



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA
BAHIA CENTRO DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
CURSO DE GRADUAÇÃO EM NUTRIÇÃO**

ERIVAL AMORIM GOMES JUNIOR

**ANÁLISE DE ESPÉCIES QUÍMICAS NO CARANGUEJO UÇÁ,
Ucides cordatus (Linnaeus, 1763) ENQUANTO
BIOINDICADOR DA CONTAMINAÇÃO DE MANGUEZAIS DO
ESTUÁRIO DO RIO SUBAÉ - BAHIA (BRASIL) POR METAIS
TÓXICOS**

Santo Antônio de Jesus-BA

2015

ERIVAL AMORIM GOMES JUNIOR

**ANÁLISE DE ESPÉCIES QUÍMICAS NO CARANGUEJO UÇÁ,
Ucides cordatus (Linnaeus, 1763) ENQUANTO
BIOINDICADOR DA CONTAMINAÇÃO DE MANGUEZAIS DO
ESTUÁRIO DO RIO SUBAÉ - BAHIA (BRASIL) POR METAIS
TÓXICOS**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado no formato de artigo científico ao curso de Nutrição, do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Nutrição.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Santos de Oliveira

Santo Antônio de Jesus - BA

2015

ERIVAL AMORIM GOMES JUNIOR

ANÁLISE DE ESPÉCIES QUÍMICAS NO CARANGUEJO- UÇÁ, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) ENQUANTO BIOINDICADOR DA CONTAMINAÇÃO DE MANGUEZAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SUBAÉ - BAHIA (BRASIL) POR METAIS TÓXICOS

Trabalho de conclusão de curso, apresentado no formato de artigo científico ao curso de Nutrição, do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Nutrição.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Santos de Oliveira

Aprovada em 07 de maio de 2015.

Prof. Dr. Fábio Santos de Oliveira
Orientador – UFRB

Prof.^a. Dr^a Sibeles de Oliveira Tozetto Klein
UFRB

Prof.^a. Dr^a Isabela de Matos Mendes da Silva
UFRB

Santo Antônio de Jesus - BA
2015

Análise de espécies químicas presentes no caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) enquanto bioindicador da contaminação de manguezais do estuário do Rio Subaé - Bahia (Brasil) por metais tóxicos

Erival Amorim Gomes Junior^a, Fábio Santos de Oliveira^a

^a Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Centro de Ciências da Saúde, Avenida Carlos Amaral, 1015, Cajueiro, 44574-490, Santo Antônio de Jesus, Bahia, Brasil.

RESUMO

Uma empresa de beneficiamento de chumbo operou no município de Santo Amaro - BA entre 1960 e 1993, causando grande contaminação por metais tóxicos na região de Santo Amaro-BA. Ao se considerar os riscos associadas a essa contaminação, este trabalho foi desenvolvido empregando o caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) como bioindicador da contaminação dessa região por metais tóxicos, através da avaliação da composição das espécies químicas presentes nos tecidos biológicos deste animal. Os espécimes foram coletados no estuário do Rio Subaé em seis diferentes pontos de amostragem, bem como repetidas em cinco expedições. Órgãos e tecidos dos animais foram submetidos a pré-processamento para análises químicas por digestão ácida, empregando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, sob aquecimento em bloco digestor. As determinações de Cu, Fe, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn, Mg, P, S, K e Ca foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Dentre os resultados encontrados, destaca-se a diferença nas concentrações dos elementos entre animais machos e fêmeas, e também com base na fase do desenvolvimento. Em todos os pontos de coleta foram encontrados registros de espécimes com concentrações acima do aceite pela legislação vigente, para um dos metais tóxicos. Maiores concentrações dos metais tóxicos foram registradas nas brânquias, seguido por hepatopâncreas e tecido muscular. Os níveis de contaminação do caranguejo-uçá representam riscos ecológicos e à população de Santo Amaro, sendo registrados em concentrações elevadas de Pb alcançando valores de até 16,4 vezes superior ao limite máximo preconizado pela legislação. Com base nos resultados encontrados, foi identificado níveis de contaminação nos espécimes coletados na região do estuário do rio subaé, sendo que essa contaminação está relacionada a fatores históricos da região de Santo Amaro-BA.

Palavras-chave: Caranguejo. Bioacumulação. Risco. Chumbo. Segurança Alimentar.

ABSTRACT

A Company of lead processing, which operated in the city of Santo Amaro – Ba between the years of 1960 and 1993 caused a huge contamination by toxic metals in this area. Considering the risks associated to the contamination, this work was developed using *Ucides cordatus* as a biomarker of the contamination of toxic metals in this area by the use of mineral compounds from different crab's organs and tissues. The animals were collected at six different points of collection in the estuary of Subae River in five trips. Organs and tissues of the animals were submitted to a previous procedure for chemical analysis by acid digestion using nitric acid, and hydrogen peroxide under heating in a digester block. The determinations of Cu, Fe, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn, Mg, P, S, K and Ca were made by a simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP OES). Among the findings, it was pointed out differences between the concentration of these metals in male and female animals. In addition, differences in the concentrations of these metals were found between animals in different stages of sexual maturation. At all points of collection, animals

were found with the concentrations of these metals above the accepted by current laws by at least, one metal. The highest concentrations of the toxic metals were found in the gills, followed by hepatopancreas, and muscle tissue. Levels of contamination for Pb reached values near to 16.4 times upon the accepted limit by current laws; thus it represents ecologic risks, and risk to the population who lives in Santo Amaro-BA. According to the findings, levels of contamination were found among the collected animals, and the contamination is related to historic events in this area.

Keywords: Crab. Bioaccumulation. Risk. Lead. Food Security.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial trouxe consigo grandes avanços principalmente no setor de produção e urbanização, sendo grande parte destes avanços de caráter tecnológico e de serviços (PEREIRA, 2012). Estes avanços aumentaram a capacidade de produção das indústrias, sejam elas de bens de consumo, ou de exploração de recursos naturais, porém junto com o aumento na capacidade de produção, ocorreu o aumento na produção de resíduos, sendo grande parte desses não degradáveis (PHILIPPI JR, 2005).

Os resíduos, quando não tratados, podem ser os grandes responsáveis pela contaminação do ar, lençóis freáticos e do solo, podendo assim afetar a saúde das pessoas expostas ao risco e, assim, aumentando a incidências de doenças relacionadas àquela contaminação (FIGUEIREDO et al., 2010).

No ano de 1960, foi instalada uma fábrica francesa de beneficiamento de chumbo, que fabricava ligas de chumbo no município de Santo Amaro, que fica situado no sul do Recôncavo da Bahia, e possui uma área de 604 km²(BRASIL, 2010).

