



Raquel Teixeira Lavradas

**Determinação de metais (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd e Ni) em
tecidos de organismos marinhos da Baía de Ilha Grande,
RJ, Brasil**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química do Departamento de
Química da PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Co-orientadora: Dr^a. Tércia Guedes Seixas

Rio de Janeiro
Abril de 2012



Raquel Teixeira Lavradas

**Determinação de metais (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd e Ni) em
tecidos de organismos marinhos da Baía de Ilha Grande,
RJ, Brasil**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Isabel Maria Neto da Silva Moreira
Orientadora
PUC-Rio

Dr^a. Tércia Guedes Seixas
Co-orientadora

Prof^a. Helena do Amaral Kehrig
UFRJ

Prof^a Tatiana Dillenburg Saint'Pierre
PUC-Rio

Prof^a Adriana Gioda
PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 3 de abril de 2012

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Raquel Teixeira Lavradas

Licenciada em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ). Realiza trabalhos de monitoramento ambiental de elementos traço em amostras de organismos da Baía da Ilha Grande.

Ficha Catalográfica

Lavradas, Raquel Teixeira

Determinação de metais (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd e Ni) em tecidos de organismos marinhos da Baía de Ilha Grande, RJ, Brasil / Raquel Teixeira Lavradas; orientadores: Isabel Maria Neto da Silva Moreira, Tércia Guedes Seixas. – 2012.

111 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2012.

Inclui bibliografia

CDD: 540

“Quando as portas da percepção forem
abertas, tudo será como é: infinito”
(William Blake)

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado e a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela bolsa de isenção.

Aos meus pais Ricardo Lavradas e Iná Lavradas por todo amor, apoio e incentivo dado durante toda a minha caminhada.

À minha orientadora Prof^a. Isabel Maria Neto da Silva Moreira pela parceria para a realização deste trabalho.

À minha co-orientadora Dra. Tercia Guedes Seixas por toda a atenção, auxílio e ajuda em diversas situações durante este trabalho.

À Prof^a. Tatiana Saint' Pierre Dillenburg por apoiar o projeto e permitir a utilização do equipamento ICP-MS para a realização das análises.

Ao Rafael Christian pelo auxílio durante a preparação das amostras e por sua assistência durante as análises.

Ao meu “irmão” Ricardo Lavandier pela ajuda em diversas situações no nosso laboratório, durante o tratamento estatístico de meus dados e principalmente pelo incentivo que me foi dado desde o meu primeiro dia no laboratório.

À Dra. Rachel Hauser por permitir a utilização do liofilizador, por toda ajuda e sugestões para melhorar o meu trabalho além do seu “super” incentivo.

Ao Álvaro pelo suprimento de ácido bidestilado.

À minha irmã Renata Lavradas por toda a força durante os momentos mais difíceis.

À Thamires Idalino por todo apoio e incentivo desde a época da faculdade.

Aos meus colegas da PUC-Rio: Gilberto Baptista, Jennifer Estefania, Letícia Lazzari, Alcindo Neto, Lucas Sá, Wellington Cruz, Camila Assis, Vinícius Lionel, Julianna Martins, Cibele Stivanin, Thiago Araújo, Karla Tellini, Eider Santos, Jefferson Rodrigues e Cristiane Mauad.

Aos meus grandes amigos Danilo Roriz, Fábio Ribeiro, Karol Luparelli, Vanessa Figliuolo e Monique Canuto por todo apoio e amizade ao longo destes anos.

À Marianne Luppó por prestigiar a minha defesa de Dissertação e estar junto comigo neste momento tão difícil.

À Secretária Fátima Almeida por toda a sua paciência, apoio e grande ajuda em todos os momentos em que necessitei.

Aos meus professores de graduação: Tiago Giannerini, Denise Castro, Anderson Rocha, Andrea Moraes e Leila Brito por todo o incentivo à continuação dos meus estudos.

Aos professores que participaram da comissão examinadora.

