

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
Campus Experimental do Litoral Paulista  
Unidade São Vicente**

**CONTAMINAÇÃO POR METAIS (Cd, Cu, Pb, Cr, Mn e  
Hg) E AVALIAÇÃO DO IMPACTO GENOTÓXICO EM  
*Ucides cordatus* (LINNAEUS, 1763) (BRACHYURA,  
UCIDIDAE), EM DOIS MANGUEZAIS DO ESTADO DE  
SÃO PAULO**

**Pablo Pena Gandara e Silva**

**São Vicente – SP**

**2011**

**Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
Campus Experimental do Litoral Paulista  
Unidade São Vicente**

**CONTAMINAÇÃO POR METAIS (Cd, Cu, Pb, Cr, Mn e Hg) E AVALIAÇÃO DO IMPACTO GENOTÓXICO EM *Ucides cordatus* (LINNAEUS, 1763) (BRACHYURA, UCIDIDAE), EM DOIS MANGUEZAIS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

**Pablo Pena Gandara e Silva**

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo Antonio Amaro Pinheiro**

**Co-orientador: Prof. Dr. Alaor Aparecido Almeida**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Campus do Litoral Paulista – UNESP, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Ciências Biológicas, com Habilitação em Gerenciamento Costeiro.

**São Vicente – SP**

**2011**

Silva, Pablo Pena Gandara e

Contaminação por metais (Cd, Cu, Pb, Cr, Mn e Hg) e avaliação do impacto genotóxico em *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Brachyura, Ucididae), em dois manguezais do Estado de São Paulo. / Pablo Pena Gandara e Silva, São Vicente, 2011. xiv, 62 p.

Trabalho de conclusão (Bacharelado - Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental do Litoral Paulista.

Orientador: Marcelo Antonio Amaro Pinheiro

Co-orientador: Alaor Aparecido Almeida

1. Ecotoxicologia 2. Caranguejo-uçá 3. Manguezais

CDD 574.5222

Palavras-chaves: Manguezal, Metais, Micronúcleo, *Rhizophora mangle*, *Ucides cordatus*.

Aos meus pais e avós, que sempre  
incentivaram os meus estudos.

*“A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos,  
mas sim em levantarmos sempre depois de cada queda”.*

*Confúcio*

## AGRADECIMENTOS

Ao *Prof. Dr. Marcelo Antonio Amaro Pinheiro* por sua orientação, dedicação e competência. Agradeço por ter acreditado que eu seria capaz de realizar esse trabalho e nunca ter desistido, mesmo quando tudo parecia não dar certo. Agradeço também pela disponibilidade, ensinamentos e oportunidades de trabalho.

Aos meus pais, *José Paulo (In Memoriam)* e *Rosa*, por terem investido no meu futuro e por saberem que a melhor coisa que poderiam me deixar seria a educação.

Aos meus avôs, *Nicanor* e *Maria*, e à minha irmã *Thaís* que tiveram paciência para me ensinar quando era pequeno e pelos valores transmitidos, que não se aprendem numa sala de aula.

Aos professores e funcionários da *UNESP - Campus Experimental do Litoral Paulista (CLP)*, que contribuíram para a minha formação.

À FAPESP, pelo incentivo à pesquisa e por ter acreditado em meu potencial para concluir o Projeto de Iniciação Científica (Bolsa IC - FAPESP Proc. # 2010/05129-3), valendo lembrar que ela permitiu a realização de dois Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC), sendo um deles já defendido anteriormente, relacionado ao título de Bacharel em Ciências Biológicas - Habilitação em Biologia Marinha. Os recursos financeiros dessa fundação também foram indispensáveis ao pagamento das despesas durante as coletas de campo e análises laboratoriais, os quais foram direcionados ao meu orientador através do Projeto Uçá III (Auxílio à Pesquisa - FAPESP Proc. # 2009/14725-1), do qual este TCC também é integrante. As coletas em campo também só foram possíveis devido à existência da camionete Toyota Hylux e de vários equipamentos obtidos por meu orientador em auxílios individuais à pesquisa com recursos da FAPESP: Projeto *Arenaeus* (Proc. # 1995/09495-2); Projeto Uçá I (FAPESP Proc. # 1998/06055-0); e Projeto Uçá II (Proc. # 2002/05614-2).

Aos meus queridos amigos que sempre estiveram comigo, tanto nas festas, jogos de futebol, dias na praia e churrascos, como também nas horas de dificuldades, em que mais precisei de apoio. São nas horas difíceis que descobrimos os verdadeiros amigos... aqueles que levaremos pelo resto da vida. Tenham certeza que sem vocês este trabalho não estaria concluído.

Aos colegas do *Grupo de Pesquisa em Biologia de Crustáceos (CRUSTA)*, pelo auxílio em coletas, no processamento de amostras, na parte estatística e na ajuda de qualquer dúvida que me surgiu para finalização desse trabalho. Obrigado pelo auxílio e grande força que me passaram.

## SUMÁRIO

	<b>Pág</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	VII
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	IX
<b>RESUMO.....</b>	XI
<b>ABSTRACT.....</b>	XII
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	1
1.1. A IMPORTÂNCIA DO MANGUEZAL.....	1
1.2. DEGRADAÇÃO DOS SISTEMAS ESTUARINOS DA BAIXADA SANTISTA.....	3
1.3. CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO DE MANGUEZAL QUANTO A RETENÇÃO DE METAIS PESADOS.....	6
1.4. CARACTERÍSTICAS DOS METAIS EM ESTUDO.....	7
1.4.1. CÁDMIO (Cd) .....	7
1.4.2. CHUMBO (Pb).....	8
1.4.3. COBRE (Cu) .....	9
1.4.4. CROMO (Cr).....	10
1.4.5. MANGANÊS (Mn) .....	11
1.4.6. MERCÚRIO (Hg) .....	12
1.5. <i>Ucides cordatus</i> .....	13
1.6 - UTILIZAÇÃO DE BIOINDICADORES.....	15
1.7. MICRONÚCLEO.....	17
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	19
<b>3. MATERIAIS &amp; MÉTODOS.....</b>	20
3.1. ÁREA DE ESTUDO.....	20
3.2. COLETA DAS AMOSTRAS DE CARANGUEJOS.....	21
3.3. COLETA DAS AMOSTRAS DE FOLHAS.....	22
3.4. COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO.....	23
3.5. MICRONÚCLEO.....	24
3.6. ANÁLISE DOS DADOS.....	25
3.7. COMPARAÇÃO COM VALORES DE REFERÊNCIA.....	25
<b>4. RESULTADOS.....</b>	28
4.1. COBRE.....	28

4.2. CHUMBO.....	30
4.3. CÁDMIO.....	31
4.4. MANGANÊS.....	32
4.5. CROMO.....	35
4.6. MERCÚRIO.....	36
4.7. MICRONÚCLEO.....	38
<b>5. DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
5.1. COBRE.....	40
5.2. CHUMBO.....	42
5.3. CÁDMIO.....	44
5.4. MANGANÊS.....	45
5.5. CROMO.....	45
5.6. MERCÚRIO.....	46
5.7. MICRONÚCLEO.....	47
5.8. COMPARAÇÃO ENTRE AS ÁREAS.....	48
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>50</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1** – Localização das subáreas de amostragem nos manguezais dos municípios de Cubatão e Bertioga, no Estado de São Paulo, Brasil (modificado de GoogleEarth®)..... 20
- FIGURA 2** – Gráfico de caixas referentes à quantificação do cobre ( $\mu\text{g/g}$ ) em cada compartimento abiótico/bióticos (A, folha verde; B, sedimento; C, musculatura de *U. cordatus*; e D, hepatopâncreas de *U. cordatus*), nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Em todos os compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ )..... 28
- FIGURA 3** – Gráfico de caixas referentes à quantificação do chumbo ( $\mu\text{g/g}$ ) no sedimento, nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Nos compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ )..... 31
- FIGURA 4** – Gráfico de caixas referentes à quantificação do cádmio ( $\mu\text{g/g}$ ) em cada compartimento abiótico/bióticos (A, folha verde; B, folha senescente), nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Em todos os compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ )..... 32
- FIGURA 5** – Gráfico de caixas referentes à quantificação do manganês ( $\mu\text{g/g}$ ) em cada compartimento abiótico/bióticos (A, água; B, folha verde; C, folha senescente; D, musculatura de *U. cordatus*; e E, hepatopâncreas de *U. cordatus*), nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Em todos os compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ )..... 34
- FIGURA 6** – Gráfico de caixas referentes à quantificação do cromo ( $\mu\text{g/g}$ ) em cada compartimento abiótico/bióticos (A, sedimento; B, musculatura de *U. cordatus*; e C, hepatopâncreas de *U. cordatus*), nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Em todos os compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo..... 36

**FIGURA 7** – Gráfico de caixas referentes à quantificação do mercúrio (ng/g) no hepatopâncreas de *U. cordatus*, nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. No compartimentos analisado houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo

( $p < 0,05$ )..... 38

**FIGURA 8** – Gráfico de caixas referentes as Frequência de células micronucleadas em 1000 células analisadas da hemolinfa de *U. cordatus* ( $n=10$ ) nas duas áreas de manguezal em estudo (Bertioga e Cubatão, SP), representados pela mediana (linha horizontal em negrito), quartis (caixa) e amplitude de variação (linhas verticais). Foi constatada diferença significativa entre as medianas ( $p < 0,05$ ).....

39

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> – Coordenadas geográficas das subáreas de manguezal nos dois municípios (áreas) no Estado de São Paulo, onde foram obtidas as amostras para análise.....	20
<b>TABELA 2</b> – Valores de referência ( $\mu\text{g/g}$ ) para os metais no sedimento (Environment Canada, 1999), máximos permissíveis ( $\text{mg/L}$ ) na água (Resolução CONAMA nº 357/05) e em alimentos ( $\mu\text{g/g}$ ) para consumo humano (Portaria ANVISA nº 685/98).....	27
<b>TABELA 3</b> – Concentrações de cobre ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).....	28
<b>TABELA 4</b> – Concentrações de chumbo ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).....	30
<b>TABELA 5</b> – Concentrações de cádmio ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).....	32
<b>TABELA 6</b> – Concentrações de manganês ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).....	33
<b>TABELA 7</b> – Concentrações de cromo ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).....	35

**TABELA 8** – Concentrações de mercúrio (ng/g) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; **negrito**, significância estatística)..... 37

**TABELA 9** – Frequência de células micronucleadas/1.000 células analisadas, na hemolinfa do caranguejo *U. cordatus* (n=10/área) nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios (x), de desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV), bem como o teste comparativo entre as medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; **negrito**, significância estatística)..... 38

## RESUMO

O manguezal é um ecossistema costeiro de grande importância devido a sua extrema produtividade, por conferir proteção à linha de costa, ser relevante à reprodução de várias espécies animais e possibilitar fonte de alimento/subsistência às comunidades litorâneas. Esse ecossistema tem sido exposto à intensa degradação por atividades antrópicas, que têm gerado poluentes danosos ao ambiente e sua biota. Entre os principais poluentes figuram os metais, que são tóxicos aos organismos quando suas concentrações ultrapassam aquelas naturais do ambiente, acumulando-se nos diferentes compartimentos do manguezal, sejam eles abióticos (água e sedimento) como bióticos (plantas e animais). *Ucides cordatus* é um macrocrustáceo bentônico, endêmico de manguezais, que tem sua dieta constituída principalmente por folhas do mangue-vermelho (*Rhizophora mangle*), sendo estes dois organismos potenciais bioacumuladores de metais. O presente estudo visa avaliar a contaminação por seis metais (Cd, Cu, Cr, Mn, Pb, e Hg) em duas áreas de manguezal do Estado de São Paulo (Cubatão, com conhecido histórico de contaminação; e Bertioga, com maior preservação ambiental), comparando seu nível de poluição com a quantificação da genotoxicidade do caranguejo-uçá, bem como possíveis problemas à saúde ao homem pelo consumo da carne desse crustáceo. As amostras de água, sedimento, folhas de *R. mangle* (verdes e senescentes) e tecidos de *U. cordatus* (musculatura e hepatopâncreas) foram coletadas em três subáreas para cada município, sendo encaminhadas CEATOX / UNESP Botucatu para a quantificação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica. As concentrações dos metais em peso seco foram submetidas ao teste não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov, a 5% de significância estatística, com confronto entre as medianas dos compartimentos abiótico/bióticos dos dois manguezais. Os resultados obtidos foram comparados com os valores estabelecidos pela legislação brasileira para a qualidade da água (CONAMA nº 354/05), consumo da carne do caranguejo (ANVISA nº 685/98) e sedimento (Legislação Canadense). No sedimento do manguezal em Cubatão os valores de cádmio e mercúrio foram superiores ao TEL, enquanto em Bertioga somente Cd apresentou valores superiores a este parâmetro. As amostras de água em

Bertioga apresentaram concentrações de cobre superiores ao máximo permitido pela legislação, enquanto que não se recomenda o consumo da carne do caranguejo dos dois municípios estudados, em função da elevada concentração de cobre na musculatura de *U. cordatus* (Bertioga) e de cromo (Cubatão). A área de manguezal em Cubatão apresentou concentração de metais superior a Bertioga para a maioria dos compartimentos estudados. No entanto, o cobre e mercúrio foram registrados em maiores concentrações nos tecidos de *U. cordatus*, sugerindo diferenças fisiológicas entre os caranguejos de áreas com distinto nível de poluentes. Diferenças significativas também foram observadas na frequência de células micronucleadas, que foi superior em Cubatão, embora Bertioga também apresente frequência acima da normalidade. Os manguezais de Cubatão apresentaram maior contaminação por metais do que os de Bertioga, embora o nível de contaminação deste último município também seja expressiva, requerendo a implantação de programas para minimizar/cessar a emissão pelas principais fontes poluentes, bem como de políticas públicas voltadas à recuperação ambiental da região.

**Palavras-chave:** Manguezal, Metais, Micronúcleo, *Rhizophora mangle*, *Ucides cordatus*.

## ABSTRACT

Mangrove is a high importance coastal ecosystem because of its extreme productivity, their role in the protection to the coastline and reproduction of many species and source of food / maintenance to coastal communities. This ecosystem has been exposed to strong degradation by human activities, which have generated pollutants to the environment and biota. Among the main pollutants, metals are toxic to organisms when their concentrations exceed those of the natural environment, and accumulate in different compartments, either abiotic (water and sediment) and biotic (plants and animals). *Ucides cordatus* is a benthic crustacean, endemic to mangroves, and his diet consists primarily of leaves of red mangrove (*Rhizophora mangle*), and both species are potential bio-accumulators of metals. This study aims to evaluate the contamination of six metals (Cd, Cu, Cr, Mn, Pb, and Hg) in two mangrove areas of the State of São Paulo (Cubatão, known about his contamination and Bertioga, as more environmental protection ), comparing their pollution levels with the quantification of genotoxicity of the *U. cordatus* and health problems to humans by consumption of meat from the crustacean. Samples of water, sediment, leaves of *R. mangle* (green and senescent) and tissues of *U. cordatus* (muscle and hepatopancreas) were collected in three sub-areas for each area. Samples were transported to CEATOX / UNESP Botucatu for the quantification of metal by Atomic Absorption Spectrophotometry. The metal concentrations in dry weight were submitted to nonparametric Kolmogorov-Smirnov test (5% statistical significance), with confrontation between the medians of the compartments abiotic / biotic of two mangroves. The results were compared with the values established by Brazilian legislation for water quality (CONAMA nº 354/05), consumption of crab meat (ANVISA nº. 685/98) and sediment (Canadian legislation). The Cubatão mangrove sediment values of cadmium and mercury were above the TEL, while in Bertioga only Cd showed higher values for this parameter. Copper concentrations of Water samples from Bertioga was higher than the maximum allowed by law. Not recommended consumption of crab meat from both areas, because of the high concentration of copper (Bertioga) and Chromium (Cubatão) in muscles of *U cordatus*. The mangrove area in Cubatão showed metals concentrations high

than for most Bertioga compartments studied. However, copper and mercury were reported high concentrations in the tissues of *U. cordatus*, suggesting physiological differences between crabs from areas with different levels of pollutants. Significant differences were also observed in the frequency of micronuclei cells, which higher in Cubatão, but also presents in Bertioga frequency above the norm. Cubatão mangroves is higher metal contamination than Bertioga, although the level of contamination of Bertioga also is was significant, requiring the implementation of programs to minimize / stop the emission of sources pollution, as well as public politics to environmental recovery in the region.

