

## O USO DA QUIMIOMETRIA NA AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM PEIXES

BARROS, B.de C.V.<sup>1</sup>; PEREIRA, S. F. P.<sup>2</sup>; PALHETA, D. da C.<sup>3</sup>; PALHETA, A. P. S.<sup>4</sup> SOUTO, P. S. S.<sup>5</sup>

**RESUMO** - Foram coletadas 25 amostras na área de proteção ambiental (APA) do igarapé Gelado no município de Parauapebas estado do Pará. A abertura das amostras foi feita em microondas utilizando ácidos fortes e peróxido. Os metais Ag, Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, Sr e Zn foram analisados através da técnica da espectrometria da emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES). Todos os elementos mostraram excelentes correlações (0,934-1,000) entre si com exceção do Pb. Através da análise de componentes principais (PCA) foi possível explicar a maioria dos resultados (Fator 1-91,83%) e também mostrou que só o Pb não faz parte do grupo de elementos analisados. Através do cálculo da Anova verificou-se que as médias dos elementos em tecido de peixe diferem significativamente ( $F_{\text{crítico}} < F_{\text{calculado}}$ ), e no estudo hierárquico de agrupamentos (HCA) os elementos que apresentaram as maiores similaridades foram Ag, Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Na, Pb, Sr e Zn. A maior variabilidade dos resultados foi do potássio verificado através do boxplot com alguns resultados anômalos (outlier) para Ca, K, Mg e P. As análises apresentadas mostram que os elementos presentes no igarapé gelado, inclusive os metais pesados, estão sendo absorvidos pelos peixes e que os níveis de concentração em alguns elementos podem causar danos a saúde da população que consome estas espécies.

*Palavras-chave: Peixe, Estatística, elementos químicos, APA igarapé Gelado*

### 1. INTRODUÇÃO

A Área de Preservação Ambiental Igarapé Gelado localiza-se no estado do Pará, entre as latitudes 06°00'10S e 05°52'20S e longitudes 50°28'78"W e 49°57'30"W. Esta APA foi criada pelo Decreto nº97.718 de 5 de maio de 1989 da Presidência da República. No decreto de criação ficou estabelecido que o IBAMA seria o responsável pela indicação das atividades a serem desenvolvidas na área. Entretanto, a Resolução 242, de 20 de junho de 2005 da Agência Nacional de Águas, outorgou à Companhia Vale do Rio Doce (CVRD) o direito de uso dos recursos hídricos da APA por 20 anos, com a finalidade de mineração.

A concepção do que seja preservação ambiental do ponto de vista do IBAMA e da CVRD não são equivalentes, pois os interesses são distintos: o primeiro quer protegê-la e com isso garantir a permanência de todo o ecossistema; o segundo quer também protegê-la como condição para explorar o ferro do solo que a sustenta.

A utilização dos recursos hídricos da APA com a finalidade de mineração levantou a possibilidade de estar havendo poluição naquelas águas.

---

1- Laboratório Central do Estado do Pará- LACEN/SESPA. brunocvb@yahoo.com.br

2- Laboratório de Química Analítica da Universidade Federal do Pará.

3- Laboratório de Análises de Mineral - Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA)

4- Laboratório de Zoologia - Museu Paraense Emílio Goeldi;

5- Instituto de Saúde e Produção Animal-ISPA/UFRA.

A possibilidade de contaminação a partir da atividade poluidora, a qual durante a exploração do solo e sub-solo, favorece a desagregação ou descomplexação de metais pesados, tais como Fe, Mn, Zn, Cd e Al, leva à possibilidade de contaminação do solo, sub-solo e águas interiores, favorecendo o acúmulo destes elementos na biota aquática, além da dispersão destes para todo o meio circunjacente (Ossana, 1979).

A quimiometria é uma área da química usada em diversas áreas do conhecimento que utiliza a estatística na avaliação de dados químicos. A estatística (descritiva e multivariada) é uma excelente ferramenta para avaliar o comportamento dos elementos químicos em determinada matriz, principalmente naqueles casos onde o número de resultados gerados é muito grande como no caso de resultados gerados pelo método da emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Este trabalho teve como objetivo principal avaliar as intercorrelações entre os elementos químicos determinados em tecidos de peixe através da técnica do ICPOES em 4 espécies de peixe (tucunaré, acará, piranha e branquinha) coletados no Igarapé Gelado localizado no município de Parauapebas no estado do Pará.

