



Ministério da Saúde

FIOCRUZ

Fundação Oswaldo Cruz



ESCOLA POLITÉCNICA DE SAÚDE
JOAQUIM VENÂNCIO

João Victor da Silva Faustino

**Contaminação por Elementos Terras Raras no Sistema Reprodutor de
Squatina sp. (cação -anjo), um gênero de tubarões ameaçados no Brasil**

Rio de Janeiro

2023

João Victor da Silva Faustino

Contaminação por Elementos Terras Raras no Sistema Reprodutor de *Squatina sp.* (cação -anjo), um gênero de tubarões ameaçados no Brasil

Projeto de Monografia apresentado à Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio – Fundação Oswaldo Cruz (EPSJV-Fiocruz) como requisito parcial para aprovação no Curso Técnico em Análises Clínicas.

Orientadora: Simone Goulart Ribeiro

Coorientadora: Amanda Pontes Lopes

Rio de Janeiro

2023

João Victor da Silva Faustino

Contaminação por Elementos Terras Raras no Sistema Reprodutor de *Squatina sp.* (cação -anjo), um gênero de tubarões ameaçados no Brasil

Monografia apresentado à Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio – Fundação Oswaldo Cruz (EPSJV-Fiocruz) como requisito parcial para aprovação no Curso Técnico em Análises Clínicas.

Aprovado em __/__/__.

BANCA EXAMINADORA

Simone Ribeiro
EPSJV/FIOCRUZ

Heloise Martins
LAPSA/IOC/FIOCRUZ

Daniel Sousa
EPSJV/FIOCRUZ

Erick Campanelli
LAPSA/IOC/FIOCRUZ

Rio de Janeiro

2023

Dedico esse trabalho à Dona Nizete.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me dar força, sabedoria e perseverança ao longo desta jornada.

Agradeço à minha mãe e ao meu pai, cujo amor e apoio incondicional foram essenciais para a conquista deste objetivo. Sou eternamente grata por tudo que vocês fizeram por mim.

Às minhas amigas Lara e Luísa, agradeço por estarem sempre ao meu lado, oferecendo suporte e motivação. Vocês tornaram meu caminho mais leve e divertido.

Um agradecimento especial à minha orientadora Simone Ribeiro e a coorientadora Amanda Lopes por suas orientações valiosas, incentivo e muita paciência durante todo o processo. A contribuição de vocês foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

*Não fui eu que
ordenei a você?
Seja forte e
corajoso! Não se
apavore nem
desanime, pois o
Senhor, o seu
Deus, estará com
você por onde
você andar.
Josué 1.9*

RESUMO

Os Elementos Terras Raras (ETRs) são de extrema importância para o mundo tecnológico. Com o avanço da tecnologia esses produtos são descartados e trocados com mais rapidez, gerando um aumento do lixo tecnológico que, infelizmente, nem sempre é descartado corretamente, e acaba chegando aos mares e oceanos e com isso, esses elementos acabam ficando acessíveis e biodisponíveis à vida marinha. Apesar de vários elementos químicos serem necessários para diversas ações metabólicas presentes no organismo dos animais, quando em grandes concentrações podem trazer diversos riscos à saúde, podendo levar a doenças como câncer e até mesmo a morte do indivíduo. Além disso, alguns podem bioacumular, ao longo da vida do indivíduo, e biomagnificar, ao longo da cadeia trófica, nos animais marinhos em escalas superiores às encontradas na coluna d'água, tornando-os também importante bioindicadores de poluição por metais, ajudando a prever possíveis impactos no ecossistema e inclusive na saúde humana, visto que a carne de cação é amplamente consumida em todo território nacional. Como os tubarões, peixes cartilagosos, são em sua maioria predadores, acabam sendo mais susceptíveis a esses efeitos mais danosos. Esse trabalho tem como objetivo analisar a concentração de Lantânio, Cério, Disprósio e Samário contidos nos diferentes órgãos do sistema reprodutor do gênero *Squatinas* sp., que encontram-se ameaçados no Brasil e no mundo, através da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), empregando um ICP-MS NexIon 300x (Perkin Elmer-Sciex, Norwalk, CT, USA). A fim de verificar a possibilidade desses elementos estarem impactando o recrutamento desse gênero ameaçado e, avaliar a possibilidade de serem transferidos matematicamente, com isso podendo agravar o estado de conservação e impactar ainda mais o futuro dos cações-anjo.

Palavras-chave: Elasmobrânquios, metais raros, lantanídeos

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3. JUSTIFICATIVA	16
4. REFERENCIAL TEÓRICO	17
4.1. Elementos Terras Raras	17
4.2 Elasmobrânquios	19
4.3 O Gênero Squatina	20
4.5 Elasmobrânquios como bioindicadores de saúde ambiental	21
5. METODOLOGIA	23
5.1 Área de estudo	23
5.2. Coleta e processamento inicial de amostras	23
5.3. Cálculo dos parâmetros biomorfométricos	23
5.4. Determinação dos níveis de contaminação por metais tóxicos	24
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	32
REFERÊNCIAS	33

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Um espécime do gênero *Squatina* sp. coletado pela equipe do Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde (LAPSA) do Instituto Oswaldo Cruz – Fiocruz. 13
- Figura 2:** Gráfico que apresenta a média de contaminação em gônadas dos machos. 27
- Figura 3:** Gráfico que apresenta a média de contaminação em gônadas das fêmeas. 28
- Figura 4:** Gráfico de comparação da contaminação por La, Ce, Pr e Er nas gônadas de machos e fêmeas. 28
- Figura 5:** Gráfico de comparação da média de concentração de La, Ce, Pr e Er em vitelo. 29
- Figura 6:** Gráfico da concentração de La, Ce e Er no útero de *Squatina* sp. 29
- Figura 7:** Gráfico de concentração de La, Ce e Er em cláster de *Squatina* sp. 30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Gráfico comparando o valor das ETRs entre janeiro e fevereiro de 2020. Fonte: ISE - INSTITUT FÜR SELTENE ERDEN UND METALLE AG	18
Tabela 2: Tabela com média, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo comparando o peso e comprimento total de machos e fêmeas.	25
Tabela 3: Comparação entre machos e fêmeas da quantidade de amostras de cada órgão de <i>Squatina</i> sp.	26
Tabela 4: Tabela da concentração de La, Ce, Pr e Er em no Epidídimo e no Esperma.	30

1. INTRODUÇÃO

A *Squatina* sp., conhecido popularmente como Cação Anjo (Figura 1) faz parte dos elasmobrânquios, que são peixes cartilagosos que incluem animais comumente referidos como tubarões e raias. Dentre diversas características, tubarões apresentam fendas branquiais laterais, enquanto raias apresentam fendas branquiais ventrais. Existem mais de 1000 espécies de elasmobrânquios em todo o mundo, sendo pelo menos 500 espécies de tubarões já identificadas, . O Brasil abriga pelo menos 145 espécies de elasmobrânquios, sendo 57 raias e 88 tubarões (GOMES *et al.*, 2019).