Resumo

Lavradas, Raquel Teixeira; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva. **Determinação de metais (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd e Ni) em tecidos de organismos marinhos da Baía da Ilha Grande, RJ, Brasil.** Rio de Janeiro, 2012. 111p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste estudo, foram determinadas as concentrações de Cu, Fe, Zn, Cd, Pb e Ni no tecido muscular e fígado de três espécies de peixe (*Mugil liza* – tainha, iliófago; *Micropogonias furnieri* – corvina, carnívoro e *Trichiurus lepturus* – peixe espada, piscívoro), no tecido muscular de uma espécie de camarão (*Farfantepenaeus brasiliensis* – camarão rosa, onívoro) e também, no tecido muscular, vísceras e ovos de uma espécie de siri (*Callinectes* spp. – siri azul, onívoro) coletados na Baía da Ilha Grande. As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A metodologia analítica apresentou ótima exatidão e precisão quando comparada com amostras certificadas (DORM-3 e TORT-2). As concentrações de Cu, Zn, Cd, Ni e Pb apresentaram-se abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira e americana para a ingestão humana de pescado. As maiores concentrações de Cu, Fe, Zn, Cd, Ni e Pb foram observadas nos crustáceos. Nos peixes, as maiores concentrações dos elementos analisados foram observadas no fígado, e no siri, nas vísceras. O sexo dos indivíduos não influenciou no acúmulo dos elementos para os peixes, porém influenciou na acumulação de Cu, Fe, Zn, Cd e Ni no siri. Nos peixes, a maioria dos elementos não apresentou correlação com o comprimento dos indivíduos, com exceção do Pb, que apresentou correlação negativa na tainha e na corvina, e do cádmio, que apresentou correlação negativa na corvina. Nos crustáceos, alguns elementos também apresentaram correlação negativa com estes parâmetros, indicando que, tanto nos peixes quanto nos crustáceos, estes elementos não foram acumulados ao longo do crescimento. As concentrações encontradas foram diferentes nas estações seca e chuvosa.

Palavras-chave

Elementos traço; bioacumulação; peixes; camarão; siri; ICP-MS; Baía da Ilha Grande; Rio de Janeiro.

Abstract

Lavradas, Raquel Teixeira; Moreira, Isabel Maria Neto da Silva (Advisor). **Determination of metals (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd and Ni) in tissues of marine organisms from Ilha Grande Bay, RJ, Brazil.** Rio de Janeiro, 2012. 111p. MSc Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this study the concentrations of Cu, Fe, Zn, Cd, Pb and Ni were determined in muscle tissue and liver of three fish species (*Mugil liza* – mullet, illiophagus; *Micropogonias furnieri* – croaker, carnivorous, and *Trichiurus lepturus* – cutlassfish, piscivore), in the muscle tissue of a shrimp species (*Farfantepenaeus brasiliensis* – pink shrimp, omnivore) and in muscle tissue, entrails and eggs of a soft crab (*Callinectes* spp. – siri azul, omnivore) sampled from the Ilha Grande Bay. The concentrations of the elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The methodology showed good accuracy and precision when tested with certified reference materials (DORM-3 and TORT-2). The concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni and Pb were below the limits established by the Brazilian and American legislation for human ingestion of fish products. The highest concentrations of Cu, Fe, Zn, Pb, Cd and Ni were found in the crustacean samples. In fish, the highest concentrations were observed in the liver and, in the soft crab samples, in the entrails. Sex did not influence element accumulation in fish, but influenced the accumulation of Cu, Fe, Zn, Cd and Ni in the soft crab. In fish, most elements did not show any correlation to length and weight, with the exception of Pb, which showed negative correlations in mullet and croaker and Cd which showed negative correlations in croaker. In crustaceans, some elements also presented negative correlations to these parameters, indicating that both in fish and crustaceans these elements are not accumulated during organism growth. The concentrations of the elements analyzed were statistically different in the dry and rainy seasons.

Keywords

Trace elements; bioaccumulation; fish; shrimp; soft crab; ICP-MS; Ilha Grande Bay; Rio de Janeiro.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo geral	19
2.2. Objetivos específicos	19
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	21
3.1. Metais	21
3.1.1. Ferro	22
3.1.2. Zinco	23
3.1.3. Cobre	24
3.1.4. Níquel	24
3.1.5. Cádmio	25
3.1.6. Chumbo	26
3.2. Os metais no ambiente aquático	27
4 MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS NA QUANTIFICAÇÃO DE METAIS	29
4.1. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	30
5 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO E ESPÉCIES ANALISADAS	32
5.1. Área de estudo	32
5.1.1. Baía da Ilha Grande	32
5.2. Espécies estudadas	34
5.2.1. <i>Trichiurus lepturus</i> (peixe- espada)	34
5.2.2. <i>Micropogonias furnieri</i> (corvina)	35
5.2.3. <i>Mugil liza</i> (tainha)	36
5.2.4. <i>Callinectes</i> spp. (Siri azul)	37
5.2.5. <i>Farfantepenaeus brasiliensis</i> (camarão rosa)	38