**Key words:** Mangrove, Micronuclei, Heavy Metal, *Rhizophora mangle*, *Ucides cordatus*.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 - A IMPORTÂNCIA DO MANGUEZAL

O manguezal é um importante ecossistema de transição entre o ambiente marinho e terrestre, encontrado em áreas abrigadas de regiões tropicais e subtropicais, propiciando condições de alimentação, proteção e reprodução para diversas espécies animais (PINHEIRO *et al.*, 2008). É também considerado um ambiente de alta produtividade, com papel importante na transformação da matéria orgânica em nutrientes, que podem permanecer neste local ou serem transportados para outros ecossistemas costeiros adjacentes (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995; TWILLEY *et al.*, 1997).

Os manguezais são ambientes úmidos tropicais ou subtropicais, influenciados pelo regime das chuvas e marés, estando localizados em áreas potencialmente inundáveis, com presença de espécies terrestres, dulcícolas e marinhas (SPALDING *et al.*, 2010). As marés possuem a capacidade de alterar características desse ambiente costeiro em função de seu ciclo, com particular variação da salinidade de suas águas, propiciando condição de estresse para diversas espécies animais e vegetais morfofisiologicamente tolerantes. Nos manguezais brasileiros encontramos três gêneros de árvores halófitas (*Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia*), que no Estado de São Paulo são representadas por três espécies: *Rhizophora mangle* Linnaeus (mangue-vermelho), *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman (mangue-preto) e *Laguncularia racemosa* Gaertn (mangue-branco). Entre as adaptações verificadas nestas espécies estão: a habilidade de extrair água doce da água do mar, órgãos especiais que propiciam a excreção do sal, pneumatóforos/lenticelas que aperfeiçoam a respiração, raízes escora/adventícias que sustentam a árvore em substratos movediços e propágulos flutuantes (SCHAEFFER-NOVELLI & CINTRÓN, 1986).

Uma adaptação importante nas plantas de manguezal é a capacidade que apresentam em regular os sais, existindo aquelas que têm a capacidade de serem tolerantes ao sal (sal-tolerantes), enquanto outras conseguem excluir os sais (sal-excludentes), o que influencia sua capacidade de regulação de nutrientes e contaminantes (SILVA, 2010; SPALDING *et al.*, 2010).

Os manguezais também são de relevante papel socioeconômico, pois diversas comunidades utilizam seus recursos naturais para sua sobrevivência (SPALDING *et al.*, 2010). Dentre os recursos de manguezais que têm sido explorados destacam-se o uso de sua vegetação como lenha, na construção de moradias, utensílios de pesca, embarcações, acessórios, armadilhas, cercados, medicamentos e corantes, enquanto sua fauna é apreciada como alimento humano e fonte de renda para muitas famílias (COSTA-NETO & GORDIANO LIMA, 2000; JORGE *et al.*, 2002; ALVES & NISHIDA, 2003; BEZERRA-SOUTO, 2007).

O manguezal é um ecossistema costeiro também considerado “berçário” para diversas espécies animais, sejam elas endêmicas ou de ambientes adjacentes, que para ali migram ou permanecem em parte ou todo o ciclo de suas vidas (ROBERTSON & DUKE, 1987). Entre estes animais figuram mamíferos, aves, répteis, peixes, moluscos e crustáceos, com destaque para os caranguejos, seja por sua abundância (WOLFF *et al.*, 2000), ciclagem de nutrientes (WOLFRATH, 1992) e aeração/bioturbação do solo (RIDD, 1996; KRISTENSEN, 2008).

O manguezal também é um ecossistema importante em relação à dinâmica do ciclo de carbono, sequestrando este químico da atmosfera e armazenando-o nas árvores e seu sedimento (SPALDING *et al.*, 2010). Estudos econômicos mostram a valoração dos manguezais, favorecendo a proteção desse ecossistema com foco nas mudanças climáticas globais, particularmente no sequestro do carbono em taxas superiores a outros ecossistemas (SPALDING *et al.*, 2010).

Outro benefício dos manguezais é fornecer proteção à linha da costa contra a erosão, evitar o assoreamento do leito estuarino e funcionar como importante barreira biogeoquímica à exportação de metais (SILVA *et al.*, 1990; SOARES, 1997), que podem ser retidos no sedimento ou nos tecidos vegetais das árvores.

Nos manguezais as principais fontes de contaminação por metais são provenientes de rejeitos de minas e resíduos industriais. As árvores de manguezal são relativamente imunes aos efeitos tóxicos dos metais, embora

isso não ocorra com a fauna, que se apresenta vulnerável por estresse fisiológico, com redução do sucesso reprodutivo (HOGARTH, 2007).

Como os manguezais possuem valor econômico e social, os efeitos negativos da degradação desse ecossistema afeta a sociedade humana em vários níveis, desde a contaminação de alimentos, diminuição da proteção da linha de costa, perda do estoque de combustíveis, bem como da renda/emprego para muitas famílias (SPALDING *et al.*, 2010).

## **1.2 - DEGRADAÇÃO DOS SISTEMAS ESTUARINOS DA BAIXADA SANTISTA**

As principais cidades mundiais estão localizadas próximas aos sistemas estuarinos, o que se deve à elevada fertilidade de suas terras pelo aporte de matéria orgânica, facilidades na implantação de atividades antrópicas (p. ex., polos industriais, áreas portuárias, marinas, etc.) e por constituírem importante via de acesso ao interior do continente (MIRANDA *et al.*, 2002).

O sistema produtivo utiliza matéria-prima dos ecossistemas costeiros, gerando, em seu processamento, rejeitos e efluentes que causam danos, muitas vezes irreversíveis (GOULART & CALLISTO, 2003). Além da poluição gerada pelo setor industrial, a elevada concentração demográfica contribui para o estabelecimento de favelas em áreas de proteção (p. ex., margem de rios e manguezais), com danos diretos aos ecossistemas aquáticos. Entre eles destaca-se o descarte inadequado de poluentes líquidos (p. ex., esgoto não tratado) e sólidos (p. ex., lixo), potencializando a veiculação de inúmeras doenças. Fatores como a desinformação dos moradores, falta de recursos e péssima condição de vida são as principais causas dessa degradação (GOULART & CALLISTO, *op. cit.*).

A Região Metropolitana da Baixada Santista (RMBS), composta por nove municípios (Bertioga, Cubatão, Guarujá, Itanhaém, Mongaguá, Peruíbe, Praia Grande, Santos e São Vicente), está localizada no Litoral Centro-Sul do Estado de São Paulo. Esta importante região detém elevado grau de degradação ambiental, particularmente os municípios de Cubatão, Santos e

São Vicente, devido ao maior tempo de ocupação humana e dos impactos dela decorrentes (PINHEIRO *et al.*, 2008).

Cubatão possui um expressivo Polo Industrial, principalmente nas áreas da Siderurgia e Petroquímica, possuindo, também, proximidade do Complexo Portuário de Santos. O crescimento histórico de Santos se irradiou de forma rápida para Cubatão, onde hoje se concentram indústrias, das quais 30 são consideradas poluidoras. Em consequência dessa industrialização, esta região foi marcada, na década de 70, por uma expressiva emissão de poluentes para os ambientes costeiros, levando a CETESB a intensificar seu programa de monitoramento ambiental na década de 80 (PINHEIRO *et al.*, 2008).

A cidade de Cubatão sofre com a dispersão de poluentes atmosféricos, já que os ventos em direção ao continente são bloqueados pela Serra do Mar, o que traz graves consequências ambientais e de saúde pública (SÃO PAULO, 2010). Prova disso é o sedimento de Cubatão, que traz importante testemunho dessa contaminação e degradação ambiental. Observa-se, ainda, a gestão inadequada das atividades industriais e portuárias, além do elevado crescimento populacional, que somados à falta de infraestrutura de saneamento ambiental, têm aumento os níveis de poluição pelo descarte inadequado de resíduos nos sistemas hídricos (PERINA, 2006).

A cidade de Santos está localizada no mesmo complexo estuarino de Cubatão. Trata-se da principal cidade do litoral paulista, cujo crescimento sempre esteve intimamente relacionado ao desenvolvimento do Porto de Santos, que é o maior da América Latina. Devido ao intenso trânsito de grandes navios, seu canal é constantemente dragado, atividade que revolve os sedimentos de fundo, resuspendendo detritos, metais e diversos produtos químicos ali sedimentados, o que altera sobremaneira a qualidade da água. Além disso, as águas de canais portuários são alvo potencial de vazamentos de óleo ou outros produtos químicos de navios que ali trafegam/atracam diariamente, trazendo efeitos diretos aos manguezais (SÃO PAULO, 2010).

O Município de Bertioga, também pertencente à RMBS, está localizado no Litoral Centro-Sul do Estado de São Paulo, com localização próxima à Metrópole de São Paulo e das cidades de Santos e Cubatão. Trata-se do

município da RMBS que apresenta o maior grau de preservação ambiental, com manutenção das condições naturais e poucas intervenções antrópicas (CETESB, 2001; EICHLER *et al.*, 2006).

Existem poucos trabalhos na literatura que tratam da contaminação por metais nos manguezais de Bertioga, com alguns versando sobre a região do Canal de Bertioga, que se encontra relativamente bem estudado quanto a alguns poluentes (HARARI & CAMARGO, 1998; CETESB, 2001; ABESSA, 2002; EICHLER *et al.*, 2006; SARTORETTO *et al.*, 2011). O Canal de Bertioga se conecta ao Oceano Atlântico a nordeste da Barra de Bertioga e a sudoeste do Estuário de Santos (EICHLER *et al.*, 2006). Neste canal encontramos o Largo do Candinho (23°54'33,50"S e 46°13'26,55"W), que é uma região de maior afastamento entre as margens (até 1.000 m), funcionando como um divisor de águas dos estuários de Santos e Bertioga. Este largo apresenta uma elevada taxa de deposição de sedimentos, principalmente aqueles mais finos, que favorecem maior acumulação de poluentes, entre os quais figuram metais oriundos do Sistema Estuarino de Santos, contaminados pelas indústrias de Cubatão (CETESB, 2001). O Canal de Bertioga também sofre impacto de atividades antrópicas, como o lançamento de esgotos e a contaminação por combustíveis, devido ao elevado tráfego de embarcações e presença de marinas, além do aumento da urbanização (SARTORETTO *et al.*, 2011).

Como ocorre em outras áreas de Bertioga, a região do Rio Itapanhaú, pertencente à Bacia da Baixada Santista (UGRHI-7), detém poucos estudos sobre seu grau contaminação por metais. Nessa região os manguezais são marginais, com os municípios à montante representados por uma população predominante rural e o adensamento humano em Bertioga associado à preservação parcial do ambiente (MENDES, 2010). Segundo o relatório da CETESB (2006), 34% do esgoto da população de Bertioga é captado, sendo direcionado principalmente ao Rio Itapanhaú.

### 1.3 - CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO DE MANGUEZAL QUANTO A RETENÇÃO DE METAIS

Os metais ligam-se à matéria orgânica do sedimento em diferentes graus de afinidade, ocorrendo em maiores concentrações naqueles com granulometria mais fina, particularmente os mais argilosos (< 63 µm), compreendendo a fração mais usada em estudos de contaminação por estes poluentes (SOARES *et al.*, 1999). A capacidade de ligação dos metais com a matéria orgânica ocorre na seguinte ordem hierárquica: Cu>Zn>Pb>Cr>Ni>Cd (SOARES *et al.*, 1999).

O pH também é um fator que influencia a mobilidade ou precipitação de metais no ambiente (LUIZ-SILVA *et al.*, 2002). Em valores alcalinos favorece a precipitação dos metais, enquanto em meios ácidos aumenta sua mobilidade e possibilidade de transporte para outros locais. O manguezal é um ambiente de águas alcalinas que promove a precipitação da matéria orgânica, que se associa ao sedimento, sendo também, portanto, importante reservatório de metais. No entanto, em função da grande variação de alguns parâmetros físico-químicos neste ecossistema (p. ex., pH, salinidade e potencial redox), pode ocorrer a liberação de metais do sedimento para o meio aquático, tornando-os disponíveis aos animais, conferindo ao sedimento fonte potencial de poluição (SOARES *et al.*, 1999; SIQUEIRA *et al.*, 2005). Além da matéria orgânica, o sedimento dos manguezais é rico em sulfetos, que quando oxidados por efeito das marés, mobilizam metais e os tornam biodisponíveis (CLARK *et al.*, 1998).

A concentração de metais tende a ser maior próximo à fonte poluidora, enquanto o sedimento acumula maiores concentrações de metais do que a água ao redor. Assim, como os sedimentos possuem capacidade de acumular mesmo que reduzidas concentrações de metais, é a matriz ideal para estudos sobre estes poluentes, mesmo quando na água eles se encontram em níveis extremamente baixos ou indetectáveis (LUIZ-SILVA *et al.*, 2002; MARANHO, 2006).

Um problema observado na Região Metropolitana da Baixada Santista são as constantes dragagens necessárias aos principais canais estuarinos destinados à locomoção de navios, por resuspenderem metais e outros

poluentes que encontravam depositados no sedimento, tornando-os disponíveis na coluna da água e serem incorporados pela biota.

## **1.4 – CARACTERÍSTICAS DOS METAIS EM ESTUDO**

### **1.4.1 – CÁDMIO (Cd)**

Entre as principais vias de entrada de cádmio ao ambiente destacam-se a queima de combustíveis fósseis, efluentes industriais e drenagem de minas. Este metal vem sendo amplamente utilizado na produção de pigmentos, equipamentos eletrônicos, lubrificantes, acessórios fotográficos, galvanoplastia, soldas, baterias, fertilizantes, etc.(SILVA, 1996; TOMAZELLI, 2003; DEFREW *et al.*, 2005; ONOFRE *et al.*, 2007; BURATINI & BRANDELLI, 2008). Da produção total de Cd, 75% são destinados à indústria de baterias, por ser muito resistente à corrosão (FASSETT, 1975; STEPHAN, 2007).