Figura 1: Um espécime do gênero *Squatina* sp. coletado pela equipe do Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde (LAPSA) do Instituto Oswaldo Cruz – Fiocruz.

Os elasmobrânquios são predadores de topo do ambiente aquático, tendo um papel ecológico fundamental na manutenção do equilíbrio do habitat marinho. Por serem predadores e estarem no topo da cadeia alimentar, ajudam a controlar e proteger a saúde das populações das espécies que são suas presas. O gênero *Squatina* pertence à família Squatinidae, que comumente são conhecidos como cação-anjo (GOMES *et al.*, 2019).

Pesquisas já mostraram que os peixes têm a capacidade de acumular e reter traços de metais do ambiente e transferir essa concentração para níveis tróficos mais altos (ESPINO *et al.*, 2000). Organismos no topo da cadeia trófica, como os elasmobrânquios, retêm a maior parte dos metais (CENSI *et al.*, 2006), como por exemplo os Elementos Terras Raras (ETRs), que são compostos por 17 elementos químicos que compreendem a família dos Lantanídeos,

apesar de poderem ser encontrados em qualquer rocha, levam esse nome pela dificuldade na extração (MASSARI & RUBERTI, 2013).

Os ETRs são muito usados em aparelhos eletrônicos, ímãs, baterias de níquel, sendo de extrema importância para a criação de diversas tecnologias devido às suas propriedades químicas. Com o significativo aumento no desenvolvimento industrial e no avanço tecnológico, os aparelhos têm sido descartados e trocados com maior frequência e rapidez, podendo chegar aos mares e oceanos, aumentando a possibilidade de contato e biodisponibilização dos ETRs em ambiente marinho, podendo oferecer grande risco à biodiversidade (KOLTUN & THARUMARAJAH, 2014; LI *et al.*, 2013). Além disso, esses elementos são tóxicos e podem bioacumular, ao longo da vida do indivíduo, e biomagnificar, ao longo da cadeia alimentar. Tornando os tubarões mais suscetíveis a esses efeitos e bons bioindicadores desse tipo de poluição. Analisando os metais nos elasmobrânquios dá para termos uma ideia do comportamento desses metais e evidenciarmos a sua capacidade fisiológica, além de ser um ótimo indicador da saúde ambiental, e poder prever futuros impactos na população humana, visto que consomem animais marinhos e têm contato com o mar. Por isso é fundamental elucidarmos e divulgarmos o papel dessas espécies na manutenção dos diversos ecossistemas marinhos, no controle e manutenção de diversas populações de animais, garantindo o equilíbrio ambiental, inclusive no contexto de saúde única (KOLTUN & THARUMARAJAH, 2014; LI *et al.*, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as concentrações de contaminantes da família dos lantanídeos, em órgãos reprodutivos de tubarões do gênero de *Squatina sp.*, coletados acidentalmente por pescadores da colônia do Recreio dos Bandeirante, Rio de Janeiro.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Realizar a identificação do gênero *Squatina sp.*
- 2) Determinar os contaminantes em diferentes órgãos reprodutivos de elasmobrânquios;
- 3) Comparar as contaminações entre os estágios e os sexos dos animais coletados;

3. JUSTIFICATIVA

O tema foi escolhido a partir de um interesse pessoal e um conjunto de pesquisas que discorreram sobre determinado assunto. A biologia marinha sempre me despertou muito interesse, principalmente na parte que se trata de elasmobrânquios. Após algumas pesquisas mais aprofundadas a respeito do assunto, foi possível reparar que a poluição marinha por contaminantes químicos é mais frequente do que o imaginado, e os elasmobrânquios são gravemente afetados por estarem no topo da cadeia alimentar, o que gerou um interesse muito grande sobre o assunto.

Muitos lugares estão vivendo um crescimento populacional que trazem problemas básicos, como a falta de saneamento básico, que ajudam a poluição ambiental dos ecossistemas aquáticos crescerem ainda mais. Portanto, é importante monitorar o meio ambiente e a saúde de organismos ameaçados, especialmente animais sentinelas (que são animais que ajudam a determinar riscos ambientais à saúde humana) como os peixes, que são considerados ótimos indicadores de saúde marinha e a perda de sua biodiversidade impacta diretamente a saúde pública (MOURA *et al.*, 2011). É de grande importância conhecermos e estudarmos cada vez mais sobre os elasmobrânquios, que são animais de extrema importância no ambiente aquático, sendo responsáveis por grande parte do equilíbrio desse ecossistema (MOURA *et al.*, 2011).

É de grande importância levarmos em conta que elasmobrânquios com elevados níveis de metais sofrem com variados efeitos e, a contaminação marinha com esses elementos acabam trazendo problemas para o próprio animal, e assim, constitui uma ameaça a biodiversidade do grupo. Por esses motivos, esse trabalho propõe analisar a quantidade de ETRs contida no sistema reprodutor e avaliarmos o impacto sofrido pelo gênero *Squatina* sp..

4. REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. Elementos Terras Raras

Os Elementos Terras Raras (ETRs) são uma coleção de dezessete elementos, que consistem nos quinze elementos da família dos lantanídeos somados ao escândio e ítrio, que são considerados ETRs por normalmente ocorrerem nos mesmos depósitos que os lantanídeos, além de mostram propriedades químicas semelhantes. Diferente do seu nome, são elementos que não são considerados raros e nem terras (MORAES & SEER, 2018).

Os ETRs geralmente são classificados apenas em leves e pesados, sendo assim, os leves são os elementos do lantânio ⁽⁵⁷⁾ ao európio ⁽⁶³⁾, e os pesados são os elementos do gadolínio ⁽⁶⁴⁾ ao lutécio ⁽⁷¹⁾, incluindo o ítrio. Mesmo o ítrio sendo mais leve que os elementos da família dos lantanídeos, geralmente ele é classificado no grupo dos pesados, devido à sua relação química e física com elementos mais pesados encontrados em depósitos naturais. O escândio, por sua vez, nem sempre é classificado como uma terra rara, provavelmente por seu baixo potencial econômico (RIBEIRO, 2012).

Esses elementos têm uma grande importância comercial por serem fundamentais para a produção de diversos materiais distintos. Sendo usados principalmente para fabricar diversas tecnologias, como: celulares, leds, computadores, lâmpadas principalmente fluorescentes, até mesmo na produção de foguetes e entre muitas outras tecnologias (KOLTUN & THARUMARAJAH, 2014).

Em janeiro de 2020 os preços das ETRs variaram entre R\$4,64 a R\$3.471,92. Infelizmente não temos uma tabela atualizada de preços nesses últimos três anos que se passaram (ISE.,2020).

