.T. (µg/dia)	% da contribuição N.M.I.T.
Ca	173359	1000	17336	2500	6934
Cu	3593	900	399	10000	36
Mn	5359	2300	233	11000	49
K	104002	4700000	2,21	n.d	-
Se	15,6	55	28	400	4
Na	158913	1500000	11	2300000	6,9
Zn	1854	11000	17	34000	5,4
Ni	2642	n.d	-	1000	264
V	107	n.d	-	1800	6,0
Cd*	3,70	n.d	-	60	6,2
Pb*	52	n.d	-	210	25

µg/dia

I.A – Ingestão adequada.

N.M.I.T – Nível máximo de ingestão tolerável.

n.d – Não determinado

* PDTI - Provisional Tolerable Diary Intake.

Com base na Tabela 13, observa-se que a ingestão de 100 g por dia da carne dos moluscos não excede os valores recomendados para ingestão diária adequada para K, Na, Se e Zn, porém essa ingestão ultrapassa os níveis máximos toleráveis para Ca e Ni.

Para Ca e Ni, a ingestão de 100 g da carne do molusco mostrou ser preocupante, pois essa ingestão excede os valores máximos toleráveis em aproximadamente 70 e 3 vezes para Ca e Ni, respectivamente. O excesso de Ca no organismo humano pode gerar problemas na saúde, tais como, pedras nos rins, hipercalcemia com insuficiência renal e uma diminuição da absorção de certos minerais. E a ingestão de grandes doses de níquel pode gerar náuseas, dor abdominal, diarreia, vômitos e falta de ar (OTTEN *et al*, 2006).

Embora a ingestão de 100 g por dia da carne dos moluscos para Cu ultrapasse o valor de ingestão adequada, essa ingestão não ultrapassa o nível máximo de ingestão tolerável. Porém, mesmo não ultrapassando o nível máximo de ingestão tolerável, cabe ressaltar que o excesso de Cu no organismo humano pode gerar problemas à saúde, tais como, doenças gastrointestinais, incluindo dor abdominal, cólicas, náuseas, diarreia e vômitos (OTTEN *et al*, 2006).

Resultado semelhante ao do Cu é encontrado para o elemento Mn, porém, para esse elemento, a contribuição para o nível máximo de ingestão tolerável é de aproximadamente 50%. Valor que pode ser considerado preocupante, tendo-se em vista

que a toxicidade relativa ao manganês faz com que o sistema nervoso central apresente sintomas similares aos da doença de Parkinson (OTTEN *et al*, 2006).

A carne de molusco apresentou uma baixa contribuição para o nível de ingestão adequada de K e Na, de aproximadamente 2 e 11% respectivamente, porém as principais fontes de potássio são frutas, legumes, verduras de folhas verdes, passas e raízes. O Na está presente na maioria dos alimentos (OTTEN *et al*, 2006). Em relação ao Zn e Se, a carne de molusco tem uma baixa contribuição na ingestão adequada de 17 e 28%, respectivamente, e na ingestão máxima tolerável, de 5 e 4%, respectivamente.

Deficiências de zinco em humanos são raras, sendo este elemento essencial para o crescimento e realização de vários processos enzimáticos relacionados ao metabolismo de proteínas, carboidratos e gorduras. Os alimentos ricos em zinco incluem carne, alguns crustáceos, legumes e cereais fortificados. O Se é um nutriente antioxidante envolvido na defesa contra stress oxidativo e, como tal, desempenha este papel, porém o excesso desse elemento pode causar fragilidade e perda do cabelo e unhas, fadiga e anormalidades do sistema nervoso (OTTEN *et al*, 2006).

A contribuição da carne de molusco para a ingestão máxima tolerável de V também foi baixa, de aproximadamente 6%. Contudo, um papel funcional para vanádio em seres humanos não foi identificado. Existem alguns relatos de que o vanádio pode aumentar a ação da insulina, mas o mecanismo de ação é incerto e não está elucidado (OTTEN *et al*, 2006).

Para Cd, que apresentou teor abaixo do VMP, o consumo da carne de molusco também representa uma contribuição baixa para a ingestão máxima tolerável, de aproximadamente 6%. Em relação ao Pb, embora apenas dois pontos de coleta tenham apresentados valores abaixo do VMP, a contribuição da ingestão da carne de molusco é de aproximadamente 25%. No entanto, cabe ressaltar que Cd e Pb são elementos altamente tóxicos e não apresentam nenhuma função no organismo humano (MOHN *et al*, 1999).