A COBRAC foi uma empresa francesa que se instalou e funcionou neste município entre os anos de 1960 e 1993. Logo após os primeiros anos de funcionamento da fábrica, indícios da contaminação foram notados a partir da morte de animais em fazendas próximas a área da fábrica (CEPED, 1977 *apud* ANDRADE et al., 2013). Durante o período de funcionamento da empresa, a mesma não fazia a utilização métodos capazes de realizar um controle seguro do descarte de resíduos, o que causou uma grande contaminação ambiental no município, e, conseqüentemente, a contaminação da população da cidade por metais tóxicos (SÁNCHEZ, 2001).

De acordo com Anjos e Sánchez (2001), cerca de 490.000 toneladas de resíduos contaminados por metais tóxicos foram produzidos e irresponsavelmente descartados no ar e no solo da cidade. Além do descarte de resíduos contaminados no entorno da fábrica, parte da escoria produzida pela fábrica foi utilizada pela prefeitura municipal para a pavimentação de ruas e terrenos. Destaca-se também a contaminação dos manguezais e de animais aquáticos do estuário do Rio Subaé (ANJOS; SÁNCHEZ, 2001).

O ambiente aquático, quando contaminado por metais tóxicos, tendem a acumular esses metais em sedimentos e nos animais que ali vivem. (POURANG; GHOURCHIAN, 2005). Alguns metais tóxicos são considerados elementos essenciais para os animais. Dentre esses metais, o cobre é um elemento de extrema importância fisiológica para o caranguejo, atuando no processo de crescimento, e no funcionamento de algumas enzimas (TUZEN, 2009 *apud* RAHMANPOUR, 2014).

Comparando peixes, moluscos, e crustáceos como o camarão e caranguejo, como bioindicadores de contaminação por metais tóxicos, eles possuem diferentes comportamentos relacionados a concentração de diferentes metais tóxicos. Rahmanpour (2014) conclui que as razões para esses distintos comportamentos estão relacionadas a variações no metabolismo, hábitos alimentares, habitat, e diferenças fisiológicas e bioquímicas entre esses animais. De acordo com Mantelatto et. al. (1999), Vasquez et. al. (2001), crustáceos marinhos, incluindo caranguejos, podem ser empregados como bioindicadores de contaminação ambiental por metais tóxicos, visto que eles podem reter esses metais em seus corpos.

Salienta-se que o caranguejo também é utilizado como alimento pela população local, sendo uma importante fonte de proteína para comunidades ribeirinhas, bem como para geração de emprego e renda. Os impactos decorrentes da contaminação

deste animal envolvem, além da indicação de uma região poluída, a existência de riscos à saúde da população e a desvalorização deste recurso pesqueiro. De acordo com um estudo elaborado por Carvalho et al. (2003) pessoas expostas a contaminação por metais tóxicos como chumbo e cádmio, tiveram uma maior prevalência de alterações no sistema nervoso, alterações no metabolismo de vitamina D, e no metabolismo das células sanguíneas, apresentando anemia e problemas cognitivos como manifestações clínicas.

A partir do exposto, o objetivo deste trabalho foi realizar a análise da composição mineral do caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763), utilizando órgãos e tecido muscular, como uma espécie bioindicadora da contaminação por

metais tóxicos no município de Santo Amaro – Bahia.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 EQUIPAMENTOS

Um liofilizador Terroni LS 300D foi utilizado para realizar desidratação a frio das amostras. As digestões das amostras foram realizadas em um bloco digestor Tecnal TE-40/24 equipado com 40 tubos digestores e condensadores do tipo "dedo frio". A água ultra-pura utilizada em todos experimentos foi obtida a partir do deionizador Easypure II RF/UV (Barnsted Thermolyne, USA).

A detecção e quantificação de metais tóxicos nas amostras foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES), VISTA PRO (Varian, Mulgrave, Austrália) simultâneo com arranjo axial e equipado com detector de estado sólido com arranjo CCD (dispositivo de carga acoplada), que opera em comprimentos de onda na faixa de 167 a 785 nm para a determinação dos metais. O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução de referência multi elementar e o alinhamento da tocha foi realizado com uma solução de Mn 5,0 mg/L. Os comprimentos de onda foram selecionados considerando as intensidades de emissão dos sinais analíticos e a sensibilidade para a determinação da concentração de cada metal. As características e as condições experimentais estão expressas na Tabela 01.

Tabela 01 - Parâmetros instrumentais para as determinações por ICP OES.

CARACTERÍSTICAS E PARÂMETROS

Rádio-frequência do gerador (MHz) 40

Detector CCD

Diâmetro interno do tubo central da tocha (mm) 2,3

Policromador Grade de difração *Echelle* e prisma de dispersão de CaF₂

Faixa de comprimento de onda (nm) 167 – 785

Câmara de nebulização *Sturman-Masters* **Nebulizador** Ranhura em V

Potência de medida (W) 1200

Tempo de integração do sinal (s) 2,0

Vazão do gás do plasma (L/min) 15

Vazão do gás auxiliar (L/min) 1,5

Vazão gás de nebulização (L/min) 0,70

Cu 327,395; Fe 238,204;

Zn 213,857; Pb220,353;

Ni 231,604; Cd 214,439; Mn 260,568; Mg
Elementos e comprimentos de onda (nm) 279,800; P 213,618; S 181,972; K 766,491;
Ca 373,690

2.2 REAGENTES E UTENSÍLIOS

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram reagentes analíticos e todas as soluções foram preparadas utilizando água ultra pura com resistividade elétrica de pelo menos 18 MΩ cm.

Todas as vidrarias e materiais plásticos utilizados nos procedimentos de tratamento, digestão e análise foram descontaminados através da imersão dos mesmos em solução de ácido nítrico 10% (v/v) por um período mínimo de 12 horas seguido de lavagem em água deionizada.

2.3 AMOSTRAGEM

Para a escolha dos pontos de coleta dos animais do presente estudo foram realizadas expedições nos manguezais do estuário do Rio Subaé, sendo que a escolha destes pontos levou em consideração critérios como i) distribuição espacial no curso do Rio Subaé; ii) ocorrência do caranguejo-ucá, iii) condições de navegação e iv) acessibilidade. Um total de 06 (seis) pontos de coleta foram selecionados, obtidas as suas coordenadas geográficas com auxílio de um equipamento de georreferenciamento pelo Sistema de Posicionamento Global (GPS). Adicionalmente, também foi realizada a demarcação visual dos pontos de coleta através da utilização de fitas zebreadas afixadas às árvores do manguezal, facilitando o reconhecimento visual dos pontos de coleta, mesmo em condições adversas para obtenção do sinal por GPS. A figura 01 mostra o mapa do local, com localização dos pontos de coleta, e da área onde funcionou a fábrica.