TERRAS RARAS	JANEIRO/USD	FEVEREIRO/USD
CÉRIO	1,64	1,69
DISPRÓSIO	250,04	245,75
ÉRBIO	22,50	22,86
EURÓPIO	30,00	30,72
GADOLÍNIO	23,57	23,43
HÓLMIO	44,29	44,29
LANTÂNIO	1,68	1,71
LUTÉCIO	568,65	565,80

NEODÍMIO	41,58	42,15
PRASEODYMIUM	48,22	48,58
SAMÁRIO	1,79	1,86
ESCÂNDIO	47,86	46,44
TÉRBIO	504,36	507,22
ÍTRIO	2,86	2,93
ITÉRBIO	20,57	20,29

Tabela 1: Gráfico comparando o valor das ETRs entre janeiro e fevereiro de 2020. Fonte: ISE - INSTITUT FÜR SELTENE ERDEN UND METALLE AG

<https://pt.institut-seltene-erden.de/preise-fuer-seltene-erden-im-februar-2020/>

4.1.1. ETR na natureza

Os ETRs estão presentes na natureza em abundância, sendo encontrados misturados a outros minérios e isso acaba tornando a sua extração mais difícil mesmo possuindo alta abundância na natureza (MORAES & SEER, 2018).

Segundo Rocio *et al* (2012), a China dispõe de 37% das reservas mundiais, no entanto, países como EUA e Austrália também possuem depósitos significativos. O Brasil, em 2011, figurou na lista como o sexto lugar com as maiores reservas de ETR no mundo. Ainda segundo Rocio (2012), as maiores fontes de elementos terras raras na natureza são:

1. Minerais contendo ítrio e lantanídeos pesados (do térbio ao lutécio):
 - a. gadolinita: silicato de ítrio, lantânio, neodímio, berilo e ferro;
 - b. xenotímio: fosfato de ítrio;
 - c. samarskita: óxido de nióbio-tântalo, ítrio e itérbio;
 - d. euxenita: óxido de nióbio-tântalo, ítrio, cério e tório;
 - e. fergusonite: óxido de nióbio-tântalo, ítrio, cério e lantânio.

2. Minerais contendo lantanídeos leves (do lantânio ao gadolínio):
 - a. bastnasita: combinação de fluoretos e carbonatos de cério, lantânio e ítrio;
 - b. monazita: fosfato de TR e tório;
 - c. loparita: óxido de titânio e cério;
 - d. allanita: silicato de ferro, manganês, cério e ítrio.

3. Ocorrem, também, retidos na forma iônica em argilas lateríticas (mistura de óxidos e silicatos), como nos depósitos de ítrio e lantanídeos pesados no sul da China, ao teor de 65% de óxido de ítrio.

Os ETR também podem ser encontrados em plácemes, ou seja, depositados em terrenos arenosos aluviais ou marinhos (Rocio *et al*, 2012).

4.1.2. Descarte de produtos que contenham ETR

O descarte pós consumo de aparelhos eletrônicos e outras tecnologias deveria ser feito de forma que pudesse ser reciclado e reaproveitado para uso em outras tecnologias, mas infelizmente as ETRs em sua maioria vem sendo descartada de forma indevida em aterros clandestinos, rios, mares e em diversos outros lugares. Assim, afetando diversos ecossistemas e causando a sua biomagnificação. Em grandes quantidades esses elementos podem acabar se tornando poluentes tóxicos, causando ainda mais riscos à biodiversidade (BACILA *et al.*, 2014).

4.2 Elasmobrânquios

Elasmobrânquios é o nome dado ao grupo que compreende os tubarões e raias. São peixes cartilaginosos, normalmente ocupando níveis tróficos altos (animais topo da cadeia alimentar) e tendo papel importante para o equilíbrio da fauna marinha, incluindo, participando do controle populacional dos animais de níveis tróficos menores, bem como da manutenção do equilíbrio e da saúde dos ecossistemas aquáticos (HEUPEL *et al.*, 2009; HEITHAUS *et al*, 2008).

Esses animais são peixes cartilaginosos (Classe Chondrichthyes e subclasse Elasmobranchii) que habitam diferentes tipos de ambientes aquáticos, desde regiões costeiras até regiões oceânicas profundas e, também, ambientes dulcícolas (Compagno, 1990; Dulvy *et al*, 2014). São conhecidas mais de 1200 espécies, no entanto aproximadamente 37,5% estão classificadas com algum grau de ameaça de extinção a nível mundial. Ainda que muitas espécies tenham sido identificadas, ainda existe uma carência de dados sobre muitas delas. Segundo Dulvy (2014), 47% das espécies são classificadas como deficientes de dados (DD), o que significa dizer que não existem informações suficientes para avaliação das espécies e, para traçar estratégias mais eficazes para conservação.

Esses animais são muito susceptíveis à bioacumulação de poluentes, principalmente por conta da sua posição na cadeia trófica. A bioacumulação é a concentração desses poluentes no organismo depois da realização dos processos de assimilação e excreção destes. Ela aumenta com o tempo de vida dos animais. Biomagnificação se refere ao aumento de um contaminante conforme os níveis tróficos da cadeia alimentar. Esse aumento pode causar efeitos deletérios e alterar a dinâmica populacional e a estrutura e serviços ecossistêmicos (benefícios que os humanos recebem dos ecossistemas) (COSTA *et al.*, 2008).

O grupo enfrenta grandes ameaças à sua conservação, uma delas é a pesca, seja a pesca alvo por conta do apelo comercial tanto da carne quanto dos subprodutos relacionados, ou pela pesca incidental ou acessória, quando a captura ocorre sem a intenção (Bornatowski *et al.*, 2018). No Brasil, a captura e comércio (ainda que ilegal) de tubarões acontece principalmente devido ao consumo da carne, visto que é considerada uma fonte de proteína barata para pessoas de comunidades costeiras e/ou vulnerabilizadas (Bornatowski *et al.*, 2018).

O Brasil é um dos maiores consumidores de carne de elasmobrânquios, sendo esta até alguns anos atrás, recomendada como parte do cardápio das escolas públicas no estado do Rio de Janeiro (Bornatowski *et al.*, 2018).

4.3 O Gênero *Squatina*

O gênero *Squatina* pertence à Ordem Squatiniformes. Essa ordem é formada por apenas uma família, *Squatinidae*, que compreende os animais comumente conhecidos como cações-anjos, e possuem cerca de 22 espécies no mundo. No Brasil, já foram encontradas 5 dessas espécies (PAN Tubarões, 2023).

Por ter o corpo achatado, são frequentemente confundidos com raias. Esse grupo possui cinco pares de aberturas branquiais, duas nadadeiras dorsais e não possuem nadadeira anal. (Pan Tubarões, 2023). Segundo Gomes *et al* (2019), o grupo também é caracterizado por apresentar cabeça arredondada e, por serem muito semelhantes entre si, sua diferenciação considera características como padrões morfológicos dos denticulos dérmicos, coloração na parte dorsal do espécime, formato dos barbilhões e, também, os padrões de dentição.

Esses animais vivem próximos ao substrato e, com isso, se alimentam de pequenos peixes e invertebrados. Quanto à reprodução, ocorre por viviparidade com bolsa de vitelo, gerando entre quatro e onze filhotes a depender da espécie (Pan Tubarões, 2023).

