

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE FEIRA DE SANTANA DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM EM CIÊNCIAS DA TERRA E DO MEIO AMBIENTE



USO DE INDICADORES GEOQUÍMICOS E BIOLÓGICOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DA APA PRATIGI, BA

ANNA CAROLINA DE FREITAS SANTOS DA SILVA

FEIRA DE SANTANA - BA 2023

# ANNA CAROLINA DE FREITAS SANTOS DA SILVA

# USO DE INDICADORES GEOQUÍMICOS E BIOLÓGICOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DA APA PRATIGI, BA

Dissertação submetida à banca de qualificação, como requisito de obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais no Programa de Pósgraduação em Ciências da Terra e do Ambiente (PPGM/UEFS).

Orientador(a): Profa. Dra. Taíse Bomfim de Jesus Coorientador(a): Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

# Anna Carolina de Freitas Santos da Silva

# "USO DE INDICADORES GEOQUÍMICOS E BIOLÓGICOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DA APA PRATIGI, BA"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente da Universidade Estadual de Feira de Santana.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Taise Bomfim de Jesus Coorientação: Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

Linha de Pesquisa: Estudos Ambientais e Geotecnologias.

Data de aprovação: 7 de novembro de 2022.

# **BANCA EXAMINADORA:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Taise Bomfim de Jesus Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristiane dos Santos Vergilio Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Carolina Oliveira de Santana Universidade Estadual de Feira de Santana - UEFS

# Ficha Catalográfica - Biblioteca Central Julieta Carteado - UEFS

# S578 Silva, Anna Carolina de Freitas Santos da

Uso de indicadores geoquímicos e biológicos para avaliação da qualidade ambiental da APA Pratigi, Ba / Anna Carolina de Freitas Santos da Silva. – 2023.

75 f.: il.

Orientadora: Taíse Bomfim de Jesus.

Coorientador: Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Feira de Santana, Programa de Pós-graduação em Modelagem em Ciência da Terra e do Ambiente, Feira de Santana, 2023.

1. Estuário. 2. Qualidade ambiental. 3. Pratigi, Bahia. I. Título. II. Jesus, Taíse Bomfim de, orient. III. Carvalho, Carlos Eduardo Veiga de, coorient. IV. Universidade Estadual de Feira de Santana.

CDU 556.545 (814.2)

Daniela Machado Sampaio Costa - Bibliotecária - CRB-5/2077

"É preciso força pra sonhar e perceber Que a estrada vai além do que se vê" Los hermanos, 2003

#### AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, meu melhor amigo, meu herói, Erivaldo (*In memoriam*). Agradeço por todo amor e carinho, por cada abraço de que sinto tanta saudade e por sempre incentivar os meus sonhos. Todas as minhas vitórias também são suas e eu te amarei para sempre.

A minha mãe, Rita de Cássia, por me ensinar a ser uma mulher forte, decidida e resiliente. Agradeço por ser minha melhor amiga e por todos os momentos em que me fez lembrar de quem eu sou. Sem você eu nada seria. Te amo!

A minha irmã Camila, que sempre acreditou em mim e em mim, depositou confiança e orgulho para seus próprios propósitos.

Aos meus amigos que conheci na UEFS e irei levar para a vida toda: minhas irmãs Cássia, Itana e Loara, obrigada por cada momento juntas, todos os abraços, carinho e todas as confidências e aprendizados. Jonas, obrigada por sua amizade, por nossas conversas sobre tudo e todo apoio na vida pessoal e acadêmica.

Ao meu amor Cleyton, obrigada por ser você. Obrigada por me animar e me dar forças quando não tive, por me abraçar, apoiar e me amar do jeito que sou. Obrigada por me esperar. O meu caminho não seria o mesmo sem a sua amizade e sem o seu amor.

A minha orientadora Taíse Bomfim de Jesus, agradeço pelo carinho imenso, pela confiança depositada em mim, pela paciência e pelo acolhimento e orientação em questões acadêmicas e pessoais. Você me inspira, e tenho certeza de que todo o seu apoio foi fundamental para o meu crescimento e resiliência em meio às dificuldades que ocorreram no caminho até aqui.

A Rosemeire, minha amiga. Obrigada pela sua amizade e carinho, pela ajuda e orientação no LGCA, e claro, pela sua companhia. Os momentos no laboratório não seriam os mesmos sem as nossas conversas, trocas de conhecimento e experiências, risadas...

A profa. Solange, por todas as conversas, palavras de conforto e apoio durante a minha trajetória.

Ao professor William, pela ajuda na coleta. Em especial, o momento da dissecação e anotação dos dados biométricos dos caranguejos.

A Diego, por todo apoio, palavra amiga e eficiência para sanar dúvidas e resolver as questões administrativas.

À Universidade Federal do Espírito Santo, em especial a profa. Cristiane Vergílio pela orientação maravilhosa que nos garantiu uma nova possibilidade para esta pesquisa. Obrigada por todo carinho, você também me inspira! Agradeço também a toda a equipe do Laboratório de Ecotoxicologia, e em especial à Viviane pelo acolhimento, carinho, conversas,...

À Universidade Estadual de Feira de Santana, por ter proporcionado grandes oportunidades na minha vida acadêmica e pessoal.

À Universidade Federal da Bahia, por ter cedido os equipamentos e infraestrutura para que parte deste trabalho fosse realizado.

À FAPESB pela concessão da bolsa.

A todos os demais colegas e professores que me ajudaram de alguma forma a chegar até aqui.

#### **RESUMO**

A contaminação ambiental por metais traço é considerada um problema pois são contaminantes tóxicos, que persistem por décadas no ambiente e estão associados aos processos de bioacumulação e biomagnificação. Nos sedimentos, o acúmulo e distribuição de metais traço ocorrem por processos complexos. Em caranguejos, a análise química de brânquias, hepatopâncreas e músculo fornece informações sobre a qualidade do meio externo. Já a realização de bioensaios ecotoxicológicos com a fração líquida do sedimento permite a avaliação dos efeitos de substâncias tóxicas. No estuário do rio Serinhaém ocorrem manguezais, sujeitos aos impactos das atividades antrópicas realizadas na região. Assim, por meio desta pesquisa objetivou-se avaliar a qualidade ambiental do estuário do Rio Serinhaém, APA do Pratigi, BA, através da quantificação de metais traço em sedimento e caranguejos, e aplicação de testes ecotoxicológicos. Para isso, sedimentos e caranguejos da espécie Cardisoma guanhumi foram coletados em pontos amostrais no estuário. Os bioensaios foram conduzidos com exposição da microalga marinha *Thalassiosira pseudonana* e do copépode *Nitokra* sp. ao elutriato. A análise química correspondeu às etapas de digestão química e determinação de metais por ICP-OES. A ordem decrescente dos níveis de metais em sedimentos correspondeu a: Al > Fe > P > Mn > Cr > Zn > Pb > Ni > Cu, sendo que o Cr e o Ni estiveram acima do limite estabelecido pela CONAMA nº 454/2012 para o P1. A comparação dos valores com estudos para o estuário demonstrou maior concentração de Cr, Cu, Ni e Pb obtida neste trabalho. O ensaio com microalga demonstrou alta toxicidade para o P1 e P2. No bioensaio com copépode, houve alta toxicidade para a prole também para o P1 e diferenças quanto ao número de indivíduos entre os estágios de vida. O Fe foi o elemento mais concentrado em C. guanhumi (Fe > Zn > Cr > Ni > Cu > Mn), e o fator de bioacumulação não foi significativo, embora as concentrações de Cr estejam acima da legislação brasileira. A análise geral dos dados permitiu a avaliação da qualidade do estuário do Rio Serinhaém, demonstrando que este ambiente pode estar sofrendo impactos de pressões antropogênicas.

Palavras-chave: metais traço, estuário, sedimento, bioacumulação, ecotoxicologia

#### **ABSTRACT**

Environmental contamination by trace metals is considered a problem because they are toxic contaminants that persist for decades in the environment and are associated with bioaccumulation and biomagnification processes. In sediments, the accumulation and distribution of trace metals occur by complex processes. In crabs, chemical analysis of gills, hepatopancreas and muscle provides information on the quality of the external environment. The performance of ecotoxicological bioassays with the liquid fraction of the sediment allows the evaluation of the effects of toxic substances. In the estuary of the Serinhaém river there are mangroves, subject to the impacts of human activities carried out in the region. Thus, through this research, the objective was to evaluate the environmental quality of the Serinhaém River estuary, Pratigi APA, BA, through the quantification of trace metals in sediment and crabs, and application of ecotoxicological tests. For this, sediments and crabs of the Cardisoma guanhumi species were collected at sampling points in the estuary. Bioassays were conducted with exposure of marine microalgae *Thalassiosira pseudonana* and copepod *Nitokra* sp. to the elutriate. The chemical analysis corresponded to the steps of chemical digestion and determination of metals by ICP-OES. The decreasing order of metal levels in sediments corresponded to: Al > Fe > P > Mn > Cr > Zn > Pb > Ni > Cu, with Cr and Ni being above the limit established by CONAMA nº 454/2012 for the P1. Comparison of values with studies for the estuary showed higher concentrations of Cr, Cu, Ni and Pb obtained in this work. The microalgae test showed high toxicity for P1 and P2. In the copepod bioassay, there was high toxicity for offspring also for P1 and differences in the number of individuals between life stages. Fe was the most concentrated element in C. guanhumi (Fe > Zn > Cr > Ni > Cu > Mn), and the bioaccumulation factor was not significant, although Cr concentrations are above Brazilian legislation. The general analysis of the data allowed the evaluation of the quality of the Serinhaém River estuary, demonstrating that this environment may be suffering impacts from anthropogenic pressures.

Keywords: trace metals, estuary, sediment, bioaccumulation, ecotoxicology

# LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1	
Figura 1. Localização e divisão administrativa da APA do Pratigi	29
Capítulo 2	
Figura 1. Estuário do Rio Serinhaém e pontos de coleta	44
Figura 2. Inibição do crescimento algáceo em bioensaio com elutriato.	52
Figura 3. Análise da reprodução de <i>Nitokra</i> sp expressa em número de prole para exposiçã	io aos
elutriatos de três pontos amostrais	55

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração média de elementos químicos (mg $\mathrm{Kg}^{\text{-1}}$ ) de sedimentos do estuário do
Rio Serinhaém
Tabela 2. Comparação dos níveis médios de metais obtidos com outros estudos50
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos e resultado para bioensaio com <i>T. pseudonana</i> 52
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos para bioensaio com <i>Nitokra</i> sp
Tabela 5. Resultados para bioensaio com <i>Nitokra</i> sp (média±desvio padrão)55
Tabela 6. Teor de metais em tecidos de <i>C. guanhumi</i> , APA do Pratigi, BA57
Tabela 7. Diferenças entre teores de metais obtidos em indivíduos de <i>C. guanhumi</i> nos pontos
de coleta
Tabela 8. Fator de bioacumulação para tecidos de <i>C. guanhumi</i>

#### LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al - Alumínio

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

APA – Área de Proteção Ambiental

APP – Área de Preservação Permanente

Cd – Cádmio

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cr - Cromo

CRM - Material de Referência Certificado

Cu - Cobre

Fe - Ferro

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

HNO<sub>3</sub> – Ácido nítrico

ICP-OES – Espectrômetro de Emissão ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

LGCA – Laboratório de Geoquímica e Catálise Ambiental

MMA – Ministério do Meio Ambiente

Mn – Manganês

mm - Mililitros

mg/Kg-Miligramas/quilograma

Ni – Níquel

OD – Oxigênio dissolvido

P – Fósforo

Pb – Chumbo

pH – Potencial hidrogeniônico

ppm – Parte por milhão

UEFS – Universidade Estadual de Feira de Santana

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

UFBA - Universidade Federal da Bahia

Zn - Zinco

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL:	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	14
CAPÍTULO 1 - BASE TEÓRICA E CONCEITUAL	15
1 MANGUEZAIS: IMPORTÂNCIA ECOLÓGICA E IMPACTOS ANTRÓPICOS	15
2 METAIS TRAÇO E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL	18
3 CRUSTÁCEOS COMO BIOINDICADORES	20
3.1 Caranguejos: importância ecológica, socioeconômica e ameaça de extinção	23
3.2 Cardisoma guanhumi	24
4 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS	26
5 ESTUÁRIO DO RIO SERINHAÉM, APA DO PRATIGI E IMPACTOS ANTRÓPICOS	28
REFERÊNCIAS	31
CAPÍTULO 2 - ANÁLISE GEOQUÍMICA E BIOLÓGICA DO ESTUÁRIO DO RIO SERINHA	-
APA DO PRATIGI. BA	40

# 1 INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por metais traço é considerada um grande problema que atinge desde escalas regionais a mundiais. Dentre os demais contaminantes, estes são tóxicos, persistem por décadas no ambiente (ANANDKUMAR et al., 2019, RANJAN et al. 2018); e estão associados aos processos de bioacumulação na biota e biomagnificação na cadeia trófica, sendo um risco para o ecossistema e saúde humana (BORRELL et al., 2016, JIANG et al., 2018, KUMAR et al., 2019). Estima-se que os metais traço sejam um dos principais compostos tóxicos que contaminam os manguezais, decorrentes de resíduos de atividades industriais, efluentes domésticos sem tratamento adequado, escoamento superficial não urbano e poluição agrícola não pontual (lixiviação de fertilizantes e pesticidas) (ANALUDDIN et al. 2017).

Nos sedimentos, o acúmulo e distribuição de metais traço ocorrem por meio de vários processos complexos, físicos e químicos, além da atividade biológica. A grande quantidade de matéria orgânica, carbonatos, sulfetos, dentre outros, são fatores que contribuem para a retenção e imobilização de metais traço no manguezal (SANDILYAN; KANDASAMY, 2014), e consequente exposição crônica de organismos bentônicos marinhos devido ao longo ciclo de vida, baixa mobilidade na vida adulta e hábitos alimentares (SAHER; SIDDIQUI, 2019).

Enquanto que metais não essenciais como Cd, Pb, Hg e o metalóide As são extremamente tóxicos para a biota, metais essenciais como Fe, Mn, Zn e Cr são requeridos para várias funções biológicas (STANKOVIC; STANKOVIC, 2013). Metais essenciais constituem enzimas-chave e participam de reações importantes associadas ao metabolismo e desenvolvimento de seres vivos (VEDOLIN et al., 2020). Contudo, mesmo a retenção desses metais, é capaz de gerar danos em tecidos, repercutindo em distúrbios em diversos sistemas (CARVALHO-NETA et al., 2019).

Em caranguejos, a análise química de tecidos como brânquias, hepatopâncreas e tecido muscular fornece informações sobre a qualidade do meio externo, considerando as diversas vias de contaminação e rede trófica. O tecido muscular é a parte comestível do animal e que pode fornecer uma alerta quanto à dieta humana (GUTIÉRREZ et al., 2016). O hepatopâncreas é um órgão que desempenha papel importante em vários processos metabólicos respondendo às diferentes alterações ambientais. Está envolvido na digestão de alimentos, absorção e armazenamento de moléculas orgânicas e nutrientes, além de desencadear vias de desintoxicação em resposta aos xenobióticos (MÉGEVAND et al., 2021). As brânquias, responsáveis pela respiração, balanço iônico e osmótico, e que está relacionada à excreção; são

os órgãos que permanecem em contato direto com poluentes do ambiente circundante (SHUKLA et al., 2019).

A realização de bioensaios ecotoxicológicos permite a avaliação dos efeitos de substâncias tóxicas, como metais traço, agrotóxicos e hidrocarbonetos, em organismos contribuindo para o biomonitoramento e avaliação de risco para as espécies nos diversos ecossistemas (JESUS et al., 2020). Crustáceos copépodes como *Nitokra sp.* e microalgas são reconhecidos pela sensibilidade a contaminantes, possibilitando a análise da sua reprodução ou capacidade de proliferação, respectivamente, durante a execução do ensaio (MOHAMMED et al., 2011, LESUEUR et al., 2013, CHIELLINI et al., 2020, DÍAZ et al., 2020).

Através de processos históricos diferentes, as atividades antrópicas têm crescido nas áreas costeiras brasileiras e influenciado negativamente a qualidade ambiental dos ecossistemas aquáticos, alcançando sistemas estuarinos e os manguezais, ecossistemas produtivos e que oferecem uma gama de serviços ecossistêmicos. O estuário do rio Serinhaém, localizado na Área de Proteção Ambiental do Pratigi, é um ambiente diverso onde ocorrem restingas e manguezais (SANTOS; NOLASCO, 2017). Comunidades, algumas de ocupação tradicional, realizam atividades pesqueiras e extrativistas (DO ESPÍRITO SANTO et al., 2021). A área também é reconhecida pela atividade agrícola e forte pressão da atividade turística.

Assim, considerando a importância socioambiental e econômica das regiões estuarinas e ecossistema de manguezal, e reconhecendo a necessidade da realização de estudos ambientais a partir de técnicas de análises distintas, é indispensável a avaliação da qualidade ambiental do estuário do Rio Serinhaém localizado na APA do Pratigi, Bahia, Brasil.

#### 2 OBJETIVOS

# 2.1 OBJETIVO GERAL:

Avaliar a qualidade ambiental do estuário do Rio Serinhaém, APA do Pratigi, BA, através da quantificação de metais traço em sedimento e caranguejos, e aplicação de testes ecotoxicológicos.

# 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Analisar quimicamente o sedimento de manguezal do estuário do Rio Serinhaém;
- Realizar testes ecotoxicológicos para avaliação da toxicidade da fração solúvel do sedimento;
- Quantificar os níveis de metais traço nos tecidos do caranguejo Cardisoma guanhumi;
- Determinar a bioacumulação de metais traços no *C. guanhumi*.

# CAPÍTULO 1 - BASE TEÓRICA E CONCEITUAL

# 1 MANGUEZAIS: IMPORTÂNCIA ECOLÓGICA E IMPACTOS ANTRÓPICOS

Os estuários são ambientes de transição entre o continente e o oceano, onde há equilíbrio entre a ação fluvial e marítima, diluição da água do mar pela água doce; e cuja dinâmica oferece inúmeros serviços ambientais, como a retenção de sedimentos, equilíbrio de condições físicoquímicas e biológicas (ROCHA, 2016), funcionando como locais de desova para inúmeras espécies aquáticas, rotas de migração, viveiros, etc (SILVA et al., 2016, SUNDARAMANICKAM et al., 2016). Possuem várias definições, que levam em conta parâmetros biológicos, geográficos. De acordo com Fairbridge (1980), podem ser definidos como:

"Um estuário é uma reentrância de mar num vale fluvial, estendendose até ao limite da propagação da maré dinâmica, e divisível em três setores: a) o baixo estuário, ou zona marítima, com ligação aberta com o mar; b) o estuário médio, onde ocorre mistura intensa de água doce e salgada; e c) o estuário superior ou fluviomarítimo, com água doce, mas sujeito à influência da maré dinâmica."

O termo "estuário" varia da palavra latina "aestuarium", e configura um ambiente complexo cuja localização de ocorrência lhe atribui uma série de relações, como a relevância econômica referente à navegabilidade e desenvolvimento de atividades portuárias, a instalação de assentamentos urbanos em resposta ao crescimento demográfico e o desenvolvimento de ecossistemas de alta produtividade e condições ambientais estressantes e, ao mesmo tempo, atraentes à diversidade biológica (SANTOS; NOLASCO, 2017).

O manguezal é um ecossistema costeiro que ocorre nas costas tropicais e subtropicais compondo sistemas estuarinos e outros, associado à exportação de matéria orgânica e que suporta uma variedade de seres vivos (ANALUDDIN et al., 2017). O ecossistema é único quanto à vegetação florestal, a qual é bem adaptada a altas concentrações de sal, hipóxia a solos anóxicos, e influência da ação das marés em seus ambientes ecológicos. A estrutura do ecossistema de mangue é afetada por vários fatores abióticos como temperatura, salinidade, aporte nutricional, amplitude das marés e topografia; e bióticos, como interações com a fauna e pressão antropogênica (VAN NEDERVELDE et al., 2015).

O sedimento do manguezal é inundado diariamente de acordo com a ação das marés, que movimentam folhas, sementes, propágulos, larvas e juvenis de grupos animais como moluscos, crustáceos e peixes. Devido à inundação, é um solo escasso em oxigênio, com grande quantidade de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), que caracteriza o odor de putrefação. A salinidade varia e depende da geomorfologia estuarina que determina o aporte de água salgada recebido pelo rio e o quanto de água doce chega ao mar (SOUZA et al., 2018).