## **2. METODOLOGIA**

Foram utilizadas 25 amostras de peixes capturados na Microbacia do Rio Itacaiúnas-Igarapé Gelado em Carajás, Pará, que faz parte da bacia do rio Tocantins, através da captura por meio de pesca utilizando-se redes tipo tarrafa. Os locais de amostragem foram georeferenciados através de um GPS (global positioning system).

Os peixes capturados foram transportados sob refrigeração até o laboratório de patologia veterinária do Instituto de Saúde e Produção Animal- ISPA na UFRA. Os espécimes foram pesados em balança de precisão e mensurados os comprimentos totais através de ictiômetro, considerando a medida da boca até a ponta da nadadeira caudal do peixe.

A identificação taxonômica dos peixes foi realizada no laboratório de Zoologia /UFRA e do Museu Emilio Goeldi, utilizando-se parâmetros-chaves de classificação. Sendo as amostras preservadas em álcool a 70% e mantidas nos laboratórios para futuros estudos e manutenção. Encontraram-se os seguintes espécimes: Piranha (*Serrasalmus* spp.), Branquinha (*Potamorhina* spp.), Tucunaré (*Cichla* spp.) e Acará (*Geophagus*).

Este trabalho foi realizado pela Universidade Federal Rural da Amazônia em parceria com o Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LAQUANAM) da UFPA e Laboratório Central da Eletronorte.

Para decomposição total de amostras foi utilizado o sistema de aquecimento de amostras por radiação de microondas DGT 100 da Provecto. Retirou-se a parte dorsal da espécie triturou-se e efetuou-se a secagem em estufa a 40°C por 48 horas. Em cada reator foi pesada aproximadamente 0,20 g de peixe, em seguida procedeu-se o procedimento de abertura utilizando 3 programas de dissolução, com combinações diferentes dos reagentes: ácido nítrico suprapur 65 % (Merck); ácido sulfúrico suprapur 98 % (Merck); peróxido de hidrogênio 32% pa (Synth); ácido perclórico 70% pa (Merck). As soluções resultantes deste procedimento foram então aferidas com água destilada em um balão volumétrico de 50 mL para posterior análise elementar.

A análise dos elementos foi realizada através da técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado ICP-AES, modelo Vista-Pro, Varian. O controle de qualidade destas determinações foi realizado através de amostra de referência com certificado NIST.

Os resultados obtidos foram comparados com os padrões normais para os elementos em peixe obtidos na literatura e avaliados pela estatística descritiva e multivariada os cálculos de correlação, variabilidade e similaridade foram realizados através do PCA (análise de componentes principais), Box plot e HCA (análise hierárquica de agrupamento – dendrograma). Para a verificação das médias foi utilizado o cálculo da Anova fator único. Todas as análises estatísticas foram efetuadas utilizando-se o Software Statistica 7.0 e Microsoft Office Excel 2007.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vários estudos mostram a ação tóxica dos metais pesados no comportamento de peixes. Doudoroff & Katz, 1953 (*apud* Damato *et al.* 1989) apresentam a seguinte ordem decrescente de alguns metais pesados, em função de sua toxicidade apresentada pelos peixes: mercúrio, cobre, zinco, cádmio, selênio, alumínio, níquel, íon ferroso, íon férrico, bário, manganês, potássio, cálcio, magnésio e sódio.

Na tabela 1 são mostrados alguns valores de referência dos elementos analisados. Os outros elementos não possuem valores restritivos na literatura.

Tabela 1 - Limites restritivos para alguns elementos químicos ( $\mu\text{g/g}$ )

<b>METAIS</b>	<b>BRASIL*</b>	<b>USEPA (EPA, 1996)</b>
Pb	2,00	
Cu	30,00	
Mn		54,00
Zn	50,00	

\* Ministério da Saúde, portaria 685-980/98

Os resultados da estatística descritiva encontrados para as amostras analisadas estão mostrados na tabela 2 os valores em negrito estão acima dos limites restritivos. Pelos valores médios encontrados o único elemento que está acima dos valores restritivos é o zinco. Entretanto apenas duas amostras (A40A2 com  $954,7 \mu\text{g/g}$  - branquinha e T01  $72,03 \mu\text{g/g}$  - tucunaré) apresentaram valores superiores ao recomendado das 25 amostras analisadas.