O gênero vem sofrendo com um risco de ameaça considerável devido a pesca ilegal para venda/consumo próprio ou pesca acidental, por isso tem sido algo cada vez mais preocupante para a população de *Squatina* (CRBIO-07, 2021).

4.4 Contaminação em órgãos reprodutivos de elasmobrânquios

Os órgãos reprodutivos masculinos dos tubarões apresentam uma estrutura chamada de cláspes, e essa estrutura é essencial para a transferência do esperma para a fêmea durante o acasalamento. Já nos órgãos reprodutivos das fêmeas de elasmobrânquios geralmente apresentam um par de dutos uterinos nos quais os embriões se desenvolvem - em alguns tubarões, os embriões podem se desenvolver em ovos no útero (Compagno, 1990).

Esses métodos de reprodução são essenciais para a sobrevivência dos elasmobrânquios, permitindo que se reproduzam de maneira eficaz. Esse processo é crucial para a conservação e gestão dessas espécies, muitas das quais enfrentam diversos desafios devido à pesca excessiva (Pratt, 1976).

A contaminação no habitat marinho por meio de metais tóxicos pode ter diversos efeitos. Estudos em outras espécies marinhas sugerem que poluentes como metais tóxicos e outros meios de poluição aquática podem interferir nos processos reprodutivos, afetando a fertilidade e a saúde dos futuros filhotes (LOPES *et al.*, 2020). Ainda que não tenham evidências sobre os impactos dessa contaminação nos órgãos reprodutivos de elasmobrânquios, acredita-se que reproduza os mesmos efeitos relatados para as demais espécies visto a toxicidade dos elementos contaminantes. Isso significa dizer que essa contaminação em órgãos reprodutivos pode afetar diretamente a reprodução e o crescimento destes animais, potencialmente impactando o recrutamento da população (LOPES *et al.*, 2020).

4.5 Elasmobrânquios como bioindicadores de saúde ambiental

Bioindicadores são organismos usados para monitorar a qualidade de um ecossistema, ou seja, são seres vivos que fornecem informações sobre a qualidade dos ambientes em que vivem (Market et al, 2007).

Os peixes, em específico, podem ser considerados bioindicadores do sistema aquático visto que sua saúde é diretamente relacionada com a qualidade da água em que vivem, além de apresentarem sensibilidade a variações relacionadas à diferentes tipos de poluentes (Espino, 2000). Nesse sentido, ao entrarem em contato com esses contaminantes, os peixes podem sofrer alterações morfológicas e fisiológicas, como, por exemplo, alteração do ciclo reprodutivo ou seu crescimento (Espino, 2000).

Ainda que existam menos estudos sobre elasmobrânquios como bioindicadores de saúde ambiental quando comparados à quantidade de estudos com peixes ósseos, eles têm se mostrado excelentes por apresentarem crescimento lento, maturidade sexual tardia, pouca fecundidade e longo ciclo de vida. Além disso, também têm contato com a coluna d'água e sedimentos, tornando-os mais susceptíveis e vulneráveis a poluentes, principalmente aqueles considerados persistentes. (Strid et al., 2007).

Outro fator importante é o local que ocupam na teia trófica. Elasmobrânquios podem ser mesopredadores ou predadores de topo, atuando no equilíbrio do ecossistema aquático (Freitas *et al*, 2007). Por sofrerem processos de bioacumulação e biomagnificação trófica, conseguem demonstrar possíveis alterações relacionadas aos contaminantes e outras interferências ou estressores ambientais (Freitas *et al*, 2007).

Diversas espécies de elasmobrânquios possuem hábitos costeiros durante uma parte da vida e, por isso, são afetados com mais intensidade pelas atividades antrópicas derivadas do crescimento populacional desenfreado dessas regiões, ou seja, sofrem mais com os impactos do aumento da circulação de pessoas e da geração e descarte incorreto de resíduos urbanos.

5. METODOLOGIA

- **Área de estudo**

O projeto foi realizado com elasmobrânquios capturados pela pesca artesanal da Associação de Pescadores do Recreio dos Bandeirantes, localizada no Rio de Janeiro, devidamente autorizados por licença SISBIO (licença nº. 77310-1).

O Estado do Rio de Janeiro, apesar do tamanho pequeno, é um dos mais populosos do Brasil, abrigando mais de 17 milhões de pessoas (IBGE, 2020). Mais de 70% do contingente populacional se encontra na região metropolitana, o que contribui para o aumento tanto da desigualdade social quanto para o aumento do descarte irregular de resíduos e aumento da poluição ambiental (IBGE, 2020).

5.2. Coleta e processamento inicial de amostras

A amostragem foi de conveniência, onde qualquer espécime de elasmobrânquios capturados seria analisado. O projeto encontra-se como uma parte de um projeto maior já desenvolvido no Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental (LAPSA), onde realizei parte do meu estágio. Foi selecionado um número mínimo de 10 indivíduos por espécie. Os espécimes coletados, foram armazenados em freezer, a -20°C, até o dia da dissecação.

Após identificação das espécies utilizando o “Guia para identificação de tubarões e raias do Rio de Janeiro” (GOMES *et al.*, 2019), foram determinadas as classes de maturidade. Os indivíduos foram separados por sexo, pesados e medidos antes da dissecação. Foram removidos diversos órgãos, porém para esse projeto serão utilizados: útero, epidídimo, gônadas e vitelo, quando presentes. A pesagem total da gônada também foi realizada quando possível.

5.3. Cálculo dos parâmetros biomorfométricos

O Fator de Condição (FC) e Índice Gonadosomático (IGS) foram calculados através das seguintes equações:

- $FC = 100 * (PT/CT)$, onde PT = peso total do peixe (g) e CT = comprimento total do peixe (cm)
- $IGS = 100 * (PG/PT)$, onde PG = peso da gônada (g) e PT = peso total do peixe (g)

5.4. Determinação dos níveis de contaminação por metais tóxicos

Os metais, totais e subcelulares, foram determinados após extração ácida por Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), empregando um ICP-MS NexIon 300x (Perkin Elmer-Sciex, Norwalk, CT, USA). Após digestão em meio ácido sob aquecimento a 100 °C por 4 horas e resfriamento, as amostras foram avolumadas adequadamente com água ultrapura para as análises por ICP- MS. A verificação da exatidão da metodologia foi realizada usando material de referência certificado DORM-4 (NRC, Canadá) (HAUSER-DAVIS *et al.*, 2016). Serão determinados Lantânio, Cério, Érbio e Praseodímio.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Dados morfométricos

Foram coletados e analisados 54 animais do gênero *Squatina* sp., sendo 36 fêmeas e 18 machos. Dentre os espécimes havia 25 fêmeas juvenis, 11 fêmeas adultas, 14 machos juvenis e 4 machos adultos. Não foi possível chegar à identificação da espécie, uma vez que ainda não foi possível realizar a análise do DNA dos espécimes.