A vegetação e a fauna do manguezal possuem adaptações fisiológicas e morfológicas que os permite resistir às condições ambientais limitantes das regiões de transição, entre marés (MAIA et al., 2019). A vegetação, em particular, é composta por espécies do tipo halófila, denominadas de mangue e que apresentam zonação horizontal e características interessantes. Próximos à água e solos pouco compactos, encontra-se principalmente o mangue-vermelho, *Rhizophorae mangle*, caracterizado pelas raízes-escora. A espécie *Avicenia schaueriana* possui pneumatóforos, raízes aéreas que auxiliam no processo de respiração. O mangue branco, por sua vez, *Laguncularia racemosa*, ocorre principalmente em regiões alcançadas pelas marés altas de sizígia, inundada por curtos períodos de tempo (CORREIA; SOVIERZOSKI, 2005).

A fauna bentônica ocupa e modifica a matriz sedimentar, sendo composta por uma assembleia de invertebrados, além de servir de alimento para aves e peixes. Os caranguejos, especificamente, são o táxon de macrofauna mais abundante nos manguezais e que são considerados espécies-chave neste ambiente.

O manguezal fornece diversos serviços ecossistêmicos. Do ponto de vista econômico, é uma grande fonte de recursos pesqueiros. Contudo, há funções mais específicas, como a proteção da linha de costa, devido a atenuação da força das ondas e retenção de sedimentos possível graças às raízes de mangue; a eficiência no sequestro de carbono; a exportação de matéria orgânica e alta produção primária; e funcionam como áreas de repouso e nidificação para aves endêmicas e migratórias, além de berçário para espécies de peixes, moluscos e crustáceos (SOUZA et al., 2018).

Infelizmente, as áreas de manguezais estão sendo destruídas por causa da intervenção humana, através do desmatamento para a instalação de indústrias manufatureiras e agropecuárias, lotes residenciais; a lixiviação de fertilizantes e pesticidas, utilizados em atividades agrícolas e ausência de saneamento básico adequado nos sistemas urbanos. Tais fatores contribuem para a entrada de elementos traço nas zonas costeiras, alcançando os ecossistemas de mangue (ANALUDDIN et al., 2017). É inevitável que a contaminação de

compartimentos ambientais, como água e sedimentos, altere o ecossistema e prejudiquem a produtividade e a pesca da região costeira.

O Brasil possui cerca de 50% da área total de manguezais da América do Sul, ocupando a terceira posição referente a de área global de manguezais. No país, os manguezais estão distribuídos irregularmente ao longo da costa sendo que em baías e estuários predomina o mangue da espécie *Rhizophora mangle* (CHAND, 2018). A região norte possui mais de 80% das áreas de manguezais brasileiros, concentradas nos estados do Amapá, Pará e Maranhão. A região apresenta condições ótimas para o crescimento e máximo desenvolvimento de mangue, como a alta umidade ao longo do ano, numerosos rios que depositam e transportam matéria orgânica e sedimentos, regime de marés altas e temperaturas médias acima de 20°C. As regiões nordeste e sudeste possuem fragmentos de manguezais, outrora degradados devido ao processo de urbanização desenfreada das regiões litorâneas e desenvolvimento industrial (SOUZA et al., 2018).

O ecossistema tornou-se bem reconhecido, por sua importância socioeconômica e ecológica, por volta dos anos 1960 com o desenvolvimento da forte associação entre o manguezal e a atividade pesqueira (SOUZA et al., 2018). Neste período, o ecossistema foi incluído no Código Florestal Brasileiro como Área de Proteção Permanente (APP), na Lei nº 4.771 de 1965. Nos anos 2000, o ecossistema foi incluído na Resolução CONAMA nº 369, de 28 de março de 2006, que assegura a manutenção dos bosques de manguezal, "(...) não podendo ser suprimidos ou sofrer qualquer tipo de intervenção, minimização ou perda de suas características vitais, ou mesmo extinção das espécies endêmicas a eles associadas, sob risco de penalizações e sanções".

Contudo, as áreas de manguezais permaneceram suscetíveis à intervenção antrópica, em casos de "utilidade pública, de interesse social ou de baixo impacto ambiental" de acordo com o artigo 8° do Novo Código Florestal, Lei Federal nº 12651/2012, que possibilita a intervenção ou supressão de vegetação nativa em APPs para obras habitacionais e de urbanização "em locais onde a função ecológica do manguezal esteja comprometida". Apesar da crescente conscientização para a preservação desse ecossistema, os manguezais têm sofrido com constantes pressões antrópicas. Por isso, esse ecossistema tem sido alvo frequente para estudos sobre contaminação, com destaque para espécies com potencial bioindicador de qualidade ambiental.

Os estuários funcionam como vias de conexão entre o continente e oceano aberto, propiciando a transferência de metais traço entre esses ambientes (LIU et al., 2020). Segundo

Thanh-Nho et al. 2018, os fortes gradientes que caracterizam o ambiente estuarino, como os gradientes físico-químicos, salinidade, oxigênio dissolvido (OD), pH, quantidade de matéria orgânica, são capazes de afetar a especiação e distribuição de metais. Os processos biogeoquímicos são responsáveis pela dinâmica nas concentrações de metal dissolvido, bem como, suas relações de afinidade com os sólidos em suspensão, importantes responsáveis pelo transporte de metais das águas fluviais às costeiras. Os efluentes líquidos que chegam aos rios, provenientes das atividades urbanas ou industriais, geralmente não recebem o tratamento adequado pelas estações de tratamento, e por isso, chegam aos estuários com grande capacidade contaminante (THANH-NHO et al., 2018).

A ocorrência de manguezais nos sistemas estuarinos tropicais propicia a deposição desses contaminantes inorgânicos, pois os sedimentos desse ecossistema costeiro atuam como sumidouros de metais traço (DENG et al., 2020, MANJU et al., 2020), devido a grande concentração de matéria orgânica, argila, além do sistema radicular das árvores de mangue que capturam com eficiência a matéria suspensa e metais associados presentes na coluna d'água. Mais uma vez, devido à dinâmica ambiental desses ambientes de transição, alternando entre condições óxicas e anóxicas, os metais podem ser novamente dissolvidos e dispersos (THANH-NHO ET AL., 2018). Assim, os manguezais ocupam, também, uma posição preocupante como fonte de contaminação. O reconhecimento da importância ecológica, social, econômica e ambiental do manguezal, incluindo a perspectiva toxicológica, torna imprescindível a avaliação do seu estado ecológico e a compreensão dos processos envolvidos.

# 2 METAIS TRAÇO E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

São considerados metais os elementos que possuem alta condutividade elétrica, maleabilidade e brilho, e que perdem seus elétrons voluntariamente para formar cátions. Esses elementos encontram-se distribuídos naturalmente na crosta terrestre e suas composições variam entre as localidades (JAISHANKAR et al., 2014). Os metais traço, também comumente chamados de "metais pesados", "elementos traço", "micronutrientes", "microelementos", podem ser definidos segundo a IUPAC (2002) como metais encontrados em baixa concentração, em frações de massa de ppm ou menos, em fontes como solos, plantas, tecidos, água subterrânea, entre outros. O termo "metais traço" refere-se ao fato de que são substâncias encontradas em pequenas quantidades no ambiente (ETUK et al., 2020).

Dentre as demais fontes naturais dos metais traço, o intemperismo, a atividade vulcânica, sedimentação de partículas atmosféricas e precipitação, e em menor percentual, a

queima de florestas e atividade biogênica, são as que mais se destacam. Em contrapartida, fontes antrópicas têm contribuído para o aumento da concentração desses metais, configurando uma forma de grave poluição ambiental e representando risco para a saúde humana através das teias alimentares (RAVANBAKHSH et al., 2020). As atividades mais comuns são o uso de fertilizantes e pesticidas, a mineração e a indústria química, além da emissão no ambiente de resíduos domésticos, urbanos e industriais sem tratamento eficiente, e a combustão de carvão e óleo (DUARTE; PASQUAL, 2000).

Há duas categorias que classificam metais, os essenciais e não essenciais. Metais como cobre, zinco, manganês, níquel e ferro também são chamados de micro ou oligonutrientes e são essenciais devido à necessidade do organismo em concentrações específicas para execução de atividades metabólicas. Em contrapartida, os metais tratados como não essenciais, como arsênio (metalóide), chumbo e cádmio, são aqueles que oferecem efeitos nocivos aos organismos pois não possuem função biológica (STANKOVIC; STANKOVIC, 2013). Estes elementos substituem metais essenciais nas estruturas das biomoléculas além de gerar danos às estruturas celulares (DIAS ARAÚJO et al., 2017, ROCHA, 2017).

No ambiente, os metais comportam-se de diferentes maneiras nos diversos compartimentos ambientais. Na água, são transportados em meio ao material particulado suspenso na fração dissolvida e parte dessa carga é absorvida e metabolizada pela flora, fauna e microbiota. Os sedimentos tornam-se bons indicadores de poluição ambiental atual ou pretérita, devido à deposição e acúmulo de metais traço por meio de processos como a adsorção e a floculação (FAN et al., 2020). Os sedimentos estuarinos, por exemplo, são importantes componentes nesse ambiente de transição altamente produtivo e influenciado por atividades antrópicas, sendo as principais fontes e sumidouros de substâncias tóxicas como os metais traço (CHEN et al., 2020, WANG et al., 2020). Processos de erosão são capazes de mobilizar esses elementos, e mudanças nos parâmetros físico-químicos, como também a atividade biológica, geram alterações na biodisponibilidade dos metais.

Estima-se que os metais traço são um dos principais compostos tóxicos que contaminam os manguezais (SANDILYAN; KATHIRESAN, 2014), devido aos efeitos deletérios e permanentes. Tratam-se de substâncias não biodegradáveis, que persistem a longos períodos no ambiente e são passíveis de bioacumulação e biomagnificação na cadeia trófica (SUBHA et al., 2016). A grande quantidade de matéria orgânica e sulfetos em sedimentos desse ecossistema, assim como a sua flora (SANDILYAN; KATHIRESAN, 2014), contribuem para a retenção e imobilização de metais traço no ambiente e consequente exposição crônica da

fauna, flora, microbiota e saúde humana (ALMEIDA et al., 2016), criando um grande risco ecológico para o ecossistema marinho costeiro (SUNDARAMANICKAM et al., 2016).

Os organismos aquáticos são sensíveis aos metais traço quando presentes na água e no sedimento, sendo que a biodisponibilidade e toxicidade dos elementos são afetadas pelo pH, temperatura, alcalinidade e dureza, ligantes inorgânicos, tamanho das partículas do sedimento e substâncias orgânicas; e variam de acordo com a concentração do metal traço, natureza química ou estado de oxidação (RUMISHA et al., 2017, PINZÓN-BEDOYA et al., 2020). Invertebrados marinhos como os caranguejos, tendem a acumular mais metais traço que peixes, como um resultado de estratégias evolutivas diferentes para cada filo.

Os metais acumulados nos crustáceos podem ser biomagnificados na cadeia alimentar e afetar os seres humanos (BATVARI et. al. 2013). Em seres humanos, a toxicidade de metais traço pode resultar em danos em órgãos vitais como rins, fígado, pulmões, além de patologias decorrentes da exposição a longo prazo, como processos degenerativos físicos, musculares e neurológicos que progridem para a perda ou redução de função e desenvolvimento de doenças fatais, como o câncer (JAISHANKAR et al., 2014).

No Brasil, os metais traço alcançam os ecossistemas marinhos principalmente por meio da descarga de efluentes industriais e do descarte de esgoto (BARBIERI et al., 2013). Haja vista que ingestão de alimentos contaminados é a principal via de contaminação por metais traço, há limites toleráveis de concentração de metais que podem ser ingeridos por seres humanos para cada tipo de alimento. Os limites variam de acordo com a legislação de cada país, sendo que no Brasil, os teores são determinados pela ANVISA, através do Decreto nº 55.871, publicado em 27/03/1965 e Portaria ANVISA nº 685, publicada em 27/08/1998.

#### 3 CRUSTÁCEOS COMO BIOINDICADORES

Os bioindicadores incluem espécies ou comunidades cujas reações podem ser observadas representativamente para avaliar a qualidade de um ambiente e como ele muda ao longo do tempo (MARKET, 2007, STANKOVIC; STANKOVIC, 2013, ASIF et al., 2018). Geralmente, as mudanças no ambiente são relacionadas às consequências de atividades antrópicas como a poluição ou fatores naturais. A análise dos bioindicadores, então, têm sido aplicada para monitorar e prever os impactos causados por diversos estressores ambientais nos ecossistemas, sendo que a fragmentação e perda de habitat, utilização de espécies invasoras, mudanças climáticas e a poluição, são estressores que se destacam pois tem gerado o declínio

da biodiversidade global ao longo das últimas décadas (JACKSON et al., 2016). Segundo Gerhardt, 2011, uma definição abrangente de um indicador biológico seria

"uma espécie ou grupo de espécies que reflete prontamente o estado abiótico ou biótico de um ambiente, representa o impacto das mudanças ambientais em um habitat, comunidade ou ecossistema ou é indicativo da diversidade de um subconjunto de táxons ou de toda a diversidade dentro de uma área."

Um bom bioindicador deve apresentar algumas características, como (1) a capacidade de acumular níveis de poluentes sem morte; (2) viver em estilo séssil, representando definitivamente a poluição local; (3) ser uma espécie abundante e de ampla distribuição para amostragens repetitivas; (4) ter ciclo de vida longo o suficiente para a comparação entre várias idades; (5) pode proporcionar tecido ou célula alvo adequado para análises futuras; (6) amostragem fácil e acondicionamento fácil no laboratório; (7) ocupar posição importante na cadeia alimentar; entre outras (ZHOU et al., 2008).

A partir da análise dos caracteres de interesse, o bioindicador candidato é escolhido de acordo com a finalidade específica do monitoramento. Organismos aquáticos abundantes como bactérias, plâncton, bentos sedentários e peixes garantem a viabilidade dos métodos para avaliação da qualidade ambiental. Como fatores externos afetam diretamente sua população, indivíduo, abundância e comportamento de vida, eles podem atuar como bioindicadores para a avaliação da poluição de ecossistemas aquáticos (GERHARDT, 2011). Os invertebrados em particular, são um dos grupos mais diversos em ecossistemas aquáticos e são essenciais para o fluxo de muitos processos do ambiente, vinculando a produção primária aos níveis tróficos mais elevados (JACKSON et al., 2016).

Os organismos bentônicos são proeminentes nas cadeias tróficas marinhas, e são recursos alimentares para diversos consumidores, como os seres humanos. Dessa forma, possuem importante atuação na ciclagem de nutrientes, além da manutenção da qualidade da água, podendo ser utilizados como indicadores de qualidade ambiental. Além disso, os ambientes bentônicos costeiros são considerados um dos sistemas mais produtivos do planeta, uma vez que há uma alta concentração de nutrientes e, por isso, suportam grande riqueza de espécies, fornecendo locais para refúgio, alimentação, reprodução, para diversas espécies (BORRELL et al., 2016).

Os macroinvertebrados bentônicos, em especial, são considerados organismos de boa eficiência como modelo biológico para a avaliação e monitoramento de impactos por atividades antrópicas, principalmente os que habitam ecossistemas aquáticos. Esses organismos possuem como características a longevidade, facilidade amostral e de identificação, reduzida dispersão, ocupação diferencial de posições nas cadeias tróficas e a presença em uma variedade de nichos ecológicos (SOUZA, 2016). Além disso, as características bioquímicas, fisiológicas e histológicas de várias espécies comuns são suficientemente conhecidas para distinguir indivíduos expostos de indivíduos não expostos. Dessa forma, macroinvertebrados, como os crustáceos, têm sido cada vez mais utilizados como bioindicadores, pois refletem o histórico ambiental de um ambiente (PINHEIRO et al., 2013).

Os crustáceos, assim como outros animais aquáticos, podem acumular metais em seus sistemas a partir do contato com substâncias através da absorção de água circundante, sedimentos ou ingestão de alimentos. As concentrações de metais traço em seus tecidos e corpos mostram grande variabilidade (MAZLUM; YILMAZ; YANAR, 2016). A bioacumulação é um processo importante através do qual os elementos químicos podem gerar patologias aos organismos vivos. Ocorre quando um organismo absorve uma substância potencialmente tóxica a uma taxa maior que a da perda da substância. Este processo resulta de um equilíbrio dinâmico entre a exposição do ambiente externo e as formas de captação, e estratégias do organismo para excreção, armazenamento e degradação da substância. A compreensão desse mecanismo é essencial para entender a relação entre os metais traço e seres vivos (ZHOU et al., 2008).

A necessidade de monitorar as condições ambientais em relação à contaminação por metais nos sistemas aquáticos resultou no reconhecimento de bioindicadores para essa tarefa complexa e do desenvolvimento de análises precisas e fáceis desses elementos nos tecidos animais, por meio de uma perspectiva nutricional, toxicológica e ambiental (SUBHA et al., 2016). Os caranguejos são organismos bentônicos e refletem os níveis de contaminação nos sedimentos de superfície, porque residem no sedimento e se alimentam de presas bentônicas que vivem entre sedimentos contaminados. Assim, estudos sobre o acúmulo de metais em tecidos de caranguejos podem fornecer conhecimento adicional sobre a correlação entre o organismo e o ambiente ao redor (ZHAO et al., 2012).

# 3.1 Caranguejos: importância ecológica, socioeconômica e ameaça de extinção

Os caranguejos pertencem à ordem Decapoda representada pelos camarões, lagostins, lagostas e caranguejos. São crustáceos cujos três primeiros pares de apêndices torácicos são maxilípedes e os cinco pares restantes, em pernas. Os caranguejos, em particular, são animais que possuem as famosas "quelas", primeiro par de apêndices modificados em garras, os quelípedes. A infra-ordem Brachyura é composta por caranguejos verdadeiros, com forma corporal especializada em um grande cefalotórax, abdômen reduzido, pernas ágeis e quelas utilizadas para alimentação, defesa, dentre outras funcionalidades (RUPPERT; BARNES, 1996).

Os caranguejos são animais bentônicos, e a diversidade morfológica das espécies permite a distribuição dos caranguejos braquiúros em vários microhabitats. O siri-azul (*Callinectes sapidus*), por exemplo, possui o último par de pernas na forma de remos achatados que os garante habilidade na natação, embora ainda sejam organismos bentônicos. Em geral, os caranguejos são encontrados em vários tipos de habitats: áreas costeiras, manguezais, rochas e até mesmo, mares profundos (RUPPERT; BARNES, 1996).

A dieta dos caranguejos é variada, combinando a atividade predatória com o consumo de detritos. Invertebrados como equinodermos, bivalves e outros crustáceos são alimento, exceto para as espécies herbívoras e que também consomem detritos (CHRISTOFOLETTI, 2005). É comum haver generalidade de dieta, sendo espécies onívoras. Vale salientar que a forma do quelípede reflete os hábitos alimentares: as garras podem ser delgadas e fortes para esmagar ou mesmo em forma de colher para raspar (RUPPERT; BARNES, 1996). Em cativeiro, é ofertado ração, arroz, cuscuz de milho, folhas de mangue (SILVEIRA; BUTI, 2020).

Os caranguejos são bem comercializados e incluídos na dieta da população ao longo das áreas de ocorrência no planeta. Por isso, visando a proteção e permanência das espécies de caranguejos, sobretudo aquelas super-exploradas, foram decretadas normas para tornar mais restritas a coleta desses animais. As portarias IBAMA nº 34/2003, 52/2003 e 53/2003, assim como a Instrução normativa IBAMA nº 90/2006, dispõe sobre o período de defeso e tamanho mínimo aceitável para a captura do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) e guaiamum (*Cardisoma guanhumi*) nas regiões brasileiras. Sobre o período de defeso, entende-se como a época reprodutiva, durante a qual os caranguejos machos e fêmeas saem de suas galerias e andam pelo manguezal para acasalamento e liberação de larvas. Esse evento também é conhecido como "andada". O tamanho mínimo de captura refere-se à maior largura de carapaça, medida sobre o dorso do corpo e de uma margem lateral à outra, e indica a fase de vida desses animais.

O Plano Nacional de Gestão para o uso sustentável do Caranguejo-uçá (U. cordatus), do Guaiamum (*C. guanhumi*) e do Siri-azul (*Callinectes sapidus*) publicado em 2011, consiste em um levantamento e análise de dados sobre esses três crustáceos braquiúros que estavam presentes na Lista Nacional das Espécies de Invertebrados Aquáticos e Peixes Sobre-Explotados ou Ameaçados de Sobre-Explotação, publicada em 2004 pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA), por meio da Instrução Normativa nº 05/2004. A proposta discute todo o contexto do plano de gestão, com informações sobre a biologia e populações das três espécies e como ocorre a sua pesca nas regiões brasileiras, encerrando com uma proposta de manejo para o uso sustentável desses animais.