- Fábrica
- P01 - no curso do Rio Subaé, próximo à região urbana;
- P02 - no curso do Rio Subaé, no perímetro urbano;
- P03 - São Bento das Lajes;
- P04 - extremidade norte da ilha Cajaíba;
- P05 - ilha Cajaíba, próximo a São Brás;
- P06 - ilha Cajaíba, próximo a São Francisco do Conde.

Figura 01 - Distribuição dos pontos de coletas nos maguezais no curso do Rio Subaé - BA.

A captura dos animais nos pontos de coleta foi realizada com o auxílio de pescadores locais, que empregaram as técnicas de “braceamento” e “tapado” (SOUTO, 2007), conforme ilustrado na Figura 02.

Figura 02 - Captura do caranguejo por meio das técnicas de braceamento (A) e tapado (B).

Durante as coletas os animais foram separados por pontos de coleta, e acondicionados em sacos plásticos de primeiro uso, para serem então transportados para os laboratório de análises químicas do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), em Santo Antônio de Jesus – Bahia.

Nos laboratórios os animais foram lavados com água destilada para a remoção de sujidades que pudessem causar alguma interferência nos resultados

finais, sendo em seguida induzidos a um estado de letargia, por meio da exposição dos mesmos ao gelo. Em seguida, foram coletados dados morfométricos, realizada a sexagem e definição do estado de maturação sexual de acordo com metodologia proposta por Pinheiro (2001).

Após coleta dos dados morfométricos, os animais foram eutanasiados por meio de punção na região do gânglio supra-esofágico e dissecados, empregando materiais cirúrgicos de aço inoxidável para a retirada de amostras de brânquias, hepatopâncreas e de tecido muscular. Em seguida, foram armazenados em tubos falcon ou frascos coletores e então transferidos para freezer e mantidos a aproximadamente -30°C até o tratamento das amostras.

2.4 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

da massa úmida (μ , g) sendo posteriormente congeladas até serem realizadas as

Previamente as amostras foram pesadas em balanças analíticas para aferição demais etapas. Para remoção da umidade presente nas amostras foi realizado o processo de liofilização, no qual as amostras congeladas foram rapidamente transferidas para um liofilizador e iniciado o processo até que a pressão registrada atingisse 150 μ mHg ou menos. Após a liofilização foi realizada uma nova pesagem das amostras, obtendo-se a massa seca (g) para então realizar a determinação do percentual de massa seca. O cálculo foi baseado na seguinte fórmula: $ms\% = \frac{ms(g)}{\mu(g)} \cdot 100$. Foi realizado o registro dos percentuais de massa seca para cada amostra, pois mesmo empregando amostras desidratadas em todos procedimentos subsequentes, foi possível obter o valor da massa úmida nas mesmas condições e então comparar com os valores preconizados por legislação.

A fim da obtenção de quantidades mais representativas das amostras dos tecidos biológicos dos espécimes, amostras compostas foram obtidas a partir de um pool de amostras de até 3 amostras dos mesmos órgãos de diferentes animais, coletados no mesmo ponto, que eram do mesmo sexo, e da mesma fase do desenvolvimento sexual.

Estas amostras compostas foram homogeneizadas e trituradas utilizando almofarizes e pistilos de porcelana, e então peneiradas através de malhas de nylon de 200 μ m de abertura, obtendo-se menor granulidade e uniformidade no tamanho das partículas a serem digeridas.

Para a realização da digestão ácida das amostras foi utilizado o procedimento

sugerido por EPA (1991) e Ramos (2012), com alguns ajustes ao método. O processo de digestão foi realizado através da utilização de blocos digestores equipados com condensadores do tipo “dedo frio” afim de minimizar as perdas de ácido nítrico por evaporação.

O método foi baseado na adição de 200 mg das amostras trituradas em tubos digestores, 5 mL de ácido nítrico concentrado, mantendo-se por um período de 12 horas à temperatura de 50 °C. Posteriormente, foi realizado aquecimento gradativo, até atingir a temperatura de 140°C durante 4 horas. Em seguida, procedeu-se o resfriamento e adição de 2 mL de peróxido de hidrogênio p.A., com subsequente retomada do aquecimento gradativo até a temperatura de 140°C por um período mínimo de 4 horas. Em todos procedimentos, buscou-se realizar os ensaios em triplicada, sendo realizados em duplicata apenas quando a massa de amostra disponível não permitia outra repetição.

Concluída a digestão das amostras, as soluções obtidas foram transferidas para balões volumétricos de 20 mL, completando-os com água ultrapura até a marca de aferição. Estas foram transferidas para frascos de polietileno e mantidas lacradas e rotuladas.

A determinação de cádmio, cálcio, chumbo, cobre, enxofre, ferro, fósforo, magnésio, manganês, níquel, potássio e zinco nas soluções dos digeridos foram realizadas empregando um espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES), sendo estas medidas realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia e no Departamento de Química da Universidade Estadual de Santa Cruz (Bahia).

O programa Microsoft Excel 2013 foi utilizado para a tabulação dos dados e realização da conversão das concentrações obtidas em mg/L para mg/kg de massa úmida, possibilitando assim a comparação dos valores obtidos com os valores preconizados pelas legislações vigentes. Foi também utilizado do programa Statistica para a realização de uma análise de correlação estatística entre as concentrações encontradas e os pontos de coleta.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE *UCIDES CORDATUS*

No presente trabalho foram analisadas um pool de 68 amostras, referentes a 97 espécimes de caranguejo-uçá utilizados enquanto bioindicadores de

contaminação por metais tóxicos no estuário do Rio Subaé em Santo Amaro - BA. Os resultados apresentados envolvem concentrações expressas em miligrama da espécie química por quilograma de massa úmida das amostras de órgãos e tecidos.

As coletas dos animais foram realizadas em 05 expedições, entre o período de novembro de 2012 a outubro de 2014, sendo realizadas amostragens sob diferentes condições climáticas. A distribuição dos animais coletados e analisados no presente trabalho está descrita na Tabela 02.

Tabela 02 - Quantitativo de espécimes coletos por data de coleta.

| Data da coleta | Pontos de coleta | Quantidade de espécimes |
|--------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 10 de Novembro de 2012 | P03 P04 | 24 animais |
| 28 de Fevereiro de 2013 | P01P03 P05 P06 | 25 animais |
| 27 de Maio de 2013 | P01 | |
| 26 de Outubro de 2013 | P04 P05 | 10 animais |
| | P01 P02 P03 P04 P05 | 24 animais |
| 16 de junho de 2014 | P01 P04 P05 | 14 animais |

Com base nos dados relacionados ao sexo dos animais coletados, foram obtidas 22 amostras de fêmeas, o que representa um percentual de 32,35% e 46 amostras de macho, o que representa 67,65% do total das amostras.