É importante ressaltar que o nível de ingestão deve depender dos hábitos da população/indivíduo que irá consumi-lo. Por exemplo, se o indivíduo é fumante, o nível de cádmio que ele já possui no sangue é maior do que o de um indivíduo não fumante, e, portanto, seu limite de ingestão deveria ser menor. Muitos outros fatores podem influenciar esse limite como a qualidade do ar, da água, do solo, entre outros e, portanto os níveis estipulados de ingestão diária são discutidos constantemente (VIRGA *et al*, 2007).

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados neste trabalho é possível evidenciar a necessidade urgente de uma maior fiscalização e controle dos efluentes descartados no CELMM, como a implementação de uma fiscalização periódica da qualidade alimentar dos produtos extraídos desse sistema, visto que alguns parâmetros e elementos avaliados encontram-se com concentrações acima dos valores de referência de acordo com as legislações específicas consultadas.

Como foram encontrados teores acima do VMP para elementos considerados tóxicos em baixas concentrações, recomenda-se a monitoração permanente do transporte e transferência desses elementos entre os meios e seres presentes dentro do CELMM para que possíveis contaminações das populações possam ser evitadas. Cumpre ressaltar que o controle periódico da concentração de metais e ametais não está sendo realizado por nenhum órgão ambiental ou de fiscalização de Alagoas, o que impede que medidas preventivas possam ser tomadas em tempo hábil, caso algum processo de contaminação do ambiente esteja em curso.

Para que se possa inferir com exatidão a origem desses elementos e parâmetros encontrados com valores elevados nas amostras coletadas, seria necessário avaliar, junto com a água e os moluscos, o sedimento, portanto, como a avaliação do sedimento não foi realizada não é possível inferir se a presença desses elementos e os parâmetros em concentrações elevadas são de origem natural ou antrópica.

Cumpre ressaltar que para a realização de um trabalho completo relacionado com a monitoração da qualidade da água dos alimentos extraídos do CELMM, seria necessária a implementação de um laboratório para essa finalidade, que possuísse instrumentação analítica compatível com os procedimentos e sequência analítica a serem realizados. Infelizmente, nem a Universidade Federal de Alagoas e nem o Instituto do Meio Ambiente de Alagoas possuem tal laboratório.

6 REFERÊNCIAS

ABBE, G. R.; RIEDEL, G. F.; SANDERS, J. G. *Factors that influence the accumulation of copper and cadmium by transplanted eastern oyster (crassostrea virginica) in Patuxent river, Maryland*. Marine Environmental Research. v 49. p. 377-396, 2000.

ALAGOAS. *Projeto de atualização dos conhecimentos e formulação de estratégias de manejo de lagoas costeiras para pesca e aquicultura. Estudo de caso: Complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba. Maceió*. Instituto do Meio Ambiente de Alagoas. p. 75. 1988.

ANDRADE, E. L.; ALMEIDA, A. J. P.; OLIVEIRA, A. N. S.; NASCIMENTO, M. C.; GUIMARÃES JÚNIOR, S. A. M. *Análise estimada da dispersão espacial dos coliformes termotolerantes durante os períodos de inverno e verão na laguna Mundaú, Alagoas, Brasil*. Anais XV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR, Curitiba, PR, Brasil, 30 de abril a 05 de maio de 2011, INPE p. 5722-5728.

ANSIVA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Decreto Nº 55.871, de 26 de março de 1965.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Portaria Nº 685, de 27 de agosto de 1998.

ARAÚJO, G. C. L.; GONZALEZ, M. H.; FERREIRA, A. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA J. A. *Effect of acid concentration on closed-vessel microwave assisted digestion of plant materials*. Spectrochimica Acta Part B 57. p. 2121–2132. 2002.

ARAÚJO, M. S. C.; CALADO, T. C. S. *Bioecologia do Caranguejo-Uçá *Ucides cordatus* (Linnaeus) no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú/Manguaba (CELMM), Alagoas, Brasil*. Revista da Gestão Costeira Integrada. v. 8(2). p. 169-181. 2008.