Os dois caranguejos e o siri foram novamente citados, desta vez no Plano de Ação Nacional para Conservação das Espécies Ameaçadas e de Importância Socioeconômica do Ecossistema Manguezal, sendo algumas das espécies alvo para as ações de conservação propostas pelo plano. Para a implementação Plano, foram delimitadas macrorregiões considerando critérios como importâncias social e biológica, efetividade de conservação, ameaça e representatividade regional. O guaiamum foi classificado mais uma vez como espécie Criticamente em Perigo (CR), assim como presente na Portaria MMA nº 445/2014, enquanto que o caranguejo-uçá, espécie em perigo (EN).

# 3.2 Cardisoma guanhumi

A espécie *Cardisoma guanhumi* Latreille, 1828, trata-se de um decápodo pertencente ;à família Gecarcinidae, Infraordem Brachyura, descrita cientificamente pelo naturalista francês Pierre André Latreille. Ocorre no Atlântico Ocidental, distribuindo-se desde a Flórida até o Brasil. É uma das duas espécies de gecarcinídeos que ocorrem em território brasileiro cuja presença é restrita até o estado de Santa Catarina devido à temperatura, que afeta fortemente a sobrevivência de larvas durante o inverno (MENDES; CRUZ, 2017, PINHEIRO et al., 2016). É uma espécie de grande valor alimentar, comercial e social, capturado tradicionalmente por comunidades litorâneas ao longo de sua área de ocorrência.

O guaiamum, também conhecido como caranguejo-azul, góiamu, goiamuns ou gaiamum, possui coloração azul vistosa e característica. Pode ser considerado um caranguejo terrestre, que possui diversas adaptações comportamentais, morfológicas, fisiológicas e bioquímicas que permitem a atividade e permanência fora da água por longos períodos (MENDES, 2019). Os indivíduos da espécie habitam e constroem galerias em áreas de menor inundação geralmente reconhecidas como áreas de transição ou ecótonos, entre áreas de matas

alagáveis, restingas e outras fisionomias de vegetação, com o próprio manguezal (SILVEIRA; BUTI, 2020). Essas áreas são conhecidas como "apicuns" (PINHEIRO et al., 2016).

Apresentando granulometria mais arenosa e vegetação mais arbustiva, além de elevada salinidade, os apicuns são hábitats preferenciais da espécie, onde cavam galerias em forma de túnel de até 2 metros, que terminam em câmaras que alcançam a água. Podem passar a maior parte do tempo nas galerias, sendo mais ativos e vulneráveis à noite, quando saem para se alimentar, limpar a galeria, acasalar e desovar (SANTOS et al., 2016). Embora a herbivoria seja a base da alimentação desses animais, que recolhem folhas e frutas de mangue, além de gramíneas próximas à galeria, eles também consomem insetos, fezes, detritos, animais mortos e exemplares da mesma espécie (PINHEIRO et al., 2016, MENDES, 2019), sendo, portanto, onívoros.

Em comparação a outras espécies de caranguejos, *C. guanhumi* apresenta crescimento lento e grande longevidade, podendo alcançar mais de 10 anos de idade e apresentando uma diminuição na frequência de mudas conforme a idade avança. As fêmeas atingem o tamanho máximo assintótico (95 mm de largura de carapaça – LC) com um ano de idade, enquanto que os machos atingem os dois anos de idade (153mm LC) (PINHEIRO et al., 2016). O ciclo reprodutivo é associado a padrões climáticos sazonais e fases lunares, com evidências de múltiplas desovas por ano, quando os guaiamus de ambos os sexos migram para as áreas salinas. O fenômeno é conhecido como "andada" havendo comportamento de corte e cópula. As larvas sobrevivem apenas em condições ótimas de salinidade e ciclos de temperatura (PINHEIRO et al., 2016, MENDES; CRUZ, 2017).

Além de desempenhar um papel trófico importante nos ecossistemas terrestres de mangue e estuarinos (MENDES; CRUZ, 2017), o guaiamum tem grande importância socioeconômica, com destaque para a economia nordestina, sendo comercializado em todos os estados da região onde é capturado artesanalmente (SANTOS et al., 2016). As armadilhas são postas no período da noite para serem recolhidas no dia seguinte. Após a captura os guaiamuns são mantidos em viveiros, onde permanecem por meses sendo alimentados com dendê, verduras e cuscuz de milho. Esses animais também sobrevivem bem em áreas agrícolas, sendo comum a presença desses caranguejos em roças localizadas nos arredores dos manguezais (SILVEIRA; BUTI, 2020).

#### 4 ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS

Nas últimas décadas, o nível de contaminantes em ecossistemas aquáticos, como metais traço, pesticidas e outros poluentes orgânicos persistentes aumentou de forma alarmante, provenientes sobretudo de efluentes domésticos, industriais e agrícolas. A suscetibilidade dos organismos vivos à contaminação dos sistemas aquáticos, tem atraído a grande atenção de muitos pesquisadores, com a execução de pesquisas focadas no biomonitoramento e avaliação de risco. Para avaliar o quão suscetíveis esses organismos estão, é necessário o estabelecimento de conexões entre níveis externos de exposição, níveis internos de contaminação em tecido e órgãos, e os efeitos adversos iniciais que indicam o impacto negativo gerado (JACKSON et al., 2016).

Em particular, o conhecimento sobre a toxicidade dos metais traço, do processo de bioacumulação sem morte imediata do indivíduo e possíveis respostas nos diferentes grupos animais, revelou a necessidade de investigar os efeitos desses contaminantes sobre a saúde desses organismos e do ecossistema (JESUS et al., 2020). Nessa perspectiva, determinar a extensão e gravidade real da contaminação ambiental pode ir além da análise química da água, por exemplo, que muitas vezes é insuficiente para estimar noções relacionadas ao tempo de exposição do organismo ao agente tóxico.

Substâncias químicas preocupantes, sintéticas ou naturais, geram efeitos tóxicos nos organismos vivos, alterando sua fisiologia, comportamento, reprodução. Essas substâncias são produzidas para utilização na agricultura, mineração, atividades industriais, prevenção de enfermidades e controle de vetores de doenças (THOMAS et al., 1997). Sua toxicidade está associada aos efeitos subletais ou letais nos seres vivos, com alterações induzidas que, indiretamente, afetam a densidade ou comportamento de espécies sensíveis e, consequentemente, geram um efeito em cascata sobre espécies tolerantes. Em ambientes altamente contaminados os impactos alcançam a abundância e diversidade da biota, prejudicando as interações ecológicas, as funções e os serviços ecossistêmicos (KRULL; BARROS, 2012, FLEEGER, 2020).

Segundo Tlili e Mouneyrac (2021), a Ecotoxicologia "se concentra no estudo da exposição, do acúmulo e dos efeitos de estressores ambientais em diferentes escalas, desde moléculas, células, órgãos, sistemas, organismos inteiros, populações, comunidades, até níveis de ecossistema e biosfera", sendo um campo de pesquisa que funciona de forma multidisciplinar.

Enquanto que a análise química permite a mensuração dos níveis de xenobióticos presentes nos compartimentos ambientais como a água, sedimento e organismos vivos, os ensaios ecotoxicológicos fornecem resultados que ajudam a compreender os efeitos biológicos de substâncias preocupantes como metais pesados, agrotóxicos, hidrocarbonetos (Sousa et al., 2014). Podem ser aplicados para avaliação dos efeitos nocivos de substâncias, misturas e amostras ambientais em organismos previamente testados e que, no Brasil, possuem métodos normatizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Vários fatores são considerados para a seleção de organismos para o teste ecotoxicológico como a estrutura laboratorial, custo e logística para a instalação e manutenção de culturas. Entretanto, ganham destaque os critérios: maior relevância ecológica, espécie nativa, sensibilidade ao contaminante, importância na cadeia alimentar ou espécie-chave no ecossistema. A inclusão e avaliação desses critérios evidenciam a distinção da ecotoxicologia em relação aos estudos de toxicologia ambiental, onde não há fortes preocupações com as relações ecológicas (KRULL; BARROS, 2012).

Os ensaios laboratoriais são relativamente acessíveis, com uso de espécies que possuem métodos padrões, o que garante a obtenção de resultados semelhantes provenientes de laboratórios diferentes. A forma de exposição às diversas classes de contaminantes também é um critério e envolve rotas de contaminação como a absorção dérmica e a ingestão de alimentos, estando sujeitas aos hábitos comuns da espécie (KRULL; BARROS, 2012). Os crustáceos são bons exemplos de biomonitores para metais traços, pois acumulam metais em seus tecidos e podem refletir as concentrações presentes nos sedimentos ou na interface sedimento-água (JELASSI et al., 2021).

A aplicação dos ensaios ecotoxicológicos com sedimento estuarino/marinho possibilita a utilização de diversos organismos como ouriços-do-mar *Lytechinus variegatus* e *Echinometra lucunter*, a ostra *Crassostrea rhizophorae*, o tanaidáceo *Kalliapseudes schubarti*, os anfípodos *Tiburonella viscana*, *Leptocheirus plumulosus*, *Grandidierella bonnieroides*, as espécies de alga *Thalassiosira pseudonana* e *Skeletonema costatum*, para diferentes fases do sedimento. A exposição pode acontecer ao sedimento integral, elutriato, interface águasedimento ou à água intersticial. A utilização do elutriato, proveniente da solubilização e decantação do sedimento, é considerada por alguns pesquisadores como ensaio interessante para avaliar o potencial de liberação de contaminantes presentes no sedimento original para a coluna d'água e avaliação da toxicidade deste sedimento (ANKLEY et al., 1991, ABESSA, 2006, BERTOLETTI, 2011).

Esse extrato resultante da agitação mecânica por um período determinado e separação da fase líquida para exposição aos organismos testes possibilita a avaliação de possíveis impactos decorrentes da ressuspensão de sedimentos e transferência de contaminantes dos sedimentos para a coluna d'água. Naturalmente, a ressuspensão de sedimentos na zona costeira pode ser resultado de forças hidrodinâmicas e/ou atmosféricas movimentando as massas d'água. Ações antrópicas também promovem essa movimentação do sedimento e de possíveis contaminantes outrora depositados e adsorvidos, como atividades de dragagem e mineração.

# 5 ESTUÁRIO DO RIO SERINHAÉM, APA DO PRATIGI E IMPACTOS ANTRÓPICOS

A Área de Proteção Ambiental do Pratigi localiza-se no Baixo sul do estado da Bahia, distribuída por 5 municípios: Igrapiúna, Ituberá e Piraí do Norte, inseridos integralmente na área da APA, Ibirapitanga e Nilo Peçanha, inseridos parcialmente. Apresenta clima Tropical, com os sub-climas Tropical chuvoso de floresta, sem estação seca, e Tropical de monção. Tratase de uma região de Mata Atlântica e ecossistemas associados, importantes detentores de diversidade, apresentando várias espécies de aves, mamíferos, répteis, anfíbios e invertebrados além de recursos naturais que, mesmo com pressões antrópicas, torna a região relevante para a conservação da biodiversidade do Corredor Central do Mata Atlântica. Assim, Baixo Sul possui todo o território composto por Áreas de Proteção Ambiental, o que reflete a importância dessa sub-região para a preservação da natureza (GONÇALVES, 2014, CARNEIRO et al., 2021).

A APA foi criada através do decreto nº 7.272 em 02 de abril de 1998, sendo posteriormente ampliada pelo decreto nº 8.036 em 20 de setembro para a inclusão da bacia hidrográfica do rio Juliana, totalizando uma área que corresponde a cerca de 85.686ha (JÚNIOR, 2014). É dividida, por critério administrativo, em três Ecopolos (Figura 1). A divisão foi elaborada pela Organização de Conservação de Terras no Baixo Sul (OCT), segundo características econômicas e socioambientais, havendo a distribuição de atividades antrópicas ao longo de toda a área, como presente em Gonçalves, 2014:

O Ecopolo I, também chamado de Cordilheiras, corresponde à Serra do Papuã. Tratase de um berço das águas, onde nasce a bacia hidrográfica do Rio Juliana e outros rios importantes. Há o predomínio de pequenos e médios agricultores e também por produtores de cacau e de borracha.

O Ecopolo II, chamado de Vale, corresponde ao vale do rio Juliana que abrange as planícies formadas pelos rios Juliana e Marimbu. A paisagem é formada por sistemas agroflorestais, como o polo seringueiro para produção da borracha (Michelin), além de outras

culturas e práticas extrativistas com significativas manchas de mata conservadas, que permitem a existência de corredores ecológicos (em diferentes estágios de conservação) entre as propriedades.

O Ecopolo III, macrozona Litorânea, possui um dos mais extensos remanescentes florestais contínuos da Bahia, com 15.300 hectares de mata em diferentes estágios sucessionais. Estuários com restingas e manguezais distribuem-se ao longo da costa, onde as comunidades, algumas de ocupação tradicional, realizam atividades pesqueiras e extrativistas.

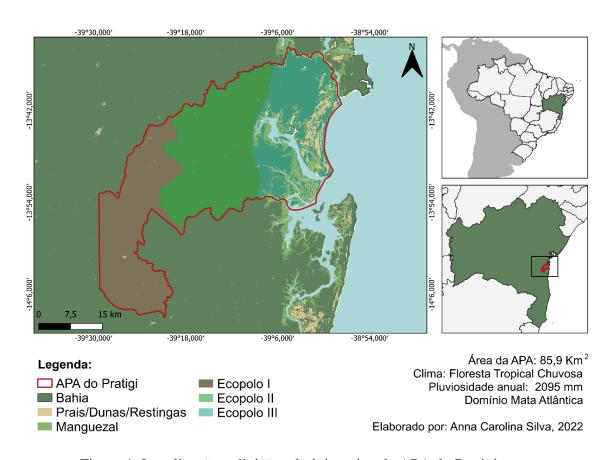


Figura 1. Localização e divisão administrativa da APA do Pratigi

A criação APA do Pratigi assegura a proteção da biodiversidade e recursos hídricos, ordenando a ocupação humana e o uso sustentável de recursos naturais (MARTINS; CHAVES, 2013), nesse bioma tão afetado por ações antrópicas. A APA possui dentro de seus limites uma das principais áreas de remanescentes florestais do estado, que ocupa 35.686 ha (GONÇALVES, 2014). A ampliação do território aumentou a proteção de ecossistemas costeiros, como restingas e manguezais, e a fauna e flora característicos desses ambientes. Características como a pluviosidade média mensal considerável (pluviosidade média mensal

superior a 600 mm e anual de 1500 mm), volume de chuva elevado e bem distribuído ao longo do ano e um sistema hídrico composto principalmente pelo rio Juliana e afluentes, que, em conjunto com a dinâmica de marés, atuam, em conjunto, como fatores importantes na dispersão de elementos químicos, sejam naturais ou poluentes (LOPES, 2011, PEREIRA et al., 2022).

O estuário do rio Serinhaém localiza-se na APA do Pratigi, dentro dos limites dos municípios de Ituberá e Igrapiúna, e ao norte da Baía de Camamu, sendo um subestuário dentro de um sistema estuarino bem maior. É caracterizado como um ambiente rico de ecossistemas influenciados por ação fluviomarinha e marinha. Sua área encontra-se assentada sobre a faixa litorânea baiana dividida em três unidades geológicas: Embasamento Cristalino, a Bacia Sedimentar de Camamu e a Planície Costeira (SANTOS; NOLASCO, 2017). Possui vegetação típica de manguezal, com ocorrência de fauna típica de regiões estuarinas e que apresenta capacidade adaptativa às condições diversas que ocorrem em áreas de transição. O potencial turístico da região, devido aos atrativos naturais, tem se tornado mais expressivo ao longo dos últimos anos, sendo uma das atividades que oferecem impactos negativos ao estuário (SANTOS; NOLASCO, 2017).

O estuário possui feições sedimentares comuns a esse tipo de ambiente costeiro, como áreas cobertas por manguezais, ilhas fluviais vegetadas, bancos lamosos e coroas arenosas, planícies de maré e barras. É composto por sedimentos de areia fina e muito fina, além de sedimentos lamosos, típicos de ambientes deposicionais (SANTOS; NOLASCO, 2017). Ademais, é influenciado pelas dinâmicas fluviais e oceânicas, que vão ser responsáveis pelos diversos gradientes que caracterizam essa zona estuarina e que estão relacionados ao comportamento e dispersão de poluentes, como os elementos traço. Geralmente, em ambientes estuarinos, as concentrações de metais são mais altas à montante dos rios e diminuem rumo à foz. Contudo, os estuários são ambientes dinâmicos e existe flexibilidade neste tipo de padrão (DA ROCHA et al., 2012).

No segundo semestre de 2019, o Brasil vivenciou um acidente com manchas de óleo em grandes proporções. Inicialmente, no dia 30 de agosto, uma mancha de óleo cru foi identificada na costa da região Nordeste. Meses depois, em 22 de novembro, as manchas já haviam alcançado grande parte do litoral brasileiro, estendendo-se por 11 estados do Nordeste e Sudeste. Este foi considerado o pior derramamento de óleo da história do Brasil, e um dos maiores em escala mundial. Cerca de 5.000 toneladas de resíduos foram removidas, sendo que a origem e o volume total do óleo ainda não foram esclarecidos (CARNEIRO et al., 2021). O

estuário do rio Serinhaém foi uma das áreas alcançadas pelas manchas de óleo no estado da Bahia.

A gestão de um desastre dessa magnitude é complexa e desafiadora, pois o óleo cru e denso não é visível na superfície do oceano e sim, quando chega às zonas costeiras (SOARES et al., 2020). Foram avistadas manchas em praias arenosas, recifes entre-marés e áreas de manguezais, as quais apresentaram uma série de outras problemáticas para a remoção do óleo que ficou retido às árvores de mangue, à fauna e ao sedimento de granulometria muito fina. Além disso, o petróleo é uma mistura complexa que contém inúmeras substâncias persistentes e tóxicas, como os compostos orgânicos voláteis (VOCs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), sulfeto de hidrogênio e metais traço, como arsênio, cádmio e chumbo, o que demonstra os agravos do impacto e necessidade de avaliação, também, de outros contaminantes (CARNEIRO et al., 2021).

O real impacto do derramamento de óleo ainda está sendo avaliado visto que, semelhante ao plástico, o petróleo bruto tende a sofrer fragmentação e acumula-se na forma de micropartículas no sedimento e ao longo de teias tróficas. Há o acúmulo desse contaminante na fauna bentônica e pelágica desde o estágio de ovos e larvas, que repercute em danos significativos a longo prazo à vida desses animais, bem como, à saúde humana visto que muitos deles são peixes e crustáceos de interesse comercial (SOARES et al., 2020). Considerando o alto potencial de dispersão do óleo cru, assim como a dispersão e natureza dos derivados da sua modificação, uma vez que fica suscetível à ação de intempéries; percebe-se que a extensão deste terrível acidente é grandiosa e persistirá por tempo indeterminado nos compartimentos ambientais da costa brasileira.

# REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E. V.; KÜTTER, V. T.; MARQUES, E. D.; SILVA-FILHO, E. V. Assessment Of Trace Metal Concentration In Mangrove Crab Eggs And Other Tissues, Se Brazil. **Environ Monit Assess**, 188:421, 2016.

ANALUDDIN, K.; SHARMA, S.; JAMILI, S.; SEPTIANA, A.; SAHIDIN, S.; RIANSE, U.; NADAOKA, K. Heavy metal bioaccumulation in mangrove ecosystem at the coral triangle ecoregion, Southeast Sulawesi, Indonesia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 125, 2017. 10.1016/j.marpolbul.2017.07.065.

ANANDKUMAR, A.; NAGARAJAN, R.; PRABAKARAN, K.; BING, C. H.; RAJARAM, R.; LI, J.; DU, D. Bioaccumulation of trace metals in the coastal Borneo (Malaysia) and health risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 56–66, 2019.

ASIF, N.; NAZIR, F.; MALIK, M. A Review of on Environmental Pollution Bioindicators. **Pollution**, v. 4, n. 1, p. 111-118, 2018. 10.22059/poll.2017.237440.296.

BATVARI, B P. D.; SIVAKUMAR, S.; SHANTHI, K.; LEE, K.; OH, B.; KRISHNAMOORTHY, R R.; KAMALA-KANNAN, S. Heavy Metals Accumulation In Crab And Shrimps From Pulicat Lake, North Chennai Coastal Region, Southeast Coast Of India. **Toxicology And Industrial Health**, p. 1-6, 2013.

BERTOLETTI, E. A Escolha do Anfípodo Bentônico para Ensaios Ecotoxicológicos com Sedimentos Marinhos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. v. 6, p. 1-7, 2011.

BORRELL, A.; TORNERO, V.; BHATTACHARJEE, D.; AGUILAR, A. Trace element accumulation and trophic relationships in aquatic organisms of the Sundarbans mangrove ecosystem (Bangladesh). **Science of The Total Environment**, v. 545-546, p. 414–423, 2016. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.12.046

BRASIL. Portaria n°. 685/98. Aprova o Regulamento Técnico: Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos^ e seu Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos^ complementa e faz algumas modificações no Decreto Lei n° 55.871, de 26 de março de 1965.