O cádmio é um elemento raro na natureza, geralmente sendo encontrado combinado ao zinco, devido à sua similaridade geoquímica (FASSETT, 1975; BARCELLOS, 1995). Para as plantas este metal se revela como um importante micronutriente, embora seja tóxico aos animais, sendo, portanto, classificado como um elemento não essencial. No ambiente aquático o cádmio encontra-se na forma catiônica bivalente ( $Cd^{2+}$ ), embora em áreas estuarinas também possa ser encontrado como complexos de cloreto de cádmio, precipitados de carbonato ou hidróxidos (EPA 2001). A especiação do Cd é atribuída a fatores como pH, eH, matéria orgânica, etc., sendo sua forma iônica dissolvida a mais disponível para acúmulo pelos organismos aquáticos. A precipitação de Cd, como ocorre com a maioria dos metais, é favorecida em meios mais alcalinos e em função da disponibilidade de sulfetos.

A região estuarina de Cubatão possui níveis de Cd capazes de acarretar efeitos adversos ao ecossistema, representando um risco potencial à saúde da população local (STEPHAN, 2007). Este metal tem efeito extremamente prejudicial em humanos, podendo gerar danos ósseos, como os ocorridos em

japoneses que ingeriram Cd (doença Itai-Itai segundo FASSETT, 1975 e TOMAZELLI, 2003), além de disfunção renal, hipertensão e mesmo o câncer (SILVA, 1996).

#### **1.4.2 – CHUMBO (Pb)**

O chumbo é um elemento não essencial ao metabolismo dos animais, sendo empregado pelo homem em várias indústrias (tintas, baterias, tubulações) ou como aditivo de derivados do petróleo. Este químico geralmente é frequente em sua forma inorgânica ( $Pb^{2+}$ ), sendo que sua forma orgânica ( $Pb^{4+}$ ) ou metilada (p. ex., tetralquilchumbo) apresentam rápida absorção celular por serem lipofílicos, promovendo sua bioacumulação nos animais (WHO, 1989; BURATINI & BRANDELLI, 2008). De acordo com estes autores, os organismos aquáticos e terrestres podem assimilar e acumular Pb segundo o tempo de exposição a este metal, embora não existam evidências de sua biomagnificação ao longo da teia trófica, ou seja, suas maiores concentrações não estão associadas a maior posição de um animal na teia trófica.

Nos ecossistemas aquáticos praticamente todo chumbo se encontra associado ao sedimento, existindo apenas uma pequena fração dissolvida em água (WHO, 1989). O acúmulo de Pb no sedimento ocorre em função de sua baixa solubilidade e tendência à precipitação, particularmente na elevação da matéria orgânica e partículas muito finas, como as argilosas (BUSCHLE *et al.*, 2010), tornando-se menos biodisponível na água. Assim, fatores abióticos como a temperatura, salinidade, pH e conteúdo de ácidos húmicos/fúlvicos podem influenciar a acumulação de Pb na água ou no sedimento.

O Pb não apresenta grande dispersão no ambiente, ocorrendo em maiores concentrações próximo à sua fonte de descarga, diminuindo sua distância dispersora tanto no ambiente quanto nos animais (WHO, 1989). Nas plantas o chumbo tende a se acumular nas paredes celulares, principalmente nas raízes, apresentando baixa translocação para outros tecidos vegetais, ocorrendo, por isso, em concentrações ínfimas na parte aérea da planta do que nos tecidos radiculares (ANDRADE *et al.*, 2008).

A sensibilidade das populações de invertebrados quanto à contaminação de chumbo é diferente entre áreas contaminadas e não-contaminadas. Animais de áreas contaminadas mostraram ser mais tolerantes ao chumbo do que áreas não poluídas (WHO, 1989). Nos animais a distribuição do chumbo está ligada ao metabolismo de Ca, se acumulando principalmente em tecidos calcificados. Assim, nos moluscos a concentração de chumbo é maior na concha do que em seus tecidos (EISLER, 2010).

### **1.4.3 – COBRE (Cu)**

O cobre é encontrado no ambiente principalmente em sua forma catiônica bivalente ( $\text{Cu}^{2+}$ ), também podendo ocorrer em outras três formas ( $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^{1+}$  e  $\text{Cu}^{3+}$ ), como também em composição organometálica. Entre suas principais características está sua elevada condutividade elétrica e resistência à corrosão, possibilitando seu uso para fins diversos (WHO, 1998). Trata-se de um químico encontrado naturalmente no ambiente (p. ex., em áreas com conhecida atividade vulcânica, com presença de organismos em decomposição ou submetidas a incêndios florestais), aumentando-se sua concentração em função de determinadas atividades antrópicas (p. ex., mineração deste metal, usinas elétricas, incineradores municipais, esgoto e utilização agrícola) (GUILHERME *et al.*, 2005).

Da produção do cobre, 65% são destinados à manufatura de fios, cabos elétricos e demais aplicações eletrônicas, como também na fabricação de utensílios usados na culinária, sistemas de distribuição de água (principalmente em encanamentos), fertilizantes e tintas anti-incrustantes. Seu uso como inibidor/controlador do crescimento de algas em ambientes aquáticos também tem sido considerado eficaz (WHO, 1998).

Trata-se de um elemento essencial aos organismos vivos, constituindo um grande número de proteínas, cuja deficiência ou elevada concentração podem gerar efeitos deletérios, particularmente sobre a estrutura e função do DNA, de membranas e das proteínas (BARCELOS, 2008). Pelo menos 12 proteínas utilizam o cobre em sua estrutura, sendo essencial à fisiologia de

alguns animais, como a maioria dos crustáceos e moluscos, fazendo parte da composição do pigmento respiratório da hemolinfa (hemocianina), responsável pelo transporte de gases (EISLER, 2010). O mesmo ocorre com as plantas, onde o cobre participa da composição de várias enzimas (WHO, 1998), sendo importante mencionar que muitos organismos são capazes de regular a concentração desse metal em suas estruturas (EISLER, 2010).

O cobre é amplamente distribuído na água, com pequena parte dele na forma  $\text{Cu}^{2+}$  e sua maior concentração adsorvida em partículas em suspensão ou formando complexos com outros ligantes químicos (SODRÉ, 2005). Grande parte do cobre adsorvido se deposita na região superficial do solo, enquanto os animais tendem a apresentar diferentes fatores de acumulação, sendo mais concentrado próximo às fontes de exposição.

#### **1.4.4 – CROMO (Cr)**

O cromo é elemento essencial à fisiologia de animais, enquanto nos vegetais não é conhecido nenhum efeito biológico. É empregado na galvanoplastia e produção de pigmentos, com sua liberação ao ambiente ocorrendo por queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos ou de sua extração como minério (WHO, 1988).

Os sedimentos em geral apresentam baixa concentração de Cr, com pouca concentração sendo disponibilizada às plantas. Na água, por sua vez, o cromo é encontrado em sua forma trivalente ou hexavalente, sendo oriundo de atividades antropogênicas, por dispersão atmosférica, quando se precipita e promove a contaminação dos corpos d'água (SCHIRMER *et al.*, 2009).

O cromo pode ocorrer em sua forma elementar ( $\text{Cr}^0$ ) como em formato bi, tri ou hexavalente ( $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ , respectivamente). As formas tri e hexavalente são as mais comuns, apresentando características muito distintas, pois a trivalente é essencial ao homem (p. ex., metabolismo da glicose) e é encontrada naturalmente no ambiente, enquanto a forma hexavalente é tóxica, altamente móvel/instável e causa danos genéticos e mesmo câncer em humanos (WHO, 1988; BOUROTTE *et al.*, 2009). A forma hexavalente surge

das atividades humanas, ocorrendo seu predomínio quando em condições alcalinas, enquanto a forma trivalente predomina em ambientes de maior acidez (BOUROTTE *et al.*, 2009).

No ambiente o Cr ocorre em sua forma elementar ou trivalente, não sendo comuns valores elevados de contaminação natural, geralmente sendo resultantes de atividades industriais e esgotos domésticos, como verificado no sedimento e biota de alguns manguezais do sudeste do Brasil (CORRÊA-JUNIOR *et al.*, 2005; GONÇALVES *et al.*, 2007; BOUROTTE *et al.*, 2009). No entanto, de modo geral, são poucos os casos de grandes acidentes ambientais causados por este metal (SCHIRMER *et al.*, 2009).

#### **1.4.5 – MANGANÊS (Mn)**

O manganês é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre (p. ex., em solos, águas, rochas e materiais biológicos), sendo essencial aos animais e plantas. A principal fonte deste químico para o homem são os alimentos, se concentrando em tecidos ricos em mitocôndrias, sendo primordial à formação do tecido conjuntivo/ósseo, metabolismo de carboidratos/lipídeos, desenvolvimento embrionário do ouvido interno, entre outros (WHO, 1981).

NASCIMENTO (2007) menciona que 90% da produção de Mn são direcionados à produção do aço, que é a principal fonte de contaminação ambiental. No entanto, a contaminação também pode ocorrer pela mineração ou produção/uso de fertilizantes/fungicidas, pois o Mn não ocorre como metal livre no ambiente, mas associado a outros químicos (p. ex., óxido de sulfeto, carboidratos, silicatos ou combinado a minerais como o ferro) (WHO, 1981).

A atmosfera apresenta reduzidos níveis naturais de Mn, enquanto na água ele se encontra na forma solúvel e suspensa (derivado de solos e rochas) e no mar ocorre como dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>), elevando sua mobilização em pH mais ácidos (NASCIMENTO, 2007). No solo o acúmulo de Mn diminui da superfície em relação ao subsolo, sendo absorvido pelas plantas na forma bivalente e eliminado pelo decaimento das folhas, quando é novamente incorporado ao solo. A disponibilidade de Mn também está relacionada à maior

atividade microbiana no solo, promovida por redução do pH e/ou aeração do solo, que favorece a formação de  $Mn^{2+}$  e aumenta sua solubilidade e disponibilidade às plantas (WHO, 1981).

#### **1.4.6 – MERCÚRIO (Hg)**

O mercúrio é encontrado naturalmente no ambiente por atividade vulcânica ou volatilização de concentrações presentes no sedimento, oceanos e rios (CÁNARIO, 2000). A contaminação dos ambientes por atividades antrópicas tem ocorrido pelo uso deste metal na extração do ouro, em função de seu descarte inapropriado, bem como por atividades industriais, lançamento de esgoto e queima de combustíveis fósseis (SIQUEIRA *et al.*, 2005; LACERDA & MALM, 2008).

Na Região Metropolitana da Baixada Santista (RMBS) existem duas principais fontes de Hg, ambas antropogênicas. Assim, o mercúrio na Baía de Santos pode ocorrer por liberação de esgoto via emissário submarino (SIQUEIRA *et al.*, 2005) ou ser oriundo de efluentes industriais despejados principalmente no Rio Cubatão, que recebe quase todos os efluentes industriais do município de mesmo nome, sendo, portanto, a principal fonte de entrada de mercúrio neste estuário (LUIZ-SILVA *et al.*, 2002). Segundo relatório da CETESB (1989), até 1977 a Carbocloro S/A despejava no Rio Cubatão o mercúrio, um dos resíduos da fabricação de cloro-soda, sem qualquer tratamento. Outras fontes deste metal é a siderúrgica COSIPA, a Dow Química e os terminais de carga do Porto de Santos (CETESB, 2001).

Outra forma de contaminação da água por Hg é a lixiviação de depósitos de rejeitos sólidos urbanos, como é o caso do Lixão da Alemoa, que ocorria à margem superior do Estuário de Santos, que pode ser fonte poluente de mercúrio nesse estuário (SIQUEIRA *et al.*, 2005).

Ao contrário de outros metais, grande parte do mercúrio é encontrada no meio aquoso, com apenas uma fração reduzida ocorrendo no sedimento. Quando na água o mercúrio encontra-se em sua forma catiônica bivalente ( $Hg^{2+}$ ), podendo se ligar a matéria orgânica e acumular no sedimento, reação

favorecida em valores de pH básicos (LAVRADO, 2003; MARINS *et al.*, 2004; SIQUEIRA *et al.*, 2005 ). A forma  $Hg^0$  é volátil e bastante estável à temperatura ambiente, podendo ser transportados pela atmosfera para áreas distantes daquela de origem (LAVRADO, 2003; LACERDA & MALM, 2008).

O metilmercúrio ( $CH_3Hg^+$ ) é a forma mais tóxica do mercúrio, possuindo propriedade cancerígena e teratogênica (WHO, 1989), por possuir solubilidade lipídica e atravessar as membranas celulares, inibindo, assim, a síntese proteica. Os animais tem acesso a essa forma por metilação do  $Hg^{2+}$  presente na água, sendo então absorvido (LAVRADO, 2003; LACERDA & MALM, 2008) podendo sofrer biomagnificação no nível trófico mais elevado (LACERDA & MALM, 2008). A metilação do mercúrio ocorre principalmente em condições anóxicas (ou subóxicas), por intermédio de intensa atividade microbiana (LAVRADO, 2003; LACERDA & MALM, 2008).

De acordo com LACERDA & MALM (2008), o mercúrio particulado tende a sedimentar, diferentemente de sua forma dissolvida, que permanece mais biodisponível na coluna d'água, em especial na presença de elevados teores de matéria orgânica, quando são mais prejudiciais aos organismos. Entre 1953 e 1960 houve uma grande contaminação por mercúrio no Japão, causando a conhecida doença de Minamata, o que despertou preocupação com o descarte desse metal ao meio ambiente, bem como sua bioacumulação e biomagnificação nas redes tróficas (LAVRADO, 2003). Prova disso é o retardo físico-motor em seres humanos pelo consumo de peixe contaminado por este metal (DOREA *et al.*, 2010).

### **1.5 – *Ucides cordatus***

*Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763), conhecido popularmente como caranguejo-uçá, é um macrocrustáceo endêmico de manguezais, realizando todo o seu ciclo de vida neste ambiente. É extremamente apreciado como alimento humano, possuindo valor comercial crescente, o que se deve ao seu porte avantajado e grande abundância (OLIVEIRA, 2006).

BRANCO (1993) observou uma maior atividade do caranguejo-uçá em temperaturas superiores a 15°C e mortalidades elevadas a partir de 10°C, restringindo sua distribuição para regiões de maior temperatura. Além disso, este autor evidenciou o comportamento territorial desta espécie (apenas um exemplar/galeria) e uma maior atividade alimentar nas marés vazantes, quando procura por folhas, frutos e sementes das árvores de manguezal disponíveis sobre o sedimento (serrapilheira). Segundo CHRISTOFOLETTI (2005), as folhas e propágulos constituem os principais itens da dieta natural dessa espécie, tendo ressaltado que a quantidade disponível sobre o sedimento, bem como a diferença nutricional das folhas das principais espécies arbóreas de manguezal (*R. mangle*, *A. schaueriana* e *L. racemosa*), contribuem para seu crescimento e engorda. Este mesmo autor verificou que existe uma grande interação entre os estágios de maturação foliar e o quantitativo de macro e micronutrientes, o que é objeto de seleção pelo caranguejo ao forragear. Além disso, verificou que as quantidades de N, P e K são maiores nas folhas jovens (brotos) do que nas senescentes, bem como que o valor nutricional das folhas segue a seguinte ordem hierárquica: *A. schaueriana* > *R. mangle* > *L. racemosa*.

As folhas de *R. mangle* apresentaram aumento de Ca com a maturação foliar, ocorrendo o mesmo para *A. schaueriana* em relação ao Mg (CHRISTOFOLETTI, 2005), que são nutrientes indispensáveis ao enrijecimento do exoesqueleto logo após a muda de *U. cordatus*, especialmente nos manguezais onde são escassos. Trabalhos realizados por este autor em campo não mostraram preferência alimentar do caranguejo-uçá pelos diferentes estágios de maturação foliar, embora rejeite as senescentes em laboratório por seus elevados teores de polifenóis (tanino).