O maior percentual de machos capturados com relação as fêmeas é explicado por Sastry (1983), indicando que os machos ficam mais tempo expostos fora das galerias, devido a disputas de territórios para atrair as fêmeas, contribuindo para uma maior facilidade na captura manual dos machos.

Com relação a fase do desenvolvimento dos animais foram analisadas 50 amostras de animais adultos, o que representa 73,52% do total de amostras. Foram também analisadas 16 amostras de animais sub-adultos e somente 2 de animais pré puberes, o que representa um percentual de 23,52% e 2,94%, respectivamente. O baixo número de animais do pré-púberes, pode ser explicado devido a facilidade em que os mesmos adentram as galerias, bem como a profundidade em que os mesmos permanecem, fatores que dificultam a sua captura. Adicionalmente, há uma certa resistência dos catadores em capturar animais de pequeno porte.

Com relação aos órgãos e tecidos analisados, foram analisadas 25 amostras de brânquias (36,76%), 25 de hepatopâncreas (36,76%) e 18 amostras de tecido muscular, o que representa 26,47% do total de amostras de órgãos e tecidos.

Conforme citado na metodologia, as coletas ocorreram em 6 diferentes pontos de coleta, porém a quantidade obtida de animais não ocorreu de maneira uniforme, principalmente devido a aspectos como condições de navegação e ocorrência dos animais nos dias das coletas. A Figura 03 ilustra o percentual de animais coletados por ponto de coleta

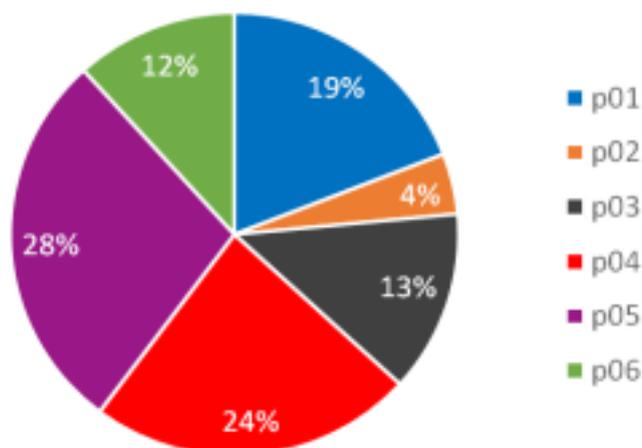


Figura 03 - Percentual de amostras coletadas em função do ponto de coleta

3.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS DO *UCIDES CORDATUS*

3.2.1 Avaliação das concentrações médias

Uma vez realizada a determinação da composição mineral em amostras de órgãos e tecidos de espécimes do caranguejo-uçá, é relevante comparar os valores obtidos com limites de referência. A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 42, de 29 de agosto de 2013 (BRASIL, 2013), regulamenta e aprova os limites máximos de contaminante inorgânicos em alimentos (Pb e Cd) e o Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965 (BRASIL, 1965) estabelece os limites máximos toleráveis de metais em alimentos (Cu, Zn, Ni). A Tabela 03 representa os valores médios globais dos metais encontrados nas amostras coletadas na região, assim como os limites preconizados por legislação.

Tabela 03 - Concentração de metais em peso úmido e limite máximo de tolerância brasileiro, em mg/kg.

| Elemento | Média (mg/kg) | Limite preconizado (mg/kg) |
|----------|---------------|----------------------------|
| Cu | 65,90 | 30 |

Fe 120,51 -
Zn 71,65 50
Pb 2,20 0,5
Ni 3,44 5
Cd 0,35 0,5
Mn 5,21 -
Mg 1053,64 -
P 4244,96 -
S 4367,22 -
K 6690,93 -
Ca 6105,18 -

Com base nos resultados obtidos por meio da análise de espécies químicas presentes no caranguejos-uçá, no estuário do rio Subaé, apresenta-se valores médios para cobre de aproximadamente 65,89 mg/kg, o que corresponde a um valor mais que duas vezes superior ao preconizado na legislação. O valor da concentração média de zinco foi de aproximadamente 71,64 mg/kg, valor também acima do preconizado pela legislação. Com relação a concentração média de chumbo, a mesmo apresenta uma média de 1,7 mg/kg, o que corresponde aproximadamente a um valor 3 vezes superior ao que é regulamentado pela legislação (BRASIL, 2013). Para valores de níquel e cádmio, os valores médios encontram-se dentro do que é preconizado pelas legislações, 3,44 e 0,34 mg/Kg respectivamente.

Por outro lado, mesmo nos casos em que as concentrações médias encontravam-se abaixo dos limites seguros, algumas amostras apresentaram concentrações superiores às máximas aceitas pelas legislações. Por exemplo, para cádmio, um total de 10 amostras, representando 14,7% do total, apresentaram valores acima do preconizado pela RDC (BRASIL, 1965; BRASIL, 2013). Desta maneira, ainda que valores médios apontem pela ocorrência de níveis seguros, é importante destacar que a ainda assim ingestão desses animais pode apresentar riscos à saúde, devido as elevadas concentrações de metais tóxicos em alguns espécimes.

3.2.2 Determinação das espécies químicas do *Ucides cordatus* em função do

sexo dos espécimes

Em uma avaliação nos teores dos metais em função do sexo, foram encontradas algumas diferenças significativas no teor dos metais. As Figuras 04 - 06 ilustram a comparação dos teores das espécies químicas em função do sexo.

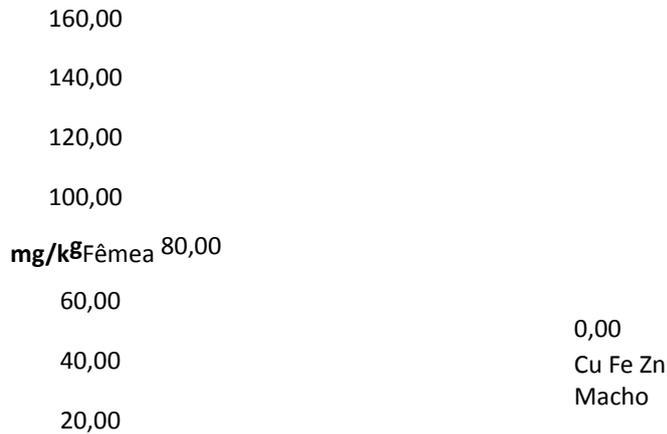


Figura 04 - Concentrações médias de Cu, Fe e Zn em função do sexo.

