

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

ANA SARA DOMINGOS DE ARAÚJO

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM OSTRAS DA BAÍA DA  
BABITONGA, SÃO FRANCISCO DO SUL – SANTA CATARINA (SC)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA  
2015

ANA SARA DOMINGOS DE ARAÚJO

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM OSTRAS DA BAÍA DA  
BABITONGA, SÃO FRANCISCO DO SUL – SANTA CATARINA (SC)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial a obtenção do título de Bacharel em Química, do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR.

Orientadora: Profa. Dra. Erika Pereira Felix.  
Coorientadora: Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler.

CURITIBA  
2015

**ANA SARA DOMINGOS DE ARAÚJO**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM OSTRAS DA BAÍA DA  
BABITONGA, SÃO FRANCISCO DO SUL – SANTA CATARINA (SC)**

Trabalho de Conclusão de Curso **aprovado** como requisito parcial à obtenção do grau de BACHAREL EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), do Câmpus Curitiba, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1 – Dra. Jossy K. Brasil Bernardelli**  
**Programa de Pós-graduação em Química (UTFPR)**

**Membro 2 – Prof. Dr. Edson Luiz Seibert**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Orientadora – Profa. Dra. Érika Pereira Felix**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Coordenadora de Curso – Profa. Dra. Danielle Caroline Schnitzler**

Curitiba, 04 de dezembro de 2015.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado fé, sabedoria e perseverança para conquistar meus objetivos e superar minhas dificuldades.

Aos meus pais e minha irmã, pelo apoio, incentivo e principalmente por não me deixarem desistir do caminho a percorrer. Graças a vocês que me fizeram uma pessoa batalhadora, consegui cumprir meus objetivos e me tornei uma pessoa correta que sempre almeja dar o melhor de si.

Ao Alexandre Ayvazian de Alcântara que sempre esteve disposto a me ajudar no que eu precisasse, me incentivando e acreditando no meu potencial.

A minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Erika Pereira Felix, por todo incentivo, todos os ensinamentos, pela paciência e dedicação de seu tempo para auxiliar na elaboração desse trabalho.

A minha co-orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Danielle Caroline Schnitzler por conceder parte de seu conhecimento na confecção deste trabalho e pelo tempo dedicado a me auxiliar durante a trajetória da graduação.

Ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), pela estrutura concedida para a realização desse trabalho.

Aos meus colegas Everaldo, Wilson, Paola e Cleverson por todo apoio no desenvolvimento prático desse trabalho.

## RESUMO

ARAÚJO, Ana Sara Domingos. Determinação de metais em ostras na Baía da Babitonga, São Francisco do Sul – Santa Catarina (SC). Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Os metais são introduzidos no meio ambiente através de várias fontes, tais como uso de fertilizantes e pesticidas, processos de combustão, efluentes industriais, entre outras. Considerando que os metais não são biodegradáveis, possibilitando seu acúmulo no meio, o conhecimento dos seus níveis de concentração em organismos vivos é fundamental para a saúde dos próprios animais e de seres humanos, que os consomem. As ostras, assim como outros animais, têm a capacidade de bioconcentrar componentes químicos em sua estrutura, podendo se tornar a principal via de transferência de diversos contaminantes através da alimentação. Portanto, o objetivo desse trabalho foi determinar os níveis de metais em ostras coletadas na Baía da Babitonga, São Francisco do Sul, Santa Catarina. As coletas foram efetuadas *in natura* nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, em que houve uma maior ocorrência desses bivalves. Foram analisados os teores de umidade e cinzas, os quais variaram de 74,63% a 82,45% em relação à umidade e 3,68% a 5,67% em relação às cinzas. Para a determinação dos metais (Fe, Cu, Pb, Cr, Zn e Cd) os tecidos das ostras foram liofilizadas e em seguida submetidos a uma digestão ácida em bloco digestor. Esses metais foram quantificados através da técnica de espectrofotometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) utilizando calibração externa. Os teores de ferro variaram entre 149,33 a 536,67 mg/Kg, o cobre variou entre 22,67 e 94,00 mg/Kg, o chumbo ficou entre 0,67 e 16,67 mg/Kg, os teores de zinco variaram de 1070,00 a 3373,33 mg/Kg, o cádmio variou entre 1,33 e 4,00 mg/Kg, e por fim o cromo não foi quantificado. Comparando os resultados obtidos com as legislações impostas pela ANVISA e pela WHO, alguns metais como o zinco e o chumbo, apresentam teores acima dos limites estabelecidos por esses órgãos, destacando a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a presença desses metais nessa área.

**Palavras-chave:** Metais. Ostras. Determinação de metais.

## ABSTRACT

ARAÚJO, Ana Sara Domingos. Determination of metals in oysters in the Babitonga's Bay, São Francisco do Sul – Santa Catarina (SC). Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Metals are introduced into the environment through several sources, such as the use of fertilizers and pesticides, combustion processes, industrial wastewaters, and others. Considering that metals are not biodegradable, allowing its accumulation in the environment, knowledge of their concentration levels in living organisms is critical to the health of the animals themselves and humans who consume them. The oysters, like the other animals, have the ability to bioconcentrate chemical components in its structure, may become the major route of transfer of various contaminants by feeding. Therefore, the aim of this study was to determine metal levels in oysters collected in the Babintonga's Bay, São Francisco do Sul, Santa Catarina. The collections were made *in natura* in January, February and March of 2014, when there was a higher occurrence of these bivalves. Moisture and ash content were analyzed, which ranged from 74,63% to 82,45% compared to moisture and 3,68% to 5,67% over the ashes. For the determination of metals (Fe, Cu, Pb, Cr, Zn and Cd) oysters were lyophilized and then subjected to an acid digestion in digester block. These metals were quantified through the technique of atomic emission spectrometry by inductively coupled plasma (ICP-OES) using external calibration. The iron levels varied from 149,33 to 536,67 mg/kg, copper varied between 22,67 and 94,00 mg/kg, lead was between 0,67 and 16,67 mg/kg, zinc concentrations ranged from 1070,00 to 3373,33 mg/kg, cadmium varied between 1,33 and 4,00 mg/kg, and finally the chromium was not quantified. Comparing the results obtained with the laws imposed by ANVISA and WHO, some metals such as zinc and lead, have levels over the limits established by these agencies, enphansizing the need for further studies about the presence of these metals in this area.

**Keywords:** Metals .Oysters .Determination of metals.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CURVA DE VIABILIDADE DE METAIS ESSENCIAIS E NÃO ESSENCIAIS.....	17
FIGURA 2 – AUMENTO DA CARGA GLOBAL DE CHUMBO ENCONTRADO EM REGISTRO FORNECIDO PELOS NÚCLEOS DE GELO DA GROELÂNCIA AO LONGO DA HISTÓRIA.....	25
FIGURA 3 – MAPA DA BAÍA DA BABITONGA E OS PONTOS DE COLETA DAS OSTRAS.....	30
FIGURA 4 – EIXOS PARA DETERMINAÇÃO DAS DIMENSÕES DAS OSTRAS.....	31
FIGURA 5 – CURVA ANALÍTICA CONSTRUÍDA COM PADRÕES DE FERRO PARA A QUANTIFICAÇÃO DESSE METAL.....	36
FIGURA 6 – CURVA ANALÍTICA CONSTRUÍDA COM PADRÕES DE COBRE PARA A QUANTIFICAÇÃO DESSE METAL.....	36
FIGURA 7 – CURVA ANALÍTICA CONSTRUÍDA COM PADRÕES DE CHUMBO PARA A QUANTIFICAÇÃO DESSE METAL.....	37
FIGURA 8 – CURVA ANALÍTICA CONSTRUÍDA COM PADRÕES DE CROMIO PARA A QUANTIFICAÇÃO DESSE METAL.....	37
FIGURA 9 – CURVA ANALÍTICA CONSTRUÍDA COM PADRÕES DE ZINCO PARA A QUANTIFICAÇÃO DESSE METAL.....	38
FIGURA 10 – CURVA ANALÍTICA CONSTRUÍDA COM PADRÕES DE CÁDMIO PARA A QUANTIFICAÇÃO DESSE METAL.....	38
FIGURA 11 – VARIAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES DE FERRO AO LONGO DOS MESES JANEIRO, FEVEREIRO E MARÇO DE 2014, NOS PONTOS DE COLETA ILHA DAS FLORES, ILHA DA REDONDA E ILHA DE MANDIJITUBA DADOS EM PESO SECO.....	43
FIGURA 12 – VARIAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES DE COBRE AO LONGO DOS MESES JANEIRO, FEVEREIRO E MARÇO DE 2014, NOS PONTOS DE COLETA ILHA DAS FLORES, ILHA DA REDONDA E ILHA DE MANDIJITUBA DADOS EM PESO SECO.....	43

FIGURA 13 – VARIAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES DE CHUMBO AO LONGO DOS MESES JANEIRO, FEVEREIRO E MARÇO DE 2014, NOS PONTOS DE COLETA ILHA DAS FLORES, ILHA DA REDONDA E ILHA DE MANDIJITUBA DADOS EM PESO SECO.....	44
FIGURA 14 – VARIAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO AO LONGO DOS MESES JANEIRO, FEVEREIRO E MARÇO DE 2014, NOS PONTOS DE COLETA ILHA DAS FLORES, ILHA DA REDONDA E ILHA DE MANDIJITUBA DADOS EM PESO SECO.....	44
FIGURA 15 – VARIAÇÃO NAS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO AO LONGO DOS MESES JANEIRO, FEVEREIRO E MARÇO DE 2014, NOS PONTOS DE COLETA ILHA DAS FLORES, ILHA DA REDONDA E ILHA DE MANDIJITUBA DADOS EM PESO SECO.....	45



## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – DOSES AGUDAS LETAIS INJETADAS EM MAMÍFEROS EM MG KG <sup>-1</sup> DE PESO CORPORAL.....	19
TABELA 2 – MÉDIA DAS DIMENSÕES DAS OSTRAS COLETADAS NA BAÍA DA BABITONGA EM JANEIRO DE 2014 E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES.....	35
TABELA 3 – MÉDIA DAS DIMENSÕES DAS OSTRAS COLETADAS NA BAÍA DA BABITONGA EM FEVEREIRO DE 2014 E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES.....	35
TABELA 4 – MÉDIA DAS DIMENSÕES DAS OSTRAS COLETADAS NA BAÍA DA BABITONGA EM MARÇO DE 2014 E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES.....	35
TABELA 5 – MÉDIAS DAS MASSAS ÚMIDAS, SECAS E INCINERADAS, BEM COMO OS TEORES DE UMIDADE E CINZAS DAS OSTRAS COLETADAS NA BAÍA DA BABITONGA EM JANEIRO DE 2014.....	36
TABELA 6 – MÉDIAS DAS MASSAS ÚMIDAS, SECAS E INCINERADAS, BEM COMO OS TEORES DE UMIDADE E CINZAS DAS OSTRAS COLETADAS NA BAÍA DA BABITONGA EM FEVEREIRO DE 2014.....	37
TABELA 7 – MÉDIAS DAS MASSAS ÚMIDAS, SECAS E INCINERADAS, BEM COMO OS TEORES DE UMIDADE E CINZAS DAS OSTRAS COLETADAS NA BAÍA DA BABITONGA EM MARÇO DE 2014.....	37
TABELA 8 – MÉDIAS DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS (Fe, Cu, Pb, Cr, Zn e Cd) EM PESO SECO PRESENTES NAS OSTRAS NOS MESES DE JANEIRO, FEVEREIRO E MARÇO DE 2014.....	41

## **LISTA DE SIGLAS**

SC	Estado de Santa Catarina, Brasil
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
IARC	Agencia Internacional de Pesquisa contra o Câncer
EPA	Agencia de Proteção Ambiental

## LISTA DE ABREVIATURAS

LD50	Dose Letal
EAA	Espectrofotometria de absorção atômica
v.	Volume
p.	Página

## LISTA DE ACRÔNIMOS

ONU	Organização das Nações Unidas
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
FATMA	Fundação de Amparo a Tecnologia e Meio Ambiente
DAQBi	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
WHO	World Health Organization
FAO	Food and Agricultural Organization
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária

## LISTA DE SÍMBOLOS

-SH	Grupo sulfidríla
mg	Milígrama
kg	Quilograma
$\text{Cd}^{2+}$	Cádmio bivalente
CdS	Sulfeto de cádmio
PbS	Sulfeto de chumbo
PbO	Óxido de chumbo (II)
$\text{Pb}^{2+}$	Chumbo bivalente
$\text{Pb}^{4+}$	Chumbo tetravalente
$\text{SO}_2$	Dióxido de enxofre
C	Carbono
Pb	Chumbo
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
$\text{CuFeS}_2$	Sulfeto de cobre e ferro
CuS	Sulfeto de cobre
$\text{O}_2$	Oxigênio
FeO	Óxido de ferro (II)
Cu	Cobre
$\text{H}_2\text{O}$	Água
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	Hidroxicarbonato de cobre
$\text{Cu}^{2+}$	Íon cobre (II)
CuO	Óxido de cobre (II)
$\text{Cu}_2\text{O}$	Óxido de cobre (I)
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	Cromato de ferro
Fe	Ferro
Cr	Crômio
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Óxido de crômio (III)
Al	Alumínio
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio
$\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$	Íon cromato
$\text{HCrO}_4^-$	Íon bicromato