A média de peso para os espécimes coletados foi 1,52 kg ($\pm 1,94$) e a média de comprimento total foi aproximadamente 50,39 cm ($\pm 19,93$). A variação de peso foi entre 210 g a 7,30 kg, enquanto a do comprimento variou entre 30,5 cm e 91,5 cm. Os valores mínimo, máximo, médias e respectivos desvios padrão para machos e fêmeas estão apresentados na tabela abaixo:

VARIÁVEIS	PESO (KG)	COMPRIMENTO TOTAL (CM)
	Machos / Fêmeas	
MÉDIA	1,22 / 1,68	48,19 / 51,62
DESVIO PADRÃO	1,56 / 2,13	16,95 / 19,96
VALOR MÍNIMO	0,29 / 0,21	33 / 30,50
VALOR MÁXIMO	4,80 / 7,31	85,50 / 91,50

Tabela 2: Tabela com média, desvio padrão, valor mínimo e valor máximo comparando o peso e comprimento total de machos e fêmeas.

Não foram encontradas diferenças significativas em relação ao peso e comprimento entre machos e fêmeas. Os valores encontrados para comprimento estão dentro dos padrões de comprimento encontrados na literatura. A depender da espécie, os exemplares adultos podem chegar a medir 1,4 m (*Squatina argentina*), 1,3 m (*Squatina occulta*) e 1 m (*Squatina guggenheim*). Dentre os filhotes, o comprimento ao nascer varia entre 25 a 33 centímetros (PAN Tubarões, 2023).

Não foram consideradas para essa análise, os períodos do ano em que estas coletas foram realizadas.

6.2. Concentração de ETR nos órgãos reprodutores

Foram analisadas amostras de gônadas, vitelo, útero, cláspes, epidídimo e fluido seminal (esperma). Segue na tabela abaixo, a quantidade de amostras de cada órgão analisado de *Squatina* sp. que apresentou resultados acima dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) proposto pelo método para pelo menos um dos ETR objetos desse trabalho.

ÓRGÃO	MACHOS	FÊMEAS
GÔNADA	8	17
VITELO	-	7
ÚTERO	-	5
CLÁSPER	6	-
EPIDÍDIMO	1	-
ESPERMA	1	-

Tabela 3: Comparação entre machos e fêmeas da quantidade de amostras de cada órgão de *Squatina* sp.

Com exceção da gônada que é um órgão que existe em ambos os sexos, os demais são específicos de cada sistema reprodutor – masculino ou feminino. Sendo vitelo e útero presente em fêmeas e cláspes, epidídimo e esperma presentes em machos.

As concentrações de contaminantes nas gônadas de espécimes machos, observa-se que a concentração de La variou entre 0,0189 e 0,0215 mg kg⁻¹ p.u. (peso úmido), com média de 0,0200 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,001. Para Ce observam-se valores entre 0,0131 a 0,0373 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0300 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,001. As concentrações de Pr só puderam ser analisadas em dois espécimes, onde ficaram acima do LQ. As concentrações foram 0,0016 e 0,0034 mg kg⁻¹ p.u., com média de 0,0025 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,001. Para Er, as concentrações obtidas se encontram entre 0,0014 e 0,0016 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0015 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,001.

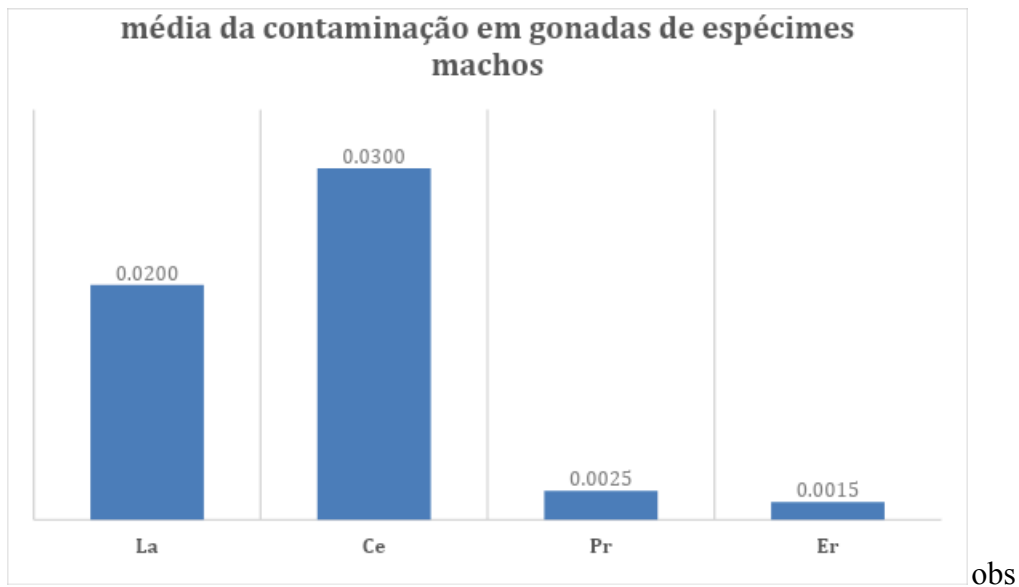


Figura 2: Gráfico que apresenta a média de contaminação em gônadas dos machos.

Em fêmeas, para o mesmo órgão, observa-se a concentração de La entre 0,0197 e 0,0240 mg kg⁻¹ p.u. (peso úmido), com média de 0,0214 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,001. Para Ce, os resultados estão no intervalo entre 0,0137 a 0,0435 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0362 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,006. Para Er, as concentrações obtidas se encontram entre 0,0014 e 0,0019 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0016 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,001. Para Pr, apenas um resultado esteve acima do limite de detecção e quantificação do equipamento (0,0035 mg kg⁻¹ p.u.).

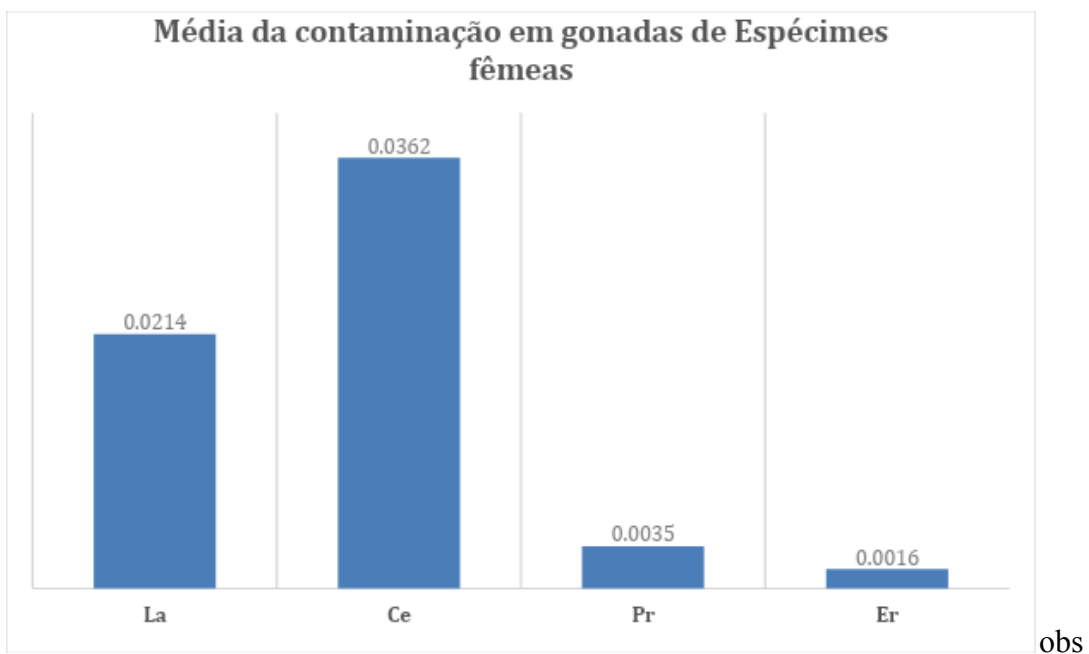


Figura 3: Gráfico que apresenta a média de contaminação em gônadas das fêmeas.