ARRUDA, S. H.; SCHAEFFER, N. Y.; MANDELLI Jr J. “Berbigão” *Anomalocardia brasiliana* (Gmelin, 1971), Bivalve comestível da região da Ilha do Cardoso, Estado de São Paulo, Brasil, Aspectos biológicos de interesse para pesca comercial. B. Inst. Pesca. V. 9, p. 21-38. 1982.

ASTORGA ESPANÃ, M. S.; RODRÍGUEZ, E. M.; ROMERO, C. D. Comparison of mineral and trace element concentrations in two molluscs from the Strait of Magellan (Chile). *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 20, p. 273–279, 2007.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Division of Toxicology and Environmental Medicine. Toxicological Profile for Lead, Atlanta, Georgia, p. 582. 2007.

BAIRD, C. *Environmental Chemistry*. 2 Ed. Ontario: University of Western Ontario. p. 557. 1999.

BALLIN, U.; KRUSE, R.; RÜSELL, H. A.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350, 54. 1994.

BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, J. J.; GUARDIA, M. *Especiação de arsênio - uma revisão*. QUÍMICA NOVA, v. 23(1). p. 58 – 70. 2000.

BEIRAS, R.; BELLAS, J.; FERNÁNDEZ, N.; LORENZO, J. I.; GARCÍA, A. C. *Assessment of coastal marine pollution in Galicia (NW Iberian Peninsula); metal concentrations in seawater, sediments and mussels (*Mytilus galloprovincialis*) versus embryo–larval bioassays using *Paracentrotus lividus* and *Ciona intestinalis**. *Marine Environmental Research*. v. 56. p. 531–553. 2003.

BRAGA, E. S.; CHIOZZINI, V. C.; BERBEL, G. B. B; MALUF, J. C. C.; AGUIAR, V. M. C.; CHARO, M.; MOLINA, D; ROMERO, S. I.; EICHLER, B. B. *Nutrient distributions over the Southwestern South Atlantic Continental Shelf from Mar del Plata (Argentina) to Itajaí (Brazil): Winter – summer aspects*. *Cont. Shelf Res.*, v.28: p. 1649-1661. 2008.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* v. 8. p. 229. 1993.

CATSIKI, V. A.; FLOROU, H. *Study on the behavior of the heavy metals Cu, Cr, Ni, Zn, Fe, Mn and ¹³⁷Cs in an estuarine ecosystem using Mytilus galloprovincialis as a bioindicator species: the case of Thermaikos gulf, Greece.* Journal of Environmental Radioactivity. v. 86. p. 31-44. 2006.

CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SAMANTA, G.; Chakabrti, D.; *Analyst*, 120, 643. 1995.

COIMBRA, A. G.; *Distribuição de metais pesados em moluscos e sedimentos nos manguezais de coroa grande e da enseada da Garsa, Baía de Sepetiba, RJ.* Dissertação de mestrado, UFF, 2003.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução, Nº 357, de 17 de Março 2005.

CONNAN O.; TACK, K. *Metals in marine environment (mollusc Patella sp., fish Labrus bergylta, crustacean Cancer pagurus, beach sand) in a nuclear area, the North Cotentin (France).* Environ Monit Assess. v. 165. p. 67–86. 2010.

CONTI, M. C.; FINOIA, M. G. *Metals in molluscs and algae: A north–south Tyrrhenian Sea baseline.* Journal of Hazardous Materials. v. 181. p. 388–392. 2010.

COSTIGAN, M.; CARY, R.; DOBSON, S. *Vanadium Pentoxide and other inorganic vanadium compounds*, Concise International Chemical Assessment Document 29, WHO (“World Health Organization”), Geneva, 2001.

DECRETO nº 8468 de 8 de Setembro de 1976 que Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente.

DEMIRAK, A.; YILMAZ, F.; TUNA, A. L.; OZDEMIR, N. *Heavy metals in water, sediment and tissues of Leuciscus cephalus from a stream in southwestern Turkey.* Chemosphere. 63. p. 1451–1458. 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2 ed. São Carlos: RIMA, 2005.

DOMINGO, J. L., *Mol. Cell. Biochem.*, p. 185, 2000.