Tabela 2 - Estatística descritiva dos elementos em peixe ( $\mu\text{g/g}$ )

	<b>N</b>	<b>Med</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>desvio</b>
<b>Ag</b>	25	1,16	0,000	26,9	5,36
<b>Al</b>	25	294,87	0,000	4599,5	925,84
<b>Ba</b>	25	4,35	0,128	84,3	16,67
<b>Ca</b>	25	4945,81	663,143	53435,3	10208,70
<b>Cu</b>	25	6,26	0,839	<b>109,6</b>	21,54
<b>Fe</b>	25	124,06	13,112	1912,9	376,10
<b>K</b>	25	33916,55	7712,088	490298,3	95145,67
<b>Mg</b>	25	2286,07	786,513	32517,6	6299,98
<b>Mn</b>	25	23,21	0,300	<b>227,5</b>	44,00
<b>Na</b>	25	286,25	73,158	4260,0	828,41
<b>P</b>	25	20363,76	5733,203	303815,8	59069,71
<b>Pb</b>	25	1,06	0,000	<b>10,0</b>	2,65
<b>Sr</b>	25	5,99	0,641	86,3	16,81
<b>Zn</b>	25	<b>73,07</b>	18,664	<b>954,7</b>	183,98

Muito embora o envenenamento por zinco através da ingestão de peixes ou moluscos altamente contaminados seja improvável, pois os mesmos, devido à coloração azul-esverdeada produzida, são rejeitados para consumo, há o risco potencial e as doses excessivas desse metal podem causar problemas pulmonares, febre, calafrios, gastroenterites, sonolência, náusea, desidratação e descoordenação muscular (Heath, 1995; OMS, 1998). Para os peixes, pode afetar a secreção mucosa produzida pelas brânquias e, assim, obstruir o espaço interlamelar, bloqueando o movimento respiratório (Agostinho et al., 1994).

No estudo da correlação verificou-se que todos os elementos analisados apresentaram excelentes correlações (0,934-1,000) entre si com exceção do Pb, estes resultados foram comprovados pela análise do PCA que demonstra a relação destes elementos no ambiente (tabela 3). A PCA para os elementos mostrou que a primeira componente principal (PC1) explica 91,84% da variância total dos dados, sendo que a segunda componente principal (PC2) explica 7,18%. Estas duas componentes principais descrevem 99,02% da variância total dos dados. Pelos gráficos de *scores* e *loadings* (figura 1) observa-se que existe a separação do chumbo dos demais elementos químicos. A correlação demonstrada comprova as evidências de ocorrência destes elementos na geoquímica da região e que o Pb é um elemento que está sendo adicionado através da ação antrópica.

Tabela 3 - Comunalidades dos elementos em peixe

Variáveis	fator 1	fator 2	R <sup>2</sup>
Ag	0,997400	0,997429	0,999749
Al	0,950107	0,962557	0,991240
Ba	0,998153	0,998204	0,999706
Ca	0,986346	0,986822	0,998209
Cu	0,997812	0,997818	0,999695
Fe	0,985365	0,985440	0,995870
K	0,995787	0,995787	0,999955
Mg	0,997487	0,997494	0,999932
Mn	0,954574	0,954888	0,986100
Na	0,996961	0,997044	0,999798
P	0,997707	0,997713	0,999971
Pb	0,008108	0,999535	0,629595
Sr	0,995064	0,995165	0,999382
Zn	0,995747	0,995751	0,998097

Através do cálculo da Anova verificou-se que as médias dos elementos em tecido de peixe diferem significativamente ( $F_{\text{crítico}} = 1,74936 < F_{\text{calculado}} = 2,795464$ ;  $p=0,000827$ ), este dado comprova que as médias dos elementos químicos diferem entre as espécies e entre as amostras e que embora se correlacionam sofrem diferenciação entre si.

No estudo hierárquico de agrupamentos (HCA) (figura 2) os elementos que apresentaram as maiores similaridades foram Ag, Al, Ba, Cu, Fe, Mn, Na, Pb, Sr e Zn. Pouca similaridade foi encontrada para o P e K.