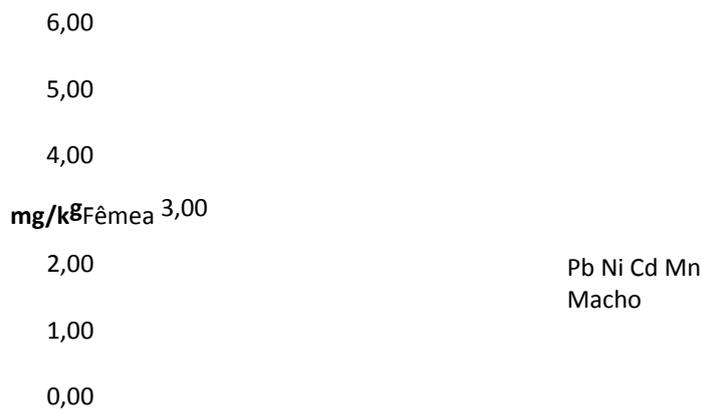
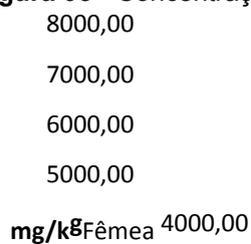


Figura 05 - Concentrações médias de Pb, Ni, Cd e Mn em função do sexo.



| | |
|---------|-------------|
| 3000,00 | 0,00 |
| 2000,00 | Mg P S K Ca |
| 1000,00 | Macho |

Figura 06 - Concentrações médias de Mg, P, S, K e Ca em função do sexo.

Dentre os resultados apresentados, as fêmeas apresentaram maiores teores médios de cobre, ferro, fósforo e cálcio. Já os machos apresentaram maiores teores médios de zinco, chumbo, níquel, manganês, magnésio, enxofre e potássio. As diferenças mais significativas foram para cobre, ferro, chumbo e níquel, sendo que a concentração de cobre nas fêmeas foi duas vezes superior ao valor em machos.

Woll (2006 *apud* Ramos 2012) sugere que hábitos migratórios distintos entre machos e fêmeas podem influenciar na concentração de espécies químicas em seus corpos, porém o mesmo não cita os motivos. O mesmo autor também acredita que diferenças nas concentrações de metais nesses animais possam ser ocasionadas devido a atividades metabólicas distintas.

3.2.3 Determição das espécies químicas presentes no *Ucides cordatus* em função da fase do desenvolvimento dos espécimes

As Figuras de 07 a 09 apresentam dados obtidos através da análise das concentrações medias em função da fase de crescimento dos animais (adulto, sub adulto e pré-púbere).

| | |
|--------|-----------------------|
| 140,00 | |
| 120,00 | |
| 100,00 | |
| mg/kg | Adulto 80,00 |
| 60,00 | 0,00 |
| 40,00 | Cu Fe Zn |
| 20,00 | Sub Adulto Pré púbere |

Figura 07 - Concentrações de Cu, Fe e Zn em função da fase de desenvolvimento.

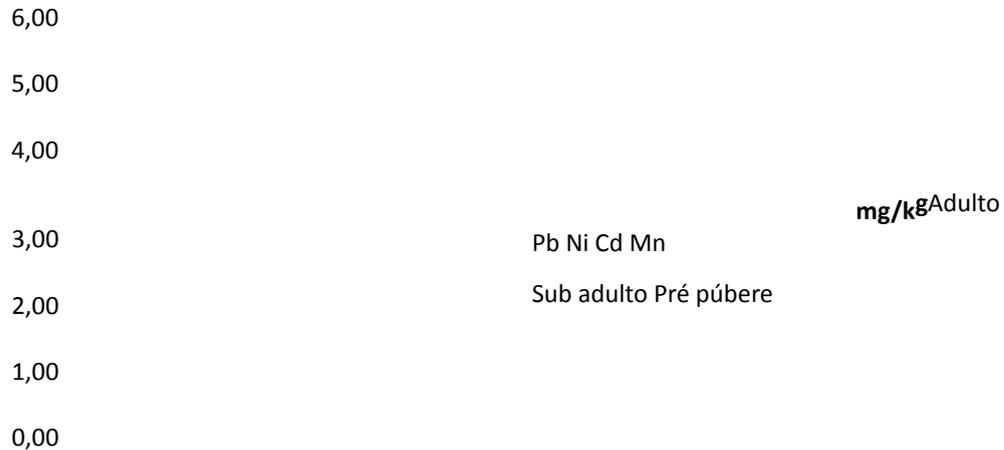


Figura 08 - Concentrações de Pb, Ni, Cd e Mn em função da fase de desenvolvimento.

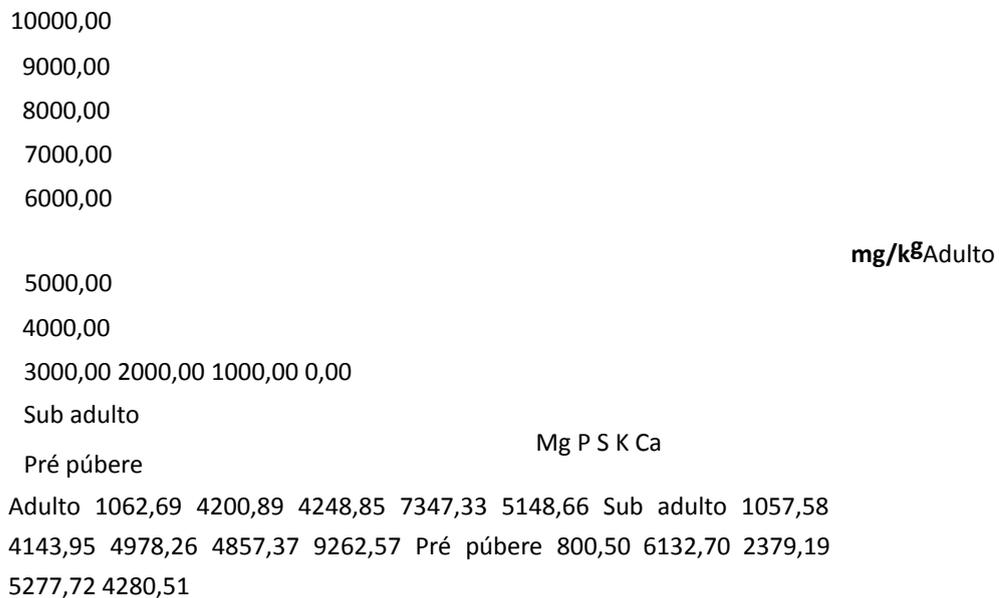


Figura 09 - Concentrações de Mg, P, S, K e Ca em função da fase de desenvolvimento

As figuras mostram que o caranguejo-uçá apresenta diferentes comportamentos quanto a bioacumulação de metais nos diferentes estágios da vida. A fase de desenvolvimento em que foram encontradas as maiores concentrações de metais foi a fase sub adulta, onde as concentrações médias de cobre, zinco, chumbo, níquel, cádmio, manganês, magnésio, enxofre e cálcio foram mais elevadas em comparação as outras fases de desenvolvimento. Quando comparado a animais pré púberes, esse aumento nas concentrações dos metais pode ser relacionado a um

maior tempo de exposição a contaminação, porém a tendência é que esses níveis fossem ainda maiores nos animais adultos.