Cr(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de crômio (III)
Cr <sup>+3</sup>	Íon crômio (III)
Cr <sup>+6</sup>	Íon crômio (VI)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Íon sulfato
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro (III)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de ferro (II)(III)
FeS <sub>2</sub>	Sulfeto de ferro (II)
Fe(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de ferro (III)
ZnS	Sulfeto de zinco
ZnO	Óxido de zinco
Zn	Zinco
Zn <sup>+2</sup>	Íon zinco (II)
Cl	Cloro
Br	Bromo
km <sup>2</sup>	Quilometro quadrado
%	Percentual
v/v	Percentual volumétrico
L	Litros
°C	Graus Celsius
µm	Micrometro
h	Hora
g	Gramma
mg/Kg	Miligramma por quilogramma

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>17</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	19
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
4.1 METAIS .....	20
4.1.1 Cádmio .....	22
4.1.2 Chumbo.....	23
4.1.3 Cobre .....	24
4.1.4 Crômio.....	25
4.1.5 Ferro .....	26
4.1.6 Zinco .....	27
4.2 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS .....	28
4.2.1 Ostras.....	30
<b>5 METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
5.1 DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL .....	31
5.2 LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	32
5.3 COLETA E MANUSEIO DAS AMOSTRAS .....	33
5.4 DIMENSÕES E MANUSEIO DAS OSTRAS .....	34
5.5 TEOR DE UMIDADE E CINZAS .....	34
5.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM OSTRAS .....	35
5.7 TRATAMENTO DOS DADOS.....	35
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
6.1 DIMENSÕES DAS OSTRAS.....	36
6.2 TEOR DE UMIDADE E CINZAS .....	37
6.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM OSTRAS .....	39
6.3.1 Curvas analíticas .....	39
6.3.2 Metais em ostras.....	42
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....</b>	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O ecossistema marinho tem grande importância ecológica, pois se tratando de um ambiente rico em nutrientes e com condições favoráveis a reprodução, abriga uma vasta diversidade de organismos. Além disso, envolve interações químicas, físicas e biológicas de grande complexidade. Neste sentido, desempenha um papel significativo na economia, seja na área industrial, pesqueira, ou turística. Porém, essas atividades econômicas vêm provocando drásticas modificações ao meio, o que tem resultado em diversos danos ambientais (DEMORI, 2008).

A descarga de diferentes tipos de poluentes, incluindo metais, causa danos aos organismos aquáticos, bem como a absorção e a bioacumulação desses metais. Neste sentido, vale ressaltar que tanto a bioacumulação como a biomagnificação, em organismos marinhos, pode ser prejudicial ao homem, pois muitos desses animais fazem parte da sua dieta e a ingestão de certos metais, dependendo da quantidade e toxicidade, traz danos graves à saúde. Além disso, como a biomagnificação é o aumento da concentração de uma espécie ao longo da cadeia alimentar, o homem, por ocupar o topo da cadeia trófica, é altamente prejudicado (HEIDARI et al., 2013).

A maior parte dos metais lançados no mar é derivada do desenvolvimento urbano e industrial ao longo dos rios, estuários e da costa (COBELO-GARCÍA et. al., 2004). Outros vilões para o ecossistema marinho são os terminais portuários, pois embora desempenhem papéis importantes na economia mundial, suas atividades operacionais são extremamente prejudiciais ao ambiente costeiro, principalmente pelo lançamento de petróleo e seus derivados (BURUAEM et al., 2012).

No ecossistema litorâneo, os metais apresentam-se dissolvidos na coluna de água ou depositados no leito do sedimento, dependendo da natureza das espécies químicas presentes e de fatores físico-químicos como pH, salinidade, concentração de matéria orgânica e outros. Entretanto, análises dos metais presentes na água e no sedimento não preveem a toxicidade dessas espécies à biota, portanto se faz necessária a análise em conjunto com bioindicadores, como por exemplo, ostras, peixes, etc (CHAKRABORTY et al., 2013).



Ostras podem acumular metais em níveis mais elevados do que os encontrados na água; isso se deve ao fato de serem animais filtradores, o que lhes confere a capacidade de filtrar grandes volumes de água. Ademais, como são sésseis, ou seja, não se deslocam voluntariamente do seu local de fixação (mas sem viverem enterrados no substrato), são ótimos bioindicadores de poluição de uma determinada área. Esses bivalves são também resistentes a variações das condições do ambiente e fornecem tecidos suficientes para análise de contaminantes, o que contribui para uma menor quantidade de animal necessário a ser coletado (HEIDARI et al., 2013).

Os metais estão presentes naturalmente na biosfera, na litosfera, na atmosfera e na hidrosfera. Os processos naturais que controlam a transferência entre as diferentes camadas, interagem entre si ao longo do tempo. Porém, com o aumento das atividades antrópicas, os ciclos biogeoquímicos vêm sendo alterados, aumentando os níveis de metais encontrados em cada compartimento (BAIRD et al., 2011).

No ambiente, os elementos metálicos podem ocorrer sob diversas formas químicas, entre elas na forma livre, na forma de precipitados ou complexos orgânicos e inorgânicos, sendo que a toxicidade está diretamente ligada a essa especificação química. Como, por exemplo, chumbo, cádmio, crômio e arsênio, que são muito mais tóxicos nas formas catiônicas ou quando ligados a cadeias curtas de átomos de carbono, do que como elementos livres (BAIRD et al., 2011). Alguns metais se destacam mais do que outros, devido a sua aplicabilidade ou impactos ao ambiente e à saúde do homem, entre eles estão cádmio, crômio, ferro, chumbo, zinco, cobre, mercúrio e níquel (DEMORI, 2008). Neste sentido, estudos que visem avaliar as concentrações desses elementos tornam-se fundamentais quando o assunto é saúde pública e exposição a poluentes ambientais.

## **2 JUSTIFICATIVA**

Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais, sendo alguns deles benéficos e outros danosos aos organismos, dependendo da dose e da forma química em que se encontram (OGA et al, 2008).

Os metais, como chumbo, cádmio, crômio, mercúrio e outros, representam uma ameaça significativa para a saúde humana e ecossistemas. Sua persistência no ambiente, em conjunto com a forte presença nas indústrias, faz com que suas concentrações na biosfera se

elevem cada vez mais, sendo a probabilidade de exposição do homem cada vez maior (KAKKAR et al., 2005).

Os organismos aquáticos podem acumular metais a partir da água ou pela ingestão de alimentos contaminados, atingindo não só os organismos aquáticos entre si, mas também seus predadores (aves e outros animais), ou seja, toda a cadeia alimentar ecológica (MAI et al., 2012).

Vários estudos toxicogenômicos apontam que alguns metais, como ferro e zinco, são capazes de catalisar a degradação oxidativa das biomoléculas, induzindo a geração de radicais livres. Ademais, alguns desses elementos são classificados como cancerígenos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) (KOEDRITH et al, 2013). Além disso, metais como chumbo e mercúrio podem causar danos ao sistema nervoso central, o que resulta em efeitos como demência, paralisia, baixo índice de desenvolvimento mental em crianças, etc; o cádmio pode causar disfunção renal e hipertensão (ZHIYUAN et al, 2014).

Os incidentes em Minamata e Toyama, no Japão, onde pessoas foram gravemente intoxicadas por mercúrio e cádmio, mostraram a necessidade de um controle de agentes contaminantes, em especial metais potencialmente tóxicos (OGA, 2008). Considerando os impactos ambientais e a saúde humana, torna-se importante a determinação dessas espécies presentes em diferentes amostras, incluindo água e organismos vivos, que poderão ser usados como bioindicadores, como é o caso das ostras. Tratando-se de uma região com indústrias nos ramos metalúrgico, mecânico, plástico, têxtil, químico, de mineração e próximo a um terminal petrolífero e portuário, a Baía da Babitonga é um local com potencial para altos níveis de metais (KNIE, 2003).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar a concentração de metais (Cd, Cu, Pb, Cr, Zn e Fe) presentes em ostras na Baía da Babitonga, São Francisco do Sul – SC.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Escolher os pontos de amostragem, a fim de avaliar a área como um todo.

Coletar e preparar as amostras de ostras.

Determinar o teor de umidade e cinzas nas amostras de ostras.

Quantificar os metais através da técnica de espectrofotometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.

Comparar os resultados obtidos com os limites estabelecidos por órgãos ambientais, buscando prever possíveis impactos ao ambiente.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 4.1 METAIS

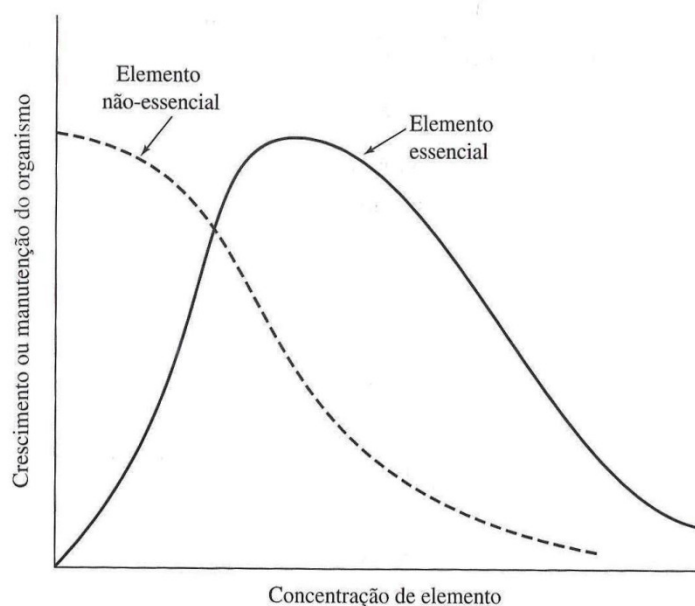
Entre os elementos químicos mais conhecidos, aproximadamente cinquenta são encontrados nos sistemas biológicos, e destes, apenas onze podem ser considerados elementos traço, como ferro, cobre, zinco, vanádio, crômio, manganês, cobalto, molibdênio, iodo, flúor e selênio. Esses elementos são essenciais às funções biológicas, porém, em concentrações acima do necessário, tornam-se tóxicos. Já os elementos não essenciais, podem se assimilar em tamanho e carga aos essenciais e causar alterações maléficas ao organismo. Luckey e Venugopal (1977 apud OGA et al., 2008, p. 579) classificaram os elementos em três grupos fundamentais: o dos elementos essenciais, o qual foi subdividido em três grupos (macroelementos, necessários na ordem de grama; elementos em traço, necessários na ordem de miligrama; elementos em ultratraço, necessários na ordem de miligrama à nanograma); o grupo dos microcontaminantes ambientais (elementos de origem natural e/ou antrópica); e o grupo dos elementos essenciais e simultaneamente microcontaminantes ambientais.

Diversos fatores afetam o comportamento dos metais no ambiente e nos organismos vivos. Neste contexto, sua capacidade em formar compostos de coordenação e quelação possui um papel relevante nas funções químicas do organismo, como por exemplo, na biossíntese, degradação e na manutenção de estruturas de macromoléculas, nas reações de oxidação-redução envolvidas na respiração celular, e na transferência e acumulação de metais necessários aos processos metabólicos. Os complexos formados por quelação possuem funções essenciais; uma delas é a regulação da concentração de metais em várias partes do organismo, o que é de vital importância, afinal metais acima da concentração ideal se tornam tóxicos e abaixo impedem o bom funcionamento biológico (OGA et al., 2008).

Os metais não essenciais e tóxicos, com propriedades semelhantes aos essenciais, como raio atômico e carga, formam produtos de quelação e são facilmente absorvidos e distribuídos, assim como os essenciais. Portanto, os metais tóxicos competem com os essenciais, podendo inibir as suas funções (OGA et al., 2008). Além disso, esses íons metálicos têm alta afinidade por moléculas contendo átomos de nitrogênio e enxofre, se ligando facilmente com proteínas e macromoléculas celulares. Assim, sua toxicidade se deve

a modificação da conformação ativa de biomoléculas como proteínas e enzimas, pois os cátions desses metais se ligam aos grupos sulfidríla (-SH) presentes na estrutura proteica das proteínas, modificando drasticamente o organismo (BAIRD et al., 2011).

A Figura 1 ilustra a curva de viabilidade dos metais, na qual sua amplitude depende da quantidade ideal do metal para o organismo desenvolver suas funções bioquímicas, pois quando há deficiência desse elemento, suas funções são prejudicadas; porém, quando o mesmo está em excesso, se torna tóxico para o organismo. Entretanto, para cada elemento existe uma dose ideal, por exemplo, a dose necessária de ferro é quase 60 vezes maior do que a de cobre, conclui-se então, que a toxicidade do cobre é maior do que a do ferro. Já para os metais que não possuem benefícios biológicos, ou seja, não essenciais, a curva de variabilidade diminui continuamente com o aumento da concentração, pois quanto maior a concentração desse elemento no organismo, mais suas funções biológicas serão prejudicadas. Porém, pode-se perceber que o início da curva é levemente plano, o que significa que se houver mecanismos de proteção bioquímica, doses baixas e moderadas não causam danos drásticos ao organismo (SPIRO et al., 2009).



**Figura 1: Curva de viabilidade de metais essenciais e não essenciais.**  
**Fonte: SPIRO et al., 2009.**

A dose aguda letal (LD50) trata-se da dose necessária para matar 50% da população de cobaias exposta a um determinado elemento, sendo que quanto maior o LD50, menos tóxico esse elemento é considerado. A Tabela 1 demonstra as doses agudas letais (LD50) de

alguns metais injetados em mamíferos. Pode-se notar que o LD50 do cádmio é muito menor do que o do chumbo, portanto o cádmio é o metal mais tóxico entre eles (SPIRO et al., 2009).