A maior variabilidade dos resultados foi do potássio verificado através do boxplot (figura 3) com alguns resultados anômalos (outlier) para Ca, K, Mg e P. As análises apresentadas mostram que os elementos presentes no igarapé gelado, inclusive os metais pesados, estão sendo absorvidos pelos peixes e que os níveis de concentração em alguns elementos podem causar danos a saúde da população que consome estas espécies.

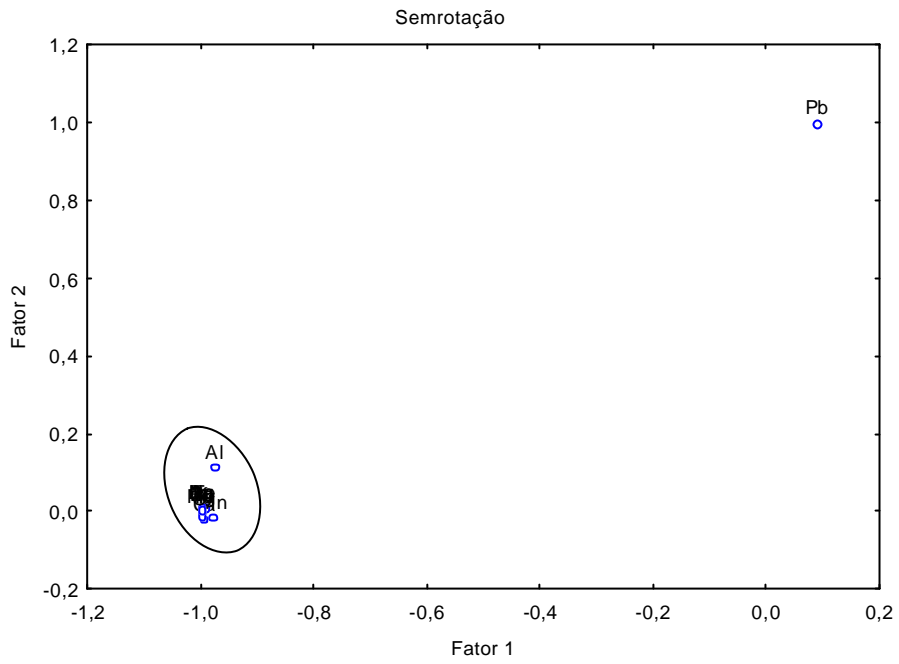


Figura 1 - Gráfico de scores e loading para os elementos em peixe

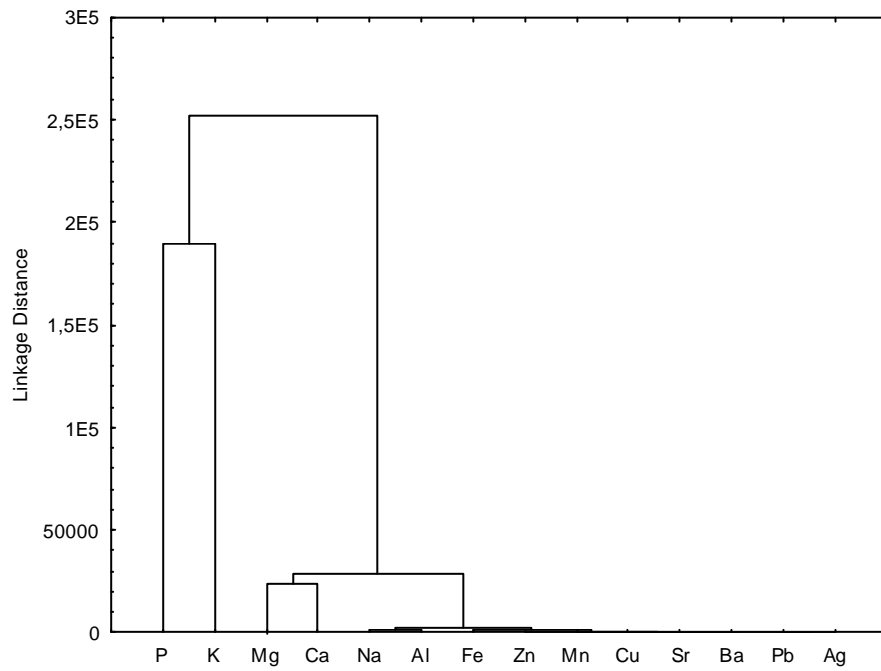


Figura 2 - Dendrograma dos elementos em peixe

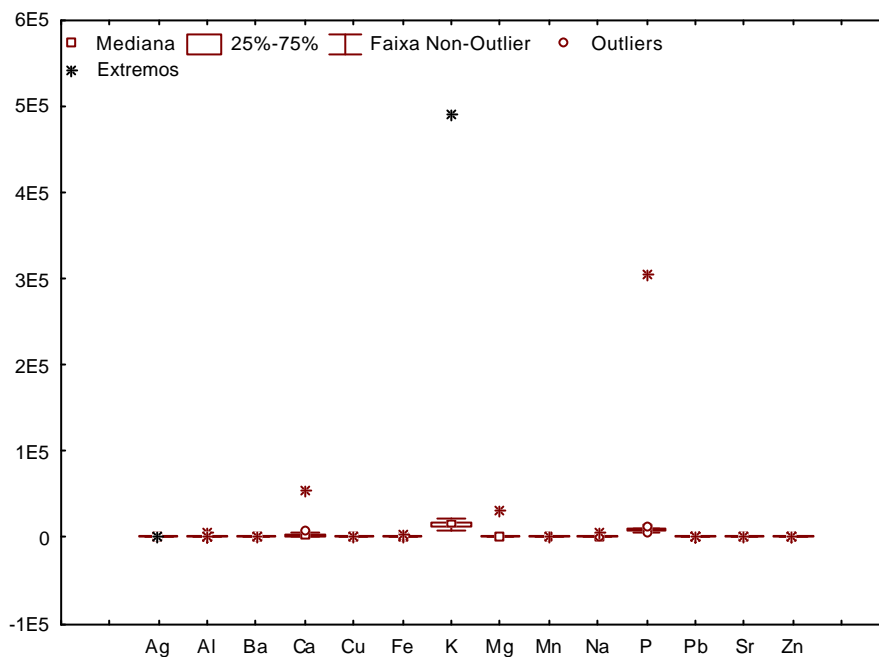


Figura 3 - Box-plot dos elementos em peixe

#### 4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos foi comprovado que a quimiometria através principalmente da estatística multivariada consegue explicar a maioria dos dados gerados e que os mesmos são melhores entendidos quando se aplicam estas técnicas. Os resultados mostraram que o zinco está em termos de média com valores acima dos valores restritivos divulgados na resolução do Ministério da Saúde entretanto estes altos resultados foram devidos a apenas duas amostras que apresentaram resultados anômalos. O chumbo se