De acordo com as estimativas de PINHEIRO *et al.* (2005), o tamanho comercial de *U. cordatus* (80mm de largura cefalotorácica) é atingido somente após cerca de 10 anos de idade, o que se deve ao pobre conteúdo nutricional das folhas senescentes, seu principal item alimentar. Segundo estes autores, por se tratar de uma espécie de crescimento lento e elevada longevidade, favorece estimativas confiáveis em análises de acúmulo de metais, sendo, portanto, a mais indicada em biomonitoramentos de manguezais e estuários.

O caranguejo-uçá possui íntima relação com bosques de *R. mangle*, onde são registrados indivíduos de maior porte, mas em menor densidade, quando comparados àqueles de bosques com predomínio de *L. racemosa* de menor inundação, onde a densidade é extremamente elevada, mas composta por animais de menor porte (PINHEIRO & HATTORI, 2006).

Segundo o Código Florestal Brasileiro (Lei nº 4.771/1965), os manguezais são considerados Áreas de Preservação Permanente (APPs), com importância ecológica patente sobre o ciclo de vida de várias espécies animais. O caranguejo-uçá figura entre estas espécies, sendo explorada comercialmente em várias regiões do Brasil, especialmente no norte e nordeste, onde já se observa a redução de seus estoques e do tamanho capturado (ARAÚJO & CALADO, 2008; SILVA, 2008). Esta espécie consta do Anexo II da Instrução Normativa nº 5, de 21 de maio de 2004 (BRASIL, 2004), juntamente com o caranguejo guaiamú (*Cardisoma guanhumi*), o siri-azul (*Callinectes sapidus*) e outras espécies de invertebrados e peixes sobre-explotados ou ameaçados de sobre-exploração. Em função disso, foram realizadas várias reuniões pelo MMA, representado pelo IBAMA e especialistas convidados, com a finalidade de elaboração de uma proposta nacional de manejo dessas três espécies, com a definição de aspectos biológico-pesqueiros, ecológicos, econômicos e legais (DIAS-NETO, 2011; PINHEIRO & RODRIGUES, *no prelo*), com vistas à sustentabilidade de seus estoques pesqueiros.

## **1.6 - UTILIZAÇÃO DE BIOINDICADORES**

A concentração de metais pode ter origem natural, em decorrência de sua presença no sedimento, sempre em reduzidas concentrações. No entanto, as atividades antrópicas têm promovido aumento dessas concentrações, que podem alcançar níveis tóxicos de contaminação, muitas vezes letais aos seus organismos.

Muitos metais são essenciais à vida, ocorrendo na natureza em concentrações que asseguram a manutenção/sobrevivência das espécies

residentes. Outros, no entanto, não possuem qualquer função conhecida ao ciclo biológico dos organismos, sendo tóxicos quando extrapolam as concentrações normais encontradas (TAVARES & CARVALHO, 1992). De acordo com estes autores, os metais podem reagir com ligantes difusores, macromoléculas e ligantes das membranas celulares, propiciando sua bioacumulação, biomagnificação na teia alimentar, distúrbios nos processos metabólicos e permanência no ambiente. A bioacumulação e biomagnificação são responsáveis por transformar as concentrações metálicas normais em tóxicas (TAVARES & CARVALHO, *op. cit.*), promovendo alterações na comunidade bentônica e redução na densidade total, riqueza e diversidade biológica (ABESSA, 2002).

A contaminação em ambientes aquáticos pode ser avaliada pelo uso de animais bioindicadores, pois muitas vezes a simples análise de parâmetros físico-químicos não é suficiente para descrever a qualidade dos corpos hídricos (BAPTISTA, 2008). Segundo RAINBOW (1995), para a melhor avaliação da contaminação por metais os organismos bioindicadores devem absorver os contaminantes metálicos na forma dissolvida, dissolvida/suspensa e incorporada aos sedimentos. Neste sentido, segundo CALLISTO & GONÇALVES (2002), os macroinvertebrados bentônicos têm sido utilizados com sucesso como bioindicadores sensíveis à poluição e outras mudanças ambientais, pois figuram na manutenção dos processos relacionados à matéria orgânica, têm o ciclo de vida mais longo, são abundantes e de amostragem facilitada.

A poluição, seja de origem doméstica, industrial ou naval, causa danos à saúde da população, aos seres vivos e ao ecossistema como um todo, trazendo prejuízos econômicos de várias magnitudes (JORGE *et al.*, 2002). Assim, a análise conjunta dos elementos estruturais de um manguezal possibilita conhecer seu estado de conservação, sendo cada vez mais usual a realização de estudos que relacionam os efeitos peculiares ao manguezal e a toxicidade de seus organismos bentônicos (PERINA, 2006).

O caranguejo *Ucides cordatus* é, portanto, um animal adequado para avaliar a contaminação por metais em ecossistemas de manguezal (JESUS *et*

*al.*, 2003; SILVA, 2010). Seu uso como bom bioindicador é confirmado por sua baixa mobilidade, que repercute com confiabilidade os níveis de contaminação que a área em estudo está sujeita. Esta espécie possui capacidade de absorção de metais por diferentes vias, seja por dissolução na água, absorção pelo sedimento ou ingestão das folhas como fonte de alimento (SILVA, 2010).

## **1.7 - MICRONÚCLEO**

O estudo de células micronucleadas é amplamente utilizado na avaliação do impacto genotóxico causado por substâncias xenobióticas ao organismo (SCARPATO *et al.*, 1990; FOSSI *et al.*, 2000; TOLEDO, 2007; NUDI *et al.*, 2010). Quando submetido à concentrações significativas de poluentes, os organismos podem gerar micronúcleos por exclusão de cromossomos inteiros (aneuploidia) ou fragmentos de cromatina (clastogenicidade) durante a divisão celular, resultando em estruturas citoplasmáticas com cromatina rodeadas por membrana, sem a existência de qualquer ligação ao núcleo celular (STOPPER & MÜLLER, 1997).

A avaliação de células micronucleadas é uma técnica simples, rápida e de fácil execução, podendo ser empregada na avaliação do efeito genotóxico de poluentes, como realizada com o caranguejo-uçá (TOLEDO, 2007; NUDI *et al.*, 2010).

O micronúcleo é formado durante a divisão celular, independentemente de quando ocorreu o dano ao DNA (STOPPER & MÜLLER, 1997). Os metais são químicos que podem gerar micronúcleos, que podem se tornar genotóxicos e carcinogênicos (YADAV & TRIVEDI, 2009), principalmente pela inclusão de um gene supressor de tumores no micronúcleo e sua posterior perda como célula transformada. No entanto, caso ocorra morte da célula micronucleada, o micronúcleo seja reintegrado ao núcleo ou se estas estruturas nucleares estejam acessíveis para transcrição, o micronúcleo não desempenhará um papel carcinogênico (STOPPER & MÜLLER, 1997). Além disso, muitas vezes o micronúcleo pode desempenhar importante papel na eliminação de danos genéticos (STOPPER & MÜLLER, 1997).

Alguns animais podem apresentar elevada frequência de células micronucleadas, o que pode ser resultante da contaminação pontual ou reação individual de um organismo (NUDI *et al.*, 2010). Por outro lado, a exposição prolongada de um animal em ambientes poluídos pode promover a redução dessa frequência, que mesmo assim será superior àquelas oriundas de áreas não contaminadas (SCARPATO *et al.*, 1990).

TOLEDO (2007) utilizou o teste de micronúcleo para avaliar o efeito genotóxico em *Ucides cordatus* em áreas de manguezal com diferente impacto antrópico, mostrando a eficácia dessa metodologia na quantificação do dano genético causado por tais impactos.

Avaliações do estado de conservação de áreas de manguezal são ainda incipientes na literatura, o que seria importante para a melhoria de políticas públicas e mitigação/supressão de possíveis fontes poluentes e da contaminação ambiental delas resultantes.

## 2 – OBJETIVOS

O presente estudo (Bolsa IC – FAPESP, Proc. # 2010/05129-3) é parte integrante do Projeto Uçá III (Auxílio à Pesquisa – FAPESP, Proc. # 2009/14725-1), este último com pretensão de avaliar a biologia da conservação do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) em 18 subáreas de manguezal, compreendendo seis municípios do Estado de São Paulo.

Neste sentido, o presente estudo visa avaliar: **(1)** a contaminação por seis metais (Cu, Cd, Cr, Hg, Mn e Pb) em manguezais de dois municípios do Estado de São Paulo (Cubatão e Bertioga); **(2)** verificar se essa possível contaminação esta sendo incorporada à biota local, com a flora representada pelo mangue-vermelho (*Rhizophora mangle* Linnaeus) e a fauna pelo caranguejo-uçá [*Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763)]; **(3)** analisar a possível existência de riscos à saúde pública, considerando o contato do homem com as águas e sedimento destes manguezais, bem como uso da carne de *U. cordatus* como item alimentar humano nessa região; e **(4)** quantificar possíveis danos genéticos em exemplares do caranguejo-uçá nas áreas de manguezal em estudo, com base na técnica do micronúcleo.

### 3 – MATERIAIS & MÉTODOS

#### 3.1 – ÁREA DE ESTUDO

As coletas foram realizadas nos municípios de Cubatão e Bertioga, pertencentes à Região Metropolitana da Baixada Santista (RMBS), no Litoral Centro-Sul do Estado de São Paulo, Brasil. Em cada município (área) foram selecionadas três subáreas (Tabela 1 e Figura 1), que serviram como réplicas de dados, possibilitando assim maior confiabilidade e representatividade aos dados obtidos.

**Tabela 1** – Coordenadas geográficas das subáreas de manguezal nos dois municípios (áreas) no Estado de São Paulo, onde foram obtidas as amostras para análise.

Área	Subárea	Coordenadas
Cubatão	CUB 1	23°53'2,40"S - 46°21'55,60"W
	CUB 2	23°54'2,40"S - 46°22'56,90"W
	CUB 3	23°55'7,15"S - 46°23'6,16"W
Bertioga	BET 1	23°51'19,97"S - 46° 9'9,96"W
	BET 2	23°50'30,10"S - 46° 9'1,03"W
	BET 3	23°49'2,48"S - 46° 8'37,77"W



**Figura 1** - Localização das subáreas de amostragem nos manguezais dos municípios de Cubatão e Bertioga, no Estado de São Paulo, Brasil (modificado de GoogleEarth®).

As subáreas selecionadas apresentavam bosques de manguezal com predomínio arbóreo de *Rhizophora mangle* (> 52%). A coleta das amostras foi realizada durante abril/2011, sendo que somente a coleta das amostras de

tecidos de *U. cordatus* de Cubatão ocorreram em agosto/2010, conforme descrito nos tópicos subsequentes.

Os municípios de Cubatão e Bertioga detêm elevado grau de degradação ambiental, particularmente Cubatão, devido ao seu antigo histórico de ocupação, proximidade do Complexo Portuário de Santos e por possuir expressivo Polo Industrial. Apesar de sua proximidade de Cubatão, o Município de Bertioga ainda guarda certo grau de preservação, embora já existam indícios de algumas fontes poluentes locais ou mesmo decorrentes desse município vizinho.

### **3.2 - COLETA DAS AMOSTRAS DE CARANGUEJO**

Em maré baixa foram coletados exemplares machos de *Ucides cordatus* em estágio de intermuda (PINHEIRO & FISCARELLI, 2001), utilizando duas técnicas distintas: 1) “braceamento”, que consiste na captura direta dos animais pelo catador com a introdução do braço diretamente nas galerias; ou 2) “redinha”, que é uma armadilha confeccionada artesanalmente pelos catadores de caranguejo, utilizando fios de sacos de rafia (nylon), que são atados entre dois ramos retirados das árvores no local. Maiores informações sobre a captura desta espécie podem ser obtidas em PINHEIRO & FISCARELLI (*op. cit.*).

Em cada área foram capturados 10 exemplares de *U. cordatus*, com tamanho (LC, largura cefalotorácica) variando entre 50 e 90 mm, que foram devidamente individualizados em sacos plásticos e depositados em caixa térmica com gelo picado, para transporte até o Laboratório de Biologia de Crustáceos (LBC) da UNESP/CLP. Em laboratório os espécimes foram cuidadosamente lavados/escovados para a retirada da lama e dispostos sobre uma bancada para a biometria e demais procedimentos. O peso seco de cada animal foi registrado em balança digital (0,01g), cada um dos quais foi dissecado com o uso de tesoura e pinça para a retirada de amostras de duas estruturas corpóreas (musculatura do quelípodo e hepatopâncreas). As amostras de tecidos foram colocadas em frascos plásticos do tipo *Eppendorf* (2mL), previamente descontaminados (solução de HNO<sub>3</sub> 10%, solução de Extran<sup>®</sup> ácido 10% e enxágüe final com água deionizada), que foram

congelados e transportados em caixas térmicas com gelo picado até o Centro de Assistência Toxicológica (CEATOX), do IB/UNESP Botucatu, para quantificação dos seis metais pesados (Cd, Cr, Cu, Mn, Pb e Hg).

Cada amostra foi submetida ao método de mineralização por via úmida com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 65%), segundo BASSET *et al.* (1981), com uso do forno de micro-ondas Provecto Analítica (DGT-100 Plus) e interpretação por programa específico para solo/sedimento e outros materiais. As análises foram otimizadas pelo uso de lâmpadas de cátodo oco (LCO), específicas para cada elemento metálico, com leitura por espectrofotometria de absorção atômica (ATHANASOPOULOS, 1993). A concentração de Cd, Cr, Cu, Mn e Pb nos tecidos foi expressa em µg/g de peso seco, enquanto para Hg a unidade de medida foi em ng/g de peso seco.

A coleta dos exemplares de *Ucides cordatus* para Bertioga ocorreu apenas no mês de abril/2011, enquanto os dados para Cubatão foram obtidos da monografia de SILVA (2010), coletadas em agosto/2010, seguindo os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

### **3.3 - COLETA DAS AMOSTRAS DE FOLHAS**

As amostras de folhas de *R. mangle* (verdes do terceiro ramo e senescentes pré-abscisão) compreenderam cerca de 20 folhas para cada estágio foliar, sendo obtidas com o auxílio de tesouras de poda e mantidas em sacos plásticos devidamente etiquetados até chegarem ao laboratório.

Em laboratório, as folhas de cada estágio foliar foram devidamente lavadas, conforme segue: 1) água corrente; 2) água com detergente neutro a 5%; 3) água corrente (segunda lavagem); 4) solução de água destilada saturada com HCl; e 5) água destilada em abundância. Posteriormente, as folhas foram secas com panos limpos, mantidas sob refrigeração (no máximo por 48h), desidratadas em estufa de ventilação forçada (60°C por 72h) e submetidas à moagem em um moinho de facas. O pó resultante de cada estágio foliar (± 20g) foi disposto em frascos plásticos previamente descontaminados e devidamente etiquetados, até serem transportados ao

CEATOX (IB/UNESP Botucatu). Neste laboratório as amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos já citados anteriormente para as estruturas corpóreas de *U. cordatus*, com a concentração de metais expressa nas mesmas unidades de medida.