Uma possível explicação para a não ocorrência de maiores concentrações de metais tóxicos nos animais adultos quando comparados aos sub-adultos é descrita em alguns trabalhos da literatura relatando que após certo tempo na presença de agentes contaminantes, os animais apresentam mecanismos de adaptação e redução dos níveis desses contaminantes (HARRIS; SANTOS, 2000 *apud* SILVA *et al.*, 2011).

Segundo Burggren e McMahon (1988 *apud* Silva *et al.*, 2011) os elevados níveis de cobre nas brânquias dos animais sub adultos são decorrentes da constituição química da hemocianina, pigmento respiratório dos caranguejos, porém a medida em que os caranguejos evoluem, eles passam a ser mais terrestres, e assim diminuem a área branquial. Nos animais adultos, foram encontrados altos teores de ferro e potássio, quando comparado com as demais fases do desenvolvimento.

3.2.4. Distribuição das espécies químicas entre os tecidos biológicos do *Ucides cordatus*

A capacidade de absorção e retenção de espécies químicas pelo caranguejo uçá faz com que o mesmo possa ser empregado como um bioindicador de contaminação por metais tóxicos. Esses metais são acumulados em diferentes tecidos e órgãos do animal, mesmo o animal possuindo mecanismos biológicos de desintoxicação conforme sugerido por Castilho (2006). De acordo com Pinheiro *et al.* (2012) a tendência é de que as maiores concentrações de metais no geral ocorram no hepatopâncreas, visto que esse órgão desempenha uma importante função biológica de desintoxicação dos animais, sendo o assim o órgão mais afetado.

Ahearn *et al.* (2004) sugere que a principal fonte de contaminação dos animais é através do contato com a água e sedimentos contaminados, através de estruturas permeáveis, como as brânquias. Rainbow (1997) infere que após o contato do animal com a fonte de contaminação, esses metais tornam-se presentes em diferentes estruturas corpóreas, onde desempenham papel metabólico, no caso dos metais essenciais e no caso de metais não essenciais, ou essenciais em quantidades excessivas, os mesmos são transportados para regiões onde os efeitos tóxicos possam ser reduzidos ou eliminados, como o hepatopâncreas.

A partir da análise dos órgãos e tecidos do caranguejo-uçá realizada no presente trabalho (Figuras 10-12), verificou-se que brânquias foi o órgão que apresentou maiores concentrações de cobre, ferro, chumbo, cádmio e potássio em

relação aos outros órgãos. No hepatopâncreas foi encontrado concentrações de zinco, níquel, manganês, magnésio, fósforo e enxofre superiores aos outros órgãos. No tecido muscular, apenas cálcio foi encontrado em concentrações superiores aos outros órgãos

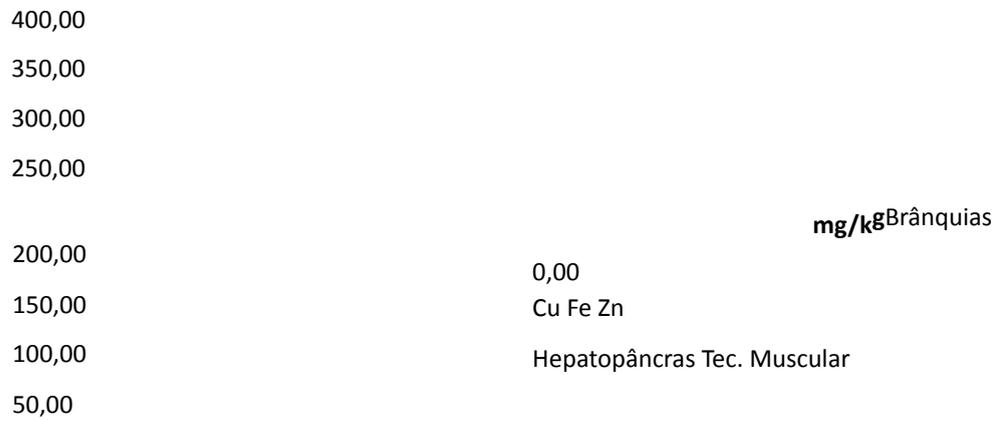


Figura 10 - Concentração de Cu, Fe e Zn em função dos órgãos.

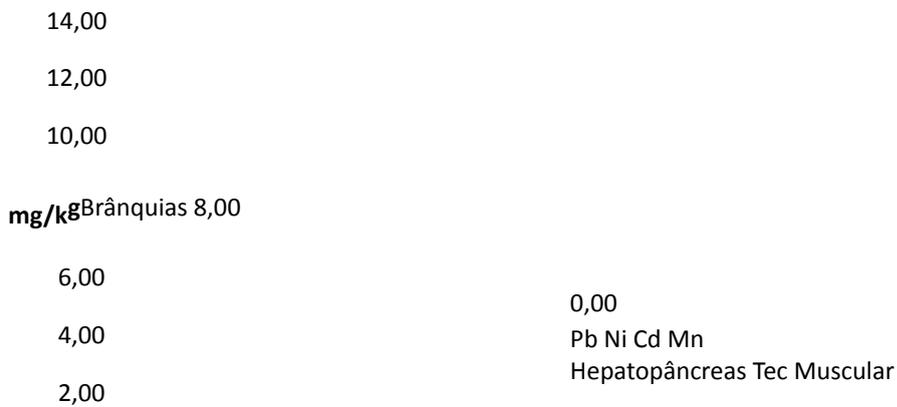
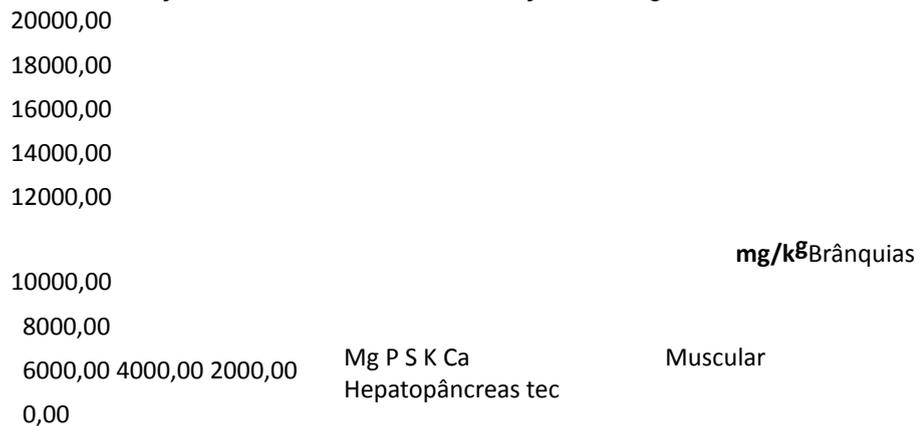


Figura 11 - Concentração de Pb, Ni, Cd e Mn em função dos órgãos.