CARNEIRO, L.; DOURADO, G.; CARVALHO, C.; JUNIOR, J.; BOMFIM DE JESUS, T.; HADLICH, G. Evaluation of the concentrations of elements at trace level in the Serinhaem River estuary, Bahia, Brazil, using chemometric tools. **Marine Pollution Bulletin**, v. 163, 2021. 111953. 10.1016/j.marpolbul.2020.111953.

CHEN, T.; LIU, Q.; ZHENG, Y.; ZHOU, L. Correlation patterns between magnetic parameters and heavy metals of core sediments in the Yellow River Estuary and their environmental implications. **Marine Pollution Bulletin**, v. 160, 111590, 2020. doi:10.1016/j.marpolbul.2020.111590

CHAND, B. SK. An Overview on Global Mangroves Distribution. **Indian Journal of Geo-Marine Sciences**, v. 47, n. 4, p. 766-772, 2018.

CHRISTOFOLETTI, R. A. Ecologia trófica do caranguejo-uçá *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Ocypodidade) e o fluxo de nutrientes em bosques de mangue, na região de Iguape (SP). Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, 2005.

CORREIA, M. D.; SOVIERZOSKI, H. H. Ecossistemas marinho: recifes, praias e manguezais. Maceió: EDUFAL. 55p.: il. – (Conversando sobre ciências em Alagoas), 2005.

DA ROCHA, G. O.; GUARIEIRO, A. L. N.; DE ANDRADE, J. B.; EÇA, G. F.; DE ARAGÃO, N. M.; AGUIAR, R. M.; KORN, M. G. A.; BRITO, G. B.; MOURA, C. W. N.; HATJE, V. Contaminação na Baía de Todos os Santos. **Rev. Virtual Quim.**, v. 4, n. 5, p. 583-610, 2012.

DENG, J.; GUO, P.; ZHANG, X.; SU, H.; ZHANG, Y.; WU, Y.; LI, Y. Microplastics and accumulated heavy metals in restored mangrove wetland surface sediments at Jinjiang Estuary (Fujian, China). **Marine Pollution Bulletin**, v. 159, 111482, 2020. doi:10.1016/j.marpolbul.2020.111482

DIAS ARAÚJO, A., DE OLIVEIRA FREITAS, M., DO CARMO MOURA, L., BAGGIO FILHO, H., & PASSOS CAMBRAIA, R. Avaliação geoquímica ambiental do garimpo Areinha: Estudo da concentração e distribuição de metais pesados nos sedimentos e os danos à saúde humana. Hygeia - **Revista Brasileira De Geografia Médica E Da Saúde**, v. 13, n. 26, p. 98-113, 2017. https://doi.org/10.14393/132608

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, 2000.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

ETUK, B. A.; UDIONG, D. S.; AKPAKPAN, A. Human Health Risk Assessment of Trace Metals in Water from Cross River Estuary, Niger Delta, Nigeria. **Asian Journal of Chemical Sciences**, p. 1-11, 2005.

FAIRBRIDGE, R.W. The estuary: its definition and geodynamic cycle. In Olausson, E., and Cato, I. (eds.), Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries. New York: Wiley, 1980.

FAN, H.; CHEN, S.; LI, Z.; LIU, P.; XU, C.; YANG, X. Assessment of heavy metals in water, sediment and shellfish organisms in typical areas of the Yangtze River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 151, 110864, 2020. doi:10.1016/j.marpolbul.2019.110864

FLEEGER, J. W. How Do Indirect Effects of Contaminants Inform Ecotoxicology? A Review. **Processes**, v. 8, n. 1659, 2020.

GERHARDT, A. L. Bioindicator Species and Their Use in Biomonitoring. **Environmental monitoring**, v. 1, 2011.

GONÇALVES, R. S. **História ambiental da APA do Pratigi.** Dissertação (Mestre em Ciências Ambientais) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2014.

JACKSON, M. C.; WEYL, O. L. F.; ALTERMATT, F.; DURANCE, I.; FRIBERG, N.; DUMBRELL, A. J.; ... WOODWARD, G. Recommendations for the Next Generation of Global Freshwater Biological Monitoring Tools. **Large-Scale Ecology: Model Systems to Global Perspectives**, p. 615–636, 2016. doi:10.1016/bs.aecr.2016.08.008

JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2014. doi:10.2478/intox-2014-0009 10.2478/intox-2014-0009

JELASSI, R.; KHEMAISSIA, H.; GHEMARI, C.; RAIMOND, M.; SOUTY-GROSSET, C.; NASRI-AMMAR, K. Ecotoxicological effects of trace element contamination in talitrid amphipod *Orchestia montagui* Audouin, 1826. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 5577–5587, 2019. doi:10.1007/s11356-018-3974-y 10.1

JESUS, W. B.; OLIVEIRA, S. R.; ANDRADE, T. S.; SOUSA, J. B.; PINHEIRO-SOUSA, D. B.; SANTOS, D. M.; CARDOSO, W. D.; CARVALHO-NETA, R. N. Biological responses in gills and hepatopancreas of *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda, Ocypodidae) as indicative of environmental contamination in mangrove areas in Maranhão State, **Brazil. Latin**American Journal of Aquatic Research, v. 48, p. 226-236, 2020.

JIANG, Z.; XU, N.; LIU, B.; ZHOU, L.; WANG, J.; WANG, C.; XIONG, W. Metal concentrations and risk assessment in water, sediment and economic fish species with various

habitat preferences and trophic guilds from Lake Caizi, Southeast China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, p. 1–8, 2018. doi:10.1016/j.ecoenv.2018.03.078

KRULL, M.; BARROS, F. Key Issues in Aquatic Ecotoxicology in Brazil: A Critical Review. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology,** v. 7, p. 57–66, 2012.

LIU, J.; ZHANG, J.; LU, S.; ZHANG, D.; TONG, Z.; YAN, Y.; HU, B. Interannual variation, ecological risk and human health risk of heavy metals in oyster-cultured sediments in the Maowei Estuary, China, from 2011 to 2018. **Marine Pollution Bulletin**, v. 154, 111039, 2020. doi:10.1016/j.marpolbul.2020.111039

LOPES, N. S.; MOREAU, M. S.; MORAES, M. E. B. Análise da paisagem com base na fragmentação - caso APA do Pratigi, baixo sul da Bahia, Brasil. **REDE - Revista Eletrônica do PRODEMA**, Fortaleza, v. 6, n. 1, 2011.

MAIA, R.; SILVA E SOUSA, K.; BENEVIDES, J. A. J..; AMORIM, V.; DE SOUSA, R. Impactos ambientais em manguezais no Ceará: causas e consequências. **Conexões - Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 5, p. 69-77, 2019.

MANJU, M. N.; RATHEESH KUMAR, C. S.; RESMI, P.; GIREESHKUMAR, T. R.; JOSEPH, M. M.; SALAS, P. M.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Trace metal distribution in the sediment cores of mangrove ecosystems along northern Kerala coast, south-west coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, 110946, 2020. doi:10.1016/j.marpolbul.2020.110946

MARKERT, B. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. **J Trace Elem Med Biol**, v. 2, 77–82, 2007.

MAZLUM, Y.; YILMAZ, A.; YANAR, A. Uptake and distribution of different copper compound in tissues of crayfish (*Astacus leptodactylus*). **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 25, 1858-1866, 2016.

MÉGEVAND, L.; MARTÍNEZ-ALARCÓN, D.; THEUERKAUFF, D.; RIVERA-INGRAHAM, G. A.; LEJEUNE, M.; LIGNOT, J.-H.; SUCRÉ, E. The hepatopancreas of the mangrove crab *Neosarmatium africanum*: a possible key to understanding the effects of wastewater exposure (Mayotte Island, Indian Ocean). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 43, 2021. doi:10.1007/s11356-021-14892-5

MENDES, L. N. **Crustáceos: ecossistema, classificação e reprodução** [recurso eletrônico] / Organizadora Luciana do Nascimento Mendes. – Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019.

MENDES, L.N.; CRUZ, R. Estimation Of Density And Abundance Of The Blue Land Crab, *Cardisoma guanhumi* Latreille, 1828, In The Imburana Peninsula, Northern Brazil.

Crustaceana, v. 90, n. 5, p. 571-587, 2017.

PAIXÃO, J. F.; DE OLIVEIRA, O. M. C.; DOMINGUEZ, J. M. L.; ALMEIDA, E. DOS S.; CORREIA CARVALHO, G.; MAGALHÃES, W. F. Integrated assessment of mangrove sediments in the Camamu Bay (Bahia, Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 403–415, 2011. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.10.038

PEREIRA, M. S.; SANTANA, C. O.; GONZÁLEZ-PACHECO, M.; DE JESUS, T. B.; FRANCOS, M.; CASTRO, P. T. A.; NOLASCO, M. C.; CORVACHO-GANAHIN, O.; CARNEIRO, L. M.; DOURADO, G. B.; HADLICH, G. M.; BOGUNOVIC, I. Spatial distribution of chemical elements in the surface sediments of a tropical estuary in northeastern Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 251, p. 104877, 2022.

PINHEIRO, M.A.A.; DUARTE, L.F.A.; TOLEDO, T.R.; ADAMS, M.A.; TORRES, R. A. Habitat monitoring and genotoxicity in *Ucides cordatus* (Crustacea, Ucididae), as tools to manage a mangrove reserve in southeastern Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 10, 8273-8285, 2013.

PINHEIRO, M.A.A.; SANTANA, W.; RODRIGUES, E.S.; IVO, C.T.C.; SANTOS, L.C.M.; TORRES, R.A.; BOSS H. & DIAS-NETO, J. Avaliação Dos Caranguejos Gecarcinídeos (Decapoda: Gecarcinidae). cap. 13, p. 167-181. In: Pinheiro, M. & Boos, H. (Org.). **Livro Vermelho Dos Crustáceos Do Brasil: Avaliação 2010-2014**. Porto Alegre, Rs, Sociedade Brasileira De Carcinologia - Sbc, p. 466, 2016.

PINZÓN-BEDOYA, C. H.; PINZÓN-BEDOYA, M. L.; PINEDO-HERNÁNDEZ, J.; URANGO-CARDENAS, I.; MARRUGO-NEGRETE, J. Assessment of Potential Health Risks Associated with the Intake of Heavy Metals in Fish Harvested from the Largest Estuary in Colombia. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 17, n. 8, 2921, 2020. doi:10.3390/ijerph17082921

RAVANBAKHSH, M.; JAVID, A. Z.; HADI, M.; HAGHIGHI FARD, N. J. Heavy metals risk assessment in fish species (*Johnius Belangerii* (C) and *Cynoglossus Arel*) in Musa

Estuary, Persian Gulf. **Environmental Research**, v. 188, 109560, 2020. doi:10.1016/j.envres.2020.109560

ROCHA, R.S.S. Caracterização dos estuários dos rios Sorojó e Maraú, Baía de Camamu: Relação entre a distribuição de foraminíferos recentes e os parâmetros físico-químicos e sedimentológicos. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 2016.

ROCHA, C. H. S. **Bioacumulação de metais e presença de metallotioneína no caranguejouçá**, *Ucides cordatus* (**Linnaeus**, **1763**). Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

RUPPERT, E.; BARNES, R.D. **Zoologia dos Invertebrados.** 6ª ed., Roca Ed., São Paulo, p. 1029, 1996.

RUMISHA, C.; LEEMAKERS, M.; MDEGELA, R. H.; KOCHZIUS, M.; ELSKENS, M. Bioaccumulation And Public Health Implications Of Trace Metals In Edible Tissues Of The Crustaceans *Scylla Serrata* And *Penaeus Monodon* From The Tanzanian Coast. **Environ Monit Assess**, v. 189, n. 10, 2017.

SANDILYAN, S.; KANDASAMY, K. Decline of mangroves – A threat of heavy metal poisoning in Asia. **Ocean & Coastal Management**, v. 102, p. 161–168, 2014. 10.1016/j.ocecoaman.2014.09.025.

SANTOS, M.; BOTELHO, E.; CINTRA, I.; BARRETO, A.; SILVA, K. Caracterização Topográfica Do Habitat Do *Cardisoma guanhum*i Latreille, 1828 (Decapoda, Gecarcinidae) Na Apa Costa Dos Corais (Pernambuco E Alagoas, Brasil). **Biota Amazônia (Biote Amazonie, Biota Amazonia, Amazonian Biota)**, [S.L.], v. 6, n. 3, p. 102-107, 2016.

SANTOS, I. S.; NOLASCO, M. C. Modelagem de Fundo do Estuário do Serinhaém – Ba: Morfologia e Granulometria. **Caderno de Geografia**, v. 27, n. 49, 2017.

SILVA, E.G.; SILVA, E.R.; ALMEIDA, J.R. Avaliação dos impactos ambientais nos estuários das regiões de Caravelas e Mucuri (BA-Brasil) com base no modelo Pressão Estado Impacto Resposta (PEIR). **Revista Internacional de Ciências,** v. 6, n. 1, 2016.

SILVEIRA, P. C. B.; BUTI, R. P. A vida e a morte dos guaiamuns. **Anuário Antropológico**, v. 45, n. 1, p. 117-148, Universidade de Brasília, ISSN 2357-738, 2020.

SOARES, M. DE O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; PAIVA, S. V.; TAVARES, T. C. L.; GARCIA, T. M.; ... CAVALCANTE, R. M. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, v. 115, 103879, 2020.

SOUSA, E. C. P. M.; ZARONI, L. P.; GASPARRO, M. R.; PEREIRA, C. D. S. Review Of Ecotoxicological Studies Of The Marine And Estuarine Environments Of The Baixada Santista (São Paulo, Brazil). **Brazilian Journal of Oceanography**. v. 62, n. 2, p. 133-147, 2014.

SOUZA, C.A.; DUARTE, L.F.A.; JOÃO, M.C.A.; PINHEIRO, M.A.A. Biodiversidade e conservação dos manguezais: importância bioecológica e econômica, Cap. 1: p. 16-56. In: Pinheiro, M.A.A. & Talamoni, A.C.B. (Org.). **Educação Ambiental sobre Manguezais.** São Vicente: UNESP, Instituto de Biociências, Câmpus do Litoral Paulista, p. 165, 2018.

SOUZA, C.A. O caranguejo-uçá, (Ucides cordatus) (Linnaeus, 1763) (Crustaceam Brachyura, Ocypodidae), como espécie bioindicadora do estado de conservação de manguezais.

Dissertação (Doutorado) – Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, 2016.

STANKOVIC, S.; STANKOVIC, A. R. Bioindicators of Toxic Metals. E. Lichtfouse et al. (eds.), Green Materials for Energy, Products and Depollution, **Environmental Chemistry for a Sustainable World,** v. 3, 2013. 10.1007/978-94-007-6836-9 5.

SUBHA, R.; DHANASEKAR, K.; NATESAN, M. Heavy metal accumulation and its impact on structural and biochemical changes in the lobster *Panulirus homarus homarus* (Linnaeus, 1758). **J. Mar. Biol. Ass. India**, v. 58, p. 21-28, 2016. 10.6024/jmbai.2016.58.1.1868-03.

SUNDARAMANICKAM, A., SHANMUGAM, N., CHOLAN, S., KUMARESAN, S., MADESWARAN, P., & BALASUBRAMANIAN, T. Spatial variability of heavy metals in estuarine, mangrove and coastal ecosystems along Parangipettai, Southeast coast of India. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 186–195, 2016. doi:10.1016/j.envpol.2016.07.048

THANH-NHO, N.; STRADY, E.; NHU-TRANG, T.; DAVID, F.; MARCHAND, C. Trace metals partitioning between particulate and dissolved phases along a tropical mangrove estuary (Can Gio, Vietnam). **Chemosphere**, v. 196, p. 311–322, 2018.

THOMAS, E.; LACHER, JR. & GOLDSTEIN, M.I. Tropical ecotoxicology: Status and needs. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 16, p. 100-111, 1997.

TLILI, S.; MOUNEYRAC, C. New challenges of marine ecotoxicology in a global change context. **Marine Pollution Bulletin**, v. 166, 112242, 2021.

VAN NEDERVELDE, F., CANNICCI, S., KOEDAM, N., BOSIRE, J., & DAHDOUH-GUEBAS, F. What regulates crab predation on mangrove propagules? **Acta Oecologica**, v. 63, p. 63–70, 2015. doi:10.1016/j.actao.2014.11.006

VEDOLIN, M. C.; TREVIZANI, T. H.; ANGELI, J. L. F.; PETTI, M. A. V; FIGUEIRA, R. C. L. Assessment of metal concentration in *Goniopsis cruentata* (Latreille, 1803) (Decapoda, Grapsidae) from two Brazilian mangroves under different anthropogenic influences. **Regional Studies in Marine Science**, v. 36, 101305, 2020. doi:10.1016/j.rsma.2020.101305

WANG, X.; LIU, B.; ZHANG, W. Distribution and risk analysis of heavy metals in sediments from the Yangtze River Estuary, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, 10802–10810, 2020.

ZHAO, S.; FENG, C.; QUAN, W.; CHEN, X.; NIU, J.; SHEN, Z. Role Of Living Environments In The Accumulation Characteristics Of Heavy Metals In Fishes And Crabs In The Yangtze River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 1163–1171, 2012.

ZHOU, Q., ZHANG, J., FU, J., SHI, J., & JIANG, G. Biomonitoring: An appealing tool for assessment of metal pollution in the aquatic ecosystem. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n. 2, p. 135–150, 2008.

# CAPÍTULO 2 - ANÁLISE GEOQUÍMICA E BIOLÓGICA DO ESTUÁRIO DO RIO SERINHAÉM, APA DO PRATIGI, BA

#### **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade do estuário do Rio Serinhaém, APA do Pratigi, BA, por meio da análise química do sedimento e de Cardisoma guanhumi, além da aplicação de bioensaios com elutriato envolvendo o copépode Nitokra sp. e microalga Thalassiosira pseudonana. Os sedimentos foram coletados em três pontos amostrais ao longo do estuário. Os bioensaios foram conduzidos com exposição de organismos-teste à fração líquida. A análise química correspondeu às etapas de digestão química e leitura de metais por ICP-OES. A ordem decrescente dos níveis de metais em sedimentos correspondeu a: Al > Fe > P > Mn > Cr > Zn > Pb > Ni > Cu, sendo que o Cr e o Ni estiveram acima do limite estabelecido pela CONAMA nº 454/2012 para o P1. A comparação dos valores com estudos para o estuário demonstrou uma maior concentração de Cr, Cu, Ni e Pb obtida neste trabalho. O ensaio com microalga demonstrou alta toxicidade para o P1 e P2. No bioensaio com copépode, houve alta toxicidade para a prole no P1 e diferenças quanto ao número de indivíduos entre os estágios de vida. O Fe foi o elemento mais concentrado em C. guanhumi (Fe > Zn > Cr > Ni > Cu > Mn), e o FBA não foi significativo embora as concentrações de Cr estejam acima da legislação brasileira e do TEL para os três pontos. A análise geral permitiu a avaliação do estuário, demonstrando que este ambiente pode estar sofrendo impactos de pressões antropogênicas.

Palavras-chave: metais traço, manguezal, Nitokra sp., Thalassiosira pseudonana, Cardisoma guanhumi

## **ABSTRACT**

The objective of this work was to evaluate the quality of the estuary of the Serinhaém River, APA do Pratigi, BA, through the chemical analysis of the sediment and of *Cardisoma guanhumi*, in addition to the application of bioassays with elutriate involving the copepod *Nitokra* sp. and microalgae *Thalassiosira pseudonana*. Sediments were collected at three sampling points along the estuary. Bioassays were conducted with exposure of test organisms to the liquid fraction. The chemical analysis corresponded to the steps of chemical digestion and reading of metals by ICP-OES. The decreasing order of metal levels in sediments corresponded to: Al > Fe > P > Mn > Cr > Zn > Pb > Ni > Cu, with Cr and Ni being above the

limit established by CONAMA n° 454/2012 for the P1. The comparison of values with studies for the estuary showed a higher concentration of Cr, Cu, Ni and Pb obtained in this work. The microalgae test showed high toxicity for P1 and P2. In the copepod bioassay, there was high toxicity to offspring in P1 and differences in the number of individuals between life stages. Fe was the most concentrated element in *C. guanhumi* (Fe > Zn > Cr > Ni > Cu > Mn), and the FBA was not significant although the Cr concentrations are above the Brazilian legislation and the TEL for the three points. The general analysis allowed the evaluation of the estuary, demonstrating that this environment may be suffering impacts from anthropogenic pressures.