**Tabela 1- Doses agudas letais injetadas em mamíferos em mg kg<sup>-1</sup> de peso corporal.**

Elemento	LD50
Ag	5-60
As	6
Cd	1,3
Cr	90
Hg	1,5
Pb	70
Sn	35

**Fonte: SPIRO et al., 2009.**

A concentração e biodisponibilidade dos elementos metálicos no ecossistema aquático são influenciadas por parâmetros como pH, dureza, alcalinidade, força iônica e teor de carbono orgânico. Já os fatores de bioacumulação, diferem de organismo para organismo de acordo com as taxas de assimilação e eliminação (ZAGATTO, 2008).

#### 4.1.1 Cádmio

O cádmio pertence ao mesmo grupo da tabela periódica que o zinco e o mercúrio, porém tem características mais similares ao zinco, como por exemplo, seu único íon é a espécie 2+. No ambiente, a maior parte do cádmio é lançada como subproduto da fusão do zinco e através da queima de carvão. Outra forma de introduzir cádmio ao meio é através da incineração de resíduos que contem esse metal, como por exemplo, baterias de *nicad* (níquel-cádmio) utilizadas em calculadoras. Cada bateria contém cerca de 5 g desse metal, o qual boa parte é volatilizada e liberada no ambiente ao ser incinerada. Com o intuito de evitar a contaminação atmosférica, alguns países já estão proibindo o uso de baterias de *nicad*, ou seu descarte no lixo comum (BAIRD et al., 2011).

Diferente de outros metais, como o chumbo, até 1950 havia poucas informações científicas sobre a toxicidade do cádmio, provavelmente devido ao seu menor uso. Atualmente, esse elemento está na oitava posição na lista prioritária de espécies perigosas, sendo usado na galvanoplastia, em baterias, em pigmentos, estabilizantes plásticos, além de estar presente em fertilizantes fosfatados e em drenagem de minas (OGA et al, 2008).

O íon  $\text{Cd}^{2+}$  é mais solúvel em água em relação às outras formas desse metal; entretanto, na presença de íons sulfeto, precipita na forma de  $\text{CdS}$ . Nesse sentido, a quantidade ingerida a partir da água ou por inalação do ar é muito pequena, com exceção dos indivíduos que vivem próximo a minas e fundições. Outra forma de contaminação por esse metal é através do tabagismo, pois o cádmio é absorvido do solo e água de irrigação pelas plantas do tabaco, sendo liberado pela fumaça quando o cigarro é queimado. Assim, fumantes ingerem aproximadamente o dobro de cádmio que não-fumantes. Para a maioria dos seres humanos, a maior proporção de cádmio vem da alimentação. Animais marinhos, como por exemplo, as ostras, têm altos níveis desse metal, quando comparados a outros organismos (BAIRD et al., 2011).

O cádmio, em exposições por doses elevadas, causa efeitos adversos aos seres vivos, como danos ao fígado e aos rins, onde é estocado quando a exposição é muito alta ou crônica, e o corpo, através da proteína metalotioneína, não consegue complexá-lo e eliminá-lo através da urina, sendo que sua dose letal é de um grama. Além disso, quando presente no organismo, pode substituir o cálcio dos ossos, pois esses elementos se assemelham em carga e tamanho, provocando dores e fraturas, resultando em uma doença conhecida como *Itai-itai*, que provoca dor aguda nas articulações. Um exemplo disso ocorreu no Japão, na região da bacia do rio Jintsu, a qual irrigava os arrozais da região em Toyoma e foi contaminada com o metal (BAIRD et al., 2011).

#### 4.1.2 Chumbo

O chumbo é um metal que pode ser obtido com facilidade a partir do mineral galena ( $\text{PbS}$ ), o qual é aquecido ao ar para sua conversão a  $\text{PbO}$ ; em seguida, faz-se a redução desse óxido com coque. Tal processo é descrito nas equações (1) e (2). Na natureza pode ocorrer na forma de  $\text{Pb(II)}$  e  $\text{Pb(IV)}$ , sendo a primeira a forma mais comum. Sua capacidade de absorção e toxicidade é determinada por suas formas físicas e químicas, as quais também influenciam sua distribuição e comportamento no ambiente (ATKINS et. al., 2006).



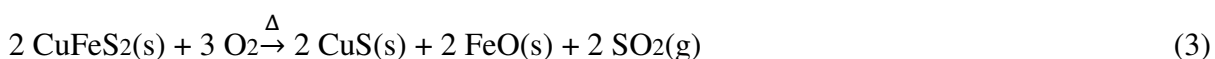
Na antiguidade o chumbo era utilizado na confecção de tubulações de água e em utensílios domésticos, o que aumentava o risco de exposição ao metal, especialmente em áreas onde a água possuía pH mais baixo e em alimentos ácidos, colocados nesses utensílios. Atualmente, o chumbo se faz presente em indústrias de tintas, baterias, tubulações, especialmente em casas antigas, e como aditivos em derivados do petróleo (OGA et al, 2008).

Em ambientes aquáticos, a maior parte do chumbo está associada ao sedimento e a menor está dissolvida na água, sendo que os organismos que vivem nesses ambientes podem acumulá-lo pelas duas vias. Além disso, fatores como temperatura, salinidade, pH e conteúdo de ácido húmico e algínico influenciam o processo de acumulação do chumbo a partir da água e do sedimento (OGA et al, 2008).

A ação tóxica do chumbo é observada em todo o organismo, podendo ocasionar doenças cardiovasculares, interferência no crescimento dos ossos, efeitos danosos aos rins, interferências hormonais e efeitos neurológicos. Além disso, em crianças, a exposição ao chumbo causa um déficit permanente no desenvolvimento intelectual. No mesmo sentido, o chumbo é classificado, tanto pela EPA quanto pelo IARC, como provável carcinógeno humano (OGA et al, 2008), sendo a ingestão diária de um miligrama suficiente para que seus efeitos tóxicos se manifestem (SPIRO et al., 2009).

#### 4.1.3 Cobre

O cobre é um metal pouco reativo e é extraído a partir de minerais contendo sulfetos, sendo o mais conhecido o mineral calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Utilizando o método pirometalúrgico para extrair o cobre, o mineral é aquecido na presença de ar, como mostra a equação (3). Em seguida, o enxofre é oxidado à  $\text{SO}_2$  através da passagem de ar comprimido, demonstrado na equação (4) (ATKINS et al., 2006).





As ligas contendo cobre como, por exemplo, o latão, são mais resistentes a corrosão do que o cobre, portanto são materiais de importância significativa no ramo das construções. O desgaste do metal ocorre na presença de umidade, oxigênio e dióxido de carbono, segundo a equação (5) (ATKINS et al., 2006).



O estado de oxidação mais comum do cobre é o  $\text{Cu}^{2+}$ , porém compostos contendo íon  $\text{Cu}^+$  também são conhecidos. O óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ ) apresenta coloração preta e o óxido de cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) coloração avermelhada. Entretanto, compostos de  $\text{Cu}^{2+}$  geralmente apresentam coloração azul (CSUROS, 2002).

O cobre é um elemento traço essencial a todos os organismos aquáticos e aos seres humanos, porém em concentrações acima do necessário é extremamente tóxico e tem tendência a bioacumular (SANGITA DAS, 2011). Esse metal, juntamente com o ferro, participa da síntese da hemoglobina, e é um componente da enzima responsável pela formação do pigmento de melanina. Entretanto, em doses elevadas, o cobre causa sintomas como gosto metálico imediato, vômito, diarreia, queimação gástrica, e em casos mais graves, causa hipertensão arterial e coma (CSUROS, 2002). Sua dose letal é de 175 a 250  $\text{mg dia}^{-1}$  (SPIRO et al., 2009).

Fontes naturais de cobre incluem intemperismo de rochas e atividades vulcânicas; como fontes antrópicas podem-se destacar atividades de mineração, fundição e incineração. Além disso, o cobre é utilizado na fabricação de fungicidas, bactericidas, fertilizantes e tintas antiincrustantes, como aquelas utilizadas em embarcações e plataformas, o que corrobora para a sua introdução no ambiente, especialmente no meio aquático (ZAGATTO et al, 2008).

#### 4.1.4 Crômio

O crômio é um metal polido, brilhante e resistente a corrosão. É obtido a partir de um mineral chamado cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), através da sua redução utilizando carbono em um forno a arco elétrico; a equação (6) descreve esse processo (ATKINS et al., 2006).



Esse metal também é reduzido pelo alumínio utilizando o processo chamado termita, descrito pela equação (7).



O cromo ocorre normalmente na forma de íons inorgânicos, sendo que seus estados de oxidação comuns são +3 e +6. Sob condições oxidantes, ou seja, na presença de oxigênio, o cromo existe no estado (VI), como íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), e em condições levemente ácidas, este ânion é protonado para  $\text{HCrO}_4^-$ . Além disso, os oxianions de cromo (IV) são solúveis em água e conferem uma coloração amarelada ao meio, mesmo quando presentes em concentrações menores que  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Sob condições redutoras, ou seja, na ausência de oxigênio, o cromo existe como o íon +3 ( $\text{Cr}^{+3}$ ). Porém, como a solubilidade desse íon em água é baixa, o  $\text{Cr}^{+3}$  pode ser precipitado na forma de hidróxido ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), em condições básicas, neutras ou levemente ácidas (BAIRD et. al., 2011).

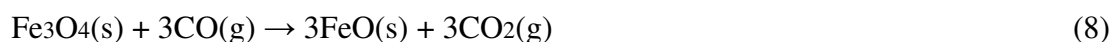
Em relação à toxicidade, o  $\text{Cr}^{+6}$  é tóxico e suspeito carcinogênico, enquanto o  $\text{Cr}^{+3}$  é menos tóxico e age como um nutriente traço. O íon cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) entra na célula biológica, devido à sua similaridade estrutural com o íon sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), e oxida as bases de DNA e RNA. Além disso, o cromo hexavalente é mais solúvel e possui maior mobilidade do que o  $\text{Cr}^{+3}$  (BAIRD et. al., 2011).

O cromo é utilizado nas indústrias metalúrgicas, para a fabricação do aço inoxidável e outras ligas metálicas, na indústria química, como corantes e pigmentos, e também no curtimento do couro e preservação da madeira (BAIRD et. al., 2011).

#### 4.1.5 Ferro

O ferro tem um papel significativo na história da civilização moderna, começando pela Idade do Ferro, onde o homem aprendeu a extrair esse metal de seus minerais e utilizar na fabricação de ferramentas e utensílios. Já na Revolução Industrial, sua técnica de extração foi aprimorada e o carvão vegetal foi substituído pelo coque, facilitando e barateando o processo, bem como disponibilizando o ferro metálico em larga escala, tornando possível a construção de pontes, navios e trilhos (LEE, 1999).

O ferro é o elemento mais usado dos metais de transição e o mais abundante no planeta Terra. Seus minerais mais conhecidos são a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a pirita ( $\text{FeS}_2$ ), sendo a última menos usada na fabricação do aço pela dificuldade de remoção do enxofre. A obtenção do ferro a partir da redução da magnetita é descrita pelas equações (8) e (9) (ATKINS et al., 2006).



Um problema ambiental associado ao mineral pirita é a drenagem ácida de minas, que resulta de atividades de mineração. Isso ocorre devido a oxidação de minerais de sulfeto e lixiviação de elementos presentes no meio, causando a degradação das águas, solos e sedimentos, pois essas drenagens apresentam características como baixo pH, alta condutividade e alta concentração de metais. Além disso, é observada em corpos d'água próximos às minas uma coloração vermelha-alaranjada, o que se deve à precipitação do hidróxido de ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), que ocorre até mesmo em condições ácidas (CAMPANER et al., 2009).

O corpo de um homem, adulto e saudável, contém aproximadamente 3 g de ferro (Fe II), que está principalmente presente na hemoglobina. Há perda desse metal através do suor, fezes e cabelo, portanto ele deve ser ingerido diariamente para manter o equilíbrio, pois a deficiência do mesmo (doença conhecida como anemia) leva a redução do transporte do metal para os músculos e o cérebro, sendo um dos sintomas o cansaço habitual (ATKINS et al., 2006). Entretanto, em níveis muito elevados o ferro é prejudicial à saúde, pois além de catalisar a produção de radicais de oxigênio, ocasionando danos às células, o excesso de ferro pode estimular o crescimento de bactérias, agravando infecções (SPIRO et al. 2009).

#### 4.1.6 Zinco

O Zinco é encontrado na natureza principalmente na forma de sulfeto ( $\text{ZnS}$ ), conhecido como esfarelita. Para extrair o metal, o mineral é concentrado por flotação em

espuma e o metal extraído por recozimento e fusão com coque; o processo é demonstrado pelas equações (10) e (11) (ATKINS et al., 2006).



O zinco é um metal branco, lustroso e é um ótimo agente redutor. É encontrado no estado de oxidação  $\text{Zn}^{+2}$ , sendo que seus sais são incolores. Compostos de zinco são amplamente aplicados, como por exemplo, o óxido de zinco (ZnO), que é usado em formulações de protetores solares (CSUROS, 2002). Além disso, esse metal é muito utilizado em processos de galvanização, na fabricação de ligas metálicas, sendo o bronze a mais conhecida, e também pode ser usado como pigmento branco em tintas (LEE, 1999).