6 MATERIAL E MÉTODOS	39
6.1. Amostragem	39
6.2. Preparo das amostras	44
6.3. Análise instrumental	45
6.4. Controle de qualidade analítica	46
6.5. Aplicação da análise multivariada de dados a interpretação de dados ambientais	46
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
7.1. Amostras de padrão certificado	48
7.2. Limites de detecção e quantificação	49
7.3. Concentração dos elementos nos organismos estudados	50
7.3.1. Peixes	56
7.3.2. Crustáceos	63
7.3.3. Transferência trófica	74
7.3.4. Influência da sazonalidade	75
7.3.5. Relações inter elementares nos organismos	77
7.4. Exposição aos metais por parte da população humana	79
8 CONCLUSÕES	81
9 REFERÊNCIAS	83
10 ANEXOS	92

Lista de Figuras

Figura 1. Representação gráfica da relação entre a concentração do elemento e seu efeito no organismo (adaptado de Galvão, 2003)	22
Figura 2. Capacidade analítica de alguns métodos (adaptado de Ribeiro, 2006)	29
Figura 3. Região da Baía da Ilha Grande e Baía de Sepetiba (adaptado de Kehrig et al., 1998)	33
Figura 4. Exemplar de <i>Trichiurus lepturus</i> (adaptado de www.pescaesportiva.org)	35
Figura 5. Exemplar de <i>Micropogonias furnieri</i> (adaptado de Seixas, 2004)	35
Figura 6. Exemplar de <i>Mugil liza</i> (adaptado de Seixas, 2004)	36
Figura 7. Exemplar de <i>Callinectes spp.</i>	37
Figura 8. Exemplar de <i>Farfantepenaeus brasiliensis</i>	38
Figura 9. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn no tecido muscular das espécies de peixes e crustáceos estudadas	51
Figura 10. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de peixes e crustáceos estudadas	51
Figura 11. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn no tecido muscular das espécies de peixe estudadas	56
Figura 12. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de peixe estudadas	57
Figura 13. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em músculo de corvina, tainha e peixe espada	58
Figura 14. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em fígado de corvina, tainha e peixe espada	58
Figura 15. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em músculo de corvina, tainha e peixe espada	59
Figura 16. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em fígado de corvina, tainha e peixe espada	59
Figura 17. Análise dos componentes principais em músculo e fígado de peixe espada (PE e PE F), músculo e fígado de corvina	

(CM e CF) e músculo e fígado de tainha (TM e TF)	60
Figura 18. Correlações entre as variáveis (peixe espada)	61
Figura 19. Correlações entre as variáveis (corvina)	62
Figura 20. Correlações entre as variáveis (tainha)	63
Figura 21. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn no tecido muscular das espécies de crustáceo estudadas	64
Figura 22. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni no tecido muscular das espécies de crustáceo estudadas	64
Figura 23. Análise dos componentes principais (crustáceos)	65
Figura 24. Correlações entre as variáveis (camarão)	66
Figura 25. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em músculo e vísceras da espécie de siri azul	67
Figura 26. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em músculo e vísceras de siri azul	67
Figura 27. Análise dos componentes principais das amostras de tecido muscular (SI M), vísceras (SI V) e ovos de siri (SI O)	68
Figura 28. Correlações entre as variáveis (siri)	69
Figura 29. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em fêmeas e machos da espécie de siri azul	70
Figura 30. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em fêmeas e machos da espécie de siri azul	70
Figura 31. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em músculo e vísceras das fêmeas ovígeras (F Ov.) e não ovígeras (F) de siri azul	71
Figura 32. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em músculo e vísceras de fêmeas ovígeras (F Ov.) e não ovígeras (F) de siri azul	72
Figura 33. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em músculo, vísceras e ovos das fêmeas ovígeras (siri)	73
Figura 34. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em músculo, vísceras e ovos das fêmeas ovígeras (siri)	73
Figura 35. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em tecido muscular de peixe espada, corvina e camarão	74
Figura 36. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em tecido	

muscular de peixe espada, corvina e camarão	75
Figura 37. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em tecido muscular de corvina em diferentes estações (seca e chuvosa)	76
Figura 38. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em tecido muscular de corvina em diferentes estações (seca e chuvosa)	76
Figura 39. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cu, Fe e Zn em tecido muscular de tainha em diferentes estações (seca e chuvosa)	77
Figura 40. Concentração média ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Cd, Pb e Ni em tecido muscular de tainha em diferentes estações (seca e chuvosa)	77
Figura 40. Gráfico em duas dimensões dos principais fatores Encontrados na análise dos componentes principais (todas as espécies de peixe)	78
Figura 41. Gráfico em duas dimensões dos principais fatores Encontrados na análise dos componentes principais (todas as espécies de crustáceos)	79