Keywords: trace metals, mangrove, Nitokra sp., Thalassiosira pseudonana, Cardisoma guanhumi

# 1. INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas produtivos, que ocorrem em costas tropicais e subtropicais, compondo sistemas estuarinos, e que estão expostos aos contaminantes presentes na água marinha e àqueles transportados pela água doce (BASTAKOTI et al., 2019). São ambientes com características únicas quanto a vegetação, diversidade biológica e gradientes ambientais, associadas aos diversos serviços ecossistêmicos (ANALUDDIN et al., 2017). A própria dinâmica ambiental de zonas estuarinas propicia a deposição de substâncias preocupantes como metais traço, pois os sedimentos desse ecossistema atuam como sumidouros de poluentes funcionando como bons indicadores de poluição ambiental atual ou pretérita (CHEN et al., 2020, DENG et al., 2020, FAN et al., 2020, MANJU et al., 2020, WANG et al., 2020).

No segundo semestre de 2019, a costa brasileira foi fortemente impactada com o pior derramamento de óleo da história do Brasil, cujas manchas impactaram praias arenosas, recifes entre-marés e áreas de manguezais (CARNEIRO et al., 2021). Esse desastre ambiental alcançou a Área de proteção ambiental do Pratigi, unidade relevante para a conservação da biodiversidade do Corredor Central do Mata Atlântica e localizada no baixo do sul da Bahia, sendo imprescindível a realização de estudos ambientais para monitorar essa área protegida (CARNEIRO et al., 2019, PEREIRA et al., 2022). Embora a composição predominante de hidrocarbonetos, o petróleo também possui metais traço, contaminantes inorgânicos tóxicos, persistentes no ambiente e passíveis de bioacumulação individual e biomagnificação na cadeia

trófica, de forma que representam uma ameaça de longo prazo para o meio ambiente e a saúde humana (SIHLAHLAA et al., 2019, CHIELLINI et al., 2020).

O presente trabalho investiga a qualidade ambiental do estuário rio Serinhaém, localizado na APA do Pratigi, por meio da utilização de duas técnicas: a análise química de metais traço nos sedimentos superficiais e em tecidos de caranguejo, provenientes do estuário, e a análise ecotoxicológica para avaliar a toxicidade da fração líquida do sedimento. Considerando o ciclo de vida associado ao sedimento, a alimentação variada e a capacidade de bioacumular metais traço em tecidos como brânquias, hepatopâncreas e músculo (parte comestível) (ANANDKUMAR et al., 2019, BARATH KUMAR et al., 2019, ELEGBEDE MANOU et al., 2020, MÉGEVAND et al., 2021), o caranguejo escolhido foi o *Cardisoma guanhumi*, Latreille, 1828.

A espécie possui grande importância socioeconômica e encontra-se ameaçada devido à superexploração e degradação dos manguezais brasileiros (PEREIRA JÚNIOR, 2019, LIMA et al., 2021). Atualmente é classificada como criticamente ameaçada (CR) pela IUCN (International Union for Conservation of Nature) Lista Vermelha de espécies silvestres (BRASIL, 2014, 2018). Os organismos-teste selecionados para os bioensaios foram o copépode estuarino e nativo Nitokra sp e a microalga diatomácea Thalassiosira pseudonana. A sua exposição ao elutriato oferece respostas biológicas para avaliar a toxicidade de metais traço, liberados para a coluna d'água a partir da ressuspensão do sedimento (ANKLEY et al., 1991, ABESSA et al., 2006, BERTOLETTI, 2011, PAIXÃO et al., 2011).

Dessa forma, este trabalho contribui para o fornecimento de dados quanto à presença, toxicidade e biocumulação de metais traço em uma área protegida, a partir da combinação de duas ferramentas potenciais para o monitoramento desses contaminantes em diferentes matrizes ambientais provenientes de um ecossistema costeiro vulnerável à ação antrópica.

#### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 2.1 Área de estudo

A Área de Proteção Ambiental do Pratigi localiza-se no Domínio da Mata Atlântica, Baixo sul do estado da Bahia, com clima classificado em Floresta Tropical Chuvosa, sem estação seca, com precipitação média mensal superior a 60 mm e pluviosidade anual superior a 1500 mm. A APA possui 85,9 km² e assegura a proteção da biodiversidade e recursos hídricos, ordenando a ocupação humana e o uso sustentável de recursos naturais, sendo uma das áreas prioritárias para a conservação da biodiversidade do Corredor Central da Mata Atlântica.

O estuário do rio Serinhaém localiza-se dentro dos limites da APA, correspondendo aos municípios de Ituberá e Igrapiúna, e ao norte da Baía de Camamu, com vegetação típica de manguezal e ocorrência de fauna típica de regiões estuarinas. O potencial turístico da região, devido aos atrativos naturais, tem se tornado mais expressivo ao longo dos últimos anos, sendo uma das atividades que oferecem impactos negativos ao estuário (SANTOS; NOLASCO, 2017).

## 2.2 Amostragem e análise química do sedimento

A coleta de sedimentos superficiais foi realizada em junho de 2021, em pontos distribuídos ao longo do estuário: P1 (-13,7438854, -39,1436626) aos arredores da cidade de Ituberá, P2 (-13,7625216, -39,0689355) na porção mediana do estuário e P3 (-13,8475267, -39,0267652) próximo à foz estuarina (Figura 1). A amostragem foi realizada com auxílio de embarcação e uso de draga, com armazenamento dos sedimentos e identificação em sacos plásticos.

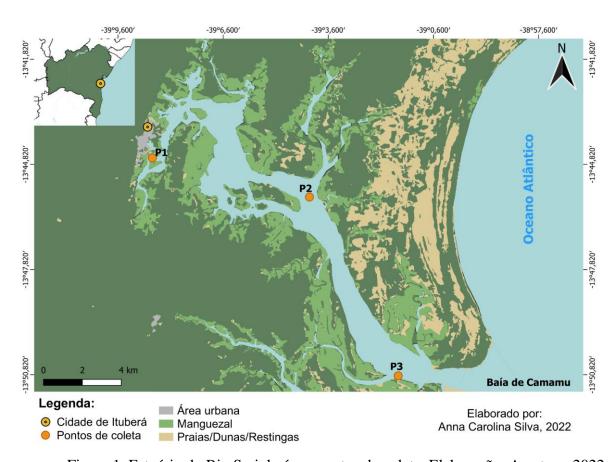


Figura 1. Estuário do Rio Serinhaém e pontos de coleta. Elaboração: A autora, 2022.

As amostras de sedimento destinadas à análise química foram submetidas à secagem em estufa, com posterior quarteamento e separação da fração fina (silte e argila < 0,62 μm), no Laboratório de Geoquímica e Catálise ambiental da Universidade Estadual de Feira de Santana, para as etapas seguintes: digestão ácida e leitura de elementos traço, realizadas no LEPETRO, Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). A digestão ácida foi iniciada com pesagem de 0,5 g da fração fina de sedimento em frascos de teflon e adição de 5 mL de HNO<sub>3</sub> e 5 mL de água ultrapura. A mistura foi reservada por 20 minutos para extração parcial. Em seguida, submetida ao micro-ondas (modelo *Multiwave Go Plus*, Anton Paar) a uma temperatura de 170 °C por 1 h, com rampas de subida e descida de 20 min. Por fim, as amostras foram filtradas e avolumadas a 50 mL com água ultrapura.

A determinação de metais foi realizada em um Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), modelo 700 Series (*Agilent*). Os limites de quantificação (LQM) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento.

## 2.3. Experimentos de toxicidade com elutriato

## 2.3.1 Preparo do elutriato

Para a execução do bioensaio de toxicidade, foi realizada a solubilização dos sedimentos estuarinos para o preparo do elutriato, segundo a metodologia descrita na NBR 15350 (ABNT, 2012). O elutriato foi obtido através da mistura de 1:4 partes de sedimento em água do mar reconstituída com salinidade 20. A água do mar reconstituída foi preparada a partir do sal marinho red sea salt (Red Sea®) dissolvido em água deionizada. A mistura foi agitada por 30 min, para ressuspensão do material, seguido por um período de decantação de 1 hora. Após esse período, foi retirada a fração líquida denominada elutriato, que foi utilizado imediatamente para realização dos ensaios ecotoxicológicos com *Thalassiosira pseudonana* e *Nitokra* sp. Testes realizados com a fase líquida extraída de sedimentos possibilitam o diagnóstico da liberação de substâncias tóxicas presentes no sedimento original para a coluna d'água, através do processo de ressuspensão promovido naturalmente ou por atividades antrópicas, e sua toxicidade em relação aos organismos-teste (ANKLEY et al., 1991, McDONALD, 2005, ABESSA et al., 2006, BERTOLETTI, 2011).

## 2.3.2 Teste de toxicidade com microalga marinha *Thalassiosira pseudonana*

A cepa da microalga marinha *Thalassiosira pseudonana* foi adquirida no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo - USP com origem no banco de microrganismos *Aidar & Kutner* (BMAK). A fase experimental, assim como o cultivo e manutenção da cultura foi realizada no Laboratório de Ecotoxicologia (LABTOX) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), conforme as recomendações da ABNT NBR 16181:2013.

O inóculo algáceo foi mantido em crescimento exponencial, em meio de *Guillard* f/2. O meio *Guillard* f/2 é uma solução de água, sal marinho e nutrientes necessários para o crescimento da microalga: vitamina B12, o nitrato de sódio, o fosfato de sódio di-hidratado e os metais-traço (sulfato de cobre penta-hidratado, sulfato de zinco hepta-hidratado, cloreto de cobalto hexahidratado, cloreto de manganês terá-hidratado e molibdato de sódio di-hidratado).

Os procedimentos experimentais foram realizados em fluxo unidirecional vertical, para a manutenção das condições estéreis, a fim de evitar a contaminação da cultura algácea. O teste foi conduzido com adaptações do método para realização em tubos de ensaio, com dez réplicas de cada amostra. As amostras de elutriato foram suplementadas com os nutrientes presentes no meio *Guillard* f/2 para fornecer oportunidades iguais de crescimento celular. Em seguida, um volume de 10 mL do elutriato dos diferentes pontos amostrais foi distribuído em tubos de ensaio. O mesmo procedimento foi realizado para o controle experimental, sendo utilizado o meio *Guillard* f/2. Em seguida, uma alíquota do inóculo algáceo (1x10<sup>4</sup> células/mL) foi adicionada nos tubos controle e com amostras de elutriato, para incubação por 96 horas. Para a incubação, todo o ensaio foi mantido em incubadora refrigerada tipo B.O.D (SP LABOR/ SP-224) com temperatura constante de 22,5°C e luminosidade sob luz branca contínua fornecida por lâmpadas fluorescentes de 9W.

Ao fim do experimento, foi realizada a contagem de células por meio da câmara de *Neubauer* e auxílio de um microscópio óptico binocular (ZEISS AXIO SCOPE.A1). Os parâmetros físico químicos pH, oxigênio dissolvido (OD) e condutividade foram medidos em períodos pré e pós ensaio. Todos os dados foram organizados em planilha para posterior análise estatística.

## 2.3.3 Teste de toxicidade com copépodo Nitokra sp

Os copépodes *Nitokra* sp. utilizados para os ensaios ecotoxicológicos foram provenientes do cultivo do Laboratório de Ecotoxicologia da UFES Campus de Alegre. Esses organismos foram obtidos a partir do cultivo inicial do Instituto Oceanográfico da Universidade

de São Paulo. O cultivo e os ensaios de toxicidade foram realizados de acordo com o método proposto por Lotufo & Abessa (2002).

O teste de toxicidade utilizando o bioindicador *Nitokra* sp (Copepoda), teve como objetivo avaliar o potencial de toxicidade da fração solúvel do sedimento estuarino, através da exposição de fêmeas ovadas ao elutriato de cada ponto de coleta. Os testes foram realizados com 5 réplicas por amostra e no controle, água do mar reconstituída e utilizada no cultivo dos organismos. Em cada réplica, foram inseridas 10 fêmeas ovadas e fornecida alimentação com suspensão algácea, ração de peixe solubilizada e fermentado apenas no primeiro dia do experimento. Após a adição das fêmeas, os tubos foram armazenados em temperatura de 25°C por 10 dias em incubadora.

Os parâmetros: oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura, salinidade e condutividade foram medidos no início e fim do experimento. Ao final do teste, foi adicionado 1 mL de uma mistura de formaldeído 10% com rosa de bengala em cada tubo por 48 horas. Em seguida, as amostras foram peneiradas, utilizando uma peneira de malha 0,53 mm, para recuperação dos organismos, que foram contados com auxílio de lupa e pipeta. Na contagem é avaliada a fecundidade das fêmeas expostas, sendo contados os estágios de náuplios, copepoditos, fêmeas ovadas e adultos.

#### 2.4 Amostragem e análise química dos caranguejos

Em cada ponto de coleta do sedimento (P1, P2 e P3), também foram amostrados aleatoriamente uma média de 13 caranguejos com a ajuda de marisqueiros da região. As armadilhas foram construídas pelos próprios marisqueiros, com o uso de iscas para atração e captura dos animais. Após a coleta foi realizada a higienização, pesagem, sexagem, biometria e dissecação dos indivíduos. Um paquímetro digital foi utilizado para medir o comprimento da carapaça (CC) e a largura da carapaça (LC). A dissecação envolveu o uso de tesoura e bisturi de aço inoxidável para a retirada dos tecidos de interesse para análise química: brânquias, hepatopâncreas e tecido muscular.

Para a digestão química dos tecidos, foi pesado cerca de 0,2 g de cada amostra com adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) para digestão em microondas. Por fim, a mistura resultante foi avolumada em 15 mL para determinação de metais traço por Absorção atômica, após a preparação de soluções para calibração do equipamento. Foram determinadas as concentrações dos elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas brânquias, hepatopâncreas e músculo dos guaiamuns coletados. Além das amostras também foram

incluídos brancos e materiais de referência com tecido de ostras, CRM *Oyster tyssue* 1566B, para avaliar a precisão e exatidão do método. O Limite de detecção (LD) foi calculado a partir da multiplicação do desvio padrão dos brancos em 3 vezes. O Limite de quantificação (LQM) foi 3 x LD.

#### 2.5 Análise de dados

#### 2.5.1 Testes estatísticos

Para os dados ecotoxicológicos foi aplicado o Teste "t" por meio do programa estatístico R (*R Studio*) para detectar diferenças significativas de cada amostra em relação ao controle, a partir dos resultados obtidos nos bioensaios. Também foi testada a diferença estatística entre os resultados para os pontos amostrais.

Os valores para concentração de metais em caranguejos foram submetidos aos testes de normalidade (*Shapiro-Wilk*) e testes estatísticos não paramétricos (*Kruskal-Wallis* e *Mann-Whitney*) para a avaliação de diferenças significativas.

## 2.5.2 Bioacumulação

O Fator de acumulação de biota-sedimento ou Fator de bioacumulação (FBA) (RUMISHA et al., 2017, FENG et al., 2021) foi calculado para cada elemento a fim de determinar a bioacumulação de metal no caranguejo. Para isso, foi utilizada a seguinte equação:

$$FBA = Ct/Cs$$

onde Ct e Cs são concentrações nos tecidos biológicos (tM - músculo, tB - brânquias e tH - hepatopâncreas) e sedimentos, respectivamente. Valores de FBA superiores a um (FBA > 1) indicam bioacumulação de metais.

#### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

## 3.1 Metais traço no sedimento

As concentrações de metais obtidas nas amostras de sedimento resultantes dos pontos de coleta ao longo do estuário do Rio Serinhaém e a comparação com valores de referência estão na Tabela 1. A ordem decrescente dos níveis de metais obedeceu à seguinte relação: Al > Fe > P > Mn > Cr > Zn > Pb > Ni > Cu. Os elementos Al, Fe, P e Mn obtiveram os maiores valores de concentração, e o nível de concentração médio para os elementos Cr e Ni no Ponto 1 estiveram acima do limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 454/2012.

Além da legislação brasileira, os níveis de metais em sedimento também foram comparados aos valores de qualidade adotados pela legislação canadense (*Canadian Sediment* 

Quality Guidelines). O TEL "Threshold Effect Level", corresponde ao nível limiar abaixo do qual não se espera efeitos adversos aos organismos vivos, enquanto que o PEL "Probable Effect Level" é o nível acima do qual ocorrem efeitos adversos, com frequência, sobre os organismos (ENVIRONMENT CANADA, 1999). É possível verificar que os níveis de Cr, para os três pontos, estiveram acima do TEL, indicando uma contaminação moderada desse metal no sedimento. Os elementos Cu e Ni também excederam o TEL, neste caso apenas no P1. Neste estudo, nenhum valor foi encontrado acima do PEL.

Tabela 1. Concentração média de elementos químicos (mg Kg<sup>-1</sup>) de sedimentos do estuário do Rio Serinhaém.

Elementos (mg Kg <sup>-1</sup> )	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Zn
Ponto 1	76660, 7	<lq M</lq 	94,5	23,2	32622, 5	125, 4	25	683, 4	25,7	65,9
Ponto 2	49670, 3	<lq M</lq 	59,8	13	24894, 2	136, 9	15,2	501, 6	24,4	51,3
Ponto 3	51008, 3	<lq M</lq 	58,7	10,7	25075	204, 1	14,2	555, 8	26,5	52,4
LQM (mg Kg <sup>-1</sup> )	5	0,25	0,25	0,25	5	0,25	0,25	0,25	2	0,25
CONAMA nv 1	-	1,2	81	34	-	-	20,9	-	46,7	150
454/2012 nv 2	-	7,2	370	270	-	-	51,6	-	218	410
TEL	-	680	52,3	18,7	-	-	15,9	-	30,24	124
PEL	-	4,21	160	108	-	-	42,8	-	112	271

O sedimento de manguezal possui propriedades que promovem a retenção de metais traço (PAIXÃO et al., 2011, CONRAD et al., 2019). Uma delas é a associação de metais à formação de sulfeto de ferro devido às condições anóxicas em sedimentos ricos em matéria orgânica, resultante da decomposição de serrapilheira de mangue, raízes mortas, algas e aporte fluvial e cujo processo está relacionado à acidificação desse compartimento ambiental. Os Fe livres e em sua forma disponível precipitam na forma de enxofre inorgânico (FeS e FeS<sub>2</sub>), que tem alta tendência a sorver outros metais (BASTAKOTI et al., 2019). O Fe e o Mn participam das vias de decomposição da matéria orgânica como aceptores de elétrons devido à indisponibilidade de oxigênio. Assim, o destino das concentrações desses metais em sedimentos estuarinos está fortemente associado à dinâmica do ambiente de manguezal.

Podemos afirmar, segundo Carneiro et al. (2021) e Santos e Nolasco (2017), que a área de estudo possui uma fonte natural de Fe e Mn uma vez que a constituição da Bacia Sedimentar do Recôncavo Sul, onde a APA do Pratigi está localizada, é constituída principalmente por arenitos (hidróxidos óxidos de Fe e Mn). Essa informação está de acordo com outros estudos realizados na área estudada (HATJE et al., 2008, OLIVEIRA et al., 2010, PEDREIRA et al., 2017), e com a concepção de que os níveis de metais nos sedimentos refletem as atividades antrópicas, mas, também os componentes litogênicos derivados do intemperismo das rochas predominantes no local (KIM et al., 2019). O alumínio também é um elemento tipicamente derivado da erosão de rochas e pode ser associado à entrada de sedimentos continentais nos ecossistemas marinhos (ANGELI et al., 2020).

Assim como o Zn e o N, o P é um dos metais essenciais que constituem produtos químicos de uso agrícola que podem acumular e persistir no ambiente, gerando problemas ambientais como a eutrofização, efeitos tóxicos para biota e saúde humana, e consequente perda da biodiversidade (CONRAD et al., 2019). Esse nutriente alcança os sistemas estuarinos e manguezais por meio da erosão de solos enriquecidos e escoamento superficial, lixiviação e transporte fluvial, evidenciando a extensão da contaminação desses nutrientes. Sua presença nos diferentes ecossistemas está fortemente relacionada ao uso do solo.

Pereira et al., 2022 estudou a distribuição de elementos químicos (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, V e Zn) no estuário do rio Serinhaém por meio da coleta de 62 perfis de sedimentos superficiais (0-5 cm) em julho de 2014. Carneiro et al., 2021 também determinou os valores para elementos (Al, Fe, Mn, Cd, Co, Cr, Co, V, Ba, Pb, Zn, Cu e As) no estuário, a partir da amostragem de testemunhos sedimentares que ocorreu em abril de 2019, antes do derramamento de óleo que atingiu a costa brasileira. Foi utilizado um testemunho medindo 1,20 metros de comprimento e 5 cm de diâmetro, com fatias de 3 cm de sedimento após a remoção. A comparação dos valores médios obtidos neste trabalho com aqueles alcançados por Pereira et al., 2022, Carneiro et al., 2021 e outros estudos envolvendo análise geoquímica de sedimentos provenientes de ambientes estuarinos, estão presentes na Tabela 2.