### **3.4 - COLETA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTO**

Em cada subárea foram coletadas amostras de água e sedimento (n=3/cada), para a quali-quantificação dos seis metais. Em cada subárea as amostras de água foram coletadas do interior de galerias de *U. cordatus*, estabelecidas ao acaso, sendo obtidas por sucção com mangueira de silicone e transferidas para frascos plásticos descontaminados (250mL). O sedimento, por sua vez, foi amostrado em três pontos/subárea (15, 30 e 45m da margem), manualmente (luvas nitrílicas) ou com uso de espátula plástica descartável, e depositados em frascos plásticos (500mL), também previamente descontaminados.

As amostras foram identificadas por etiquetas tanto na face externa quanto interna dos frascos, sendo transportadas até o laboratório em caixas térmicas com gelo picado. As amostras de sedimento passaram por peneiras plásticas (malhas de 0,5 mm), para a retirada das raízes ou outros materiais que poderiam trazer alteração na concentração de metais no sedimento.

As amostras foram mantidas em refrigerador até serem transportadas até serem transportados ao CEATOX (IB/UNESP Botucatu), onde foram processadas conforme os procedimentos já citados anteriormente para outras amostras.

### 3.5 - MICRONÚCLEO

A quantificação das células micronucleadas/1.000 analisadas em *U. cordatus*, para os manguezais de Cubatão (SP) foi oriunda de análise dos dados brutos obtidos por TOLEDO (2007), os quais foram confrontados aos de Bertioga (SP), conforme mencionado a seguir.

Após a coleta em Bertioga (SP), os exemplares de *U. cordatus* foram transportados até o laboratório em caixas plásticas com água do local de captura ( $\pm 3$  cm). Em laboratório os animais foram transferidos para aquários e cada um deles submetidos a punção de hemolinfa (1mL), na junta de articulação localizada na face interna entre o mero e carpo do quelípodo maior, com auxílio de uma seringa de 1 mL munida de agulha 21 gauge (0,8 x 40mm), sem uso de solução anticoagulante. A hemolinfa de cada espécime foi rapidamente gotejada em duas lâminas de microscopia, com imediata realização de esfregaço com outra lâmina, resultando em uma camada fina e homogênea de células (JUNQUEIRA & JUNQUEIRA, 1983). Cada lâmina foi imediatamente transferida para uma caixa úmida/escuro e ali mantidas por 20 minutos, visando o assentamento celular. Em seguida, as lâminas foram submetidas fixadas com Solução Carnoy (Metanol e Ácido Acético na proporção 3:1) e secas ao ar, com cada um destes procedimentos durando 20 minutos. As lâminas foram coradas em Solução Giemsa 2%, também por 20 minutos, com o excesso retirado por lavagem das lâminas em água destilada em pisseta. Após secagem ao ar, cada lâmina recebeu lamínula com Entellan<sup>®</sup>, para posterior observação do esfregaço em microscopia óptica.

O número de células micronucleadas (CMN)/1.000 analisadas foi quantificado para cada animal sob um aumento de 1.000x em microscópio ótico comum acoplado a um sistema de análise de imagens por computador (AxioVision<sup>®</sup> v. 4.8 – Zeiss<sup>®</sup>). As células micronucleadas foram identificadas pela confirmação da estrutura micronuclear, que segundo COUNTRYMAN & HEDDLE (1976) possuem tamanho  $<1/3$  do núcleo celular, separação completa dessa estrutura, coloração similar (ou mais clara) que o núcleo, além de descartar da contabilização as células com mais de três micronúcleos. Segundo esta técnica, considera-se uma resposta significativa do contaminante

quando a frequência de células micronucleadas (CMN) no organismo avaliado é >4 CMN/1.000 analisadas (SCARPATO *et al.*, 1990; FOSSI *et al.*, 2000; NUDI *et al.*, 2010).

### **3.6 - ANÁLISE DOS DADOS**

Os dados foram plotados em planilhas eletrônicas e submetidos a testes estatísticos específicos, disponíveis em SOKAL & ROLF (1995) e ZAR (1999), calculados com o auxílio do pacote R v. 2.14.0 (IHAKA & GENTLEMAN, 1996).

Os resultados foram apresentados sob a forma de tabelas e/ou gráficos de caixa (“boxplots”), anteriormente avaliados quanto à normalidade (teste W - Shapiro-Wilk). Para os “boxplots” a linha no interior da caixa representou a mediana, os limites da caixa representam os quartis (inferior, 25%; e superior, 75%), as linhas que partem da caixa indicam a amplitude de variação dos dados obtidos e os pontos (círculos) que extrapolam tais limites representam “outliers” (THE R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2002).

No caso de negativa à normalidade dos dados, houve a necessidade de representá-los por medianas, com a aplicação do teste não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov (teste D), com o uso do Programa R v. 2.14.0 (IHAKA & GENTLEMAN, 1996). Assim, em cada caso, os dados de concentrações de cada metal por compartimento abiótico/biótico foi confrontado entre as áreas de manguezal (Cubatão e Bertioga), o mesmo sendo efetuado para a frequência de células micronucleadas. Para cada caso o nível de significância estatística foi estabelecido em 5%.

### **3.7 - COMPARAÇÃO COM OS VALORES DE REFERÊNCIA**

Como a legislação ambiental brasileira não apresenta critérios de qualidade para os sedimentos (CETESB, 2001), são empregados nas avaliações dois valores-guia estabelecidos pela Agência Ambiental Canadense (ENVIRONMENT CANADA, 1999), a saber: TEL (“Threshold Effect Level”), que corresponde à concentração abaixo da qual não são esperados efeitos

adversos aos organismos aquáticos; e PEL (“Probable Effect Level”), que corresponde à concentração acima da qual são esperados prováveis efeitos biológicos adversos. Os valores entre TEL e PEL podem gerar possíveis efeitos adversos, sendo importante destacar que a Agência Ambiental Canadense não possui valores-guia para o manganês (ENVIRONMENT CANADA, 1999).

Para a qualidade da água os valores-guia são citados na Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357/05. De acordo com essa legislação, as águas do Município de Bertiooga são pertencentes à Classe 2, por seu uso em atividades pesqueiras, enquanto as águas do Município de Cubatão são de Classe 3, devido a serem usadas para a navegação e harmonia paisagística. É importante mencionar que tal resolução não dispõe sobre os valores-guia para o manganês, nem tampouco menciona valores-guia para a água salobra da Classe 3.

Desde meados da década de 60, o Brasil vem regulamentado a concentração máxima para metais em alimentos, que são citados no Decreto nº 55.871, publicado em 27/03/1965. Esses limites foram reafirmados para a maioria dos metais através de tratados internacionais (p. ex., Mercosul/GMC 102-94) e órgãos nacionais (p. ex., Portaria ANVISA nº 685, publicada em 27/8/1998). Nestas legislações a concentração de metais é expressa em  $\mu\text{g/g}$  (= ppm = mg/Kg), não existindo legislação brasileira disponível para o manganês.

A Tabela 2 apresenta os valores-guia para o sedimento (ENVIRONMENT CANADA, 1999) e água salobra - Classes 2 e 3 (CONAMA nº 357/05), bem como as concentrações máximas de metais permissíveis para alimentos de consumo humano (ANVISA nº 685/98). As concentrações se encontram em  $\mu\text{g/g}$  (= ppm = mg/Kg = mg/L).

**Tabela 2** - Valores de referência ( $\mu\text{g/g}$ ) para os metais no sedimento (Environment Canada, 1999), máximos permissíveis ( $\text{mg/L}$ ) na água (Resolução CONAMA nº 357/05) e em alimentos ( $\mu\text{g/g}$ ) para consumo humano (Portaria ANVISA nº 685/98).

Metal	Sedimento		Água Salobra		ANVISA
	TEL	PEL	Classe 2	Classe 3	
<b>Cobre</b>	18,7	108,0	0,0078	*	30,0
<b>Chumbo</b>	30,2	112,0	0,21	*	2,0
<b>Cádmio</b>	0,7	4,2	0,04	*	1,0
<b>Manganês</b>	*	*	*	*	*
<b>Cromo</b>	52,3	160,0	1,1	*	0,1
<b> Mercúrio <sup>a</sup></b>	130,0	700,0	1,8	*	0,5

\* Não existem valores estabelecidos para TEL e PEL ; <sup>a</sup> Concentrações no sedimento em  $\text{ng/g}$ , e na água salobra em  $\mu\text{g/L}$ .

## 4 - RESULTADOS

### 4.1 - COBRE

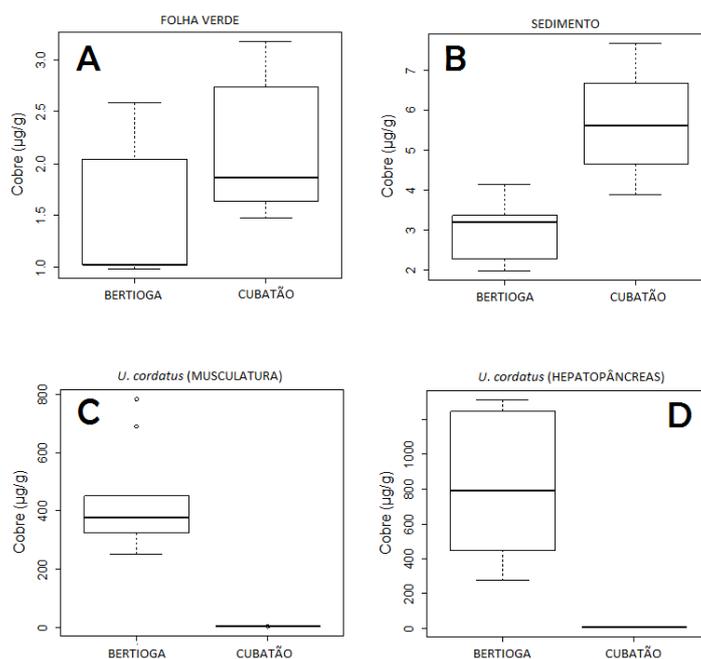
O cobre apresentou diferenças significativas de concentração entre as áreas de manguezal, sendo mais elevada em Cubatão para o sedimento e folhas verdes, enquanto em Bertioga houve maior concentração apenas nos tecidos de *U. cordatus*, com valores extremamente elevados (Tabela 3 e Figura 2). A concentração de Cu na água e folhas senescentes não diferiu significativamente entre as áreas de manguezal avaliadas.

Na Figura 2 estão representadas as diferenças de concentração de cobre entre as duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão), para cada um dos compartimentos abiótico/bióticos em que foram verificadas diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ).

Para a concentração de cobre nas águas, a média dos valores em Bertioga foi superior ao valor estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/05. No entanto, essa resolução não dispõe das concentrações para a qualidade das águas de Cubatão (Classe 3), impossibilitando a definição do grau de contaminação por metais em suas águas (Tabela 3). Os valores médios das concentrações de cobre nos sedimentos de Bertioga e Cubatão (Tabela 3) estiveram abaixo dos valores de TEL e PEL. Em Bertioga a carne de *Ucides cordatus* apresentou concentrações de cobre 14 vezes superior ao máximo estabelecido pela ANVISA para o consumo humano, enquanto em Cubatão os valores obtidos para este metal foram permissíveis (Tabela 3).

**Tabela 3** – Concentrações de cobre ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).

<b>COBRE</b>							
Compartimento Abiótico/Biótico	Área	Min.	Máx.	$\bar{x} \pm \text{EP}$	Mediana	D	p
Água	Bertioga	<0,02	0,046	$0,012 \pm 0,005$	0,012	0,222	0,979
	Cubatão	<0,02	0,024	$0,013 \pm 0,003$	0,011		
Sedimento	Bertioga	1,980	4,137	$3,028 \pm 0,243$	3,203	<b>0,889</b>	0,001
	Cubatão	3,879	7,674	$5,763 \pm 0,437$	5,613		
Folha Verde ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	0,987	2,579	$1,447 \pm 0,216$	1,031	<b>0,667</b>	0,034
	Cubatão	1,472	3,177	$2,125 \pm 0,225$	1,868		
Folha Senescente ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	0,567	2,526	$1,103 \pm 0,192$	0,974	0,333	0,730
	Cubatão	0,856	1,210	$0,991 \pm 0,046$	0,923		
Hepatopâncreas ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	275,900	1314,000	$817,1 \pm 125,082$	790,500	<b>1,000</b>	0,000
	Cubatão	4,400	8,740	$6,415 \pm 0,519$	6,425		
Musculatura ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	252,200	783,900	$434,2 \pm 53,483$	377,500	<b>1,000</b>	0,011
	Cubatão	3,850	6,380	$5,272 \pm 0,255$	5,295		



**Figura 2** - Gráfico de caixas referentes à quantificação do cobre ( $\mu\text{g/g}$ ) em cada compartimento abiótico/bióticos (A, folha verde; B, sedimento; C, musculatura de *U. cordatus*; e D, hepatopâncreas de *U. cordatus*), nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Em todos os compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ ).

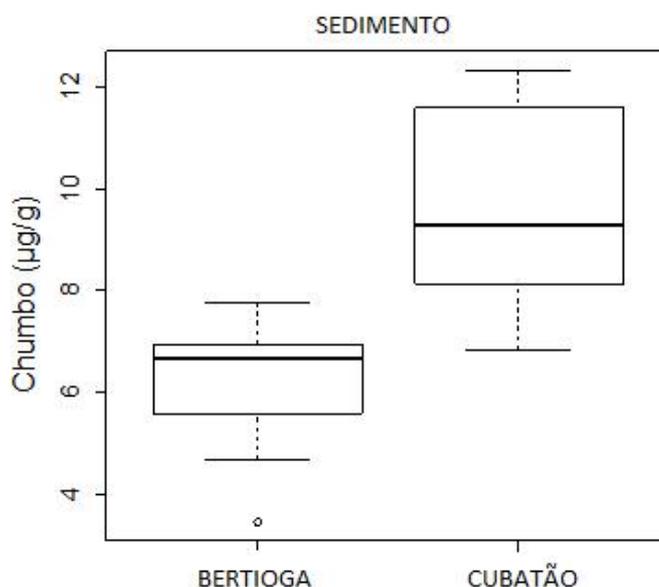
## 4.2 - CHUMBO

Entre todos os compartimentos abiótico/bióticos analisados, somente os tecidos de *U. cordatus* apresentaram concentrações abaixo de limite de detecção do espectrofotômetro ( $p < 0,05 \mu\text{g/g}$ ). Nos demais, as maiores concentrações médias ocorreram segundo o padrão hierárquico Sedimento>Folhas>Água, sendo somente verificada diferença entre as áreas em relação à concentração de Pb no sedimento, que foi maior para Cubatão (Tabela 4 e Figura 3).

Em relação à qualidade das águas quanto a concentração de Pb, a média obtida para Bertioga foi inferior ao estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/05, enquanto para Cubatão não houve possibilidade de definição do grau de contaminação das águas por Pb pela inexistência de definição do valor de referência para as águas de Classe 3 (Tabela 4). Para os sedimentos das duas áreas de manguezal as concentrações de Pb estiveram abaixo dos valores-guia de TEL e PEL, também não havendo contaminação da carne de *U. cordatus* para este metal em Cubatão e Bertioga.