Tratando-se do segundo metal mais abundante no corpo humano (sendo o ferro o primeiro), o zinco está envolvido na digestão de proteínas, e é uma parte importante das enzimas responsáveis pelos processos de crescimento e cicatrização de feridas. Além disso, esse metal é necessário para a função da glândula da próstata. Porém, o zinco em excesso pode elevar os níveis de colesterol no sangue, causar tremores nas mãos, riso involuntário, além de vômito e diarreia (CSUROS, 2002). Em doses diárias acima de 150 mg, o zinco se torna tóxico, e em doses mais elevadas ( $6 \text{ g dia}^{-1}$ ) pode levar a morte (SPIRO et al., 2009).

#### 4.2 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR METAIS

Segundo revisão preparada pela Organização das Nações Unidas (ONU), a população mundial deve atingir 8,3 bilhões até 2030. Do ponto de vista ambiental, esse crescimento populacional terá uma influência crítica, devido às inúmeras atividades exercidas pelo homem, que liberam poluentes tóxicos para o ambiente (WONG et al., 2006).

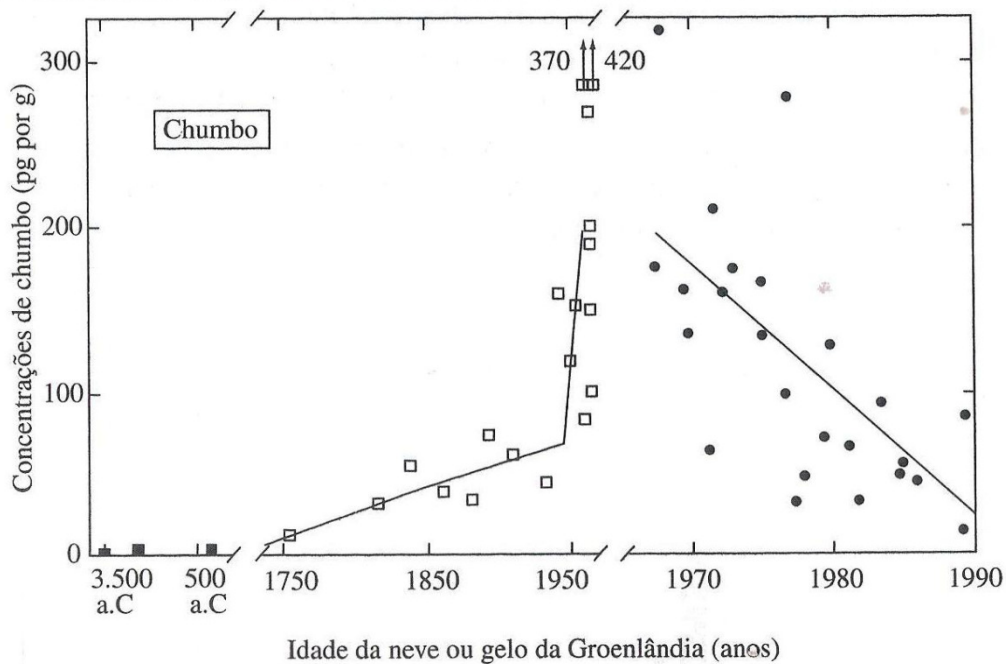
As fontes de poluição podem ser divididas em pontuais e difusas. Fontes pontuais são identificadas no espaço e tempo, ou seja, há como localizar o ponto de emissão, como por exemplo, o lançamento de esgotos domésticos em rios. Já nas fontes difusas, não é possível identificar o ponto de emissão da espécie, como por exemplo, o arraste de fertilizantes e

agrotóxicos pelo escoamento das superfícies de plantações. Vale ressaltar que a água não é a única via de dispersão de contaminantes no ambiente. A atmosfera é uma via de grande importância, pois é responsável pela dispersão de materiais particulados, tanto de origem natural (ex: vulcões), como antrópica (ex: indústrias), e também de gases originados de diferentes processos, como os de combustão, que embora sejam atualmente a nossa principal forma de obtenção de energia, são responsáveis pela introdução de uma grande quantidade de poluentes no ar ambiente (ZAGATTO et al., 2008).

Sendo liberados das rochas através do intemperismo e transportados de diversas maneiras, como absorção e processamento por organismos e plantas, os metais circulam naturalmente pelos ecossistemas. Entretanto, com as atividades antrópicas, os níveis de metais estão aumentando significativamente, interferindo drasticamente nos ecossistemas, principalmente no ecossistema costeiro (SPIRO et al., 2009).

Os ciclos biogeoquímicos dos metais foram significativamente perturbados pela ação humana ao longo da história, principalmente na época da Revolução Industrial, em que a escala de extração aumentou consideravelmente. A Figura 2 ilustra o aumento da carga global de chumbo encontrado no registro fornecido pelos núcleos de gelo da Groelândia ao longo da história (SPIRO et al, 2009).

O aumento considerável no teor de chumbo a partir de 1950 se deve principalmente ao aumento do tráfego veicular, sendo que compostos de chumbo eram adicionados à gasolina para melhorar sua octanagem. Como a maior parte desse metal é emitido em pequenas partículas de  $PbX_2$  ( $X= Cl$  ou  $Br$ ), originados da reação com dicloreto ou dibrometo de etila (também aditivos da gasolina), essas pequenas partículas tem a capacidade de se deslocar por grandes distâncias pelo ar, justificando o aumento brusco dos níveis de chumbo no gelo da Groelândia. A partir de 1970, com a introdução de conversores catalíticos, os aditivos contendo o metal foram sendo retirados gradativamente, pois as partículas de chumbo nos gases de exaustão desativavam as superfícies do catalisador, o que reflete no declínio, também gradativo, nos níveis do metal encontrado no ambiente (SPIRO et al, 2009).



**Figura 2: Aumento da carga global de chumbo encontrado em registro fornecido pelos núcleos de gelo da Groenlândia ao longo da história.**

Fonte: SPIRO et al, 2009.

A poluição marinha por metais é um problema ambiental de nível global. A contaminação causada por lançamentos de esgotos, extração de petróleo, atividades portuária e de navegação, e derramamentos acidentais de produtos químicos é uma grande ameaça às comunidades marinhas (ZAGATTO et al., 2008).

#### 4.2.1 Ostras

As águas marinhas estão em constante deslocamento, devido à ação das correntes, ventos e marés, o que dificulta sua avaliação química em um determinado local, gerando altos custos de análise e imprecisão. Por esses motivos, o uso de bioindicadores é o método mais representativo da qualidade ambiental da área em estudo (DESROSIERS et. al., 2013).

Segundo Market et al., “Biomonitoramento é um método utilizado para observar o impacto de fatores externos sobre os ecossistemas e seu desenvolvimento ao longo do período, ou para comparar locais diferentes” (LI et. al., 2010). Sendo a fração biodisponível a única parte ecologicamente relevante, o uso de biomonitores, como ostras, estima o nível de poluição do ambiente aquático em conjunto com análise da água ou sedimento (SILVA et al.,

2001). As ostras são animais sésseis, filtram grandes volumes de água e têm a capacidade de bioconcentrar metais, portanto possuem uma concentração maior desses elementos do que se pode encontrar na coluna d'água. Também são resistentes às variações nas condições ambientais, e geralmente possuem um longo tempo de vida, em torno de 15 a 20 anos (HEIDARI et. al, 2013). Além disso, o tamanho, a abundância, sua vasta distribuição e facilidade de coleta, fazem com que esses animais sejam ótimos bioindicadores (SILVA et al., 2001).

Os bivalves têm a tendência de acumular em seus tecidos uma quantidade de zinco muito maior do que de outros metais. Como se trata de um metal essencial, o zinco é necessário para o metabolismo das ostras e é tolerado em níveis muito altos, quando comparado a outros metais (HEIDARI et. al., 2013).

No Brasil, o cultivo de ostras teve início na década de 30, porém somente na década de 70 a comercialização desses animais tornou-se forte nas regiões Sul e Sudeste do país. Os bivalves de maior importância econômica são do gênero *Crassostrea*, devido ao alto valor nutritivo e ao uso da concha como matéria-prima na fabricação de produtos industriais e medicinais (BARROS et. al., 2012). Além de ótimos bioindicadores, as ostras também são utilizadas como fonte de alimento para os seres humanos e fazem parte da economia do país, como citado anteriormente. Portanto, sua avaliação química é de importância ambiental, pois os resultados obtidos poderão ser divulgados para a população, visando à saúde dos organismos vivos, incluindo os seres humanos.

## **5 METODOLOGIA**

### **5.1 DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL**

Os reagentes utilizados no desenvolvimento desse trabalho foram de grau analítico e água ultrapura, obtida por um sistema de purificação (Merck Millipore), foi utilizada no preparo das soluções.

O material utilizado foi deixado em banho de detergente comum 10% (v/v) por 24 horas; em seguida, foi enxaguado com água destilada e colocado em banho de HNO<sub>3</sub> 10%

(v/v) por mais 24 horas. Por fim, o material foi enxaguado com água ultrapura e colocado em sacos plásticos limpos, a fim de evitar contaminação (FATMA,1999).

## 5.2 LOCAL DE AMOSTRAGEM

A Baía da Babitonga está localizada na região nordeste do Estado de Santa Catarina, próxima aos municípios de Joinville, São Francisco do Sul, Araquari, Garuva e Itapoá (KNIE, 2003). Sua profundidade atinge 15 metros no canal, o que possibilita a navegação, e sua área total é de 1400 km<sup>2</sup>. É composta pelas bacias hidrográficas do Rio Cubatão, Rio Palmital, Rio Cachoeira e Rio Parati (KNIE, 2003).

A bacia do Rio Cachoeira apresenta graves problemas de poluição, pois como está localizada na cidade de Joinville, recebe quase 84% dos efluentes domésticos. Além disso, diversas pequenas e médias indústrias, situadas na região, não possuem estação de tratamento de efluentes, contribuindo para a poluição química do local. A bacia do Rio Palmital apresenta níveis insignificantes de poluição, pois apenas o Rio da Onça recebe efluentes gerados pela cidade de Garuva, porém ao chegar ao Rio Palmital, essa carga poluidora é diluída, passando a ser insignificante. A bacia do Rio Cubatão é a maior e mais importante da Baía da Babitonga, pois além de ser a principal estação de captação de água de Joinville, é também fonte de água para indústrias e para uso agropecuário. A qualidade do Rio Cubatão é boa, porém em alguns pontos próximos ao Distrito Industrial de Joinville, os níveis de poluição são significativos. A bacia do Rio Parati, inserida no município de Araquari, não apresenta grandes níveis de poluição, pois está localizada em uma área de preservação ambiental e não há indústrias em seu curso (KNIE, 2003).

A cidade de Joinville, com 1400 indústrias, é o maior centro industrial de Santa Catarina, juntamente com São Francisco do Sul, onde está localizado o principal porto da região e instalações da Petrobrás, que provavelmente são importantes fontes de emissão de contaminantes no ambiente, incluindo metais, que são objeto de estudo nesse trabalho (KNIE, 2003).



### 5.3 COLETA E MANUSEIO DAS AMOSTRAS

As campanhas de coleta foram realizadas nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, pois neste período foi encontrada uma maior quantidade de ostras nessa região.

Os pontos de coleta foram definidos de modo a se obter amostras mais representativas do ambiente como um todo. Para isso, foram definidos três pontos: um próximo ao porto, o qual se trata da ilha de Mandijituba, visando mensurar os impactos gerados pelas atividades portuárias; outro próximo à foz dos principais rios da região, o qual se trata da ilha das Flores, com o intuito de inferir o quanto as indústrias e as cidades estão contribuindo para a contaminação por metais; e outro ponto intermediário, o qual se trata da ilha da Redonda, para avaliar o deslocamento dos metais a partir das principais fontes. A Figura 3 ilustra o mapa da Baía da Babitonga, em destaque estão os pontos de coleta 1, 2 e 3, que se tratam da Ilhas das Flores, Ilha da Redonda e da Ilha de Mandijituba, respectivamente.

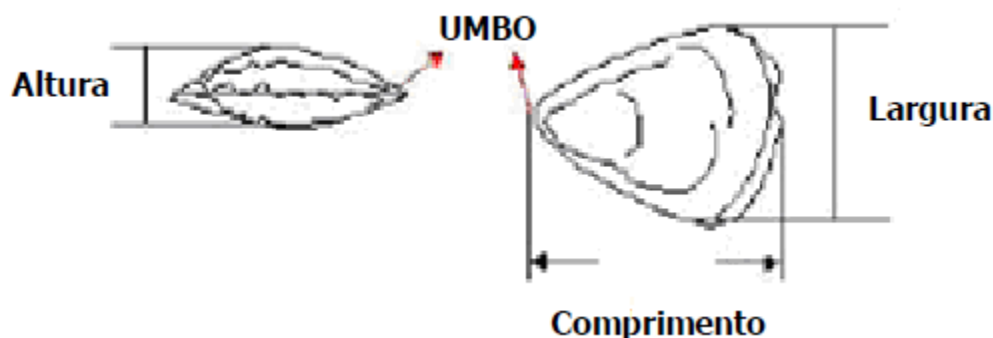


**Figura 3: Mapa da Baía da Babitonga e os pontos de coleta das ostras.**  
Fonte: Google maps.

A coleta das ostras foi realizada *in natura*, ou seja, foram retiradas cerca de 30 ostras em cada ponto escolhido. Em seguida, esses animais foram colocados em sacos plásticos devidamente identificados, armazenados em caixas de isopor com gelo e levados para o laboratório, onde foram armazenados a uma temperatura média de  $-10^{\circ}\text{C}$  e posteriormente analisados (HEIDARI et al, 2013).