Como presente em Carneiro et al. (2021), assim como em Mascarenhas et al. (2015), o Cd esteve abaixo do limite de quantificação para os três pontos de coleta. Há o destaque dos valores obtidos para os elementos Cr, Cu, Ni, Pb que estiveram acima das outras áreas estudadas, incluindo aquelas obtidas na mesma área de estudo, antes do derramamento de petróleo na costa brasileira.

Tabela 2. Comparação dos níveis médios de metais obtidos com outros estudos.

Elementos (mg Kg <sup>-1</sup> )	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	P	Pb	Zn
Estuário do Rio Serinhaém, Brasil <sup>1</sup>	59113,1	<lqm< td=""><td>71,0</td><td>15,6</td><td>27530,6</td><td>155,5</td><td>18,1</td><td>580,3</td><td>25,5</td><td>56,5</td></lqm<>	71,0	15,6	27530,6	155,5	18,1	580,3	25,5	56,5
Estuário do Rio Serinhaém, Brasil <sup>2</sup>	42822,2	<lqm< td=""><td>61,8</td><td>1,1</td><td>27730,0</td><td>276,4</td><td>9,8</td><td>-</td><td>13,5</td><td>54,8</td></lqm<>	61,8	1,1	27730,0	276,4	9,8	-	13,5	54,8
Estuário do Rio Serinhaém, Brasil <sup>3</sup>	8708,9	-	22,1	5,86	13677,2	136,2	5,2	-	8,08	67,4
Sistema Estuarino de Paranaguá, Brasil <sup>4</sup>	-	-	18,9	5,7	-	-	6,9	-	7,6	30,4
Canal de Bertioga, Brasil <sup>5</sup>	15862,1	-	18,9	10,2	18979,4	-	7,8	-	12,2	57,7
Dagu River Estuary, China <sup>6</sup>	-	0,07	61,1	24,6	-	-	-	-	28,1	62,8

Este trabalho<sup>1</sup>, Carneiro et al., 2021<sup>2</sup>, Pereira et al., 2022<sup>3</sup>, Angeli et al., 2020<sup>4</sup>, Gonçalves et al., 2013<sup>5</sup>, Liu et. al, 2019<sup>6</sup>.

O Sistema Estuarino de Paranaguá estudado por Angeli et al., 2020, é considerado, segundo os próprios autores, como um ambiente importante para conservação ambiental, com influência antrópica das atividades portuárias e movimentação de substâncias preocupantes que possibilitam a entrada de metais (petróleo e derivados, fertilizantes, grãos). Ainda assim, seu sedimento foi utilizado como indicador de qualidade ambiental e tratado como área não contaminada (ANGELI et al., 2020). O estuário do rio Serinhaém apresentou valores mais altos que este estuário tratado como indicador de qualidade.

Os elementos Cu, Zn e Ni são metais essenciais importantes para o bom funcionamento dos seres vivos, e tanto a sua deficiência quanto o seu excesso podem levar a distúrbios (ARMID et al., 2021). O Cu é cofator para a atividade de muitas enzimas, sendo um nutriente importante para o bom funcionamento do metabolismo de muitas espécies. Contudo, a superexposição ao Cu gera efeitos adversos como danos permanentes aos órgãos (JACCOB, 2020).

O elemento Pb é um metal tóxico capaz de gerar efeitos fisiológicos e negativos à biota. Para o organismo humano, pode afetar a síntese de hemoglobina, hipertensão e impactos negativos na reprodução de homens e mulheres. A sua exposição pode ocorrer a partir de diversas fontes, como a poeira e vapor decorrentes da queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural), bem como indústrias de fundição e incineração de resíduos, contaminando solos e corpos hídricos (JACCOB, 2020).

Embora os metais sejam substâncias associadas aos diversos processos físicos, químicos e bióticos, as suas concentrações no sedimento podem funcionar como indícios de pressões antrópicas e possível contaminação ambiental que pode causar riscos à biota. Os testes ecotoxicológicos descritos a seguir contribuem com mais dados para avaliação da qualidade do ambiente estudado.

## 3.2 Teste de toxicidade com a microalga Thalassiosira pseudonana

A avaliação da toxicidade crônica dos elutriatos foi avaliada através da microalga marinha *Thalassiosira pseudonana*. Nos pontos 1 e 2 foi observada completa inibição do crescimento algáceo, enquanto que um elevado percentual de células vivas foi observado no ponto 3 (87.8 %), semelhante ao resultado observado no grupo controle (p<0,05) (Figura 2). Os parâmetros medidos durante o bioensaio estão exibidos na Tabela 3.

O teste de toxicidade com elutriato permitiu avaliar a espécie de microalga marinha e a sua sensibilidade aos xenobióticos presentes na fase líquida. O bioensaio foi conduzido sob condições controladas de temperatura, luz e nutrientes, obtendo informações sobre os possíveis efeitos adversos de substâncias como metais traços presentes na amostra, bem como a sua biodisponibilidade, além de comparar a taxa de crescimento ou inibição ao controle (GARRIDO-PÉREZ et al., 2003).

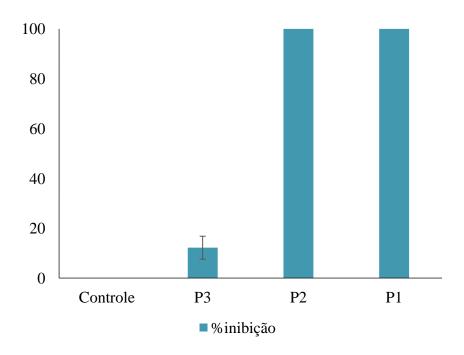


Figura 2. Inibição do crescimento algáceo em bioensaio com elutriato.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos e resultado para bioensaio com T. pseudonana

Parâmetros	Ol	D	pI	H	Condutividade		
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
Controle	5,4	6,6	7,7	8,1	142,3	174,1	
Ponto 1	4,1	6,9	3,9	4,4	135,9	175,3	
Ponto 2	5,1	6,6	4,7	5,6	141,6	172,9	
Ponto 3	5,0	6,9	7,4	8,6	140,7	174,5	

As algas ocupam a base da cadeia alimentar aquática, os produtores primários, e são um dos principais organismos capazes de monitorar a qualidade da água através de diferentes respostas (KÄLLQVIST; SVENSON, 2003, DÍAZ et al., 2020, ZAMANI-AHMADMAHMOODI et al., 2020). São bem utilizadas como bioindicadores da produtividade estuarina, refletindo a toxicidade de poluentes no ecossistema devido à sua capacidade de absorver substâncias, a ampla prevalência e a posição chave em ecossistemas aquáticos, sobretudo os ambientes produtivos como os estuários. Mudanças na abundância ou composição da comunidade algácea, fenômeno observado neste teste ecotoxicológico, podem afetar a estrutura e função de todo o ecossistema (GORDON et al., 2015).

É bem sabido que a análise de bioensaios envolvendo microalgas e toxicidade de metais pesados pode ser complexa, uma vez que depende de inúmeras variáveis, como a espécie, as condições experimentais, os parâmetros avaliados e os critérios de toxicidade. Contudo, vários estudos atestam a resposta biológica de microalgas aos níveis de metais (REINFELDER et al., 2000, ARUNAKUMARA et al., 2008, CHIELLINI et al., 2020, DÍAZ et al., 2020).

Os parâmetros abióticos analisados no bioensaios demonstraram semelhança com os parâmetros para ambientes estuarinos, com exceção para os valores de pH mensurados no experimento para os pontos 1 e 2. Nos sistemas estuarinos, sobretudo em sedimentos de manguezal, a variação do pH ocorre de acordo com conjuntos de reações envolvendo o acúmulo de matéria orgânica e ciclagem de nutrientes, a disponibilidade de oxigênio, a bioturbação e retirada da vegetação de mangue, além da a capacidade de tamponamento da água marinha (BASTAKOTI et al., 2019). Com isso, no processo de agitação para o preparo do elutriato parte da matéria orgânica presente no sedimento pode ter sido ressuspendida levando a uma redução do pH da água utilizada nos ensaios.

A relação entre algas e os metais traço envolve uma série de interações entre os íons metálicos, a superfície celular e os grupos funcionais associados aos mecanismos para lidar com os níveis de metais no ambiente intracelular (ARUNAKUMARA; ZHANG, 2008). Uma vez

que vários metais traço têm influência direta em processos fisiológicos e bioquímicos das algas, a avaliação do crescimento algáceo fornece respostas como um indicador da sua atividade em relação à toxicidade dos metais presentes na fase líquida.

O processo de agitação mecânica e artificial do sedimento para o preparo do elutriato também pode ter atuado na liberação de metais (MATTHIESSEN et al., 1998). A toxicidade de metais traço geram efeitos negativos ao metabolismo algáceo com interferência na respiração celular, na fotossíntese, competindo pelo sítio de ligação de proteínas e grupos reativos, gerando despolarização da membrana, acidificação do citoplasma, destruição do cloroplasto e lesão de membrana, rompendo o cenário de homeostase celular e repercutindo na queda do crescimento ou morte celular (ARUNAKUMARA; ZHANG, 2008).

A biodisponibilidade dos metais ocorre de acordo com vários aspectos como o pH, dureza, alcalinidade, matéria orgânica dissolvida, e sua toxicidade varia conforme a natureza química, estado de oxidação, concentração e a própria biodisponibilidade (DÍAZ et al., 2020). Assim, é interessante o estudo das relações entre toxicidade e parâmetros químicos da água (PRICE et al., 2021). Em um estudo para avaliar a inibição do crescimento da alga *Nitzschia closterium*, HOGAN et al., 2005 determinou como principais fatores inibitórios do crescimento algáceo, dentre eles a toxicidade do Cu e mudanças no pH em resposta à atividade biológica, que podem alterar a toxicidade do metal em até 10 vezes.

A ausência do fitoplâncton sugere a presença de contaminantes na fase líquida, e, em conjunto com a obtenção do crescimento algáceo no P3 com cenário similar ao grupo controle, fornece indicadores da qualidade do sedimento para este ponto da área de estudo.

## 3.3 Teste de toxicidade com *Nitokra* sp

O ensaio de toxicidade com *Nitokra* sp demonstrou um maior número de fêmeas ovadas (menor desova) após a exposição ao elutriato do ponto 1. Este ensaio considera as possíveis interferências no ciclo de vida desses copépode estuarino, que envolve a eclosão do ovo com liberação do náuplio, transformação em copepodito juvenil e, por fim, a fase adulta com dimorfismo sexual (PEREZ-LANDA; SIMPSON, 2011, OLIVEIRA et al., 2014, DAHMS et al., 2016, JAAPAR et al., 2021). Os parâmetros e resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Vários fatores bióticos e abióticos podem influenciar a sobrevivência e a atividade reprodutiva de organismos bentônicos, como a quantidade e qualidade de alimentos disponíveis (WARD et al., 2011), granulometria do sedimento (ARAÚJO-CASTRO et al., 2009), pH,

amônia (principalmente na forma NH<sub>3</sub>) (SOUSA et al., 2012). Segundo Zaleha; Busr, 2012, a temperatura controla a reprodução de copépodes harpacticóides, além da salinidade que influi no tempo de maturação e no número total de ninhadas. Níveis de metais traço, como Hg, Cu, Cd, também interferem na reprodução dos copépodes e geram mortalidade, sobretudo nas fases iniciais do ciclo de vida (LALANDE; PINEL-ALLOUL, 1983, WARD et al., 2011).

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos para bioensaio com Nitokra sp.

	Temperatura		OD		pН		Condutividade		Salinidade	
Parâmetros	Início	Fim	Início	Fim	Iníci o	Fi m	Início	Fim	Início	Fim
Controle	27	28,2	6,8	5,2	7,1	7,1	145,3	170,7	20,0	20,0
Ponto 1	28,2	28,9	5,4	4,2	4,2	4,9	114,6	167,6	20,0	20,0
Ponto 2	28,3	28,6	4,5	4,2	4,7	5,9	112,7	171,5	25	25
Ponto 3	28,3	28,9	4,3	3,8	7,7	7	120,8	167,2	25	25

Em relação à prole, no P1 também não foram observados náuplios e copepoditos. Enquanto que as amostras P2 e P3 apresentaram uma maior quantidade de náuplios (52% e 88%), diferindo significativamente entre si e entre o P2 e o grupo controle (p<0,05). Os copepoditos foram pouco frequentes, sendo identificados apenas no P2 (2%). Em relação à presença de adultos, houve diferença entre o P3 e grupo controle. A Figura 3 ilustra o balanço da atividade reprodutiva de *Nitokra* sp (náuplios+copepoditos) em relação às fêmeas.

Tabela 5. Resultados para bioensaio com *Nitokra* sp. (média±desvio padrão)

Ponto amostral	Fêmeas ovadas	Náuplios	Copepoditos	Adultos
Controle	$4 \pm 0.5^{b}$	$245 \pm 9,7^{b}$	0	$58 \pm 0,7^{a,b}$
P1	$48 \pm 0,5^{a}$	0	0	0
P2	$11 \pm 1,9^{b}$	$64 \pm 5,3^{a}$	$2\pm0,9$	$46 \pm 5,6^{a,b}$
Р3	$4 \pm 1,3^{b}$	347 ± 34,9 <sup>b</sup>	0	$43 \pm 1,5^{a}$

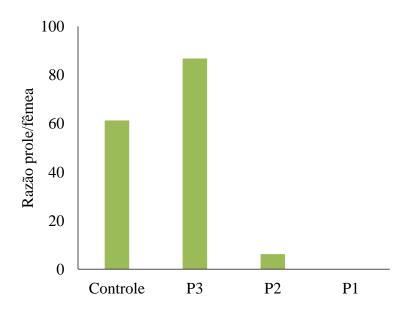


Figura 3. Análise da reprodução de *Nitokra* sp. expressa em número de prole para exposição aos elutriatos de três pontos amostrais.

É perceptível que as condições do meio interferiram de forma diferente durante o desenvolvimento dos copépodes, funcionando como mais uma resposta biológica e possibilidade de análise para diferenciação dos pontos de coleta. De fato, a análise ecotoxicológica dos diferentes estágios de vida dos copépodes fornecem informações detalhadas sobre os efeitos de substâncias tóxicas no seu desenvolvimento (MOHAMMED et al., 2011, LESUEUR et al., 2013). As fases iniciais do ciclo de vida, correspondentes a forma de náuplio, são tratadas como as mais sensíveis (VERRIOPOULOS; MORAÏTOU-APOSTOLOPOULOU, 1982, FORGET et al., 1998, LESUEUR et al., 2013).

Silva et al, 2018 avaliou a sensibilidade de *Nitokra sp.* à fração de óleo acomodada na água, atestando alta toxicidade principalmente nos primeiros estágios de vida. Mohammed et al., 2011, realizou um bioensaio com exposição do copépode *Tigriopus japonicus* a diferentes concentrações de cádmio, obtendo resultados quanto a interferência negativa deste metal na sobrevivência, desenvolvimento, crescimento e reprodução da espécie, com a diminuição do número de descendentes.

Lesueur et al., 2013 realizou um bioensaio onde submeteu náuplios do copépode estuarino *Eurytemora affinis* aos contaminantes orgânicos hidrofóbicos alquilfenóis (APs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e policlorobifenilos (PCBs) em elutriato, mimetizando as condições de um ambiente estuarino. Percebeu-se que o crescimento naupliar foi afetado, comprovando que o uso dos primeiros estágios de vida é uma ferramenta sensível para avaliar a toxicidade associada a sedimentos. Neste trabalho, a quantificação dos indivíduos

para análise da prole ao final do bioensaio demonstrou a toxicidade da fração líquida do sedimento, com cenário similar ao obtido pelos autores citados.

Diz et al., 2009 investigou os efeitos letais e subletais de contaminantes aos copépodes *Tisbe battagliai*. Obteve-se como resultado a alta sensibilidade dos náuplios recém-nascidos em relação aos adultos quanto ao Cu e ao surfactante alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), além de influência de diferentes concentrações do metal à desova das fêmeas adultas. Jaapar et al., 2021 verificou os resultados adversos no desenvolvimento de *Nitokra lacustris pacifca*, em resposta à ingestão de microplásticos poliestireno e biopolímero PHA (polihidroxialcanoatos). Os copépodes foram afetados negativamente, com menor produção de náuplios, desenvolvimento lento e baixa sobrevivência, assim como os resultados obtidos neste trabalho.

Portanto, é possível distinguir três diferentes ambientes para os pontos de coleta. O P1, próximo à zona urbana da cidade de Ituberá cujo elutriato demonstrou alta toxicidade para os estágios de vida iniciais de *Nitokra* sp, enquanto que entre o P2 e o P3 houve diferenças significativas quanto à sobrevivência dos juvenis.

## 3.4 Metais traços em tecidos de Cardisoma guanhumi

A análise química dos caranguejos provenientes do estuário do Rio Serinhaém permitiu a avaliação das concentrações de metais obtidas em seus tecidos moles, e a comparação com valores de referência (Tabela 6). O limite máximo de alguns contaminantes inorgânicos permitido para o consumo alimento é regulamentado pelo Decreto 55.871 de 1965, sendo reafirmado e atualizado por meio da agência nacional (ANVISA). O nível de Cr nas amostras biológicas está acima daquela estabelecida pela legislação brasileira.

A ordem decrescente de concentração total dos metais traço em tecidos de C. guanhumi foi Fe > Zn > Cr > Ni > Cu > Mn, sendo que para cada tecido houve diferentes relações. Valores mais elevados de Fe e Cu foram encontrados em tecido branquial, seguido pelo hepatopâncreas (p<0,05), enquanto que o Zn esteve mais concentrado no tecido muscular (p<0,05), seguido pelas brânquias. Para os outros elementos não houve diferença significativa entre os tecidos (p>0,05).

Os metais Fe, Cr, Cu e Zn são elementos essenciais que desempenham papéis importantes no metabolismo biológico, embora sua toxicidade seja reconhecida quando em altas concentrações (IZEGAEGBE et al., 2021, FENG et al., 2021). O cromo é um elemento fortemente associado aos resíduos urbanos que, assim como o cádmio, é um dos elementos que podem causar danos significativos à fauna aquática (DHINAMALA et al., 2017). Em

concentrações ideais, atua no metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas (FIRAT et al. 2007, BORRELL et al., 2016). Sua forma hexavalente é extremamente tóxica e facilmente absorvida pelo trato gastrointestinal e dérmico, sendo capaz de gerar ulcerações (BARATH KUMAR et al., 2019).

Tabela 6. Teor de metais em tecidos de C. guanhumi, APA do Pratigi, BA

Tecidos	Variáveis	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
D	Máx - mín	8,43-0,01	3,90- 0,004	93,46- 1,53	1,26-0,03	3,52-0,54	13,81- <ld< td=""></ld<>
В	Média	3,45	2,19	23,46	0,45	1,6	5
	D.P	3,22	1,07	21,02	0,44	0,77	2,74
***	Máx - mín	7,13-0,0004	4,84- 0,04	46,72- 0,29	1,55- 0,0006	2,83-0,61	8,31- <ld< td=""></ld<>
Н	Média	3,4	1,61	9,11	0,42	1,54	3,08
	D.P	2,98	1,11	11,27	0,45	0,63	2,35
3.6	Máx - mín	6,67-0,002	2,07- 0,13	5,94-0,13	0,96-0,01	2,92-0,27	17,09-8,81
M	Média	2,91	0,71	2,63	0,36	1,51	12,04
	D.P	2,3	0,47	1,86	0,31	0,74	1,75
C	RM	0,0041	0,19	2,09	0,11	0,03	51,97
LD (n	ng Kg-1)	0,0003	0,001	0,001	0,003	0,002	-
LQM (	mg Kg-1)	0,0010	0,002	0,003	0,009	0,007	-
Brasil (1	965, 2013)	0,1	30	-	-	-	50

Tecidos: B – brânquias, H – hepatopâncreas, M – músculo.

O ferro faz parte dos pigmentos e enzimas de crustáceos decápodes e a sua biodisponibilidade depende da valência do metal, sendo o Fe<sup>2+</sup> a espécie química essencial para a maioria dos animais. O cobre está associado a hemocianina, pigmento que atua no transporte de oxigênio, além de atuar como cofator para várias enzimas como a catalase (NAKISAH MAT AMIN et al., 2018). Fikirdeşici-Ergen, 2020 encontrou uma forte correlação entre Cu e Fe nos tecidos de *Pontastacus leptodactylus*, afirmando que essa relação pode estar associada à atividade de uma metaloenzima que transporta ferro e outros elementos como o Cu<sup>2+</sup>.

Os caranguejos apresentam diversos mecanismos para lidar com os metais traço resultantes do sedimento, da coluna d'água ou do alimento, sejam eles essenciais ou não (SIMONETTI et al., 2013, BAKI et al., 2018). Neste trabalho, as concentrações obtidas no tecido branquial e hepatopâncreas foram mais elevadas do que aquelas encontradas no tecido muscular. De acordo com Anandkumar et al., 2019, a acumulação de metais ocorre

principalmente por meio do hepatopâncreas a partir da alimentação ou via respiração e troca gasosa, que ocorre nas brânquias.