Brânquias 735,85 3426,33 4183,46 7589,28 10575,75
Hepatopâncreas 1376,66 5454,80 4508,15 7298,12 1333,99
tec Muscular 1028,75 3656,14 4416,51 4649,82 10965,04

Figura 12 - Concentração de Mg, P, S, K, Ca em função dos órgãos.

Destaca-se os elevados valores de níquel (5,57 mg/kg) no hepatopâncreas, o que representa níveis médios superiores ao máximo permitido (5,0 mg/kg) conforme a legislação (BRASIL, 1965). Concentrações elevadas de metais como o níquel no hepatopâncreas corroboram com resultados obtidos por Ramos (2012), no qual em uma análise de metais em caranguejos identificou-se uma elevada concentração de metais no hepatopâncreas. Este fenômeno é explicado por Pinheiro et al. (2012) devido a função detoxificante do hepatopâncreas.

Por outro lado, elevados níveis de cobre, chumbo e cádmio encontrados nas brânquias são compatíveis com o estudo de Ahearn et al. (2004), que infere que a contaminação destes animais, quando se deve ao contato com água e sedimentos, ocorre através de estruturas permeáveis, como as brânquias. Os valores para cobre, chumbo e cádmio nas brânquias foram respectivamente de 68,57 mg/kg, 2,87 mg/kg e 0,43 mg/kg, o que representa valores médios 2,3 vezes maiores que o permitido pela legislação para cobre e 5,7 vezes maior que os níveis seguros para chumbo, não ultrapassando os limites máximos aceitos para cádmio.

Mesmo não sendo o tecido no qual apresentou as maiores concentrações desses metais dentre os tecidos analisado, foi encontrado 1,83 mg/kg de chumbo e 84,15 mg/kg de zinco em amostras de tecido muscular, valores estes acima dos preconizados por legislação em 3,7 vezes para chumbo e 1,7 vezes para zinco.

Mesmo considerando que o tecido muscular do caranguejo-uçá é mais consumido pela população, bem como que o hepatopâncreas e brânquias são consumidos por poucos, ainda assim não se pode desconsiderar os riscos. Na culinária regional estes animais são frequentemente cozidos inteiros, sendo que é possível que os metais tóxicos presentes nas brânquias, hepatopâncreas, ou mesmo na carapaça do animal migrem para as frações mais consumidas do alimento, após preparo.

Apesar dos dados até então apresentados indicarem riscos alimentares, para uma avaliação mais apurada dos reais riscos vinculados ao consumo enquanto alimento do caranguejo-uçá capturado nesta região implica na quantificação da

ingestão diária média deste animal pelos diferentes grupos populacionais de Santo Amaro.

3.2.5 Determinação de espécies químicas presentes no *Ucides cordatus* em função do ponto de coleta

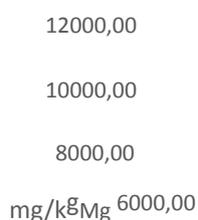
Os animais coletados para análise foram distribuídos em seis diferentes pontos de coleta, porém o quantitativo de espécimes coletadas não ocorreu de maneira uniforme, devido a condições de maré e também índice populacional dos caranguejos. A Figura 01 representa o mapa do local com os pontos de coleta e região da fábrica, enquanto que as Figuras 13-15 ilustram a variação das concentrações das espécies químicas analisadas em função dos pontos de coleta.



Figura 13 - Concentração de Cu, Fe e Zn em função dos pontos de coleta.



Figura 14 - Concentração de Pb, Ni, Cd e Mn em função dos pontos de coleta



| | 4000,00 | 2000,00 | 0,00 | |
|---|---------|---------|------|---|
| | | | | K |
| P | | | | Ca |
| S | | | | P02 P01 P04 P05 P03 P06 |
| | | | | Mg 731,09 974,74 920,16 1104,19 914,00 1613,15 |
| | | | | P 1912,08 4545,23 3444,87 4101,55 4921,32 5793,78 |
| | | | | S 3404,22 4878,51 4158,27 4592,87 3748,91 4503,30 |
| | | | | K 3621,50 3911,12 6702,59 6229,40 10856,94 8687,55 |
| | | | | Ca 3731,95 10334,29 6654,69 6919,92 1666,58 2184,06 |

Figura 15- Concentração de Mg, P, S, K e Ca em função dos pontos de coleta

Com base na legislação para cobre, zinco, chumbo, níquel e cádmio (BRASIL, 1965; BRASIL, 2013) foi identificado a presença de níveis elevados desses elementos em pontos de coletas distintos, sendo que o ponto que obteve maior índice de contaminação foi o ponto 06. O mesmo só não apresentou limites acima do preconizado apenas para cádmio. O ponto 02 foi o ponto no qual apresentou menores valores de contaminação, apresentando níveis acima do tolerado apenas para cobre, porém não foi possível realizar a quantificação de Pb e Cd devido as valores estarem abaixo do limite de quantificação do equipamento.

Com base nos dados apresentados, torna-se possível a identificação de zonas de contaminação dos animais. Essas zonas são caracterizadas pelas altas quantidades de metais, acima dos limites máximos toleráveis, tornando assim o caranguejo impróprio para o consumo.

É de suma importância também relacionar a distância dos pontos para o local onde funcionava a fábrica, assumindo que esta é uma importante fonte de contaminação por metais tóxicos. A distância entre os pontos e a fábrica estão expressos na tabela 04.