#### 5.4 DIMENSÕES E MANUSEIO DAS OSTRAS

As ostras foram descongeladas a temperatura ambiente e suas dimensões foram tomadas conforme a Figura 4 utilizando um paquímetro. Na sequência, elas foram lavadas com água deionizada, com o intuito de remover detritos e sedimento, e secas com papel toalha. Em seguida, a concha foi aberta com uma faca de aço inox e o tecido removido com uma colher de plástico (HEIDARI et al, 2013). Para se obter uma avaliação geral dos níveis de metais, os tecidos das 30 ostras coletas em cada ponto e em cada campanha foram macerados e armazenados em potes plásticos



**Figura 4:** Eixos para determinação das dimensões das ostras.  
**Fonte:** Castello, 2010.

#### 5.5 TEOR DE UMIDADE E CINZAS

Para a determinação do teor de umidade nas amostras de ostras, foram pesados 10 g da amostra macerada em cápsula de porcelana, previamente limpa, seca e tarada; em seguida esse material foi levado à estufa a 105°C por cerca de 24 horas. Após resfriamento em dessecador, a amostra foi pesada até obtenção de peso constante. Esse procedimento foi feito em triplicata, sendo considerada a média dos resultados para o cálculo da porcentagem de umidade (EMERENCIANO et al., 2008).

O teor de cinzas foi determinado pesando 5 g da amostra macerada, previamente desidratada, em cadinho de porcelana; na sequência, o cadinho foi colocado em forno tipo mufla, em temperatura de 550<sup>0</sup>C, até completa incineração, e posteriormente em dessecador.

A massa foi determinada até obtenção de peso constante também em triplicata (EMERENCIANO et al., 2008).

## 5.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM OSTRAS

A determinação da concentração dos metais nas amostras de ostras envolveu a digestão ácida baseada no método MET-CHEM-AA-01 e posterior quantificação no líquido digerido. Para isso, as amostras maceradas foram congeladas em ultra-freezer e liofilizadas (Liotop, L101) para remoção da umidade. Depois, 0,1 g do tecido já liofilizado foi colocado em tubos para bloco digestor e acrescido 0,5 mL de água ultrapura junto com 0,5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado (Marca: Synth); a mistura foi deixada em repouso por cerca de 24 horas e em seguida esse material foi agitado e colocado em bloco digestor (SOLAB, SL 25/40), no qual o aquecimento foi gradativo (elevou-se cerca de 25 °C a cada 15 minutos, aproximadamente) por uma hora, atingindo a temperatura de 100 °C. A digestão foi completada deixando a mistura nessa temperatura por cerca de 4 horas, com agitação leve eventualmente. Em sequência, a solução foi deixada em repouso para esfriar, depois foi filtrada em filtro faixa preta, transferida para um balão volumétrico de 100 mL e avolumada, por fim, as concentrações dos metais foram determinadas através da Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) (Marca: Perkin Elmer, Modelo: Optima Séries 8300) (NEUGEBAUER et. al., 2000). Esse procedimento também foi realizado em triplicata.

A quantificação foi realizada pelo método de calibração externa (HARRIS, 2005). Desta forma, foram construídas curvas analíticas com concentrações conhecidas variando de zero a 1,0 mg/L.

## 5.7 TRATAMENTO DOS DADOS

Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa Microsoft Excel 2007 e os resultados obtidos nesse trabalho foram comparados com as legislações de órgãos responsáveis pelo controle desses elementos traços.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 DIMENSÕES DAS OSTRAS

As médias das dimensões de 30 ostras de cada ponto estudado, coletadas nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, estão mostradas nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente e em conjunto com seus desvios padrão. Pode-se perceber que as ostras presentes na Ilha das Flores são menores do que as coletadas nos outros pontos, e também que houve um aumento, de modo geral, no tamanho das ostras ao longo dos meses estudados. Segundo Pereira et al, o tamanho desses bivalves pode ser relacionado com sua idade, então é provável que se trate da mesma população de ostras, só que mais velha. Porém, nesse trabalho, como sua taxa de crescimento não foi avaliada, sendo assim como em média a distância entre o umbo e a extremidade posterior (comprimento) foi de 4,9 cm, ou seja, próximo do tamanho comercial que é 5,0 cm, pode-se estimar que se tratam de ostras jovens. De modo geral, ostras com comprimento próximo a 5,0 cm apresentam de 18 a 28 meses de vida *in natura*, dependendo de sua taxa de crescimento (PEREIRA et al, 2003).

**Tabela 2 – Média das dimensões das 30 ostras coletadas na Baía da Babitonga em janeiro de 2014 e seus respectivos desvios padrões.**

	Janeiro					
	Comprimento (cm)	Desvio Padrão (cm)	Largura (cm)	Desvio Padrão (cm)	Altura (cm)	Desvio Padrão (cm)
Ilha das Flores	3,67	0,72	3,24	0,83	2,04	0,55
Ilha da Redonda	5,90	0,44	4,43	0,81	3,32	0,34
Ilha de Mandijituba	4,80	1,40	3,07	1,06	2,23	1,05

**Tabela 3 – Média das dimensões das 30 ostras coletadas na Baía da Babitonga em fevereiro de 2014 e seus respectivos desvios padrões.**

	Fevereiro								
	Comprimento (cm)	Desvio (cm)	Padrão	Largura (cm)	Desvio (cm)	Padrão	Altura (cm)	Desvio (cm)	Padrão
Ilha das Flores	3,75	0,79		3,21	0,65		2,15	0,67	
Ilha da Redonda	5,44	0,86		4,54	0,83		3,48	0,42	
Ilha de Mandijituba	4,60	1,26		3,20	0,93		2,22	0,87	

**Tabela 4 – Média das dimensões das 30 ostras coletadas na Baía da Babitonga em março de 2014 e seus respectivos desvios padrões.**

	Março					
	Comprimento (cm)	Desvio Padrão (cm)	Largura (cm)	Desvio Padrão (cm)	Altura (cm)	Desvio Padrão (cm)
Ilha das Flores	5,57	1,60	6,06	1,40	1,74	0,33
Ilha da Redonda	6,57	0,74	5,72	0,59	2,16	0,58
Ilha de Mandijituba	7,14	0,53	5,93	0,72	2,53	0,62

## 6.2 TEOR DE UMIDADE E CINZAS

A Tabela 5 demonstra as médias das massas antes (massa úmida), depois da secagem (massa seca) e incineração (massa de cinzas) em gramas, bem como, os teores de umidade e cinzas encontrados nas ostras coletadas em janeiro. Pode-se notar que o percentual de umidade nas ostras coletadas na Ilha de Mandijituba (79,37%) é ligeiramente maior quando comparado com os outros pontos, cujo teor de umidade na Ilha das Flores é de 75,96% e na Ilha da Redonda é de 74,63%. Por outro lado, os percentuais de cinzas se mantêm próximos, em torno de 4,8%, apenas para as ostras coletadas na Ilha da Redonda o teor de matéria orgânica foi ligeiramente maior (5,71%).

**Tabela 5 – Médias das massas úmidas, secas e incineradas, bem como os teores de umidade e cinzas das ostras coletadas na Baía da Babitonga em janeiro de 2014.**

	Janeiro				
	massa úmida (g)	massa seca (g)	massa de cinzas (g)	% umidade	% cinzas
Ilha das Flores	10,15	2,44	0,49	75,96	4,83
Ilha da Redonda	10,05	2,55	0,57	74,63	5,67
Ilha de Mandijituba	10,23	2,11	0,50	79,37	4,89

Da mesma forma, na Tabela 6 estão descritas as médias das massas antes (massa úmida), depois da secagem (massa seca) e incineração (massa de cinzas) em gramas, e também, os teores de umidade e cinzas encontrados nas ostras coletadas no mês de fevereiro. Os percentuais de umidade encontrados na Ilha da Redonda e na Ilha de Mandijituba encontram-se muito próximos, cerca de 79%, porém para as ostras coletadas na Ilha das Flores o teor foi um pouco menor (76,81%). Em relação ao percentual de cinzas, assim como no mês

de janeiro, os resultados foram próximos, na Ilha das Flores o teor foi de 3,68% e nos pontos da Ilha da Redonda e Ilha de Mandijituba 4,75% e 4,66%, respectivamente.

**Tabela 6 – Médias das massas úmidas, secas e incineradas, bem como os teores de umidade e cinzas das ostras coletadas na Baía da Babitonga em fevereiro de 2014.**

	Fevereiro				
	massa úmida (g)	massa seca (g)	massa de cinzas (g)	% umidade	% cinzas
Ilha das Flores	10,27	2,38	0,38	76,81	3,68
Ilha da Redonda	10,17	2,12	0,48	79,18	4,75
Ilha de Mandijituba	10,20	2,14	0,48	79,07	4,66

A Tabela 7 contém as médias das massas úmidas, secas e incineradas, em gramas, e também os teores de umidade e cinzas das ostras coletadas no mês de março de 2014. Em relação ao teor de umidade os valores também se assemelham. Na Ilha das Flores o percentual foi de 82,45%, já na Ilha da Redonda foi de 80,31% e na Ilha de Mandijituba 79,85%. Os percentuais de cinzas também foram semelhantes nos três pontos, na Ilha das Flores o teor foi de 4,35%, já na Ilha da Redonda foi de 4,91% e na Ilha de Mandijituba 4,50%.

**Tabela 7–Médias das massas úmidas, secas e incineradas, bem como os teores de umidade e cinzas das ostras coletadas na Baía da Babitonga em março de 2014.**

	Março				
	massa úmida (g)	massa seca (g)	massa de cinzas (g)	% umidade	% cinzas
Ilha das Flores	10,08	1,77	0,44	82,45	4,35
Ilha da Redonda	10,22	2,01	0,50	80,31	4,91
Ilha de Mandijituba	10,05	2,02	0,45	79,85	4,50

Em estudo utilizando a mesma metodologia, porém o animal avaliado foi o molusco *Anomalocardia brasiliana*, o teor médio de umidade foi de 80,63% e o teor médio de cinzas foi de 8,93%. Comparando com esse trabalho, pode-se perceber que os percentuais de umidade são parecidos, porém os de cinza diferem, o que pode ser justificado pelo fato de se tratarem de animais diferentes (EMERENCIANO et. al., 2008). Em outro estudo também utilizando a mesma metodologia e analisando um animal do mesmo gênero, a ostra *Crassostrea gigas*, porém criado em cativeiro, o teor médio de umidade foi de 85,21% e o de cinzas foi 1,6% (CAETANO, 2006). Ainda sobre a ostra *Crassostrea gigas*, em trabalho

realizado em Natal/RN, o teor de umidade obtido foi de 79,71% e o de cinzas foi de 1,36%. Pode-se perceber nesses estudos que o percentual de umidade é muito semelhante com o encontrado no presente trabalho, porém o percentual de cinzas é um pouco menor, o que indica uma concentração maior de óxidos metálicos (PEDROSA, 2001).

### 6.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM OSTRAS

#### 6.3.1 Curvas analíticas

As Figuras 5 a 10 ilustram as curvas analíticas construídas para a quantificação dos metais ferro, cobre, chumbo, cromo, zinco e cádmio, respectivamente, nas amostras. Pode-se perceber pelos coeficientes de correlação de todas as curvas uma relação linear entre sinal analítico e concentração (SKOOG, 2006). Também foram obtidas as equações das retas (12), (13), (14), (15), (16) e (17), em que I é a intensidade de emissão e C a concentração do respectivo metal.

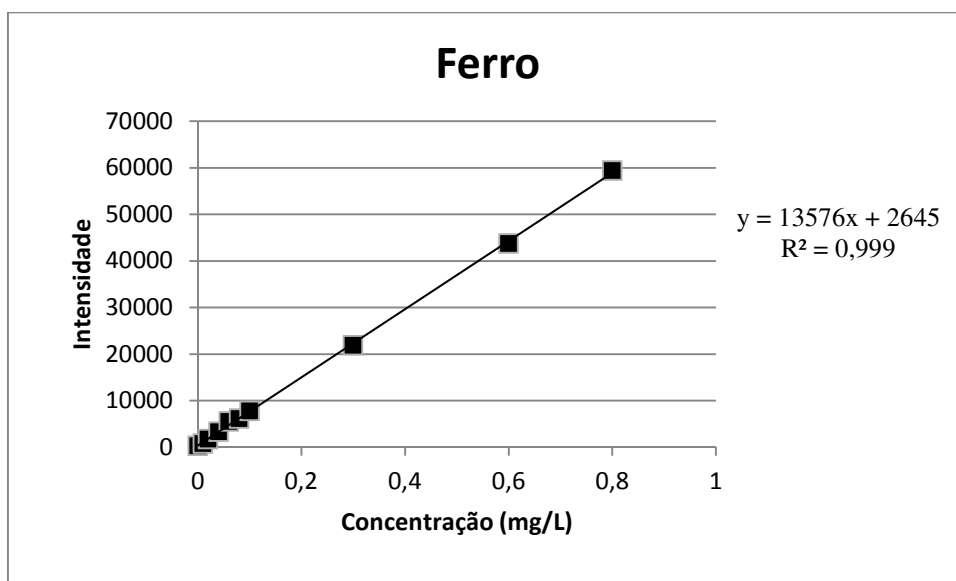


Figura 5: Curva analítica construída com padrões de ferro para a quantificação desse metal.

$$I = 13576 C + 2645$$

(12)