O hepatopâncreas é um importante órgão associado às vias de desintoxicação, como o armazenamento de metais em organelas como os lisossomos, a eliminação intracelular por meio de sítios de ligação em metalotioneínas ou formação de grânulos (VEDOLIN et al., 2020), sendo, por isso, bem reconhecido como órgão que bioacumula metais traço (BAKI et al., 2018). As brânquias são órgãos expostos constantemente ao ambiente externo, estando suscetíveis aos contaminantes do meio, e realizam funções como regulação do equilíbrio iônico (FIKIRDEŞICI-ERGEN, 2020). O tecido muscular, por sua vez, é um órgão interno que acumula proteínas e ácidos graxos, sendo a principal parte de interesse alimentício do caranguejo (GUTIÉRREZ et al., 2016).

Em um estudo com o aratu, *Goniopsis cruentata*, Vedolin et al., 2020 obteve diferenças estatísticas os tecidos todos metais analisados entre para OS (brânquias>hepatopâncreas>músculo), diferentemente das relações observadas neste estudo, sendo que apenas o Zn e o metalóide As apresentou altos níveis no tecido muscular, assim como obtido nesta pesquisa. Ao determinar a concentração dos metais traço Ni, Cu e Zn em tecidos do caranguejo Scylla olivacea, Nakisah Mat Amin et al., 2018 também obteve maiores concentrações para o Zn, associando esse resultado à alta concentração de Zn nas amostras de lama e sugerindo que o hábito bentônico está fortemente associado à assimilação e acúmulo de metais traço em caranguejos.

#### 3.4.1 Relação entre os pontos de coleta e bioacumulação

Apenas o teor de Fe não diferiu entre os pontos de coleta (Tabela 7, p>0,05). O Cr, Mn, Ni e Zn foram mais concentrados nos caranguejos coletados no P1 e P2, relações que estão de acordo com as demais análises realizadas neste trabalho, onde os maiores níveis de metais ou maior sensibilidade de organismos-testes corresponderam às amostras do P1, aos arredores da cidade de Ituberá, e o P2, na porção mediana do estuário.

Também foi possível calcular a bioacumulação de biota-sedimento nos indivíduos. Não foi percebida evidência de acumulação dos metais analisados pelos caranguejos (FBA < 1), nos três tecidos analisados (Tabela 8). O cálculo do FBA considera que os organismos apresentam mecanismos para lidar com as taxas de acúmulo e excreção de contaminantes como os metais traço, em resposta aos seus hábitos, ciclo de vida, habitat, estratégias alimentares e eficiência fisiológica (HARRY; SANTOS, 2000, HOSSEINI et al., 2015). Todos esses fatores variam de

acordo com a espécie, embora o tempo de exposição e os fatores ambientais também sejam importantes para que os níveis de concentração de metais traço superem aqueles presentes no sedimento (SILVA et al., 2018, ANANDKUMAR et al., 2019).

Tabela 7. Diferenças entre teores de metais obtidos em indivíduos de *C. guanhumi* nos pontos de coleta.

		L				
Ponto	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Ponto 1	4,83±1,41	1,78±1,18	8,45±14,05	0,74±0,29	2,31±0,52	8,06±4,19
Ponto 2	$4,57\pm2,73$	$0,96\pm0,88$	14,07±15,4 6	f	i	k
Ponto 3	$0,14\pm0,24$	1,58±1,03	9,96±17,41	$0,12\pm0,15$	0,82±0,33	5,49±4,91

Izegaegbe et al., 2021 destacou a alta bioacumulação de Cd, Cu, Mn e Zn no caranguejo ocipodídeo *Paratylodiplax blephariskios* da África do Sul, associando ao enriquecimento desses metais devido às atividades industriais e como contribuem para a sua biodisponibilidade. O cádmio, em particular, não tem função biológica e os crustáceos são incapazes de regular a concentração de metais não essenciais, tendendo a sua bioacumulação. Felizmente, o Cd não foi identificado nos tecidos de *C. guanhumi*.

Rumisha et al., 2017 verificou bioacumulação significativa de Zn e Cu nos crustáceos *Scylla serrata* e *Penaeus monodon*, atrelando principalmente à alimentação. Os autores sugerem que esses animais tendem a acumular elementos essenciais para manter a demanda das atividades metabólicas, retirando-os do ambiente. Silva et al., 2018 também verificou a bioacumulação de Cu e Zn em brânquias e músculo do quelípodo provenientes de caranguejos da espécie *Ucides cordatus*.

Tabela 8. Fator de bioacumulação para tecidos de *C. guanhumi*.

Tecido	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Músculo	0,0409	0,0453	0,0001	0,0023	0,0835	0,2131
Hepatopâncrea s	0,0496	0,1042	0,0003	0,0028	0,0876	0,0512
Brânquias	0,0486	0,1402	0,0009	0,0029	0,0882	0,0885

Assim, os baixos valores para o FBA obtidos neste trabalho sugerem que os indivíduos de *C. guanhumi* possuem estratégias para lidar e eliminar contaminantes em um ambiente cujas

concentrações do sedimento podem não oferecer riscos a este organismo bentônico. A seção seguinte fornecerá uma discussão geral das análises realizadas neste trabalho.

3.5 Discussão da análise química dos sedimentos, testes de toxicidade com elutriato e avaliação dos caranguejos

O Ponto amostral 1 foi realizado próximo a cidade de Ituberá, onde foram obtidos os dados mais preocupantes quanto à concentração de metais traço e toxicidade experimental aos organismos-teste. Embora não seja uma cidade industrial, a cidade apresenta pressões relacionadas principalmente à concentração populacional, o lançamento de resíduos urbanos sem o tratamento adequado em corpos hídricos e a atividade turística, assim como muitas cidades litorâneas brasileiras (ABESSA et al., 2005). A região estudada também apresenta uma histórica produção agrícola e comprometimento da qualidade da água devido ao uso de agrotóxicos para o cultivo de cacau, mandioca, banana e outras frutíferas (SILVA et al., 2020, DO ESPÍRITO SANTO et al., 2021).

O ecossistema de manguezal é propenso ao acúmulo de contaminantes como os metais traço, devido ao sedimento com fração fina que possui alta capacidade de sorção e adsorção, condição anaeróbica e concentração de matéria orgânica e sulfetos (VEDOLIN et al., 2020), além da própria atividade de fitorremediação da vegetação de mangue (OLIVEIRA et al., 2014). Contudo, a dinâmica dos ambientes estuarinos envolvendo gradientes de pH, salinidade em decorrência da dinâmica de água doce e marinha, também interfere na dispersão de elementos, de forma que há uma tendência de acumulação no curso superior do estuário e diminuição ao longo do ambiente até a sua foz.

Em uma investigação sobre a distribuição espacial de elementos em Staring Bay, Armid et al., 2021 verificou maiores concentrações na parte oeste da baía, sugerindo a entrada desses elementos a partir de cultivos de piscicultura, áreas residenciais, atividades industriais e agrícolas desenvolvidas no continente e os inúmeros cursos d'água que deságuam na baía. Para o estuário do Rio Serinhaém não é diferente, de forma que Pedreira et al., 2017 constatou, de fato, a maior concentração de elementos como Al, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn no curso superior do estuário do rio Serinhaém próximo a cidade de Ituberá, considerando as fontes naturais para os elementos como Fe e Mn.

As propriedades físicas e químicas, como a salinidade, os compostos orgânicos dissolvidos, o pH, a dureza e a carga sedimentar, colaboram para a transformação de elementos

em diferentes espécies químicas, afetando a sua disponibilidade e associação aos minerais (RUMISHA et al., 2017). O pH é uma variável de difícil interpretação, uma vez que está associada a diversos processos químicos, físicos e a própria atividade biológica, que por meio de processos como a bioturbação pode gerar a oxidação dos sulfetos concentrados em sedimentos de manguezal, formando ácido sulfúrico e reduzindo o pH do sedimento.

A manipulação do sedimento através de distúrbios físicos, mesmo que através de métodos laboratoriais, pode liberar rapidamente os metais para a fase dissolvida em formas biodisponíveis. Baixos valores de pH (condição de acidez) podem mobilizar metais contidos nos sedimentos, disponibilizando-os para a coluna d'água e afetando as comunidades biológicas (BASTAKOTI et al., 2019, ARMID et al., 2021). Geralmente, uma diminuição do pH aumenta a concentração de cátions de metais dissolvidos, enquanto o pH elevado tende a promover a precipitação dos elementos na forma de hidróxidos.

Esta condição está fortemente associada ao bioensaio com elutriato. Diversos fatores estão relacionados aos ensaios comparativos envolvendo o uso de sedimento integral, água intersticial e o elutriato. O elutriato é apontado como método eficiente, mesmo que com algumas limitações como a não preservação da variedade de rotas de exposição aos contaminantes e a interferência na biodisponibilidade de certas substâncias, como a liberação de matéria orgânica que também está associada aos níveis de pH. Por outro lado, também é apontado que a técnica pode fornecer uma boa aproximação aos métodos que realizam a exposição integral ao sedimento, funcionando como uma técnica interessante para associar dados e avaliar a qualidade ambiental (ANKLEY et al., 1991, MATTHIESSEN et al., 1998, ABESSA et al., 2006, BERTOLETTI, 2011).

Embora os metais traço sejam elementos encontrados naturalmente na crosta terrestre, as fontes antropogênicas têm gerado o aumento dos seus níveis no ambiente (ARMID et al., 2021). Mesmo os elementos como cobre e o zinco, que são essenciais aos organismos vivos, apresentam toxicidade em concentrações elevadas (REINFELDER et al., 2000, MALAJ et al., 2012). BENGTSSON, 1978 realizou um teste de toxicidade aguda submetendo adultos de *Nitokra spinipes* a diferentes concentrações de 15 metais, obtendo resultados que demonstraram alta toxicidade de Hg<sup>2+</sup>, seguido por Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>.

A associação da análise química do sedimento proveniente dos pontos amostrais permite a percepção de que os náuplios estiveram mais frequentes conforme houve um decréscimo dos valores para os níveis de concentração para a maioria dos metais analisados. As microalgas marinhas demonstraram maior sensibilidade, com crescimento algáceo apenas no Ponto 3, mais

próximo da foz do estuário e sujeito às ações de dispersão de contaminantes. A análise química dos caranguejos, por sua vez, demonstrou que os indivíduos provenientes do Ponto 1 e 2 apresentaram maiores teores de metais traço.

Os crustáceos decápodos tem sua imensa importância ecológica reconhecida para estudos ambientais pois refletem as condições do meio (ÁLVARO et al., 2016, BANCI et al., 2017) e incluem o ser humano como ser também suscetível à contaminação ambiental, muitas vezes decorrente da sua própria atividade (DHINAMALA et al., 2017). Os animais bentônicos estão constantemente em contato com o sedimento, sendo bons bioindicadores para medir o nível de contaminação do sedimento superficial (SUJITHA et al., 2018). O caranguejo guaiamum, espécie utilizada neste trabalho como modelo biológico, apresenta hábitos alimentares variados que promovem a ingestão de metais não apenas por presas contaminadas, mas também por meio de detritos sedimentares, embora a absorção pelas brânquias a partir da coluna d'água seja uma via também importante (MÉGEVAND et al., 2021).

O Fe foi o elemento mais concentrado em *C. guanhumi*, na área de estudo que possui uma fonte natural deste elemento (SANTOS; NOLASCO, 2017, CARNEIRO et al., 2021) e onde o mesmo participa de vários processos químicos e biológicos sobretudo em ambiente de manguezal, como as vias de decomposição da matéria orgânica (BASTAKOTI et al., 2019). O Cd, metal tóxico e não essencial, não foi mensurado em nenhuma das amostras ambientais (sedimento e biota) e o Pb foi identificado apenas em dois indivíduos do *n* amostral referente ao P1. O Fator de acumulação biota-sedimento demonstrou que a bioacumulação de metais em *C. guanhumi* não foi significativa, embora as concentrações de Cr estejam acima da legislação brasileira para o consumo e, no sedimento, estejam acima do TEL para os três pontos avaliados.

O consumo de frutos do mar inclui os seres humanos no processo de transmissão de metais traço ao longo da cadeia trófica (BORREL et al., 2016). Segundo Dhinamala et al., 2017, embora pequenas quantidades de metais sejam comuns na dieta e necessários para uma boa saúde, esses elementos são capazes de causar toxicidade aguda ou crônica, resultando em danos na função mental e nervosa, além de interferir na composição do sangue e funcionamento de órgãos vitais como pulmões, rins e fígados.

Baki et al., 2018 determinou os níveis de metais em partes comestíveis de peixes e crustáceos (caranguejo, lagosta e camarão) de *Saint Martin Island*, a fim de avaliar a qualidade dos frutos do mar consumidos localmente. Os resultados demonstraram que os crustáceos estavam contaminados por Fe, Zn, Mn, Cu e Cd com níveis superiores às concentrações permitidas, e que os caranguejos apresentaram maiores concentrações de metais em relação aos

outros crustáceos. Assim, os caranguejos possuem importância ecológica, social e de saúde pública: atuam como bons bioindicadores, a mariscagem desses animais funciona como fonte de renda para comunidades tradicionais como aquelas estabelecidas ao longo do estuário do Rio Serinhaém, e o consumo de animais contaminados oferece riscos também à saúde humana.

# CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por fim, o aumento dos níveis de Cr, Cu, Ni, Pb em comparação às concentrações obtidas pelo estudo de testemunhos sedimentares desenvolvido por Carneiro et al., 2021 cria um alerta para esta área protegida. A análise ecotoxicológica realizada em conjunto com a análise química do sedimento e dos caranguejos sugere que a qualidade ambiental do estuário pode estar sofrendo pressões decorrentes das atividades desenvolvidas na região. A própria relação de toxicidade principalmente para o Ponto 1, e os maiores níveis de metais no sedimento e em exemplares de *C. guanhumi* próximo à zona urbana, sugere influências da atividade antrópica no ambiente. Além disso, o derramamento de óleo pode ter deixado marcas expressas nos níveis de contaminantes presentes no sedimento, uma vez que a constituição do petróleo envolve uma mistura de substâncias que embora contenha majoritariamente hidrocarbonetos, também possui metais traço (JACCOB, 2020).

A execução do presente estudo permitiu, através da análise de diferentes dados, avaliar a qualidade ambiental do estuário do Rio Serinhaém. Os resultados demonstram que este ambiente pode estar sofrendo impactos de pressões antropogênicas e que, por isso, necessita de monitoramento ambiental para a tomada de decisões e conservação da APA do Pratigi.

## REFERÊNCIAS

ABESSA, D. M. S.; CARR, R. S.; RACHID, B. R. F.; SOUSA, E. C. P. M.; HORTELANI, M. A.; SARKIS, J. E. Influence of a Brazilian sewage outfall on the toxicity and contamination of adjacent sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 8, p. 875–885, 2005.

ABESSA, D. M. S.; SOUSA E. C. P. M.; TOMMASI L. R. (2006). Utilização de testes de toxicidade na avaliação da qualidade de sedimentos marinhos. **Revista de Geologia**, v. 19, n. 2, p. 253-261, 2006.

ÁLVARO, N. V.; NETO, A. I.; COUTO, R. P.; AZEVEDO, J. M. N.; RODRIGUES, A. S. Crabs tell the difference – Relating trace metal content with land use and landscape attributes. **Chemosphere**, v. 144, p. 1377–1383, 2016.

ANALUDDIN, K.; SHARMA, S.; JAMILI, S.; SEPTIANA, A.; SAHIDIN, S.; RIANSE, U.; NADAOKA, K. Heavy metal bioaccumulation in mangrove ecosystem at the coral triangle ecoregion, Southeast Sulawesi, Indonesia. Marine Pollution Bulletin, v. 125, 2017.

ANANDKUMAR, A.; NAGARAJAN, R.; PRABAKARAN, K.; BING, C. H.; RAJARAM, R.; LI, J.; DU, D. Bioaccumulation of trace metals in the coastal Borneo (Malaysia) and health risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 56–66, 2019.

ANGELI, J. L. F.; KIM, B. S. M.; PALADINO, Í. M.; NAGAI, R. H.; MARTINS, C. C.; DE MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L. Statistical assessment of background levels for metal contamination from a subtropical estuarine system in the SW Atlantic (Paranaguá Estuarine System, Brazil). **Journal of Sedimentary Environments**, v. 5, n. 1, p. 137–150, 2020.

ANKLEY, G.T.; SCHUBAUER-BERIGAN, M.K.; DIERKES, J.R. Predicting the toxicity of bulk sediments to aquatic organisms with aqueous test fractions: Pore water vs. elutriate. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 10, p. 1359-1366, 1991.

ARAÚJO-CASTRO, C. M. V.; SOUZA-SANTOS, L. P.; TORREIRO, A. G. A. G.; GARCIA, K. S. Sensitivity of the marine benthic copepod *Tisbe biminiensis* (copepoda, harpacticoida) to potassium dichromate and sediment particle size. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 57, n. 1, p. 33-41, 2009.

ARMID, A.; SHINJO, R.; TAKWIR, A.; RUSLAN, R.; WIJAYA, A. R. Spatial Distribution and Pollution Assessment of Trace Elements Pb, Cu, Ni, Fe and As in the Surficial Water of Staring Bay, Indonesia. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 32, n. 2, p. 299-310, 2021.

ARUNAKUMARA, K. K. I. U.; ZHANG, X. Heavy metal bioaccumulation and toxicity with special reference to microalgae. J. **Ocean Univ. China,** v. 7, p. 60–64, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10006: Solubilização de Resíduos – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro - RJ, 2004.

BAKI, M. A.; HOSSAIN, M. M.; AKTER, J.; QURAISHI, S. B.; HAQUE SHOJIB, M. F.; ATIQUE ULLAH, A. K. M.; KHAN, M. F. Concentration of heavy metals in seafood (fishes, shrimp, lobster and crabs) and human health assessment in Saint Martin Island, Bangladesh. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 159, p. 153–163, 2018.

BANCI, K. R. DA S.; MORI, G. M.; OLIVEIRA, M. A. DE; PAGANELLI, F. L.; PEREIRA, M. R.; PINHEIRO, M. A. A. Can environmental pollution by metals change genetic diversity? *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) as a study case in Southeastern Brazilian mangroves. **Marine Pollution Bulletin**, v. 116, n. 1-2, p. 440–447, 2017. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.01.039

BARATH KUMAR, S.; PADHI, R. K.; SATPATHY, K. K. Trace metal distribution in crab organs and human health risk assessment on consumption of crabs collected from coastal water of South East coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, p. 273–282, 2019.

BASTAKOTI, U.; ROBERTSON, J.; MARCHAND, C.; ALFARO, A. C. Mangrove removal: Effects on trace metal concentrations in temperate estuarine sediments. **Marine Chemistry**, v. 216, 103688, 2019.

BENGTSSON, B. E. Use of a harpacticoid copepod in toxicity tests. **Marine Pollution Bulletin**, v. 9, n. 9, p. 238–241, 1978.

BERTOLETTI, E. A Escolha do Anfípodo Bentônico para Ensaios Ecotoxicológicos com Sedimentos Marinhos. **Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology**. v. 6, p. 1-7, 2011.

BORRELL, A.; TORNERO, V.; BHATTACHARJEE, D.; AGUILAR, A. (2016). Trace element accumulation and trophic relationships in aquatic organisms of the Sundarbans mangrove ecosystem (Bangladesh). **Science of The Total Environment**, 545-546, 414–423.

BRASIL, 2012. CONAMA. Resolução No. 454/2012 data 01/11/2012, <a href="http://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=128537">http://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=128537</a>

BRASIL. Portaria n°. 685/98. Aprova o Regulamento Técnico: Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos e seu Anexo: Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos complementa e faz algumas modificações no Decreto Lei n° 55.871, de 26 de março de 1965.

BRASIL. Portaria MMA nº 445/2014. Reconhece como espécies de peixes e invertebrados aquáticos da fauna brasileira ameaçadas de extinção aquelas constantes da "Lista Nacional Oficial de Espécies da Fauna Ameaçadas de Extinção - Peixes e Invertebrados Aquáticos".

CARNEIRO, L.; DOURADO, G.; CARVALHO, C.; JUNIOR, J.; BOMFIM DE JESUS, T.; HADLICH, G. Evaluation of the concentrations of elements at trace level in the Serinhaem River estuary, Bahia, Brazil, using chemometric tools. **Marine Pollution Bulletin.** v. 163, 111953, 2021.

CESAR, A.; PEREIRA, C. D. S.; SANTOS, A. R.; ABESSA, D. M. S.; FERNÁNDEZ, N.; CHOUERI, R. B.; DELVALLS, T. A. (2006). Ecotoxicological assessment of sediments from the Santos and São Vicente estuarine system- Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**. 2006, v. 54, n. 1, p. 55-63, 2006.