apresentou como um elemento não correlacionado o que comprova seu aporte de origem antrópica, os outros elementos como fazem parte da geoquímica da região podem ser tanto de origem natural como podem estar sendo solubilizados através da lixiviação e solubilização. Pouca similaridade foi encontrada entre o P e o K mostrando que no tecido dos peixes estes elementos se comportam de forma diferenciada.

#### 5. REFERÊNCIAS

- [1]. **Agostinho**, A. A., Julio Jr., H. F., Petrere Jr., M. (1994). Itaipu reservoir (Brazil): impacts of the impoundment on the fish fauna and fisheries. In: Cowx, I. G. (Ed.) Rehabilitation of freshwater fisheries. Bodman, Fishing News Books. p 171-184.
- [2]. **Environmental Protection Agency**. (1976) *Quality criteria for water*. Washington, D.C., Pre-Publication Copy.
- [3]. **Heath**, A.G. (1995) Water pollution and fish physiology. Florida, Lewis Publishers.
- [4]. **Ministério da Saúde**, portaria 685-980/98.
- [5]. **Organização Mundial de Saúde** – OMS, 1998. Elementos traço na nutrição e saúde humana. Genebra.
- [6]. **Ossanai**, J., 1979. Efeitos dos metais pesados na saúde. In: Seminário sobre poluição por metais pesados, Brasília, Anais... Brasília. *Secretaria Especial do Meio Ambiente*, P. 103 – 128.