Lista de tabelas

Tabela 1. Parâmetros biológicos do grupo de amostras de peixe espada (<i>Trichiurus lepturus</i>)	40
Tabela 2. Parâmetros biológicos do grupo de amostras de Corvina (<i>Micropogonias furnieri</i>)	41
Tabela 3. Parâmetros biológicos do grupo de amostras de Tainha (<i>Mugil liza</i>)	42
Tabela 4. Parâmetros biológicos do grupo de amostras de camarão (<i>Farfantepenaeus brasiliensis</i>)	43
Tabela 5. Parâmetros biológicos do grupo de amostras de siri (<i>Callinectes spp.</i>)	44
Tabela 6. Parâmetros operacionais do ICP-MS ELAN DRC II	45
Tabela 7. Concentração dos elementos nas amostras de DORM-3 (N= 20)	48
Tabela 8. Concentração dos elementos nas amostras de TORT-2 (N= 10)	48
Tabela 9. Média, desvio-padrão, limite de detecção e quantificação, expressos em ppb (N=10)	49
Tabela 11. Concentrações médias (em $\mu\text{g kg}^{-1}$ por peso corporal em peso úmido) dos metais nas espécies analisadas da Baía da Ilha Grande e os limites recomendados para cada elemento	80

Lista de Anexos

Anexo 1. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em tecido muscular de peixe espada (<i>Trichiurus lepturus</i>)	92
Anexo 2. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em fígado de peixe espada (<i>Trichiurus lepturus</i>)	93
Anexo 3. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em tecido muscular de corvina (<i>Micropogonias furnieri</i>)	93
Anexo 4. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em fígado de corvina (<i>Micropogonias furnieri</i>)	95
Anexo 5. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em tecido muscular de tainha (<i>Mugil liza</i>)	95
Anexo 6. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em fígado de tainha (<i>Mugil liza</i>)	96
Anexo 7. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em tecido muscular de camarão rosa (<i>Farfantepenaeus brasiliensis</i>)	97
Anexo 8. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em tecido muscular de siri azul (<i>Callinectes spp.</i>)	98
Anexo 9. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em vísceras de siri azul (<i>Callinectes spp.</i>)	98
Anexo 10. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) em peso seco de metais em ovos de siri azul (<i>Callinectes spp.</i>)	99
Anexo 11. Estimativa dos autovalores das variáveis através do teste Scree (camarão)	100
Anexo 12. Autovalores dos componentes principais dos elementos traço (camarão)	100
Anexo 13. Componentes principais dos elementos analisados (camarão)	101
Anexo 14. Gráfico dos principais fatores da análise dos componentes principais (camarão)	101
Anexo 15. Estimativa dos autovalores das variáveis através do teste Scree (siri)	102
Anexo 16. Autovalores dos componentes principais dos	

elementos traço (siri)	102
Anexo 17. Componentes principais dos elementos traço (siri)	103
Anexo 18. Gráfico em três dimensões dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais (siri)	103
Anexo 19. Estimativa dos autovalores das variáveis através do teste Scree (peixe espada)	104
Anexo 20. Autovalores dos componentes principais dos elementos traço (peixe espada)	104
Anexo 21. Componentes principais dos elementos traço (peixe espada)	105
Anexo 22. Gráfico em três dimensões dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais (peixe espada)	105
Anexo 23. Análise dos componentes principais das amostras de músculo e fígado de peixe espada (PE e PEF)	106
Anexo 24. Estimativa dos autovalores das variáveis através do Teste Scree (corvina)	106
Anexo 25. Autovalores dos componentes principais dos elementos traço (corvina)	107
Anexo 26. Componentes principais dos elementos traço (corvina)	107
Anexo 27. Gráfico em duas dimensões dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais (corvina)	108
Anexo 28. Análise dos componentes principais das amostras de tecido muscular e fígado de corvina (CM e CF)	108
Anexo 29. Estimativa dos autovalores das variáveis através do Teste Scree (tainha)	109
Anexo 30. Autovalores dos componentes principais dos elementos traço (tainha)	109
Anexo 31. Componentes principais dos elementos traço (tainha)	110
Anexo 32. Gráfico em duas dimensões dos principais fatores encontrados na análise dos componentes principais (tainha)	110
Anexo 33. Análise dos componentes principais das amostras de tecido muscular e fígado de tainha (TM e TF)	111