CHEN, T.; LIU, Q.; ZHENG, Y.; ZHOU, L. Correlation patterns between magnetic parameters and heavy metals of core sediments in the Yellow River Estuary and their environmental implications. **Marine Pollution Bulletin**, v. 160, 111590, 2020.

CHIELLINI, C.; GUGLIELMINETTI, L.; PISTELLI, L.; CIURLI, A. Screening of trace metal elements for pollution tolerance of freshwater and marine microalgal strains: Overview and perspectives. **Algal Research**, v. 45, 101751, 2020.

CONRAD, S. R.; SANTOS, I. R.; WHITE, S.; SANDERS, C. J. Nutrient and Trace Metal Fluxes into Estuarine Sediments Linked to Historical and Expanding Agricultural Activity (Hearnes Lake, Australia). **Estuaries and Coasts**, 2019.

DAHMS, H.-U.; WON, E.-J.; KIM, H.-S.; HAN, J.; PARK, H. G.; SOUISSI, S.; ... LEE, J.-S. Potential of the small cyclopoid copepod *Paracyclopina nana* as an invertebrate model for ecotoxicity testing. **Aquatic Toxicology**, v. 180, p. 282–294, 2016.

DENG, J.; GUO, P.; ZHANG, X.; SU, H.; ZHANG, Y.; WU, Y.; LI, Y. Microplastics and accumulated heavy metals in restored mangrove wetland surface sediments at Jinjiang Estuary (Fujian, China). **Marine Pollution Bulletin**, v. 159, 111482, 2020.

DHINAMALA, K.; SHALINI, R.; PUSHPALATHA, M.; ARIVOLI, S.; SAMUEL, T.; RAVEEN, R. Chromium accumulation in gills and muscles of shellfish species from Pulicat lake, Tamil Nadu, India. **International Journal of Zoology Studies**, v. 2, p. 08-14, 2017.

DÍAZ, S.; DE FRANCISCO, P.; OLSSON, S.; AGUILERA, Á.; GONZÁLEZ-TORIL, E.; MARTÍN-GONZÁLEZ, A. Toxicity, Physiological, and Ultrastructural Effects of Arsenic and Cadmium on the Extremophilic Microalga *Chlamydomonas acidophila*. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 5, 1650, 2020.

DIZ, F. R., ARAÚJO, C. V. M., MORENO-GARRIDO, I., HAMPEL, M., & BLASCO, J. Short-term toxicity tests on the harpacticoid copepod *Tisbe battagliai*: Lethal and reproductive endpoints. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 7, p. 1881–1886, 2009.

DO ESPÍRITO SANTO, M. M.; BAHIA DE AGUIAR, P. C.; MACHADO, M. R.; DE SOUZA, J. C.; GOMES, A. S.; PIRES, M. M.; DUFUMIER, M. Panorama social y medioambiental del sistema agrario en la comunidad gatos en Ibirapitanga, Bahia, Brasil. **Estudios Rurales**, v. 11, n. 22, ISSN: 2250-4001, 2021.

ELEGBEDE MANOU, B.; ATIKOU, M. I.; SOHOUNNON, M.; LABITE, H.; DEGUENON, Y. EDORH, P.; AINA, M. P. Appl. Évaluation de bioaccumulation des métaux toxiques (Pb, Cu, Mn) dans les espèces de crabes *Callinectes amnicola* et *Cardisoma armatum* consommés avec les légumes *d'Abelmoschus esculentus* dans la basse vallée de l'Ouémé (Benin, Afrique de l'ouest). **Journal of Applied Biosciences**, v. 154, p. 15913-15925, 2020.

ENVIRONMENT CANADA, 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. Summary tables. URL:http://www.ec.gc.ca (Acesso em: 10 de outubro de 2022)

FAN, H.; CHEN, S.; LI, Z.; LIU, P.; XU, C.; YANG, X. Assessment of heavy metals in water, sediment and shellfish organisms in typical areas of the Yangtze River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 151, 110864, 2020.

FENG, W.; XU, H.; ZHU, W.; ZHANG, H.; ZHANG, D.; WANG, Z. Trace metal contamination and species-specific bioaccumulation in the Zhoushan Fishery, northwestern East China Sea. **Environ Sci Pollut Res**, v. 28, p. 34642–34654, 2021.

FIRAT, Ö.; GÖK, G.; ÇOĞUN, H. Y.; YÜZEREROĞLU, T. A.; KARGIN, F. Concentrations of Cr, Cd, Cu, Zn and Fe in crab *Charybdis longicollis* and shrimp *Penaeus semisulcatus* from

the Iskenderun Bay, Turkey. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 147, n. 1-3, p. 117–123, 2007.

FORGET, J.; PAVILLON, J. F; MENASRIA, M. R.; BOCQUENÉ, G. Mortality and LC50 Values for Several Stages of the Marine Copepod *Tigriopus brevicornis* (Müller) Exposed to the Metals Arsenic and Cadmium and the Pesticides Atrazine, Carbofuran, Dichlorvos, and Malathion. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 40, n. 3, p. 239–244, 1998. doi:10.1006/eesa.1998.1686

GARRIDO-PÉREZ, M. C.; ACEVEDO-MERINO, A.; NEBOT-SANZ, E.; SALES-MÁRQUEZ, D. A set of marine microalgae bioassays for the evaluation of biological water quality in enclosure areas in south of Spain. **Water Science and Technology**, v. 47, n. 9, p. 85–92, 2003.

GONÇALVES, C.; FIGUEIRA, R. C. L.; SARTORETTO, J. R.; SALAROLI, A. B.; RIBEIRO, A. P.; FERREIRA, P. A. L.; MAHIQUES, M. M. Reconstruction of historical trends in potentially toxic elements from sediment cores collected in Bertioga Channel, southeastern Brazil. **Braz. J. Oceanogr**, v. 61, n. 2, p. 149–160, 2013.

GORDON, A. R.; RICHARDSON, T. L.; PINCKNEY, J. L. Ecotoxicology of bromoacetic acid on estuarine phytoplankton. **Environmental Pollution**, v. 206, p. 369–375, 2015.

GUTIÉRREZ, A. J.; LOZANO, G.; RUBIO, C.; MARTÍN, V.; HARDISSON, A.; REVERT, C. Heavy Metals in Black Crabs in the Atlantic Coast (Tenerife, Spain) - Human Risk Assessment. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 45, n. 1, 2016. doi:10.1002/clen.201600047

HARRIS, R. R.; SANTOS, M. C. F. Heavy metal contamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs *Ucides cordatus* and *Callinectes danae* Crustacea:Decapoda). **Marine Biology**, v. 137, p. 691-703, 2000.

HATJE, V.; BARROS, F.; MAGALHÃES, W.; RIATTO, V. B.; AMORIM, F. N.; FIGUEIREDO, M. B.; SPANÓ, S.; CIRANO, M. Trace metals, benthic macrofauna distributions in Camamu Bay, Brazil: sediment quality prior oil, gas exploration. **Mar Pollut Bull**, v. 56, p. 348–379, 2008.

HOGAN, A. C.; STAUBER, J. L.; PABLO, F.; ADAMS, M. S.; LIM, R. P. The Development of Marine Toxicity Identification Evaluation (TIE) Procedures Using the

Unicellular Alga *Nitzschia closterium*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 48, n. 4, p. 433–443, 2005. doi:10.1007/s00244-003-0137-y

HOSSEINI, M.; AMIRI, A.M.D.; SAHAFI, H. H.; BANIAMAM, M.; LAKZAEI, F. Distribution Of Heavy Metals In (Fe, Hg, Ni And Pb) Sediment And Blue Crab, *Portunus Pelagicus* From Four Estuaries, Persian Gulf. **Indian Journal Of Geo-Marine Sciences**, v., 44, n. 7, p. 1035-1042, 2015.

IZEGAEGBE, J. I.; VIVIER, L.; MZIMELA, H. M. M. Bioaccumulation of trace metals in the ocypodid burrowing crab, *Paratylodiplax blephariskios*, in Richards Bay Harbour, South Africa, **African Journal of Aquatic Science**, v. 46, n. 4, p. 485-491, 2021, doi: 10.2989/16085914.2021.1914537

JAAPAR, A.; MD AMIN, R.; BHUBALAN, K.; SOHAIMI, E. Changes in the Development and Reproductive Output of *Nitokra lacustris pacifica* (Crustacea: Copepoda) Yeatman, 1983 Under Short and Long Term Exposure to Synthetic and Biodegradable Microbeads. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, 2021. 10.1007/s10924-021-02165-8.

JACCOB, A. A. Evaluation of Lead and Copper content in hair of workers from oil product distribution companies in Iraq. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, 56:e18061, 2020.

KÄLLQVIST, T.; SVENSON, A. Assessment of ammonia toxicity in tests with the microalga, *Nephroselmis pyriformis*, Chlorophyta. **Water Research**, v. 37, n. 3, p. 477–484, 2003. doi:10.1016/s0043-1354(02)00361-5

KIM, B. S. M.; ANGELI, J. L. F.; FERREIRA, P. A. L.; DE MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L. A multivariate approach and sediment quality index evaluation applied to Baixada Santista, Southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 143, p. 72–80, 2019.

KRULL, M.; BARROS, F. (2012). Key Issues in Aquatic Ecotoxicology in Brazil: A Critical Review. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 7, n. 2, p. 57-66, 2012.

LALANDE, M.; PINEL-ALLOUL, B. Acute toxicity of cadmium, copper, mercury and zinc to *Tropocyclops prasinus mexicanus* (Cyclopoida, copepoda) from three quebec lakes.

**Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 95–102, 1986. doi:10.1002/etc.5620050113

LESUEUR, T., BOULANGÉ-LECOMTE, C., XUEREB, B., BUDZINSKI, H., CACHOT, J., VICQUELIN, L., ... FORGET-LERAY, J. Development of a larval bioassay using the calanoid copepod, *Eurytemora affinis* to assess the toxicity of sediment-bound pollutants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 94, p. 60–66, 2013. doi:10.1016/j.ecoenv.2013.04.025

LIMA, M. C.; PEREIRA, C. A. M.; ARAÚJO, M. S. L. C.; RODRIGUES, G. G.; NICACIO, G. Seasonal variation in biometric parameters in a population of the endangered blue land crab (*Cardisoma guanhumi*): Indicators for assessment and management. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, 101804, 2021.

LIU, J.; YIN, P.; CHEN, X.; CAO, K. Distribution, Enrichment and Transport of Trace Metals in Sediments from the Dagu River Estuary in the Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Minerals**, v. 9, n. 9, p. 545, 2019. doi:10.3390/min9090545

LOTUFO, G.; ABESSA, D. Testes de toxicidade com sediment total e água intersticial estuarinos utilizando copépodes bentônicos. **Métodos em Ecotoxicologia Marinha - Aplicações no Brasil**, 2002.

MANJU, M. N.; RATHEESH KUMAR, C. S.; RESMI, P.; GIREESHKUMAR, T. R.; JOSEPH, M. M.; SALAS, P. M.; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Trace metal distribution in the sediment cores of mangrove ecosystems along northern Kerala coast, south-west coast of India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, 110946, 2020.

MALAJ, E.; GROTE, M.; SCHÄFER, R. B.; BRACK, W.; von der OHE, P. C. Physiological sensitivity of freshwater macroinvertebrates to heavy metals. **Environmental Toxicology** and Chemistry, v. 31, n. 8, p. 1754–1764, 2012. doi:10.1002/etc.1868

MASCARENHAS, R. B.; ARAGÃO, I. R.; REIS, P.; BOMFIM DE JESUS, T. Análise de metais-traços em sedimentos da APA do Pratigi, Bahia. **Sitientibus**, Feira de Santana, n. 53, p. 32-37, 2015.

MATTHIESSEN, P.; BIFIELD, S.; JARRETT, F.; KIRBY, M. F.; LAW, R. J.; MCMINN, W. R.; WHALE, G. F. An assessment of sediment toxicity in the River Tyne Estuary, UK by means of bioassays. **Marine Environmental Research**, v. 45, n. 1, p. 1–15, 1998.

McDONALD, B. G. Comparison of porewater and elutriate bivalve larval development toxicity testing in a sediment quality triad framework. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 62, n. 3, p. 383–390, 2005. doi:10.1016/j.ecoenv.2005.03.008

MÉGEVAND, L.; MARTÍNEZ-ALARCÓN, D.; THEUERKAUFF, D.; RIVERA-INGRAHAM, G. A.; LEJEUNE, M.; LIGNOT, J.-H.; SUCRÉ, E. The hepatopancreas of the mangrove crab *Neosarmatium africanum*: a possible key to understanding the effects of wastewater exposure (Mayotte Island, Indian Ocean). **Environmental Science and Pollution Research**, 2021.

MENDES, L. N.; CRUZ, R. Estimation Of Density And Abundance Of The Blue Land Crab, *Cardisoma Guanhumi* Latreille, 1828, In The Imburana Peninsula, Northern Brazil. **Crustaceana**, v. 90, n. 5, p. 571-587, 2017.

MOHAMMED, E.; GUIZHONG, W.; ZHIHUAN, X.; ZIMING, L.; LISHENG, W. Physiological response of the intertidal copepod *Tigriopus japonicus* experimentally exposed to Cadmium. **Aquaculture**, **Aquarium**, **Conservation & Legislation**, v. 4, 2011.

NAKISAH MAT AMIN; WAN BAYANI WAN OMAR; KADIR, N. H. A.; RAZALI, N. S. M.; UBAIDILLAH, F. N. A. M.; IKHWANUDDIN, M. Analysis of trace metals (Ni, Cu, and Zn) in water, mud and various tissues of mud crab, *Scylla olivacea* from setiu wetlands, Terengganu, Malaysia. **Journal of Sustainability Science and Management**, v. 13, n. 2, p. 5-14, 2018.

OLIVEIRA, O. M. C.; CRUZ, M. J. M.; QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu-Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 13, 2010. 10.14210/bjast.v13n2.p1-8.

OLIVEIRA, D. D.; SOUZA-SANTOS, L. P.; SILVA, H. K. P.; MACEDO, S. J. Toxicity of sediments from a mangrove forest patch in an urban area in Pernambuco (Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 104, p. 373–378, 2014. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.02.004

PAIXÃO, J. F.; DE OLIVEIRA, O. M. C.; DOMINGUEZ, J. M. L.; ALMEIDA, E. DOS S.; CORREIA CARVALHO, G.; MAGALHÃES, W. F. Integrated assessment of mangrove sediments in the Camamu Bay (Bahia, Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 403–415, 2011. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.10.038

PEDREIRA, R. M. A.; BARROS, F.; FARIAS, C. DE O.; WAGENER, A. L.; HATJE, V. A tropical bay as a reference area defined by multiple lines of evidences. **Marine Pollution Bulletin**, v. 123, n. 1-2, p. 291–303, 2017. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.08.041

PEREIRA JÚNIOR, R. L.; SANTANA, R. F.; BRITO, R. A.; RODRIGUES, G. G. Do manguezal à panela: Aspectos bioecológicos da cadeia produtiva do Guaiamum (*Cardisoma guanhumi* Latreille, 1825). **Journal of Environmental Analysis and Progress**, v. 4, n. 4, p. 280-289, 2019.

PEREZ-LANDA, V.; SIMPSON, S. L. A short life-cycle test with the epibenthic copepod *Nitocra spinipes* for sediment toxicity assessment. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 6, p. 1430–1439, 2011. doi:10.1002/etc.513

PRICE, G. A. V.; STAUBER, J. L.; HOLLAND, A.; KOPPEL, D. J.; VAN GENDEREN, E. J.; RYAN, A. C.; JOLLEY, D. F. The Influence of pH on Zinc Lability and Toxicity to a Tropical Freshwater Microalga. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 2836–2845, 2021. doi:10.1002/etc.5177

REINFELDER, J. R.; JABLONKA, R. E.; CHENEY, M. Metabolic responses to subacute toxicity of trace metals in a marine microalga (*Thalassiosira weissflogii*) measured by calorespirometry. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 448–453, 2000. doi:10.1002/etc.5620190226

SANYAOLU, V. T.; OMOTAYO, A. I.; ADETORO, F. A. Potential Health Risk Assessment of Bioaccumulation of Heavy Metals in Freshwater Organisms from Ojo River, Lagos, Nigeria. **J. Appl. Sci. Environ. Manage**, v. 26, n. 5, p. 885-892, 2022.

SIHLAHLA, M.; MOURI, H.; NOMNGONGO, P. N. Uptake of trace elements by vegetable plants grown on agricultural soils: Evaluation of trace metal accumulation and potential health risk. **Journal of African Earth Sciences**, n. 160, 103635, 2019. doi:10.1016/j.jafrearsci.2019.103635

SILVA, M. F. O.; BRUNO, N. L.; AGUIAR, P. C. B.; SOUSA FILHO, H. R. S.; ANDRADE, M. C.; PIRES, M. M.; GOMES, A. S.; PROFICE, C. C. Análise-diagnóstico de sistemas agrários no território de identidade baixo sul da Bahia, Brasil. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, Florianópolis, v. 9, n. 4, p. 64-97, 2020.

SILVA, B. M. DA S. E.; MORALES, G. P.; GUTJAHR, A. L. N.; FREITAS FAIAL, K. DO C.; CARNEIRO, B. S. Bioacumulation of trace elements in the crab *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) from the macrotidal mangrove coast region of the Brazilian Amazon. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 4, 2018.

SIMONETTI, P.; BOTTÉ, S.; SANDRA, F.; MARCOVECCHIO, J. Burrowing Crab (*Neohelice granulata*) as a Potential Bioindicator of Heavy Metals in the Bahía Blanca Estuary, Argentina. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 64, p. 110-118, 2013. 10.1007/s00244-012-9804-1

SOUSA, E.C.P.M.; ZARONI, L.P.; BERGMANN FILHO, T.U.; MARCONATO, L.A.; KIRSCHBAUM, A.A.; GASPARRO, M.R. Acute sensitivity to *Nitokra* sp benthic copepod to potassium dichromate and ammonia chloride. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 7, n. 1, p. 75-81, 2012.

SUJITHA, S. B.; JONATHAN, M. P.; AURIOLES-GAMBOA, D.; CAMPOS VILLEGAS, L. E.; BOHÓRQUEZ-HERRERA, J.; HERNÁNDEZ-CAMACHO, C. J. Trace elements in marine organisms of Magdalena Bay, Pacific Coast of Mexico: Bioaccumulation in a pristine environment. **Environmental Geochemistry and Health**, 2018.

VEDOLIN, M. C.; TREVIZANI, T. H.; ANGELI, J. L. F.; PETTI, M. A. V.; FIGUEIRA, R. C. L. Assessment of metal concentration in *Goniopsis cruentata* (Latreille, 1803) (Decapoda, Grapsidae) from two Brazilian mangroves under different anthropogenic influences. **Regional Studies in Marine Science**, v. 36, 101305, 2020. doi:10.1016/j.rsma.2020.101305

VERRIOPOULOS, G.; MORAÏTOU-APOSTOLOPOULOU, M. Differentiation of the sensitivity to copper and cadmium in different life stages of a copepod. **Marine Pollution Bulletin**, v. 13, n. 4, p. 123–125, 1982. doi:10.1016/0025-326x(82)90368-x

WANG, X.; LIU, B.; ZHANG, W. Distribution and risk analysis of heavy metals in sediments from the Yangtze River Estuary, China. **Environmental Science and Pollution Research**, 2020. doi:10.1007/s11356-019-07581-x

WARD, D.; PEREZ LANDA, V.; SPADARO, D.; SIMPSON, S.; JOLLEY, D. An Assessment of Three Harpacticoid Copepod Species for Use in Ecotoxicological Testing. **Archives of environmental contamination and toxicolog**, v. 61, n. 3, p. 414-425, 2011. 10.1007/s00244-011-9646-2.

YAMAGISHI, T.; OTA, S.; YAMAGUCHI, H.; KOSHIKAWA, H.; TATARAZAKO, N.; YAMAMOTO, H.; KAWACHI, M. Ecotoxicological Bioassay Using Marine Algae for Deep-Sea Mining. **Environmental Issues of Deep-Sea Mining**, p. 255–271, 2019.

ZALEHA, K.; BUSR, I. Culture of Harpacticoid Copepods: Understanding the Reproduction and Effect of Environmental Factors. **Aquaculture**, 2012. doi:10.5772/28373

ZAMANI-AHMADMAHMOODI, R.; MALEKABADI, M. B.; RAHIMI, R.; JOHARI, S. A. Aquatic pollution caused by mercury, lead, and cadmium affects cell growth and pigment content of marine microalga, *Nannochloropsis oculata*. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 6, 2020. doi:10.1007/s10661-020-8222-5