**Tabela 4** - Concentrações de chumbo ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).

<b>CHUMBO</b>							
Compartimento Abiótico/Biótico	Área	Mín.	Máx.	$\bar{x} \pm \text{EP}$	Mediana	D	p
Água	Bertioga	0,081	0,194	$0,166 \pm 0,013$	0,188	0,333	0,699
	Cubatão	0,145	0,209	$0,179 \pm 0,008$	0,176		
Sedimento	Bertioga	3,452	7,769	$6,143 \pm 0,478$	6,667	<b>0,889</b>	0,001
	Cubatão	6,847	12,340	$9,741 \pm 0,643$	9,297		
Folha Verde ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	1,509	2,702	$1,997 \pm 0,134$	2,025	0,222	0,990
	Cubatão	1,159	2,510	$1,857 \pm 0,149$	1,745		
Folha Senescente ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	1,584	2,004	$1,788 \pm 0,060$	1,790	0,444	0,352
	Cubatão	1,283	2,456	$1,952 \pm 0,146$	2,003		
Hepatopâncreas ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000	0,000	1,000
	Cubatão	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000		
Musculatura ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000	0,000	1,000
	Cubatão	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000		



**Figura 3** - Gráfico de caixas referentes à quantificação do chumbo ( $\mu\text{g/g}$ ) no sedimento, nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Nos compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ ).

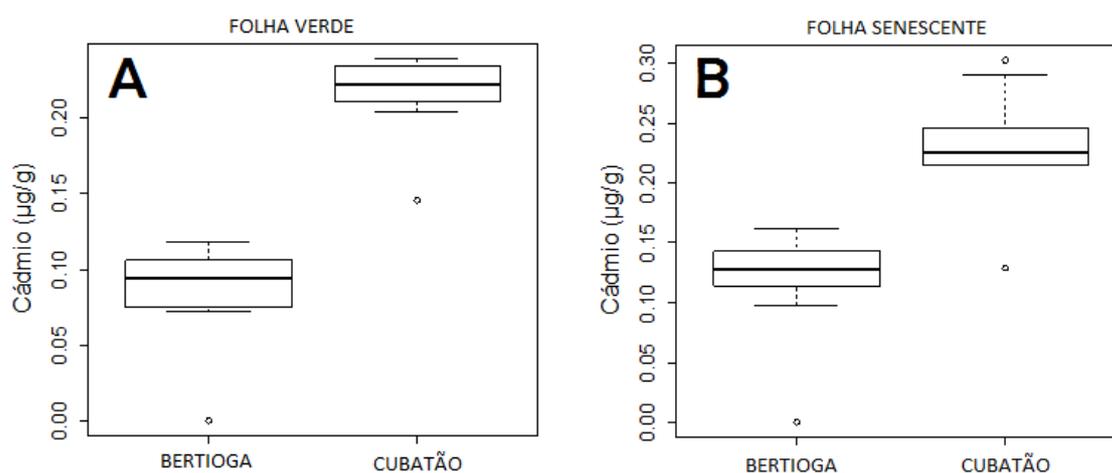
### 4.3 – CÁDMIO

A concentração de Cd nos compartimentos abiótico/bióticos foi maior no sedimento, seguido pelas folhas de *R. mangle*, tecidos de *U. cordatus* e água, esta última com valores abaixo do limite de detecção do equipamento ( $< 0,01 \mu\text{g/g}$ ) (Tabela 5). A concentração de cádmio foi superior nas folhas de Cubatão quando relacionadas às de Bertiooga, independente do estágio avaliado, enquanto para os demais compartimentos não houve diferença na concentração entre as áreas de manguezal (Figura 4).

Em Bertiooga a concentração de cádmio na água esteve abaixo do valor estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/05, fato que não pôde ser confirmado para Cubatão, onde não existe definição nesta legislação para a qualidade as águas de Classe 3) (Tabela 5). Para as duas áreas de manguezal o cádmio no sedimento esteve acima dos valores-guia de TEL e abaixo dos valores de PEL, enquanto na musculatura ele apresentou valores abaixo daqueles permitidos pela ANVISA.

**Tabela 5** - Concentrações de cádmio ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).

<b>CÁDMIO</b>							
Compartimento Abiótico/Biótico	Área	Mín.	Máx.	$\bar{x} \pm \text{EP}$	Mediana	D	p
Água	Bertioga	<0,01	<0,01	<0,01	0,000	0,000	1,000
	Cubatão	<0,01	<0,01	<0,01	0,000		
Sedimento	Bertioga	0,660	0,888	$0,777 \pm 0,026$	0,800	0,556	0,124
	Cubatão	0,766	0,980	$0,881 \pm 0,027$	0,887		
Folha Verde ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	<0,01	0,118	$0,085 \pm 0,012$	0,094	<b>1,000</b>	0,041
	Cubatão	0,145	0,239	$0,215 \pm 0,010$	0,222		
Folha Senescente ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	<0,01	0,161	$0,117 \pm 0,016$	0,127	<b>0,889</b>	0,002
	Cubatão	0,129	0,303	$0,231 \pm 0,017$	0,225		
Hepatopâncreas ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	0,070	0,123	$0,101 \pm 0,006$	0,104	0,500	0,164
	Cubatão	0,075	0,275	$0,150 \pm 0,022$	0,133		
Musculatura ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	0,072	0,153	$0,105 \pm 0,007$	0,104	0,400	0,401
	Cubatão	0,030	0,140	$0,089 \pm 0,009$	0,095		



**Figura 4** - Gráfico de caixas referentes à quantificação do cádmio ( $\mu\text{g/g}$ ) em cada compartimento abiótico/bióticos (A, folha verde; B, folha senescente), nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Em todos os compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ ).

#### 4.4 - MANGANÊS

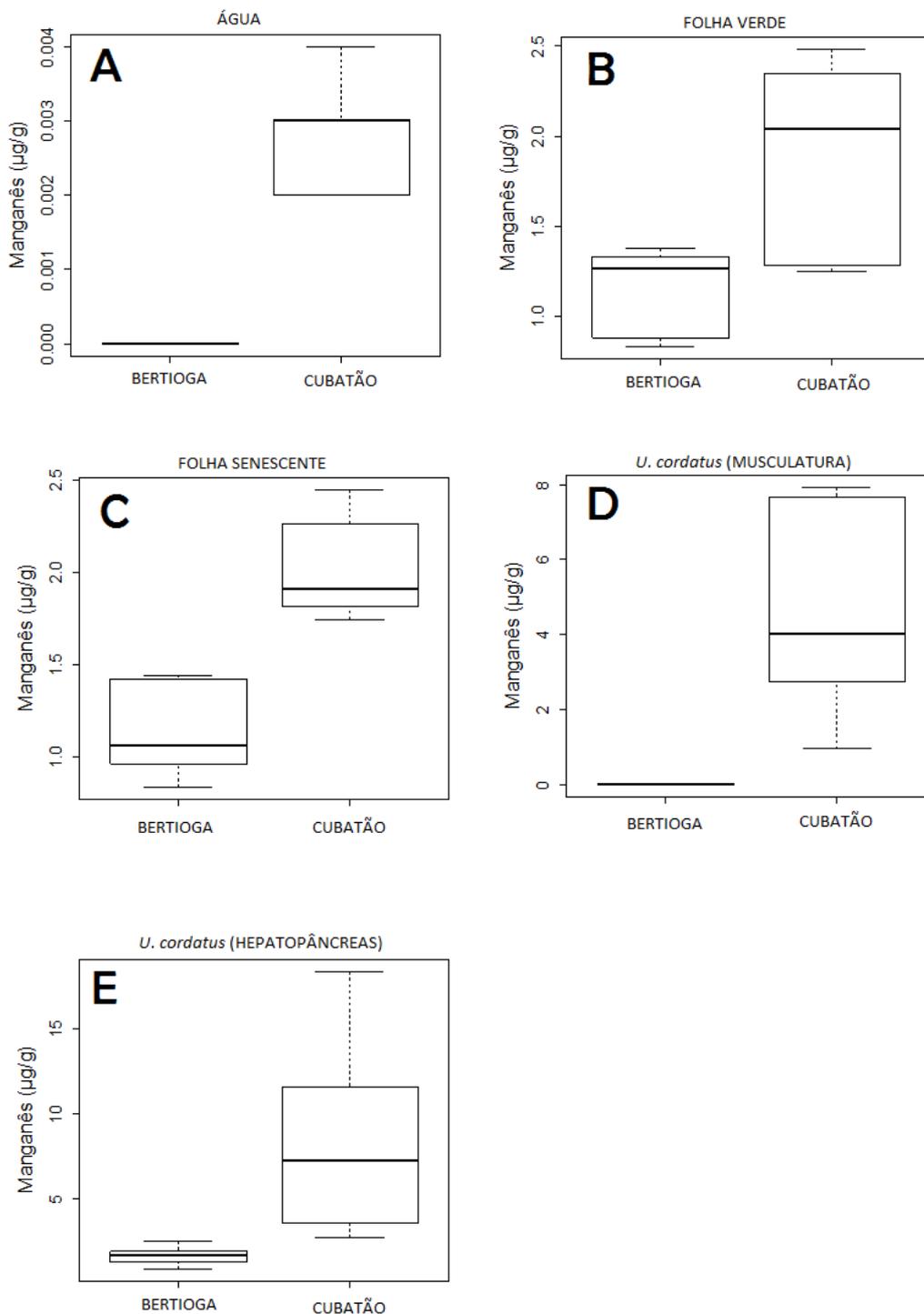
Este metal esteve presente em todos os compartimentos abiótico/bióticos das duas áreas avaliadas, com exceção de dois compartimentos de manguezal da Bertioga (água e musculatura de *U. cordatus*), onde as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção do equipamento ( $< 0,02 \mu\text{g/g}$ ) (Tabela 6 e Figura 5). Os manguezais de Cubatão apresentaram concentrações de Mn significativamente maiores que as de

Bertioga, exceto para o sedimento, onde estas concentrações foram similares entre essas áreas.

Para as concentrações de manganês na água salobra, no sedimento e carne do caranguejo, não existem valores-guia estabelecidos pelas agências brasileiras e pela Agência Ambiental Canadense, impossibilitando um diagnóstico da contaminação dessas áreas por este metal.

**Tabela 6** - Concentrações de manganês ( $\mu\text{g/g}$ ) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).

<b>MANGANÊS</b>							
Compartimento Abiótico/Biótico	Área	Mín.	Máx.	$\bar{x} \pm \text{EP}$	Mediana	D	P
Água	Bertioga	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,000	<b>1,000</b>	0,000
	Cubatão	0,002	0,004	0,002 $\pm$ 0,000	0,003		
Sedimento	Bertioga	0,099	0,995	0,416 $\pm$ 0,116	0,243	0,444	0,352
	Cubatão	0,242	1,383	0,718 $\pm$ 0,118	0,716		
Folha Verde ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	0,831	1,374	1,151 $\pm$ 0,076	1,263	<b>0,667</b>	0,034
	Cubatão	1,251	2,483	1,878 $\pm$ 0,170	2,039		
Folha Senescente ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	0,836	1,444	1,133 $\pm$ 0,079	1,064	<b>1,000</b>	0,041
	Cubatão	1,746	2,448	2,016 $\pm$ 0,087	1,907		
Hepatopâncreas ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	0,915	2,578	1,682 $\pm$ 0,155	1,724	<b>1,000</b>	0,000
	Cubatão	2,740	18,320	8,290 $\pm$ 1,624	7,240		
Musculatura ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,000	<b>1,000</b>	0,011
	Cubatão	0,955	7,940	4,684 $\pm$ 0,824	4,020		



**Figura 5** - Gráfico de caixas referentes à quantificação do manganês ( $\mu\text{g/g}$ ) em cada compartimento abiótico/bióticos (A, água; B, folha verde; C, folha senescente; D, musculatura de *U. cordatus*; e E, hepatopâncreas de *U. cordatus*), nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Em todos os compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ ).

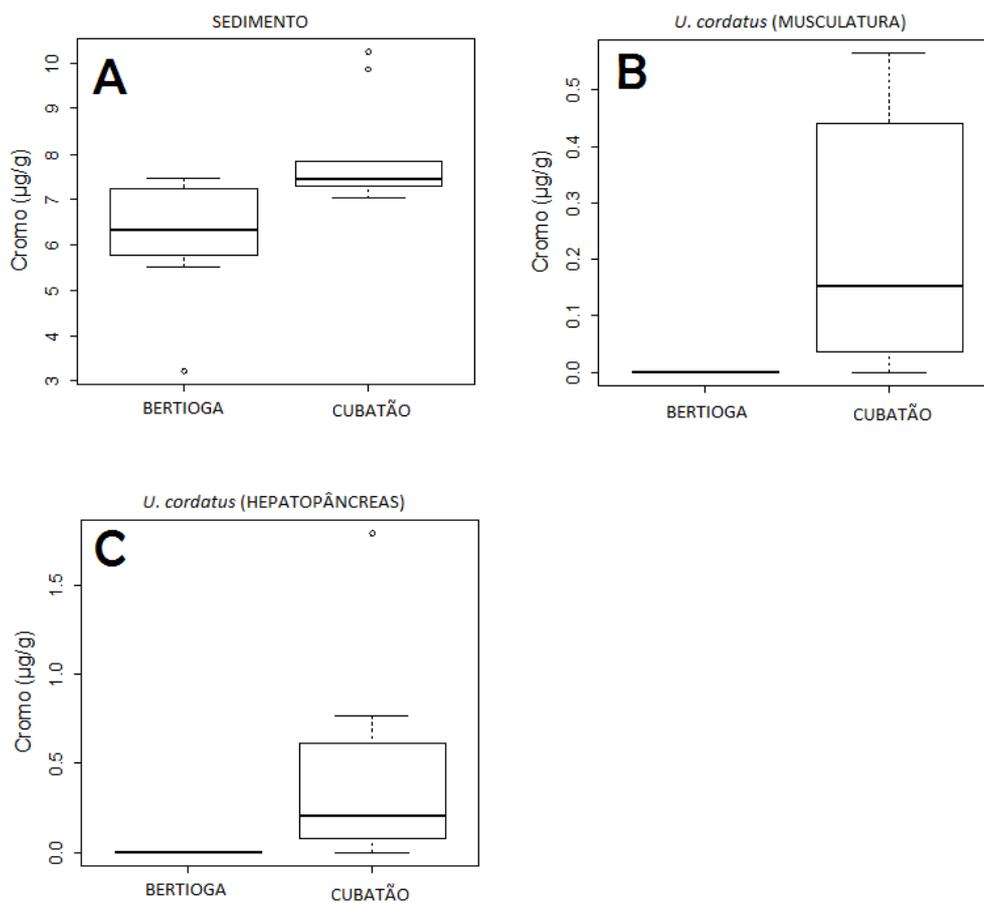
#### 4.5 - CROMO

As concentrações de Cr estiverem abaixo do nível de detecção do equipamento (< 0,05 µg/g) nas duas áreas de manguezal (Cubatão e Bertioga), em três compartimentos abiótico/bióticos (água, folha verde e folha senescente). No sedimento e tecidos do caranguejo-uçá, as concentrações deste metal foram significativamente maiores em Cubatão do que Bertioga (Tabela 7 e Figura 6).

A concentração de cromo nas águas em Bertioga esteve abaixo do valor estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/05, enquanto para as águas de Cubatão não houve possibilidade de análise por inexistência de valores guia estabelecidos para este metal em águas Classe 3. Os valores médios das concentrações de Cr no sedimento também estiveram abaixo dos valores-guia (TEL e PEL), para as duas áreas de manguezal em análise, o mesmo ocorrendo para a musculatura da carne, que apresentou concentrações de cromo abaixo dos valores de referência estabelecidos pela ANVISA.