Tanto em machos quanto em fêmeas, Ce foi o ETR que apresentou maiores concentrações e pode ser quantificado na maioria das amostras. Não foram consideradas nessa análise a maturidade sexual dos espécimes analisados.

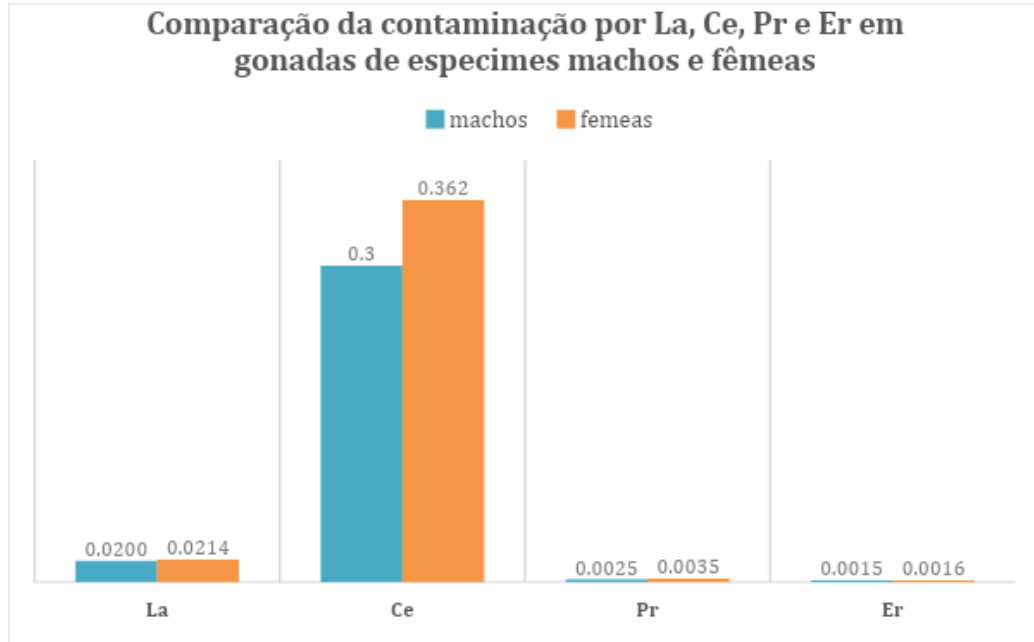


Figura 4: Gráfico de comparação da contaminação por La, Ce, Pr e Er nas gônadas de machos e fêmeas.

Foram analisadas 7 amostras vitelo. As concentrações de La variaram entre 0,0201 e 0,0240 mg kg⁻¹ p.u., com média de 0,0223 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,002. Para Ce observam-se valores entre 0,0352 a 0,0443 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0399 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,003. As concentrações de Pr foram 0,0002 e 0,0008 mg kg⁻¹ p.u., com média de 0,0005 mg kg⁻¹ p.u., o desvio padrão calculado foi 0. Para Er, as concentrações obtidas se encontram entre 0,0015 e 0,0019 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0017 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,00.

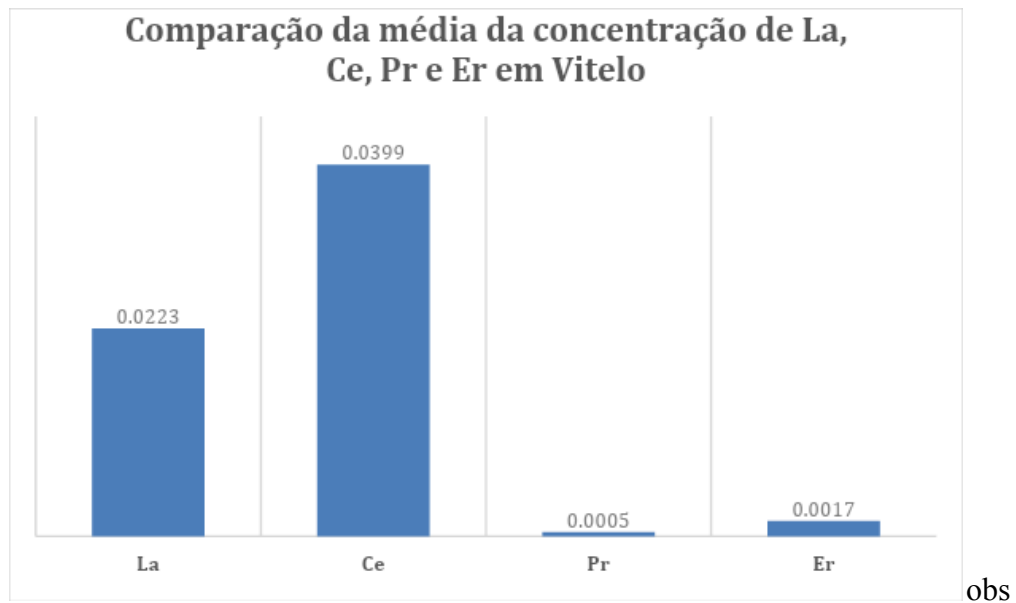


Figura 5: Gráfico de comparação da média de concentração de La, Ce, Pr e Er em vitelo.

Dentre as fêmeas, 5 úteros foram viáveis para análise. Apenas 3 dos elementos terras-raras puderam ser quantificados. A concentração de La neste órgão apresentou como valor mínimo entre 0,0186 mg kg⁻¹ p.u e valor máximo 0,0226 mg kg⁻¹ p.u., com média de 0,0207 mg kg⁻¹ p.u ± 0,0015. Para Ce, o valor máximo de concentração foi 0,0391 mg kg⁻¹ p.u e valor mínimo de 0,0133 mg kg⁻¹ p.u., com média de 0,0320 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,011. Para Er, as concentrações obtidas se encontram entre 0,0015 e 0,0017 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0016 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,001.