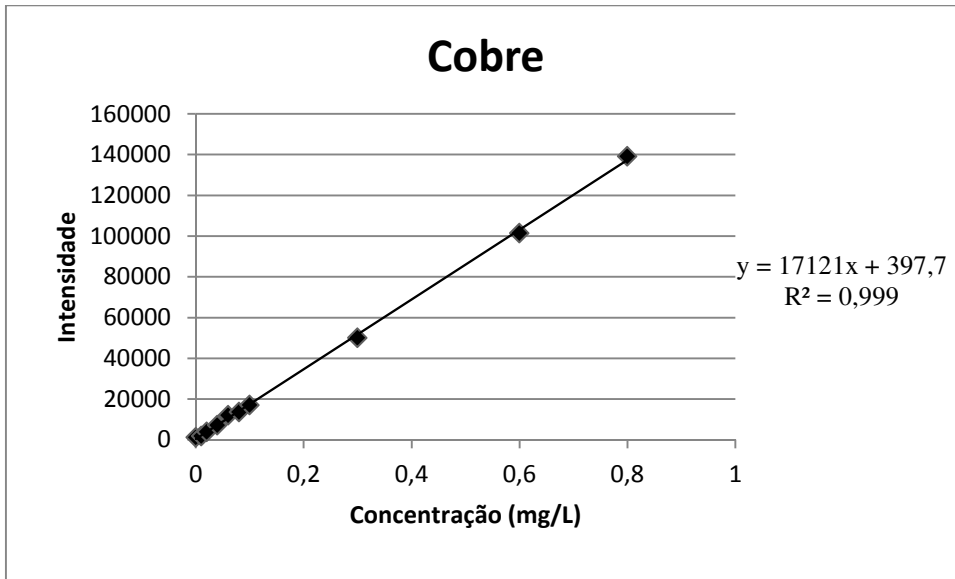


Figura 6: Curva analítica construída com soluções padrão de cobre para a quantificação desse metal.

$$I = 17121 C + 397,7 \quad (13)$$

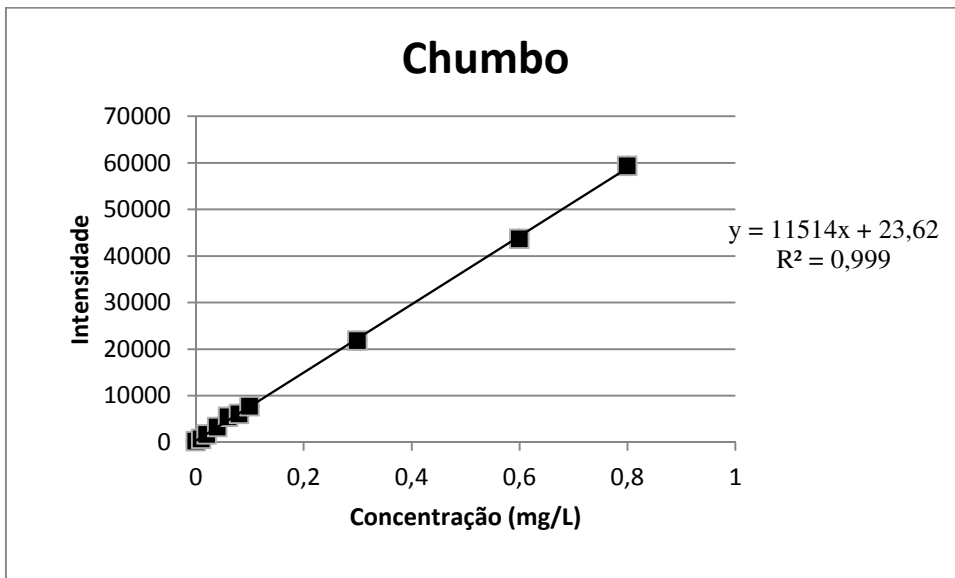


Figura 7: Curva analítica construída com soluções padrão de chumbo para a quantificação desse metal.

$$I = 11514 C + 23,62 \quad (14)$$



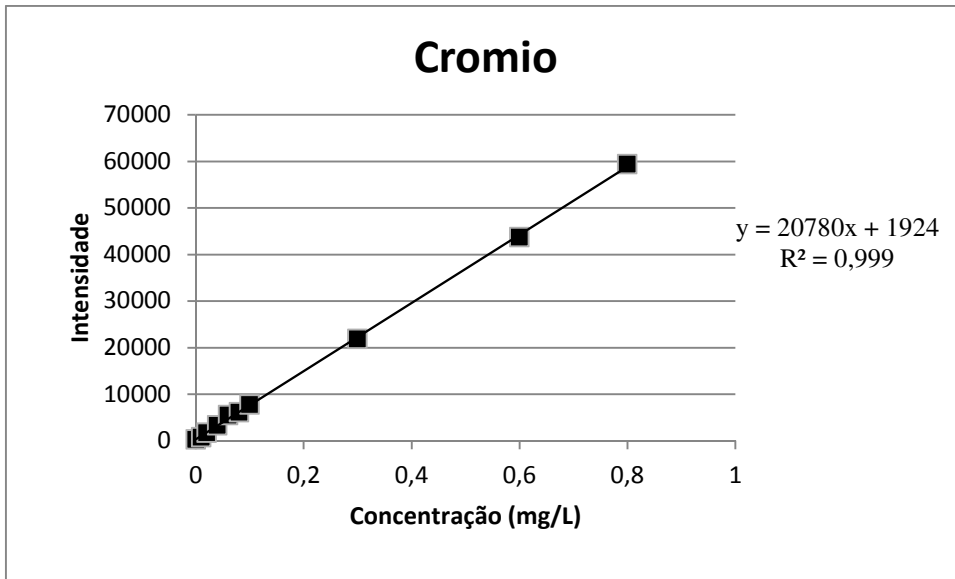


Figura 8: Curva analítica construída com soluções padrão de cromo para a quantificação desse metal.

$$I = 20780 C + 1924$$

(15)

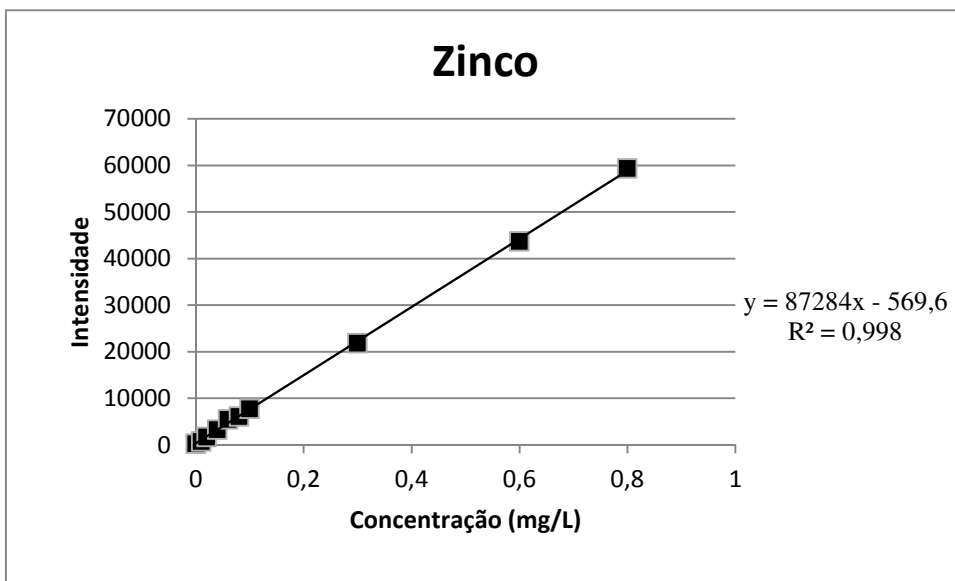
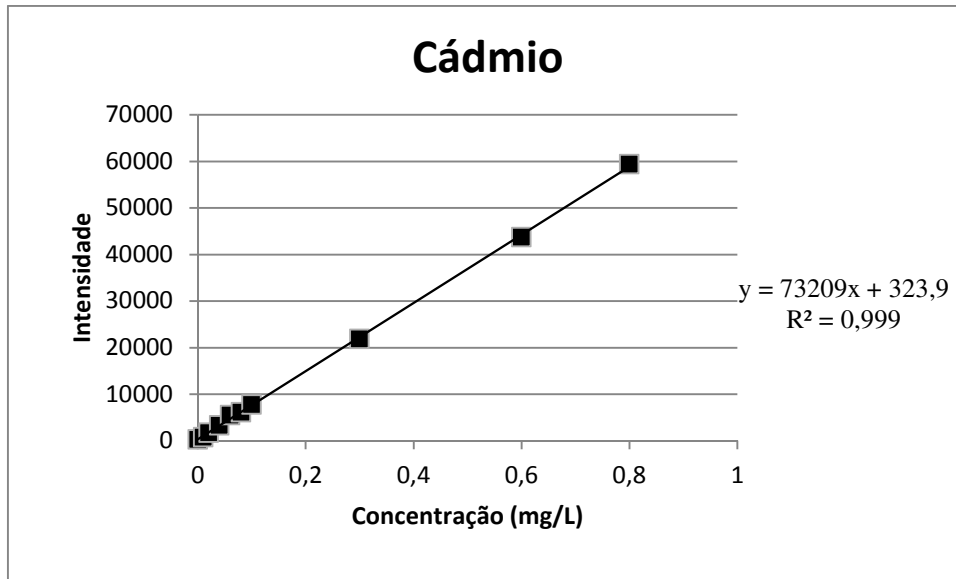


Figura 9: Curva analítica construída com soluções padrão de zinco para a quantificação desse metal.

$$I = 87284 C + 569,6$$

(16)



**Figura 10: Curva analítica construída com soluções padrão cádmio para a quantificação desse metal.**

$$I = 73209 C + 323,6 \quad (17)$$

### 6.3.2 Metais em ostras

Os teores dos metais médios em peso seco de Fe, Cu, Pb, Cr, Zn e Cd presentes nas ostras coletadas nos três pontos nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, estão mostrados na Tabela 8 em mg/Kg.

**Tabela 8 – Médias das concentrações dos metais (Fe, Cu, Pb, Cr, Zn e Cd) em peso seco presentes nas ostras coletas nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014.**

Metal	Ilha das Flores			Ilha da Redonda			Ilha de Mandijituba		
	Janeiro	Fevereiro	Março	Janeiro	Fevereiro	Março	Janeiro	Fevereiro	Março
	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)	Concentração (mg/Kg)
Fe	300,00	150,00	282,00	149,33	417,33	426,00	228,67	536,67	202,00
Cu	45,33	80,00	48,67	37,33	49,33	35,33	52,67	94,00	22,67
Pb	16,67	15,33	6,67	7,33	3,33	6,00	ND	2,67	0,67
Cr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	1524,00	2839,33	1778,67	1335,33	1526,00	1800,67	2267,33	3373,33	1070,00
Cd	ND	4,00	1,33	3,33	ND	ND	ND	ND	ND

\*ND = não detectado

Em relação à Ilha das Flores, ponto próximo a foz dos principais rios, pode-se perceber uma oscilação brusca em relação à maioria dos metais ao longo dos três meses (com exceção ao cromo que não foi detectado e do ferro, o qual sofreu uma diminuição gradativa). O teor de ferro no mês de fevereiro foi o menor (150 mg/Kg) quando comparado com os teores encontrados nos meses de janeiro e fevereiro (300 e 282 mg/Kg, respectivamente). Já em relação ao cobre ocorreu o oposto, nos meses de janeiro e março os valores encontrados foram próximos (45,33 e 48,67 mg/Kg, respectivamente) e no mês de fevereiro o valor encontrado foi próximo ao dobro (80,00 mg/Kg). Para o chumbo, as concentrações foram próximas nos meses de janeiro e fevereiro, e ocorreu uma diminuição na concentração desse metal em março. Em relação ao zinco, o teor no mês de fevereiro foi o maior (2839,33 mg/Kg) quando comparado com os teores encontrados nos meses de janeiro e março (1524,00 e 1778,67 mg/Kg, respectivamente). Por fim, o cádmio só foi quantificado nos meses de fevereiro e março, com valores de 4,00 e 1,33 mg/Kg.

Para as ostras coletadas na Ilha da Redonda, ponto intermediário, as concentrações de ferro foram maiores nos meses de fevereiro e março (417,33 e 426,00 mg/Kg, respectivamente) quando comparado com o mês de janeiro (149,33 mg/Kg). Já a concentração do cobre sofreu um leve aumento entre os meses de janeiro e fevereiro (de 37,33 para 49,33 mg/Kg), e em março apresentou um valor semelhante à janeiro (35,33 mg/Kg). Em relação aos teores de chumbo, o maior valor foi detectado em janeiro (7,33 mg/Kg), em fevereiro o valor encontrado foi menos da metade (3,33 mg/Kg) e em março o valor foi relativamente próximo aquele encontrado em janeiro (6,00 mg/Kg). Por fim, o cádmio só foi quantificado em janeiro (3,33 mg/Kg) e não houve detecção de traços de cromo.

Os teores de ferro detectados nas ostras coletadas na Ilha de Mandijituba, ponto próximo ao porto, foram relativamente próximos nos meses de janeiro e março (228,67 e 202,00 mg/Kg, respectivamente) e superior ao dobro em fevereiro (536,67 mg/Kg), em relação aos outros meses. Em relação às concentrações de cobre houve um aumento significativo entre janeiro e fevereiro (de 52,67 mg/Kg para 94,00 mg/Kg), e em seguida uma queda para 22,67 mg/Kg. Da mesma forma se deu para o zinco, a concentração desse metal em janeiro era de 2267,33 mg/Kg, já em fevereiro subiu para 3373,33 mg/Kg, e decaiu em março para 1070,00 mg/Kg. Os metais cromo e cádmio não foram detectados, e o chumbo só foi detectado nos meses de fevereiro e março (2,67 e 0,67 mg/Kg, respectivamente).