**Tabela 7** - Concentrações de cromo (µg/g) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).

<b>CROMO</b>							
Compartimento Abiótico/Biótico	Área	Min.	Máx.	$\bar{x} \pm EP$	Mediana	D	p
Água	Bertioga	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000	0,000	1,000
	Cubatão	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000		
Sedimento	Bertioga	3,222	7,458	6,138 ± 0,440	6,318	<b>0,667</b>	0,037
	Cubatão	7,026	10,260	7,995 ± 0,399	7,448		
Folha Verde ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000	0,000	1,000
	Cubatão	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000		
Folha Senescente ( <i>R. mangle</i> )	Bertioga	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000	0,000	1,000
	Cubatão	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000		
Hepatopâncreas ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000	<b>0,800</b>	0,003
	Cubatão	< 0,05	1,790	0,415 ± 0,070	0,213		
Musculatura ( <i>U. cordatus</i> )	Bertioga	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,000	<b>0,800</b>	0,003
	Cubatão	< 0,05	0,565	0,227 ± 0,173	0,153		



**Figura 6** - Gráfico de caixas referentes à quantificação do cromo ( $\mu\text{g/g}$ ) em cada compartimento abiótico/bióticos (A, sedimento; B, musculatura de *U. cordatus*; e C, hepatopâncreas de *U. cordatus*), nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. Em todos os compartimentos analisados houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ ).

#### 4.6 - MERCÚRIO

Este metal somente esteve acumulado no sedimento (nas duas áreas de manguezal) e no hepatopâncreas dos caranguejos de Bertioga, enquanto nos demais compartimentos abiótico/bióticos as concentrações estiveram abaixo dos valores mínimos detectáveis pelo equipamento ( $< 0,001 \text{ ng/g}$ ).

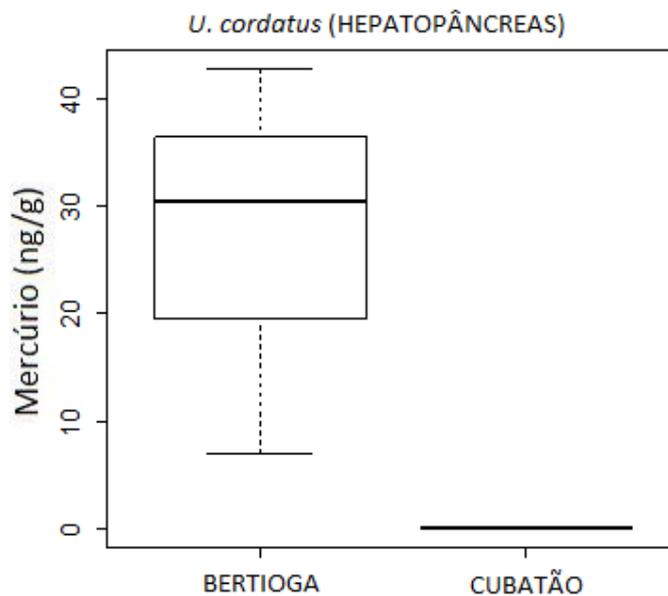
No sedimento as concentrações de Hg foram extremamente elevadas, variando de 82,03 a 199,2  $\text{ng/g}$ , tendo ocorrido similaridade estatística entre as concentrações registradas nas duas áreas em estudo. No hepatopâncreas dos caranguejos de Bertioga, por outro lado, a média de concentração de mercúrio

foram 4,5 vezes inferior à do sedimento desta mesma área (Tabela 8 e Figura 7).

Em Bertioga a concentração de Hg nas águas foi inferior ao estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/05, sendo que a de Cubatão não pôde ser avaliada neste sentido por inexistência de valor-guia estabelecido para as águas Classe 3. Para Bertioga a concentração de mercúrio no sedimento esteve abaixo dos valores guia (TEL e PEL), enquanto para Cubatão sua concentração esteve acima do TEL e abaixo do PEL. As concentrações de mercúrio estiveram abaixo do valor estabelecido pela ANVISA.

**Tabela 8** - Concentrações de mercúrio (ng/g) para cada compartimento abiótico/bióticos nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ) e de erro padrão da média (EP), acompanhado do teste estatístico das medianas (D, Kolmogorov-Smirnov; p, nível de significância estatística; negrito, significância estatística).

<b>MERCÚRIO</b>							
<b>Compartimento Abiótico/Biótico</b>	<b>Área</b>	<b>Mín.</b>	<b>Máx.</b>	<b><math>\bar{x} \pm EP</math></b>	<b>Mediana</b>	<b>D</b>	<b>p</b>
<b>Água</b>	<b>Bertioga</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000	0,000	1,000
	<b>Cubatão</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000		
<b>Sedimento</b>	<b>Bertioga</b>	82,030	153,200	120,70 $\pm$ 8,289	128,100	0,555	0,126
	<b>Cubatão</b>	124,700	199,200	166,1 $\pm$ 9,639	178,000		
<b>Folha Verde (R. mangle)</b>	<b>Bertioga</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000	0,000	1,000
	<b>Cubatão</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000		
<b>Folha Senescente (R. mangle)</b>	<b>Bertioga</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000	0,000	1,000
	<b>Cubatão</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000		
<b>Hepatopâncreas (U. cordatus)</b>	<b>Bertioga</b>	6,900	42,800	27,48 $\pm$ 4,026	30,450	<b>1,000</b>	0,000
	<b>Cubatão</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000		
<b>Musculatura (U. cordatus)</b>	<b>Bertioga</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000	0,000	1,000
	<b>Cubatão</b>	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,000		



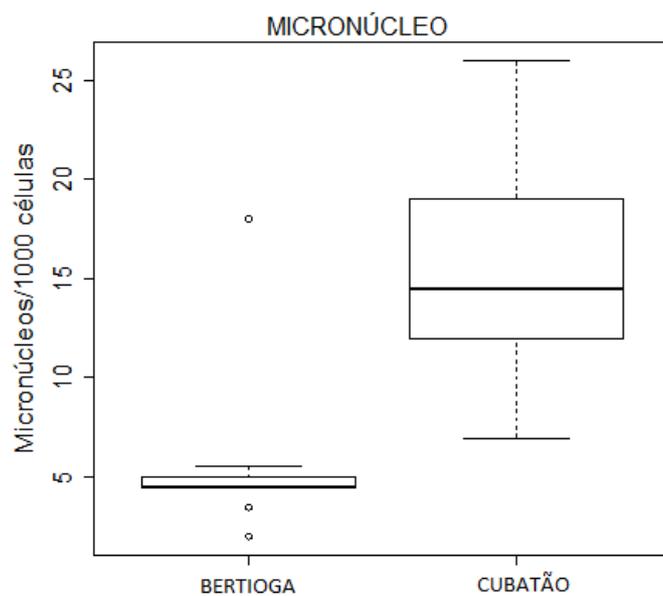
**Figura 7** - Gráfico de caixas referentes à quantificação do mercúrio (ng/g) no hepatopâncreas de *U. cordatus*, nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP). Onde: linha horizontal em negrito (interior da caixa) = mediana; caixa = quartis a 25 e 75%; e linhas verticais a partir da caixa = amplitude de variação da concentração. No compartimentos analisado houve diferença estatística entre as medianas das áreas em estudo ( $p < 0,05$ ).

#### 4.7 - MICRONÚCLEO

Os caranguejos de Cubatão apresentaram hemolinfa com a frequência de células micronucleadas (CMN)/1.000 analisadas cerca de 3 vezes superior aos da Bertioga, com diferença estatística entre as medianas (Tabela 9 e Figura 8).

**Tabela 9** - Frequência de células micronucleadas/1.000 células analisadas, na hemolinfa do caranguejo *U. cordatus* ( $n=10/\text{área}$ ) nas duas áreas de manguezal (Bertioga e Cubatão, SP), compreendendo os valores mínimos, máximos, médios ( $\bar{x}$ ), de desvio padrão ( $s$ ) e coeficiente de variação (CV), bem como o teste comparativo entre as medianas (D, Kolmogorov-Smirnov;  $p$ , nível de significância estatística; negrito, significância estatística).

<b>MICRONÚCLEO</b>							
Área	Mín.	Máx.	$\bar{x} \pm s$	CV (%)	Mediana	D	p
<b>Bertioga</b>	2	18	5,65 ± 4,44	78,6	4,5		
<b>Cubatão</b>	7	26	15,6 ± 5,31	34,0	14,5	<b>0,9</b>	0,001



**Figura 8** - Gráfico de caixas referentes as Frequência de células micronucleadas em 1000 células analisadas da hemolinfa de *U. cordatus* (n=10) nas duas áreas de manguezal em estudo (Bertioga e Cubatão, SP), representados pela mediana (linha horizontal em negrito), quartis (caixa) e amplitude de variação (linhas verticais). Foi constatada diferença significativa entre as medianas ( $p < 0,05$ ).

## 5 – DISCUSSÃO

### 5.1 - COBRE

As concentrações de cobre foram maiores nas amostras de sedimento e folhas verdes de Cubatão em relação à Bertioga. Trata-se de um elemento metálico que ocorre naturalmente no ambiente, embora tenha sua concentração aumentada por atividades antrópicas (GUILHERME *et al.*, 2005). Cubatão sofre há tempos pela degradação ambiental, apesar da intensificação do monitoramento da emissão de poluentes industriais pelos órgãos ambientais, o que se deve ao seu elevado crescimento populacional humano aliado à falta de infraestrutura/saneamento básico, que ainda são fontes agravantes de contaminação nesse município paulista. Além disso, Cubatão também se destaca por possuir uma área urbana/industrial superior a de Bertioga, gerando impactos que também se refletem na contaminação por metais, que é mais intensa próxima às fontes poluentes, em particular junto ao sedimento deste município.

O cobre é um metal essencial, utilizado pela vegetação na síntese da clorofila e de outras enzimas importantes ao seu metabolismo. Assim, tem sua principal via de entrada nas raízes (inclusive de *R. mangle*), ali apresentando seus níveis mais elevados de concentração, similares aos do sedimento e maiores do que aqueles presentes nas folhas (SILVA *et al.*, 1990). Na região de Cubatão as concentrações de Cu no sedimento foram superiores às de Bertioga, o que implicaria em maiores concentrações desse metal nas folhas verdes desse município, em função da elevada mobilidade desse metal das raízes para as folhas. No entanto, parte desse metal é utilizada no metabolismo da planta, ocorrendo, portanto, em concentrações menores nas folhas do que em suas raízes (MACFARLANE *et al.*, 2007). Para as folhas senescentes não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre as áreas, o que se deve ao processo de translocação do cobre para outras regiões da planta antes da abscisão foliar, resultando em concentrações mais baixas (SILVA, 2010).

Nas duas áreas de manguezal as concentrações de Cu no sedimento estiveram abaixo dos valores-guia (TEL e PEL), indicando que não são esperados efeitos adversos desse metal sobre os organismos que interagem com este compartimento abiótico. No entanto, a concentração de Cu na água esteve acima do nível recomendado pela Resolução CONAMA nº 357/05, para Bertioga segundo a destinação do uso de suas águas, podendo trazer efeito prejudicial aos organismos.

O cobre também é elemento essencial à fisiologia de *U. cordatus*, sendo parte integrante da hemolinfa como pigmento respiratório (hemocianina), responsável pelo transporte de gases neste crustáceo decápodo. Apesar disso, RAINBOW (1997) menciona que concentrações excedentes são direcionadas para “áreas de sacrifício” (p. ex., hepatopâncreas), onde ficam armazenadas temporária ou permanentemente, limitando sua ação para regiões vitais. Os caranguejos de Bertioga apresentaram maiores concentrações de cobre, tanto na musculatura como no hepatopâncreas, quando comparados aos de Cubatão o que contrasta dos resultados obtidos (maior acúmulo para Cubatão, exceto para a água e folhas senescentes que não apresentaram diferença significativa entre as áreas).

A entrada de metais nos caranguejos pode ocorrer pelo contato com a água através de estruturas permeáveis, como as brânquias, como também pela ingestão/absorção de alimento/sedimento contaminado (RAINBOW, 1997; AHEARN *et al.*, 2004). Para Bertioga a concentração de cobre na água esteve acima do limite permitido pela Resolução CONAMA nº 357/05, embora este compartimento ambiental represente menor valor de menor magnitude em relação aos demais compartimentos de manguezal estudados. As concentrações de cobre no sedimento e folhas, por exemplo, foi muito mais representativa do que na água, sendo significativamente maiores em Cubatão, embora não repercutindo em maiores concentrações nas estruturas do caranguejo para este município, mas em valores entre 82 a 128 vezes maiores para Bertioga. Tal fato implica em um possível maior efeito do cobre por absorção via branquial do que por via alimentar.

Segundo HARRIS & SANTOS (2000) mudanças adaptativas já foram relatadas por exposição contínua de *Ucides cordatus* a contaminantes, com diferenças em alguns parâmetros fisiológicos em populações oriundas de áreas contaminadas em relação àquelas de menor contaminação ou não contaminadas. No entanto, HEBEL (1997) afirma sobre a necessidade de registrar vários parâmetros biológicos para que se possa concluir sobre o efeito de um contaminante sobre o organismo, bem como permitir inferências às respostas geradas a químicos e outros estressores. Especula-se, também, que os caranguejos de Cubatão possam apresentar uma maior adaptação fisiológica frente os de Bertioga, apresentando absorção e detoxificação diferencial aos metais. No entanto, tais conjecturas somente poderiam ser confirmadas com testes fisiológicos de exemplares provenientes de cada área, como também da dosagem das metalotioneínas, que poderiam fornecer informação específica para a contaminação por metais.

O caranguejo-uçá, por ser utilizado na alimentação de seres humanos, tem em sua carne (musculatura) uma das principais fontes de proteína para algumas famílias em áreas litorâneas (ALVES & NISHIDA, 2003; BEZERRA-SOUTO, 2007; COSTA-NETO & GORDIANO LIMA, 2000; JORGE *et al.*, 2002). Os resultados obtidos evidenciam que os caranguejos provenientes de Bertioga, apresentam carne imprópria ao consumo humano, com valores 14 vezes superiores ao máximo permitido pela ANVISA. Entre os sintomas para a ingestão da carne com elevadas concentrações de cobre estão a queimação epigástrica, náuseas, vômitos e diarreia, além de lesões no trato gastrointestinal e indução de anemia hemolítica. O efeito crônico é raramente reportado, exceto para portadores do Mal de Wilson (doença congênita que provoca acúmulo de Cu no fígado, cérebro e rins), resultando em anemia hemolítica, anormalidades neurológicas e opacidade das córneas (SARGENTELLI *et al.*, 1990).

## **5.2 - CHUMBO**

As concentrações de Pb no sedimento foram significativamente maiores em Cubatão do que em Bertioga, embora tenham sido inferiores aos valores-

guia (TEL e PEL) e, portanto, não sendo esperados efeitos adversos desse metal sobre a biota.