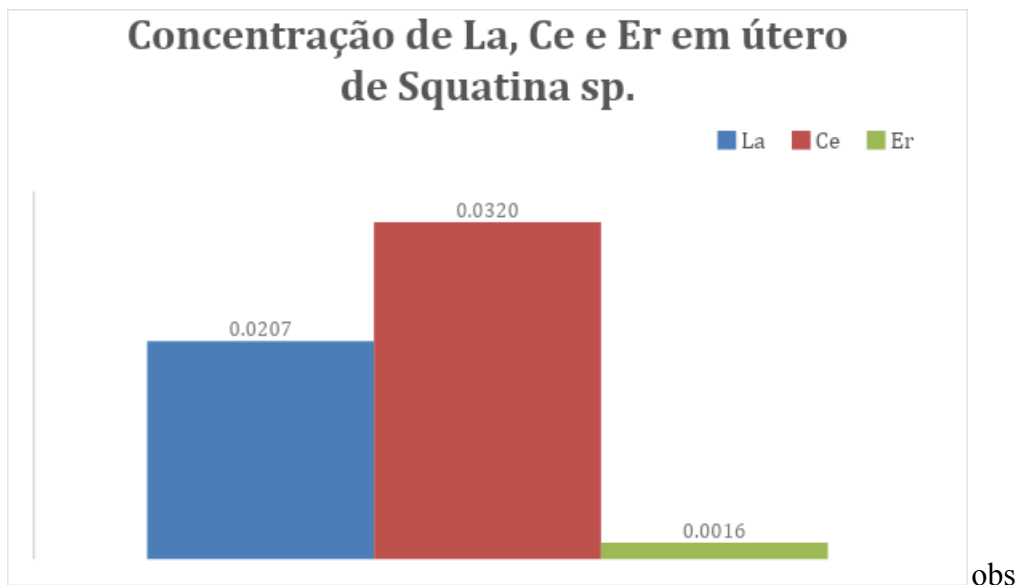


Figura 6: Gráfico da concentração de La, Ce e Er no útero de Squatina sp.

Outro órgão analisado foi o cláspes. Para este órgão apenas uma amostra foi quantificada, apresentando resultado acima do LQ e, portanto, não foi possível fazer comparações e outros cálculos. A concentração de La teve como valor mínimo 0,0196 mg kg⁻¹ p.u e como valor máximo 0,0237 mg kg⁻¹ p.u., com média de 0,0213 mg kg⁻¹ p.u ± 0,0015. Para Ce, os resultados estão no intervalo entre 0,0165 a 0,0407 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0334 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,0086. Para Er, as concentrações obtidas se encontram entre 0,0015 e 0,0018 mg kg⁻¹ p.u., com média 0,0016 mg kg⁻¹ p.u. ± 0,0001.

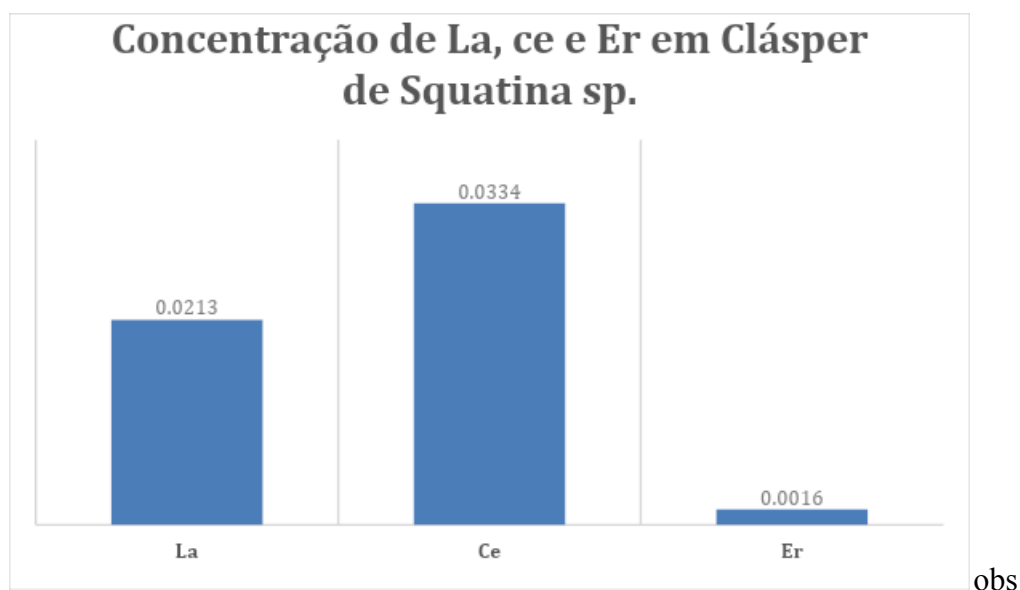


Figura 7: Gráfico de concentração de La, Ce e Er em cláspes de Squatina sp.

Em relação ao epidídimo e ao esperma, poucas afirmações podem ser feitas visto que das duas amostras de cada órgão/fluido, apenas uma de cada apresentou resultados acima do limite de quantificação para análise e, portanto, impossibilita comparações. Ambas as amostras quantificadas são do mesmo espécime. Segue abaixo, as concentrações (em mg kg⁻¹ p.u.) de cada contaminante nos respectivos órgãos.

	La	Ce	Pr	Er
EPIDÍDIMO	0,0213	0,0373	0,0002	0,0016
ESPERMA	0,0203	0,0353	-	0,0016

Tabela 4: Tabela da concentração de La, Ce, Pr e Er em no Epidídimo e no Esperma.

O estudo da contaminação nos órgãos reprodutores do gênero Squatina sp. é uma área de pesquisa ainda pouco explorada, na maioria das vezes tendo que ser comparado com outras espécies de peixes e organismos aquáticos. Os órgãos reprodutores dessas

espécies são fundamentais para o sucesso da reprodução e, portanto, a presença de contaminantes pode ter consequências severas tanto para a saúde dos indivíduos quanto para a sustentabilidade das populações.

Vale ressaltar a dificuldade em coletar o fluido seminal dos espécimes, uma vez que são coletados através de massagem ou estimulação abdominal sobre a vesícula seminal. Isso se torna difícil, especialmente, em animais juvenis que ainda estão desenvolvendo seus órgãos reprodutores e, também, em função dos espécimes passarem pelo processo de congelamento antes da dissecação.

Em estudos sobre a presença de metais pesados em ambientes aquáticos, muitos pesquisadores focaram suas atenções em organismos que habitam zonas impactadas por atividades antropogênicas, como a pesca comercial e áreas industriais. Estudos anteriores mostram claramente como a bioacumulação de poluentes, incluindo terras raras, pode interferir nas funções reprodutivas de diversas espécies de peixes. Por exemplo, trabalhos realizados com espécies como o **Danio rerio** e o **Oncorhynchus mykiss** mostram alterações hormonais e malformações nos gametas quando expostos a níveis elevados de contaminantes, o que resulta em uma redução na taxa de fecundidade e na sobrevivência da prole (Brito, 2021).