Em trabalho realizado com ostras das Baías de Guaratuba e Paranaguá, os teores de cobre encontrados são semelhantes àqueles determinados no presente trabalho. Na Baía de

Guaratuba as concentrações variaram 46,9 a 121,98 mg/Kg em peso seco. Já na Baía de Paranaguá, os teores de cobre encontrados foram maiores, variando de 78,7 a 331,50 mg/Kg em peso seco (CASTELLO, 2010). Em trabalho realizado com ostras de Florianópolis, os resultados obtidos foram um pouco menores, variaram de 19,2 a 31,1 mg/Kg também em peso seco (SEIBERT, 2002).

Em relação às concentrações de chumbo, comparando com os teores encontrados em ostras coletadas na costa de LengehPort, no Irã, os valores estão acima daqueles encontrados na Baía da Babitonga, variam entre 20,64 e 58,23 mg/Kg em peso seco (HEIDARI, 2013). Já em estudo realizado na ilha de Florianópolis, os teores encontrados variam de 0,86 a 1,38 mg/Kg em peso seco, valores que apesar de serem menores se aproximam aqueles encontrado nesse estudo (SEIBERT, 2002).

Comparando os teores de zinco encontrados em ostras da Baía da Babitonga com ostras coletadas na Baía de Guaratuba e na Baía de Paranaguá, pode se perceber que os valores são semelhantes, pois em Guaratuba as concentrações ficam entre 978,67 e 1634,03 mg/Kg em peso seco, e em Paranaguá os teores variam de 1183,21 a 4308,28 mg/Kg em peso seco (CASTELLO, 2010). Já em ostras coletadas na costa de LengehPort, no Irã, as concentrações de zinco são menores do que aquelas encontradas nesse trabalho, ficando próximas a 735 mg/Kg em peso seco (HEIDERI, 2013).

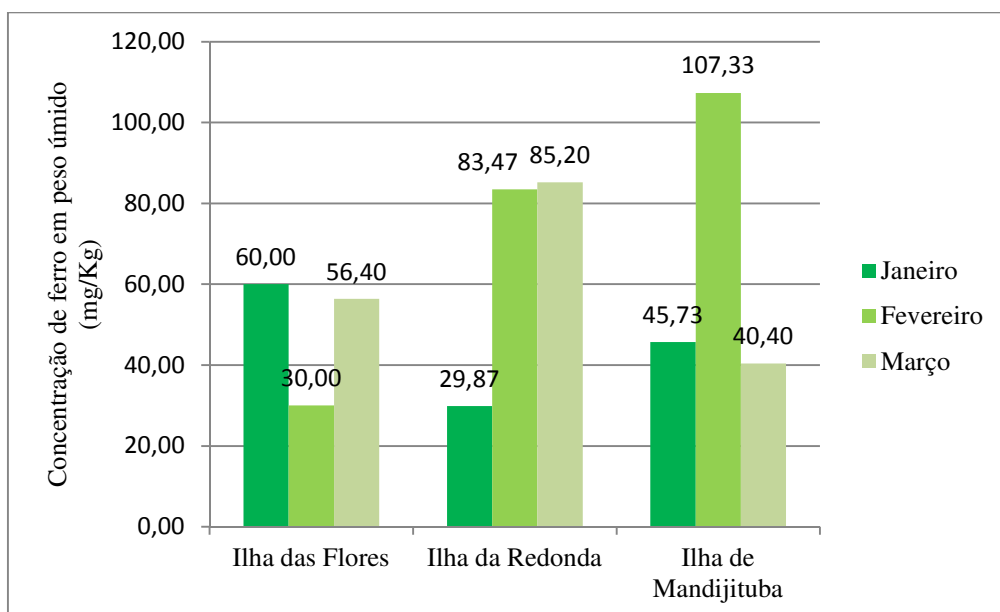
Os teores de cádmio encontrados em ostras coletadas nas Baías de Guaratuba e Paranaguá foram menores do que aqueles encontrados na Baía da Babitonga. Na Baía de Guaratuba as concentrações ficam entre 0,12 e 0,46 mg/Kg em peso seco, e na Baía de Paranaguá os teores variam de 0,21 a 0,42 mg/Kg em peso seco (CASTELLO, 2010). Já em ostras coletada na costa de LengehPort, no Irã, as concentrações de cádmio são maiores, variando entre 6,55 e 12,03 mg/Kg em peso seco (HEIDARI, 2013).

Comparando os teores de metais obtidos com os limites estabelecidos pela WHO, pode-se perceber que para os quantificados, apenas o zinco está acima do valor permitido por essa legislação (500 mg/Kg em peso seco). Em relação ao cobre, o limite permitido é de 150 mg/Kg, sendo que o maior valor encontrado na Baía da Babitonga desse metal foi de 94,00 mg/Kg. Da mesma forma para o chumbo, em que a WHO estabelece que seu o teor máximo deva ser 30 mg/Kg em peso seco, a maior concentração encontrada nesse trabalho foi de 16,64 mg/Kg. Por fim, o limite máximo estabelecido para cádmio por esse órgão é de 10 mg/Kg e o maior valor encontrado na Baía da Babitonga foi de 4,00 mg/Kg (WHO, 1982).

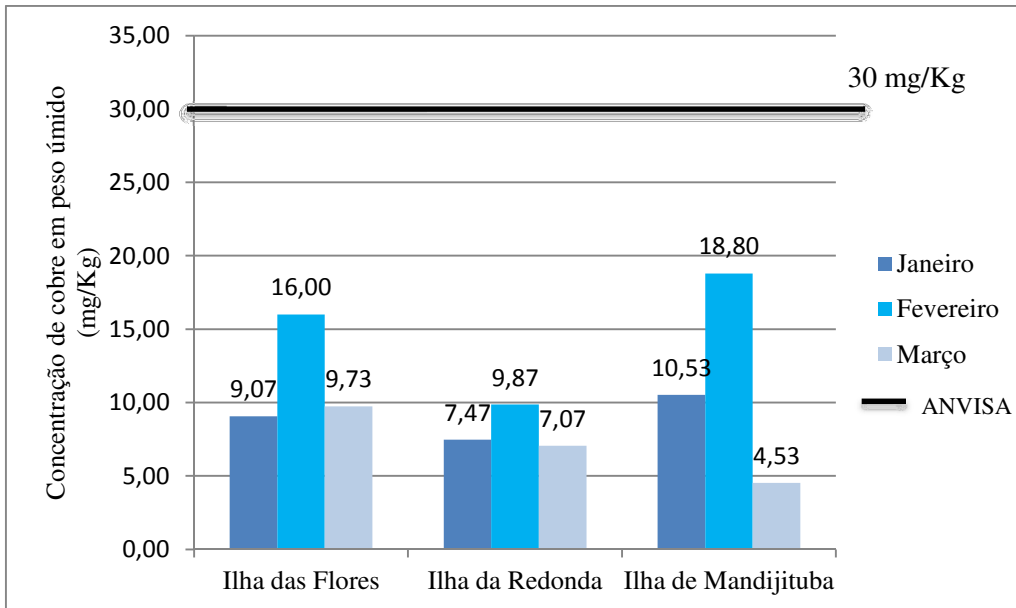
A FAO (Food and Agriculture Organization) estabeleceu um limite para ingestão de alguns metais essenciais, como Fe, Cu e Zn baseando-se no peso corpóreo. Para um adulto de

60 Kg a dose diária para ferro é de 48 mg, portanto ao ingerir cerca de 150 g em peso seco das ostras coletadas na Baía da Babitonga esse adulto chegaria ao limite diário. Para o cobre, o limite de ingestão diária é de 3 mg para um adulto de mesmo peso, portanto atinge-se esse limite consumindo cerca de 61 g das ostras coletadas para esse estudo. E por fim, o limite para o zinco é de 60 mg, portanto é necessário consumir cerca de 37 g para chegar a esse limite (FAO, 1999).

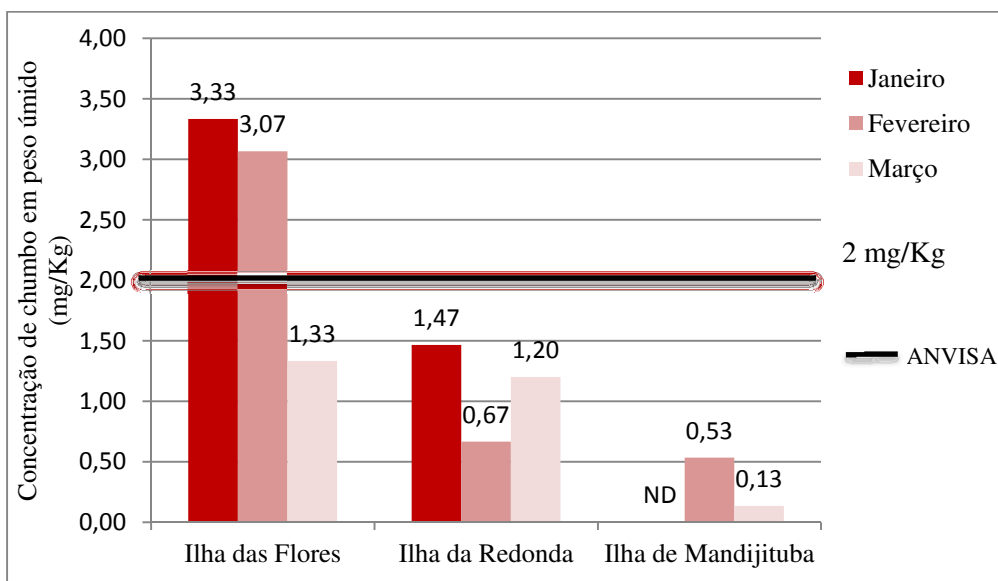
Os limites estabelecidos pela ANVISA (Portarian. 685/98 e Decreto n. 55871/6) são dados em peso úmido, porém as concentrações estudadas nesse trabalho são dadas em peso seco. Para isso, foi levado em consideração um teor de umidade médio de 80% das ostras coletadas nesse trabalho, logo as concentrações foram multiplicadas por um fator igual a 0,2 para se obter o valor aproximado em peso úmido (GONÇALVES et. al., 2007). Os valores obtidos para ferro, cobre, chumbo, zinco e cádmio estão ilustrados nos Gráficos 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, bem como os limites estabelecidos pela ANVISA para esses metais, com exceção do ferro, para o qual não foi encontrado limite máximo na legislação brasileira.



**Figura 11:** Variação nas concentrações de ferro ao longo dos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, nos pontos de coleta Ilha das Flores, Ilha da Redonda e Ilha de Mandijituba dados em peso úmido.

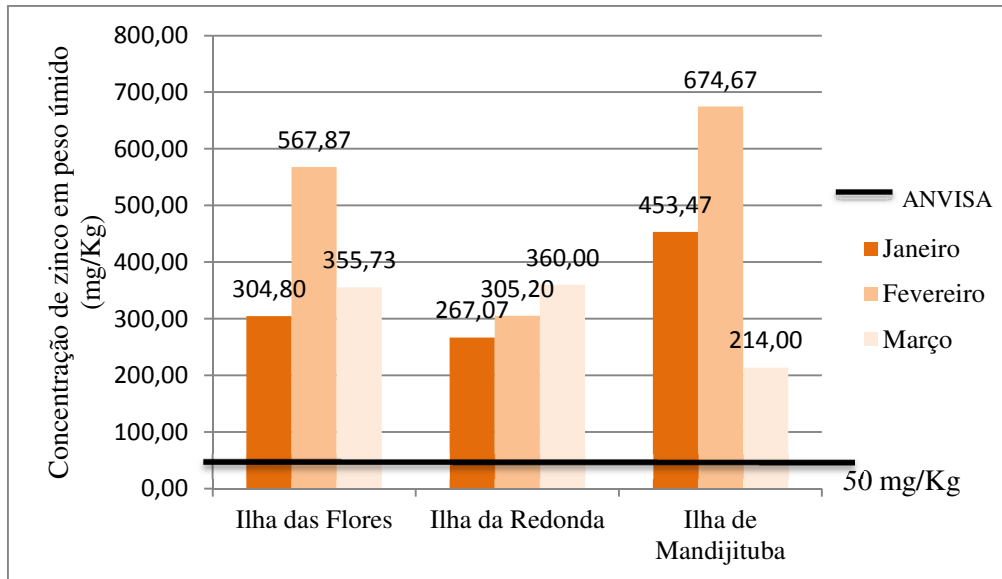


**Figura 12:** Variação nas concentrações de cobre ao longo dos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, nos pontos de coleta Ilha das Flores, Ilha da Redonda e Ilha de Mandijituba dados em peso úmido.