DOONG, R.; , LEE, S.; LEE, C.; SUN, Y.; WU, S. *Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan. Marine Pollution Bulletin*, 57, p. 846–857. 2008.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. 21 st edition. Centennial Edition*. 2005.

ESPAÑA, M. S. A.; RODRIGUEZ, E. M.; ROMERO, C. D. *Comparison of mineral and trace element concentrations in two molluscs from the Strait of Magellan (Chile)*. *Journal of Food Composition and Analysis*. v. 20. p. 273-279. 2007.

ESTEVEZ, F. A. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro: Ed. Interciência/FUNEP, 1998.

ESTEVEZ, F. A. *Fundamentos de Limnoquímica*. Rio de Janeiro, Interciência. p. 575. 1988.

FRESENIUS, W.; QUENETIN K. E.; SCHNEIDER, W. (eds) *Water analysis – a practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance*. Berlin: Springer-Verlag, 1988.

FUNES, V.; ALHAMA, J.; NAVAS, J. I.; LÓPEZ-BAREA, J.; PEINADO, J. *Ecotoxicological effects of metal pollution in two mollusk species from the Spanish South Atlantic littoral*. *Environmental Pollution*. v. 139 p. 214-223. 2006.

GUHATHAKURTA, H.; KAVIRAJ, A. *Heavy metal concentration in water, sediment, shrimp (Penaeus Monodon) and Mullet (Liza Parsia) in some brackish water ponds of sunderban, India*. *Marine Pollution Bulletin* vol. 40, nº 11. p. 914 – 920, 2000.

IGNÁCIO, B. L.; ABSHER, T. M.; LAZOSKI, C.; SOLE-CAVA, A. M. *Genetic evidence of the presence of who species of Crassostrea (bivalvia: ostreidae) on the coast of Brasil*. Marine Biology, v 135. p. 987-991. 2000.

IPAC – Instituto Português de Acreditação. Guia para a acreditação de laboratórios químicos. De 08.05.2011. Disponível em <http://www.ipac.pt/docs/publicdocs/regras/OGC002.pdf>. Acessado em maio de 2012.

JESUS, T. B. *Avaliação biogeoquímica de Cd, Cu, Fe, Pb, Ni e Zn em moluscos bivalves Anomalocardia brasiliana, em zonas de manguezais da Baía de Todos os Santos*. Dissertação de Mestrado, UFBA, 2005.

JONATHAN, M. P.; ROY, P. D.; THANGADURAI, N.; SRINIVASALU, S.; RODRÍGUEZ-ESPINOSA, P.F.; SARKAR, S.K.; LAKSHUMANAN, C.; NAVARRETE-LÓPEZ, M.; MUÑOZ-SEVILLA, N.P. *Metal concentrations in water and sediments from tourist beaches of Acapulco, Mexico*. Marine Pollution Bulletin. V. 62. p. 845–850. 2011.

LATTUADA, R.M.; MENEZES, C.T.B.; PAVEI, P.T.; PERALBA, M.C.R.; SANTOS, J.H.Z. *Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil*. Journal of Hazardous Materials. v.163. p. 531–537. 2009.

LEAHY, W. M. Estuários e lagoas. In: SALES, V. (org.). *Guia do Meio Ambiente – Litoral de Alagoas*. 2º ed. rev. Maceió: Secretaria de Planejamento: IMA. p. 48-57. 1994.

MACHADO, I. C. et al. *Estudo da ocorrência dos metais pesados Pb, Cd, Hg, Cu e Zn na ostra de mangue Crassostrea brasiliana do estuário de Cananéia-SP, Brasil*. Revista do Instituto Adolfo Lutz, v 61. nº 1. p. 13-18, 2002.

MARENGO E.; GENNARO, M. C.; GIACOSA, D.; ABRIGO, C.; SAINI, G.; AVIGNONE, M.T. *How chemometrics can helpfully assist in evaluating environmental data. Lagoon water*. Analytica Chimica Acta. v. 317. p. 53-63. 1995.

MARENGO E.; GENNARO, M. C.; GIACOSA, D.; ABRIGO, C.; SAINI, G.; AVIGNONE, M.T., Analytica C.A., , p. 53 – 64. 1995.