Tabela 04 - Distância entre os pontos de coleta e local de funcionamento da fábrica.

| Ponto de coleta | Distância da fábrica (Km) |
|-----------------|------------------------------|
| 01 | 5,856 |
| 02 | 4,866 |
| 03 | 8,540 |
| 04 | 6,550 |
| 05 | 8,044 |
| 06 | 12,466 |

P06 0,1079 0,6983 0,9982 0,8152 0,5615 1,0000 p=0,767 p=0,025 p=0,000 p=0,004
p=0,091 p=----

4 CONCLUSÕES

Foi confirmado pelos resultados desse trabalho que o caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) é um importante bioindicador de contaminação ambiental por metais tóxicos devido a características fisiológicas que tendem a absorção e retenção desses metais. Verificou-se neste estudo que a distribuição de elementos químicos nestes animais varia em função do sexo e fase do desenvolvimento sexual, considerando diferenças fisiológicas, no tempo de exposição e adaptação frente a metais tóxicos.

Com base nos resultados desse trabalho foi possível identificar e quantificar a atual situação de contaminação por metais tóxicos no estuário do rio Subaé por meio da utilização do *Ucides cordatus* como um bioindicador.

O estudo também possibilitou a caracterização da distribuição de metais tóxicos ao longo do estuário do rio Subaé, verificando-se que em todos os pontos de coleta há registro de espécimes que apresentavam níveis de contaminantes acima do considerado seguro pela legislação vigente, indicando também que pontos adjacentes são influenciados por similares fontes de contaminação e mecanismos de transporte destes poluentes.

Conclui-se que o consumo do caranguejo-uçá representa riscos a população, especialmente para indivíduos que consumam brânquias e hepatopâncreas deste animal, uma vez que foram os órgãos mais contaminados por metais tóxicos, havendo também riscos quanto ao consumo do tecido muscular.

Verifica-se a importância do desenvolvimento de trabalhos específicos, que relacionem as concentrações de metais encontradas nos animais a ingestão diária média da população exposta, para avaliar o risco de contaminação por metais tóxicos por meio da ingestão do caranguejo.

REFERÊNCIAS

AHEARN, G. A.; MANADAL, P.K.; MANDAL, A. Mechanisms of heavy metal sequestration and detoxification in crustaceans: a review. **Journal of Comparative Physiology B**, v. 174, p. 439-452, 2004.

ANDRADE, M. F. D. E.; ROBERTO, L.; MORAES, S. Contaminação por chumbo em santo amaro desafia décadas de pesquisas e a morosidade do poder público. **Ambiente & Sociedade**, v. XVI, p. 63–80, 2013.

ANJOS, J. A. S. A.; SÁNCHEZ, L. E. Plano de gestão ambiental para sítios contaminados de resíduos industriais: o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. **Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 10, n. 4, p. 306-309, 2001.

CASTILHO, G. G. Aspectos reprodutivos do caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (Crustacea, Brachyura, Ocypodidae), na baía de Antonina, Paraná, Brasil. Dissertação (Ciências Veterinárias) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

BRASIL. ANVISA 2013. **Diário Oficial da União** – seção. 1 n. 168, sexta-feira, 30 de agosto de 2013. ISSN 1677-7042. p. 33-35.

BRASIL. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. D.O.U. - **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, de 09 de abril de 1965.

BRASIL. IBGE- Instituto brasileiro de geografia e estatística 2010. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/link.php?codigo=292860>>. Acesso em: 15 abr. 2015.

CARVALHO, F. M. et al. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. **Rev Panam Salud Publica**. v. 13, n. 1, p. 19 – 24, 2003

EPA Method 200.3. Environmental Protection Agency. **Sample preparation procedures for spectrochemical determination of total recoverable elements in biological tissues**. EPA/600-4-91/010. Office of Research and Development, Wasington, DC, 1991.

FIGUEIREDO, J. A. S. et al. The Rio dos Sinos watershed: an economic and social space and its interface with environmental status. **Brazilian Journal of Biology**. v. 70, n. 4 (suppl.), p. 1131-1136, 2010.

MANTELATTO, F. L. M et al. Heavy metals in the shrimp *Xiphopenaeus kroyeri* (Heller, 1862) (crustacea, penaeidae) from Ubatuba Bay, Sao Paulo, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 62, 1999. p. 152–159.

PEREIRA, S; CURI, R. C. Meio Ambiente Impacto Ambiental e Desenvolvimento. REUNIR – **Revista de Administração, Contabilidade e Sustentabilidade**, vol. 2, nº 4, p.35-57, Set-Dez/2012.

PHILIPPI Jr, A. **Saneamento, saúde e ambiente**: fundamentos para um desenvolvimento sustentável. Barueri, SP: Manole, 2005.

PINHEIRO, M. A. A.; FISCARELLI, A. G. **Manual de Apoio à Fiscalização do Caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*)**. Curitiba: Ed. Grafitec, 2001.

PINHEIRO, M. A. A. et al. Accumulation of six metals in the mangrove crab *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae) and its food source, the red mangrove *Rhizophora mangle* (Angiosperma: Rhizophoraceae). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 81 p. 114–121, 2012.

POURANG, N.; DENNIS, J. H.; GHOURCHIAN, H. Distribution of heavy metals in *Penaeus semisulcatus* from Persian Gulf and possible role of metallothionein in their

redistribution during storage. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.100, p.71–88, 2005.

RAHMANPOUR, S.; ASHTIYANI, S. M. L.; GHORGHANI, N. F. Biomonitoring of heavy metals using bottom fish and crab as bioindicator species, the Arvand River. **Toxicology and Industrial Health**, DOI: 10.1177/0748233714554410, 2014.

RAINBOW, P.S. Ecophysiology of trace metal uptake in crustaceans. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 44, p. 169-175, 1997.

RAMOS, M. A. V. **Avaliação preliminar dos teores de metais traço em peixes e crustáceos provenientes da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2012.

SÁNCHEZ, L. E. **Desengenharia**: passivo ambiental na desativação de empreendimentos industriais. São Paulo: EDUSP, 2001.

SASTRY, A. N. Ecological aspects of reproduction. In: VERNBERG, F.J.; VERNBERG, W. B. (Eds). *The Biology of Crustacea*. **Environmental adaptations**. New York, Academic Press, v.8, 383 p., 1983.

SILVA, P. P. G. et al. Acumulação de metais no caranguejo-uçá, *ucides cordatus* (linnaeus, 1763) (brachyura, ucididae), em Cubatão (SP), **XIV Congresso Latino Americano de Ciências do Mar – XIV COLACMAR**. Balneário Camboriú, 2011.

SOUTO, F. J. Uma abordagem etnoecologica da pesca do caranguejo *Ucides cordatus*, Linnaeus 1763 (Decapoda Brachyura) no manguezal do distrito de Acupe (Santo Amaro – BA), *Biotemas*, V.20, p. 69-80, 2007

VAZQUEZ, F. G. et al. Metals in fish and shrimp of the campeche sound, Gulf of Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.67, p.756–762, 2001.