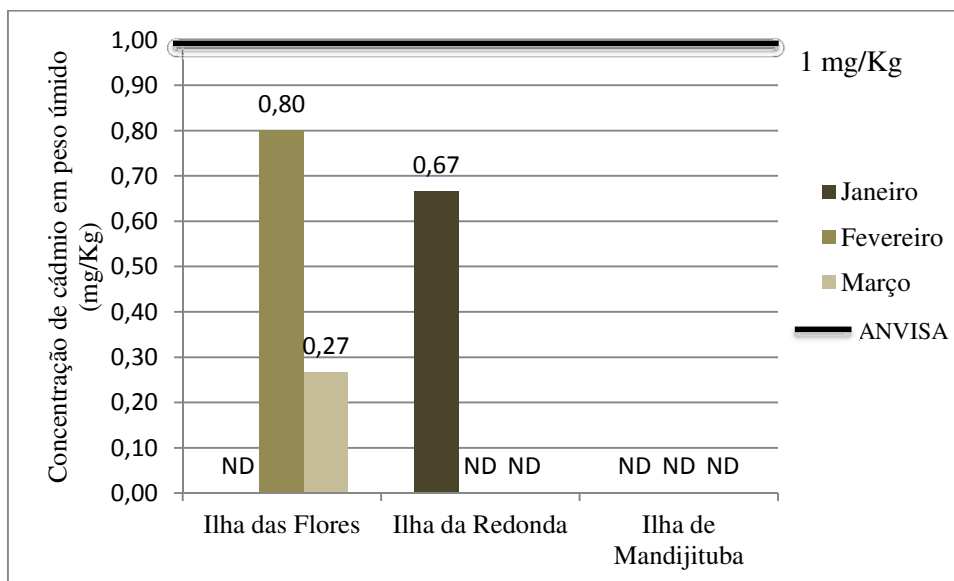


**Figura 13:** Variação da concentração de chumbo ao longo dos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, nos pontos de coleta Ilha das Flores, Ilha da Redonda e Ilha de Mandijituba dados em peso úmido.

\*ND = não detectado



**Figura 14:** Variação da concentração de zinco ao longo dos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, nos pontos de coleta Ilha das Flores, Ilha da Redonda e Ilha de Mandijituba em peso úmido.



**Figura 15:** Variação na concentração de cádmio ao longo dos meses de janeiro, fevereiro e março de 2014, nos pontos de coleta Ilha das Flores, Ilha da Redonda e Ilha de Mandijituba em peso úmido.

\*ND = não detectado

Para a legislação fixada pela ANVISA o teor de cobre permitido em alimentos é de 30 mg/Kg em peso úmido, assim todas as amostras coletadas estão dentro do valor estabelecido. No caso do chumbo, a concentração máxima permitida em pescados frescos é de 2 mg/Kg em peso úmido, portanto as ostras coletadas na Ilha das Flores no mês de fevereiro, e também aquelas coletadas na Ilha da Redonda em janeiro e em fevereiro, ultrapassam esse limite. Para o zinco, o limite permitido em alimentos é de 50 mg/Kg em peso úmido, desta maneira todas

as ostras coletadas na Baía da Babitonga ultrapassam esse valor. Em relação ao cádmio, o limite permitido em alimentos é de 1 mg/Kg em peso úmido, portanto todas as ostras coletadas na Baía da Babitonga se enquadram nesse limite (BRASIL, 1965).

## 7 CONCLUSÕES

Os teores de umidade nas ostras coletadas na Baía da Babitonga não sofreram grandes variações, foram de 74,63% a 82,45%, não se distanciando dos valores encontrados em outros trabalhos. Já os percentuais de cinzas, variaram entre 3,68% e 5,67% e são um pouco diferentes quando comparados com outros estudos, o que indica uma concentração maior de óxidos metálicos.

Em relação aos teores de metais, o cromo não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas e o cádmio apenas nas Ilhas das Flores e da Redonda, logo se pode inferir que rios que cortam as principais cidades da região estão contribuindo para os níveis de cádmio encontrados, e também da ocorrência de um deslocamento desse contaminante para o ponto intermediário que é a Ilha da Redonda. As concentrações de ferro variaram entre 150,00 e 536,67 mg/Kg, porém não existe uma legislação que impõe seus limites nas ostras impossibilitando sua comparação. Em relação ao cobre, as concentrações ficaram entre 22,67 e 94,00 mg/Kg sendo o maior valor encontrado na Ilha de Mandijituba em fevereiro, portanto pode-se deduzir que o porto esteja contribuindo para essa concentração mais elevada na Ilha de Mandijituba. As concentrações de chumbo variaram entre 3,33 e 16,37 mg/Kg, sendo que as maiores concentrações foram observadas na Ilha das Flores seguida da Ilha da Redonda, o que leva a pensar da mesma forma que para o cádmio, sobre a contribuição dos rios e o deslocamento desse metal de um ponto de coleta para outro. E por fim, em relação ao zinco as concentrações variaram entre 1070,00 e 3373,33 mg/Kg, sendo que os maiores teores ocorreram nas Ilhas das Flores e Mandijituba.

No geral, os resultados obtidos estão de acordo os limites impostos pela ANVISA e pela WHO, porém devem ser destacados os teores de metais de zinco e o chumbo, que se demonstraram acima dos valores estabelecidos por esses órgãos, portanto deve-se enfatizar a necessidade de estudos mais aprofundados sobre esses metais na Baía da Babitonga.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2006, p. 695-729.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. 4ª Edição, Porto Alegre: Bookman, 2011, p. 165-190.

BARROS, Danielle; BARBIERI, Edison. Análise da ocorrência de metais: Ni, Zn, Cu, Pb e Cd em ostras (*Crassostrea brasiliana*) e sedimentos coletados no Estuário de Cananeia-SP (Brasil). **O mundo da saúde**, São Paulo, v. 36 (4), p. 635-642, 2012.

BRASIL, Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto nº 691, de 13 de março de 1962. **Diário Oficial da União; Poder Executivo**, Brasília-DF, 09 de abril de 1965. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/414d248047458a7d93f3d73fbc4c6735/DECRETO+N%C2%BA+55.871,+DE+26+DE+MAR%C3%87O+DE+1965.pdf?MOD=AJPERES>> Acesso em: 08/11/2015.

BURUAEM, Lucas M. et. al. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Fortaleza, v. 64, p 479-488, 2012.

CAETANO, Roberta. **Biodisponibilidade de zinco de ostras (*Crassostrea gigas*) cultivadas em Florianópolis/SC**. Dissertação (Pós-graduação em Nutrição) – Centro de Ciência da Saúde, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 90 f, 2006.

CAMPANER, Veridiana Polvani; SILVA-LUIZ, Wanilson. Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil. **Química Nova**, Campinas, v. 32. Nº 1, p. 146-152, 2009.

CASTELLO, Bernardo de Figueiredo Leão. **Avaliação de Teores de As, Cu, Cd, Ni e Zn em ostras, *Crassostrea rhizophorea* (Guildin, 1828), nas baías de Paranaguá e Guaratuba, Paraná**. Dissertação (Mestrado em sistemas costeiros e oceânicos) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Pontal do Paraná, 67 f, 2010.

CHAKRABORTY, Sukalyanet. al. Benthic macroalgae as biological indicators of heavy metal pollution in the marine environments: A biomonitoring approach for pollution assessment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, India, v. 100, p 61-68, 2013.

COBELO-GARCÍA, Antonio; PREGO, Ricardo; LABANDEIRA, Ana. Land inputs of trace metals, major elements, particulate organic carbon and suspended solids to an industrial coastal bay of the NE Atlantic. **Water Research**, Espanha, v. 38, p. 1753-1764, 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, **CONAMA 357/2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em janeiro de 2014.

CSUROS, Maria; CSURUS, Csaba. **Environmental Sampling and Analysis for Metals**. Lewis Publisher, 2002.

DEMORI, Jalmir. **Análise Histórica da Contaminação Por Metais Pesados na Baía da Babitonga-SC**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia ambiental) – Centro de ciências e tecnologia do mar, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2008.

DESROSIERS, Catherine et. al. Bioindicators in marine waters: Benthic diatoms as a tool to assess water quality from eutrophic to oligotrophic coastal ecosystems. **Ecological Indicators**, França, v. 32, p. 25-34, 2013

EMERENCIANO, Denise P. et. al. Análise da ocorrência de metais: bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, níquel e zinco, em mexilhão (*Anomalocardia brasiliensis*) coletados no Estuário Potengi/Jundiá – RN. **Publica**, Natal, v. IV, p. 1-9, 2008.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION-FAO. **Compilation of Limits for hazardous substances in fish and fishery products**. 1983. Disponível em: <[http://www.fao.org/fi/oldsite/eims\\_search/1\\_dett.asp?calling=simple\\_s\\_result&lang=fr&pub\\_id=65155](http://www.fao.org/fi/oldsite/eims_search/1_dett.asp?calling=simple_s_result&lang=fr&pub_id=65155)> Acesso em: 24 de nov. 2015.

FUNDAÇÃO DE AMPARO A TECNOLOGIA E MEIO AMBIENTE-FATMA. **Rede de monitoramento da qualidade dos recursos hídricos no complexo hídrico da Baía da Babitonga**. Florianópolis, 1999.

GOOGLE MAPS. **Mapa da Baía da Babitonga**. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/place/Ba%C3%ADa+da+Babitonga/@-26.2337594,-48.7348704,12z/data=!3m1!4b1!4m2!3m1!1s0x94d94d96919eee49:0x8a9047c92c0c5a79>> Acesso em: 24 de nov. 2015.

GONÇALVES, Rosemary Silva Landim; FREIREB, George Satander Sá; DO NASCIMENTO NETO, Vicente Afonso. Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. **Revista de Geologia**, Vol. 20, nº 1, 57-63, 2007.

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. 6ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HEIDARI, Behnam; BAKHTIARI, Alireza R.; SHIRNESHAN, Golshan. Concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn in soft tissue of oyster (*Saccostrea cucullata*) collected from the Lengeh Port coast, Persian Gulf, Iran: A comparison with the permissible limits for public health. **Food Chemistry**, Irã, v. 141, p. 3014-3019, 2013.

KAKKAR, Poonam; JAFFERY, Farhat N. Biological markers for metal toxicity. **Environmental toxicology and farmacology**, Índia, v. 19, p. 335-249, 2005.

KNIE, Joachim L. W. **Atlas Ambiental da Região de Joinville: Complexo Hídrico da Baía da Babitonga**. Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina, 2ª Edição, Florianópolis: FATMA/GTZ, 2003.

KOEDRITH, Preeyaporn et. al. Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, Coreia, v. 216, p. 587-598, 2013.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**, 5ª Edição, São Paulo: Edgar Blucher, 1999, p.328-434.

LI, Li; ZHENG, Binghui; LIU, Lusan. Biomonitoring and Bioindicators Used for River Ecosystems: Definitions, Approaches and Trends. **Procedia Environmental Sciences**, China v. 2, p. 1510-1524, 2010.

MAI, Huonget. al. Embryotoxic and genotoxic effects of heavy metals and pesticides on early life stages of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*). **Marine Pollution Bulletin**, France, v. 64, p. 2663-2670, 2012.

NEUGEBAUER, E.A.; SANS CARTIER, G.L.; WAKEFORD, B.J. Methods for the Determination of Metals in Wildlife Tissues Using Various Atomic Absorption Spectrophotometry Techniques. Technical Report Series No. 337E. **Canadian Wildlife Service**, Québec, Canada, p. 1-18, 2000.

OGA, Seizi; de CAMARGO, Márcia M. A.; BATISTUZZO, José A. O. **Fundamentos da toxicologia**. 3ª Edição, São Paulo: Atheneu, 2008. 677 págs.

PEDROSA, Lucia de Fátima Campos; COZZOLINO, Silvia Maria Franciscato. Composição centesimal e de minerais de mariscos crus e cozidos da cidade de Natal/RN. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, vol. 21, nº2, p 154-157, Natal, 2001.

PEREIRA, Orlando Martins; HENRIQUES, Marcelo Barbosa; MACHADO, Ingrid Cabral. Estimativa da curva de crescimento da ostra *Crassostrea brasiliensis* em bosques de mangue e proposta para sua extração ordenada no Estuário de Cananéia, SP, Brasil. **Boletim do instituto de Pesca**. São Paulo, v. 29, p. 19-28, 2003.

SANGITA DAS, B.S. Khangarot. Bioaccumulation of copper and toxic effects on feeding, growth, fecundity and development of pond snail *Lymnaea luteola* L. **Journal of Hazardous Materials**, India, v. 185, p. 295-305, 2011.

SEIBERT, Edson. **Determinação de elementos traço em amostras de água do mar, sedimento, mexilhões e ostras, da região costeira da ilha de Santa Catarina, SC, Brasil, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado**. Tese de doutorado em Química Analítica – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, UFSC, Florianópolis, 2002.

SILVA, C.A.R. et. al. Biomonitoring of trace metal contamination in the Potengi Estuary, Natal (Brazil), using the oyster *Crassostrea rhizophorae*, a local food source. **Wat. Res.**, Natal, vol. 35, nº 17, p. 4072-4078, 2001.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; WEST, Donald M. **Fundamentos de Química Analítica**. Cengage, 8ª Edição, 2005.

SPIRO, Thomas G.; STIGLIANI, William M. **Química Ambiental**. 2ª Edição, São Paulo: Pearson, 2009. p 300-311.

ZAGATTO, Pedro A.; BERTOLETTI, Eduardo. **Ecotoxicologia aquática: princípios e aplicações**. 2º Edição, São Carlos: Rima, 2008. 472 págs.

ZHIYUAN, Li et. al.; A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. **Science of the Total Environment**, China, v.468-469, p. 843-853, 2014.

WHO (World Health Organization). Toxicological evaluation of certain food additives. **World Health Organization**, Geneva, ISBN: 978-92-4-120940-3 (p.106), 1982.

WONG, Coby S.C.; LI, Xiangdong; THORNTON, Iain. Urban environmental geochemistry of trace metals. **Environmental Pollution**, China, v. 142, p. 1-16, 2006.