MARQUES, R. C.; SILVA, J. R. F.; VIEGAS, O.; NORMANDE, E. S. *Manejo y aprovechamiento y aprovechamiento acuicola de lagunas costeiras in America Latina y El Caribe*. Trabajos presentados por Brasil, Colombia, Cuba, México y Venezuela em II Taller Regional sobre Lagunas Costeiras, México, D. F., 9-12 de febrero de 1993.

Mc NEELY; NEIMANIS, V. P.; DWYER, L. *Water Quality Soucerbook*. A Guide to Water Quality Parameters. Ottawa, Inland Water Directorate, Water Quality Branch. p. 89. 1979.

MELO-MAGALHÃES, E.M.; MEDEIROS, P.R.P.; LIRA, M.C.A.; KOENING, M.L.; MOURA, A. N. *Determination of eutrophic areas in Mundaú/Manguaba lagoons, Alagoas-Brazil, through studies of the phytoplanktonic community*. Braz. J. Biol., v. 69(2). p. 271-280, 2009.

MERCOSUL – Mercado Comum do Sul, Resolução Nº 102, de 1994.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. *Plano de Ação e Gestão Integrado do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba (CLMM)*. 2005. Disponível em: www.ana.gov.br. Acessado em Dezembro de 2011.

MOHN, W. W.; MARTIN, V. J. J. E.; YU, Z. T.; *Water Sci, Technol*. v. 40, p. 273. 1999.

MOURA, E. M. *Mapeamento do halo de dispersão formado por efluentes industriais lançados na baía do guajará no trecho compreendido entre o bairro de val-de-cães e o distrito de icoaraci*. Dissertação de mestrado, UFPA, 2007.

NEGRI, A.; BURNS, K.; BOYLE, S.; BRINKMAN, D.; WEBSTER, N. *Contamination in sediments, bivalves and sponges of McMurdo Sound, Antarctica*. Environmental Pollution. v. 143 p. 456-467. 2006.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L.; *Handbook on the Toxicology of Metals*. Third Edition, Burlington, USA, 2007.

NYBAKKEN, J. W. *Marine biology: an ecological approach*. 4. ed. Oxford: Addison-Wesley, 1997.

O'NEILL, P. *Environmental Chemistry*. London: Chapman & Hall. p. 268. 1993.

OECD, Effects on Biotic Systems. In: *OECD Guidelines for testing of chemicals*. Paris, Organization for Economic Cooperation and Development, Sec. 2 P.I., p. 116. 1981.

OLIVEIRA, A. M. P. Alcalinidade e Dureza das Águas, disponível em [http://www.kurita.com.br/adm/download/Alcalinidade e Dureza.pdf](http://www.kurita.com.br/adm/download/Alcalinidade_e_Dureza.pdf), acessado em abril de 2012.

OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* v. 37, p. 575. 1993.

OLIVEIRA, M. P.; ALMEIDA, M. N. *Malacologia*. Juiz de Fora-MG: Editar Editora Associada, 2000.

OTTEN, J. J.; HELLWIG, J. P.; MEYERS, L. D.; *Dietary Reference Intakes: The Essential Guide to Nutrient Requirements*, (2006). Disponível em <http://www.nap.edu/catalog/11537.html>, acessado em janeiro de 2012.

PATEL, B.; HENDERSON, G. E.; HASWELL, S. J.; GRZESKOWIAK, R. *Analyst*, v. 115. p. 1063, 1990.

PDTI - Intake Health criteria and other supporting information, v. 2, p. 2 – Chemical and physical aspects. Geneva, Switzerland. 1996. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/2edvol2p2a.pdf. Acesso em: Dezembro 2011.

Portaria Ministério da Saúde nº 518 de 2004.

REGULAMENTO (CE – Comunidade Européia), Nº 1881 da comissão de 19 de Dezembro de 2006.

REGULAMENTO (CE – Comunidade Européia), Nº 629 da comissão de 2 de Julho de 2008.

RIOS, E. C. *Seashells of Brazil*. Rio Grande, Museu Oceanográfico da Fundação Universidade de Rio Grande, p. 331. 1994.

RIOS, E. *Seashells of Brasil*. Rio Grande: FURG (Universidade Federal do Rio Grande), p. 492. 1994.