Embora haja uma preocupação crescente em relação à contaminação dos oceanos e seus efeitos na biodiversidade, estudos focados especificamente em **Squatina sp.** são escassos. A maioria das pesquisas sobre contaminação ainda se concentra em grupos-foco mais comuns, como os peixes ósseos, que também fornecem um contexto importante sobre a toxicologia de contaminantes em ambientes aquáticos. Trabalhos sobre esses grupos têm mostrado que a exposição a contaminantes pode induzir respostas imunológicas alteradas, aumento da mortalidade, bem como efeitos fisiológicos adversos (Kapeba *et al.*, 2020).

Ainda que existam estudos sobre os elementos terras raras e sua relação como indicadores de fonte sedimentares e formadores das plataformas continentais, não existem estudos suficientes e nem limites estabelecidos para a concentração máxima desses elementos enquanto poluentes ambientais. Dessa forma, podem ser considerados contaminantes emergentes e com preocupação importante, especialmente, em função do descarte inadequado e da obsolescência programada dos aparelhos eletroeletrônicos.

Acredita-se que esses elementos, ao contaminar os órgãos reprodutores, afetem o processo reprodutivo, trazendo danos aos órgãos e interferindo em processos metabólicos. Esses níveis de contaminação em elasmobrânquios juvenis podem ocasionar efeitos deletérios

e alterar a reprodução desses animais e, com isso, interferindo na manutenção da espécie e consequentemente, contribuindo para o declínio populacional.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível detectar e quantificar elementos terras raras em quase todos os espécimes analisados, nos diferentes órgãos reprodutores. Ainda que não existam limites – nacionais e internacionais – para a contaminação por esses elementos, é importante realizar o biomonitoramento a fim de mapear e propor medidas e valores que possam ser utilizadas como concentrações limites.

Como a captura desses animais se deu por conveniência, não foi possível amostrar de forma igualitária os sexos e, também, os níveis de maturação sexual para análises mais robustas.

Ainda são necessários mais estudos acerca da contaminação por esses elementos e os riscos tanto para a saúde animais quanto ambiental, bem como para a análise das respostas fisiológicas que esses elementos podem desencadear em elasmobrânquios.

Dada a lacuna de pesquisas na área, não somente relacionando a elasmobrânquios, mas até mesmo em peixes ósseos, espera-se que este trabalho possa contribuir para trazer mais conhecimentos sobre o tema.

Como perspectiva futura, ainda serão realizados os cálculos de fatores de condição de vida do animal para verificar se existe alguma correlação com essa contaminação.

REFERÊNCIAS

BACILA et al., Estudo Sobre Reciclagem de Lâmpadas Fluorescentes - **Scielo Brasil**, 2014.

BORNATOWSKI, et al. Ecological role and historical trends of large pelagic predators in a subtropical marine ecosystem of the SouthAtlantic. **CrossMark**, p. 2018.

BRITO. Influência de potenciais desreguladores endócrinos sobre as respostas moleculares e fisiológicas de *Crenuchus spilurus* (Günther, 1863). **INPA**, 2021.

CENSI, P., *et al.* Heavy metals in coastal water systems. A case study from the northwestern Gulf of Thailand. **Chemosphere**, v. 64, n. 7, p. 1167-1176, 2006.

COMPAGNO, L.J.V. 1990 Shark exploitation and conservation. En: PRATT, H.L. Jr.; GRUBER, S.H.; TANIUCHI, T. (eds.) Elasmobranchs as living resources: advance in the biology, ecology, systematic and the status of the fisheries. NOAA Technical Report NMFS 90: 391-414p.

CRBIO-07. **Resolução do Conselho Regional de Biologia**, 2021.

ESPINO, G.L.; PULIDO, S.H.; PÉREZ, J.L.C. Organismos indicadores de la calidad del agua y de la contaminación (bioindicadores). **México: Plaza y Valdés S.A.**, p. 633, 2000.

GOMES, U.L., SANTOS, H.R.S., GADIG, O.B.F.; SIGNORI, C.N.; VICENTE, M.M. Guia para identificação dos tubarões, raias e quimeras do estado Rio de Janeiro (Chondrichthyes: Elasmobranchii e Holocephali). **Revista Nordestina de Biologia**, v.27, p.171-368, n.1, 2019.

KAPEBA & CHAVES. Perfil de contaminação das águas e peixes por metais pesados e suas consequências para a saúde humana. **Revista Brasileira de Ciências Biomédicas**, p. 16-23, 2020.

LOPES, et al., Record of morphological abnormality in embryos of Caribbean sharpnose shark, *Rhizoprionodon porosus* (Elasmobranchii, Carcharhinidae), from the south coast of São Paulo State - **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, p. 1844-1854, 2020.

HAUSER-DAVIS, R.A., *et al.* Acute selenium selenite exposure effects on oxidative stress biomarkers and essential metals and trace-elements in the model organism zebrafish (*Danio rerio*). **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 33, p. 68-72, 2016.

HEUPEL, et al., Effects of fishing on tropical reef associated shark populations on the Great Barrier Reef - **Fish Res**, v. 95, p. 350–361, 2009.

HEITHAUS, et al., Predicting ecological consequences of marine top predator declines - **Trends In Ecology e Evolution**, v. 23, p. 202-210, 2008.

ISE – Institut für seltene Erden und strategische Metalle. Preise für seltene Erden im Februar 2020 (Preços dos terras raras em fevereiro de 2020). 2020. Disponível em: <https://pt.institut-seltene-erden.de/preise-fuer-seltene-erden-im-februar-2020/>. Acesso em: maio de 2023.

KOLTUN, Paul & THARAMARAJAH, A. 2014. Life Cycle Impact of Rare Earth Elements. **ISRN Metallurgy**. 2014. 1-10. 10.1155/2014/907536.

LI, BING & ZHANG, Xuxiang & Guo, Feng & Wu, Weimin & Zhang, Tong. **Water Research** 2013.

MARKERT et al, Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 21, p. 77-82, 2007.

MASSARI, S. and RUBERTI, M. (2013) Rare Earth Elements as Critical Raw Materials: Focus on International Markets and Future Strategies. **Resources Policy**, 38, 36-43.

MORAES, L.C. de & SEER, H.J. Terras Raras. 2018. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/TerrasRaras.pdf>. Acesso em: maio de 2023.

MOURA, J.F., et al. A interface da saúde pública com a saúde dos oceanos: produção de doenças, impactos socioeconômicos e relações benéficas. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 16, p. 3469-3480, 2011.

PAN TUBARÕES, Primeiro Ciclo do Plano de Ação Nacional para a Conservação dos Tubarões e Raias Marinhas Ameaçados de Extinção. **ICMBio/CEPSUL**, p. 384, 2023.

PRATT. & COLER, A procedure for the routine biological evaluation of urban runoff in small rivers. **Water Research**, v. 10, p. 1019-1025, 1976.

RIBEIRO, Terras-raras: Elementos estratégicos para o Brasil. **Consultoria Legislativa**, p.3. 2012.

ROCIO, *et al.*, Minério de Ferro - **BNDES**, p. 198-206, 2012.

Strid et al., Dioxins and PCBs in Greenland shark (*Somniosus microcephalus*) from the North-East Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54 p. 1514–1522, 2007.