RYBICKA, E., H.; ADAMIEC, E.; ALEKSANDER-KWATERCZAK, U. *Distribution of trace metals in the Odra River system: Water-suspended matter-sediments*. *Limnologica*. 35. p.185–198. 2005.

SANTOS, T. G.; BEZERRA – JUNIOR, J. C.; COSTA, K. M. P.; FEITOSA, F. A. N.; *Dinâmica Da Biomassa Fitoplancônica E Variáveis Ambientais Em Um Estuário Tropical (Bacia Do Pina, Recife, Pe)*. *Rev. Bras. Enga. Pesca* 4(1),. p. 95-109. 2009.

SANTOS, W. P. C.; HATJE, V.; LIMA, L. N.; TRIGNANO, S. V.; BARROS, F.; Castro, J. T.; Korn, M. G. A. *Evaluation of sample preparation (grinding and sieving) of bivalves, coffee and cowpea beans for multi-element analysis*. *Microchemical Journal*. v. 89. p. 123–130. 2008.

SANTOS, W. P. C.; HATJE, V.; SANTIL, D. S.; FERNANDES, A. P.; KORN, M. G. A.; SOUZA, M. M. *Optimization of a centrifugation and ultrasound-assisted procedure for the determination of trace and major elements in marine invertebrates by ICP OES*. *Microchemical Journal*. v. 95. p. 169–173. 2010.

SCHAFER, A. *Fundamentos da ecologia e biogeografia das águas continentais*. Porto Alegre, UFRGS. p. 533. 1985.

SIDOU MOU, Z.; GNASSIA-BARELLI, M.; SIAU, Y.; MORTON, V.; ROMÉO, M. *Heavy metal concentrations in molluscs from the Senegal coast*. *Environment International*, v. 32, p. 384-387, 2006.

SIGEL, A.; SIGEL, H.; SIGEL, R. K. O. *Metal Ions in Toxicology: Effects, Interactions, Interdependencies (Metal Ions in Life Sciences)*. RSC Publishing, v. 8, Cambridge, UK, 2010.

SILVA, D. F.; SOUSA, F. A. S. *Degradação Ambiental, ocupação irregular e manejo sustentável no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba, Estados de Alagoas*. *Engenharia Ambiental – Espírito Santos do Pinnhal*, v 5, nº 3, p. 157-170. 2008.

TÁBUA DA MARÉ. A partir da consulta de informações de: **Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN); Centro de Hidrografia da Marinha (CHM) e Banco Nacional de Dados Oceanográficos (BNDO)**. Disponível em: <https://www.mar.mil.br/dhn/chm/tabuas/index.htm>, acessado em 29/05/2010, 11/12/2010 e 02/09/2011.

TEXEIRA, R. L.; SÁ, H. S. *Abundância de Macrocrustáceos Decápodos nas áreas rasas do Complexo Lagunar Mundaú/Manguaba, AL*. *Revista Brasileira de Biologia*, v 3, n. 58, p. 393-404. 1998.

TORRES, R. F. *Disponibilidade dos metais cobre e chumbo em um canal de maré receptor de efluentes de carcinicultura*. Dissertação de mestrado, UFC, 2009.

TOVAR-SANCHEZ, A.; HUERTA-DIAZ, M, A.; NEGRO, J. J.; BRAVO, M. A.; SAÑUDO-WILHELMY, S. A. *Metal contamination in interstitial waters of Doñana Park*. *Journal of Environmental Management*. v. 78. p. 286–293. 2006.

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

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

VAHTER, M.; AKESSON, A.; LÍDÉN, C.; CECATELLI, S.; BERGLUND, M.; *Environ Res.*, v. 104, p. 85. 2007.

VAROL, M.; SEN, B. *Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey*. *Catena*. 92. p. 1–10. 2012.

VASQUEZ, M. J.; ALBUÍN, M.; CARRO, A. M.; LORENZO, R. A.; CELA, R.; *Chemosphere*, v. 39, p. 1211. 1999.

VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. *Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis*. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 27(4). p. 779-785, 2007.

VOGEL, A. *Química Analítica Qualitativa*. 5º Edição, Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.

WEBER, P.; BEHR, E. R.; KNORR, C. L.; VENDRUSCOLO D. S.; FLORES, E. M.M.; DRESSLER V. L.; BALDISSEROTTO B. *Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river*. *Microchemical Journal*. 2012.