O histórico de ocupação e industrialização em Cubatão interferiu de maneira mais relevante no ambiente, gerando, conseqüentemente, uma maior degradação e poluição. O chumbo não apresenta grande dispersão ambiental, com sua concentração tendendo a ficar próxima à fonte de descarga e diminuir com a distância dela, tanto no ambiente quanto nos animais (WHO, 1989). Tais dados corroboram as maiores concentrações desse metal no sedimento de Cubatão, com valores muito reduzidos nos demais compartimentos amostrados (água, folhas e estruturas do caranguejo), que pode implicar em sucesso na supressão das emissões deste poluente, ocorrido a partir da década de 80, quando foram implantados programas específicos (PINHEIRO *et al.*, 2008).

Segundo MELO *et al.* (2011), nos rios contaminados por Pb oriundo de mineração, as concentrações desse metal no sedimento alcançaram valores de 471 µg/g, enquanto na água os valores estiveram acima de 10 µg/L, que são muito superiores aos registrados no presente estudo para Cubatão e Bertioga, também superando os valores estabelecidos pela agência ambiental canadense e legislação brasileira, respectivamente.

O chumbo é um elemento não essencial à biota. Como constatado por SILVA (2010), Cubatão apresentou reduzidas concentrações de chumbo, o que repercutiu em concentrações igualmente reduzidas na musculatura de *U. cordatus*, abaixo dos valores recomendados para consumo humano. A sensibilidade dos invertebrados à contaminação por chumbo difere em função do nível de contaminação de uma área, com os animais de áreas contaminadas sendo mais tolerantes quando comparados aos de áreas não poluídas (WHO, 1989). Desta forma, mesmo com um pequeno aumento das concentrações de Pb em Cubatão, estes animais apresentaram uma detoxificação mais eficaz em relação aos de Bertioga. Além disso, existe uma associação de Pb com Ca, com este metal se acumulando preferencialmente em tecidos calcificados nos crustáceos, com diminuição das concentrações na musculatura e hepatopâncreas (EISLER, 2010), o que no presente estudo pode

estar sendo indicado pelos valores abaixo do nível de detecção nestas estruturas.

### 5.3 - CÁDMIO

As concentrações de Cd foram de 4 a 7 vezes maiores no sedimento do que nos demais compartimentos abiótico/bióticos analisados, embora tenham sido mais elevados para Cubatão apenas nas amostras de folhas de *R. mangle*. Trata-se de um micronutriente essencial às plantas, por ser utilizado em reduzida concentração em alguns processos metabólicos. As concentrações no sedimento estiveram acima dos valores-guia para TEL e abaixo de PEL, indicando que podem gerar possíveis efeitos adversos aos animais, enquanto na água as concentrações de Cd foram inferiores ao estabelecido pela Resolução CONAMA nº 357/05.

STEPHAN (2007) já observou na região estuarina de Cubatão níveis de Cd com possibilidade de acarretar efeitos adversos ao ecossistema e risco de saúde à população local. Especula-se que devido ao maior tempo de exposição a este contaminante, as plantas de manguezal estejam evidenciando tal histórico de contaminação para Cubatão, com absorção deste contaminante do sedimento através das raízes e translocação de certa quantidade às folhas. ABESSA (2002) mostrou em seus estudos que os níveis de Cd nos sedimentos de Cubatão ultrapassavam os de TEL, constituindo a área mais contaminada do estuário por fontes industriais e difusas (lixo e esgoto), se estendendo em direção ao Canal de Bertioga. Essas concentrações elevadas são preocupantes, pois o cádmio pode promover modificação fisiológica do metabolismo de animais invertebrados (CARR *et al.* 1985). No entanto, o consumo da carne do caranguejo-uçá dessas áreas não acarretará efeito à saúde humana, pois sua concentração na musculatura esteve abaixo daquela estabelecida pela ANVISA.

## 5.4 - MANGANÊS

As concentrações de Mn nos compartimentos amostrados mostraram-se superiores em Cubatão para todos os compartimentos abiótico/bióticos, exceto para o sedimento, que não diferiu significativamente entre as áreas de manguezal analisadas.

De modo geral, o manganês é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre (WHO, 1981; NASCIMENTO, 2007), sendo essencial aos animais e plantas. Apesar disso, este metal também pode ser resultante de atividades antrópicas vindas de fontes poluentes como lixões, indústrias e refinarias (CETESB, 2002, 2003 e 2004), mais evidentes em Cubatão do que Bertioga, explicando os resultados obtidos. Apesar disso, não foi possível avaliar o nível de contaminação de manganês no sedimento e água das áreas com base em valores-guia (PEL e TEL), pois eles não são estabelecidos pela legislação vigente. Neste sentido, foi impossível mencionar se essa contaminação interferirá na biota, em função de sua propriedade essencial à vida e abundância expressiva na crosta terrestre, conforme já citado anteriormente.

## 5.5 - CROMO

Na área de manguezal de Cubatão as maiores concentrações de Cr ocorreram no sedimento, seguida pelos tecidos de *U. cordatus*, enquanto nos demais compartimentos abiótico/bióticos elas não diferiram significativamente. Segundo alguns autores (CORRÊA-JUNIOR *et al.*, 2005; GONÇALVES *et al.*, 2007; BOUROTTE *et al.*, 2009) o registro do cromo em manguezais do sudeste brasileiro ocorre devido, particularmente, às atividades industriais e esgoto doméstico

O cromo não é um micronutriente vegetal e, por isso, não essencial à fisiologia vegetal. Com isso, suas concentrações encontram-se abaixo do limite de detecção no tecido foliar, podendo ocorrer o inverso em tecidos perenes (FRUEHAUF, 2005). As reduzidas concentrações deste metal nos tecidos do caranguejo podem ser decorrentes dos reduzidos teores em seu alimento, que

consiste principalmente das folhas da serrapilheira de manguezal, com o sedimento constituindo reduzido percentual de ingestão nesta espécie (CHRISTOFOLETTI, 2005). Segundo SCHIRMER *et al.* (2009), em áreas industriais o cromo é geralmente metal integrante nas emissões poluentes atmosféricas, sendo outra via de contaminação, além do sedimento.

Os resultados obtidos evidenciam que o caranguejo-uçá de Cubatão está impróprio para o consumo humano, pois grande parte dos exemplares amostrados apresentou teores de cromo acima do limite máximo estabelecido pela ANVISA. Segundo SILVA & PEDROZO (2001), o principal efeito do consumo de Cr por humanos são complicações hepáticas e renais.

## **5.6 - MERCÚRIO**

Cubatão apresentou valores de Hg no sedimento acima dos valores-guia de TEL e abaixo de PEL, podendo gerar possíveis efeitos adversos à biota. Eram esperados valores mais elevados deste metal para Cubatão, em função de seu expressivo Polo Industrial, mas esta diferença não foi confirmada significativamente para o sedimento. Os demais compartimentos apresentaram concentração de Cr abaixo do limite de detecção ( $<0,001 \mu\text{g/g}$ ), exceto no hepatopâncreas dos caranguejos capturados em Bertioga.

Na Região da Baixada Santista existem duas principais fontes de entrada de mercúrio, ambas antropogênicas. O mercúrio entra na Baía de Santos em decorrência do esgoto pelo emissário submarino (SIQUEIRA *et al.*, 2005) ou por efluentes industriais despejados principalmente no Rio Cubatão, que é indicado como a principal fonte de entrada desse metal nesse sistema estuarino (LUIZ-SILVA *et al.*, 2002). Outras fontes de mercúrio são a Siderúrgica COSIPA, a Carbocloro S/A, a Dow Química e os terminais de carga do Porto de Santos (CETESB, 2001). O mercúrio também pode chegar ao ambiente aquático por lixiviação de depósitos de rejeitos sólidos urbanos, muitos dos quais ainda dispostos de maneira pouco eficiente no que tange a segurança ao meio ambiente.

Como já mencionado para o cobre, especula-se que existam diferenças fisiológicas entre os exemplares de *U. cordatus* provenientes dos manguezais de Bertioga e Cubatão, provavelmente devidos aos níveis e históricos distintos de contaminação desses dois municípios. O registro de Hg apenas no hepatopâncreas dos caranguejos de Bertioga pode indicar que ali estejam absorvendo e detoxificando maiores concentrações de mercúrio, vindo a se acumular no principal órgão que serve a esta função (SILVA, 2010).

As reduzidas concentrações de Hg na carne dos caranguejos de Cubatão e Bertioga não são impeditivas ao seu consumo humano, quando comparado com os limites da ANVISA.

## **5.7 - MICRONÚCLEO**

Os manguezais de Cubatão apresentaram maiores concentrações de metais (particularmente Cu, Pb e Cr), além do conhecido histórico de outros xenobióticos prejudiciais aos organismos. No teste do micronúcleo é quantificado o número de células micronucleadas (CMN)/1.000 analisadas, oferecendo importante resposta do organismo ao conjunto de contaminantes aos quais está sujeito, sendo considerados normais valores quando <4 CMN/1.000 (SCARPATO *et al.*, 1990; FOSSI *et al.*, 2000; NUDI *et al.*, 2010). Nas duas áreas de manguezal as frequências obtidas foram superiores ao normal, sendo mais evidente para Cubatão do que Bertioga, com 4 e 1,5 vezes maior que o normal, respectivamente.

Com exceção do Cr para Cubatão, em geral as concentrações de metais em tecidos de *U. cordatus* foram muito reduzidas, especulando-se que possivelmente outras substâncias xenobióticas estejam gerando a elevada taxa de micronúcleos verificada para os manguezais dessa área. Além disso, é importante ressaltar que os manguezais de Bertioga também apresentaram frequência de micronúcleos acima do normal, embora bem abaixo de Cubatão, onde foram registradas elevadas concentrações de Cu (musculatura e hepatopâncreas) e Hg (hepatopâncreas) podendo ser essa a causa do elevado

número de micronúcleos. No entanto, a influência de outros xenobióticos nos resultados obtidos não pode ser descartada.

## 5.8 - COMPARAÇÃO ENTRE AS ÁREAS

As maiores concentrações de metais ocorreram em grande parte dos compartimentos abiótico/bióticos de Cubatão, quando comparados com Bertioga, com exceção do cobre e mercúrio, que ocorreram em maiores concentrações em um ou mais tecidos do caranguejo-uçá.

Conforme ABSESSA (2002), o Canal de Bertioga que liga os manguezais de Cubatão aos de Bertioga, possui elevada contaminação por metais, grande parte dos quais se deposita no Largo do Candinho, neste mesmo canal. No entanto, especula-se que por tal acesso as concentrações de metais se reduzam de Cubatão para Bertioga, seja via hídrica ou atmosférica, em função dos 30 km de distância entre estas áreas, já que grande parte é depositada em locais de menor competência hídrica.

Era esperado que as concentrações de metais em Cubatão fossem maiores, devido ao seu pólo industrial, atividades portuárias e fontes difusas provenientes de lixões e esgotos. Já Bertioga era esperada que fosse uma área com menor grau de contaminação, com valores dos metais no sedimento abaixo de TEL visto que a principal fonte de contaminação seria proveniente do despejo de esgoto já que a área é considerada com um grau mais elevado de preservação, mas não foi o observado, para o cádmio, foi observado valores acima de TEL e valores muito elevados de cobre nos tecidos de *U. cordatus*, sendo assim necessários maiores estudos para identificar as fontes de contaminação da área e a dinâmica e estrutura de seus manguezais, que podem interferir na contaminação da área.

Além da contaminação acima de TEL para o cádmio, para Cubatão o mercúrio também apresentou valores acima de TEL, como observado por ABESSA (2002) Cubatão apresenta altos valores de mercúrio no sedimento.

Como esperado, Cubatão apresentou seus manguezais com uma maior contaminação para os metais amostrados e pela contagem de células micronucleadas nos *U. cordatus* ter sido muito elevada pode-se concluir que algum contaminante, podendo ser algum dos metais ou outros tipos de contaminantes que devem existir na área, estejam gerando danos nos caranguejos *U. cordatus*.

## 6 – CONCLUSÕES

- A maior parte das matrizes abiótico/bióticas avaliadas para Cubatão apresentou maiores concentrações de metais;
- Cubatão apresentou para Cd e Hg concentrações >TEL, enquanto isso ocorreu apenas para Cd em Bertioga;
- Em Bertioga a concentração de Cu nas águas apresentou valores acima do permitido pela legislação, enquanto para Cubatão não foi possível uma análise neste sentido pela ausência da definição de concentrações máximas permitidas para os metais em suas águas;
- Os exemplares de *U. cordatus* de Bertioga apresentaram elevadas concentrações de Cu (carne e hepatopâncreas) e Hg (hepatopâncreas), bem superiores às de Cubatão, possivelmente por fisiologia diferencial em resposta ao nível de poluição, com Cubatão > Bertioga;
- Os contaminantes em Cubatão promoverão maiores danos genéticos às populações de *U. cordatus* nos manguezais dessa área do que naqueles de Bertioga, embora ambas apresentem frequências desses danos acima do normal;
- A dosagem de metalotioneínas dos exemplares estudados viria a esclarecer se os metais são os principais responsáveis por suas alterações fisiológicas, bem como corroborar os dados obtidos para o teste de micronúcleos frente os contaminantes analisados;
- O consumo da carne de *U. cordatus* não é recomendável nas duas áreas em função das elevadas concentrações de Cr (Cubatão) e Cu (Bertioga);
- Existe a necessidade de monitoramentos mais frequentes da qualidade das águas, sedimentos e da biota dos manguezais paulistas, bem como o estabelecimento de programas de despoluição e outras políticas públicas mais efetivas à recuperação desses ecossistemas costeiros em toda a Região Metropolitana da Baixada Santista, em especial em Cubatão e Bertioga.

## 8 – BIBLIOGRAFIA

ABESSA, D.M.S. (2002). **Avaliação da Qualidade de Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos, SP, Brasil**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico. 340 p.

AHEARN, G.A.; MANADAL, P.K.; MANDAL, A. (2004). Mechanisms of Heavy-Metal Sequestration and Detoxification in Crustaceans: a Review. **Journal of Comparative Physiology B**, v. 174, p. 439-452.

ALVES, R.M.N.; NISHIDA, A.K. (2003). Aspectos Socioeconômicos e Percepção Ambiental dos Catadores de Caranguejo-Uçá *Ucides cordatus* (L. 1763) (Decapoda, Brachyura) do Estuário do Rio Mamanguape, Nordeste do Brasil. **Interciência**, v. 28, n. 1, p. 36 - 43.

ANDRADE, A.F.M.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; MAGALHÃES, M.O.L.; NASCIMENTO, V.S.; MAZUR, N. (2008). Zinco, chumbo e cádmio em Plantas de Arroz (*Oryza sativa* L.) Cultivadas em Solo após Adição de Resíduo Siderúrgico. **Ciência Rural**, v. 38, n. 7, p. 1877-1885.

ARAÚJO, M.S.L.C.; CALADO, T.C.S. (2008). Bioecologia do Caranguejo-uçá *Ucides cordatus* (Linnaeus) no Complexo Estuarino Lagunar Mundáu/Manguaba (CELMM), Alagoas, Brasil. **Revista de Gestão Costeira Integrada**, v. 8, n. 2, p.169-181.

BAPSTISTA, D.F. (2008). Uso de Macroinvertebrados em Procedimentos de Boimonitoramento em Ecossistemas Aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 12, n.3, p. 425-441.

BARCELLOS, C.(1995). **Geodinâmica de cádmio e Zinco na Baía de Sepetiba**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense. 148 p.

BARCELOS, T.D.J. (2008). **cobre: Vital ou Prejudicial para a Saúde Humana**. Dissertação (Mestrado) – Universidade da Beira Interior. 85 p.

BEZERRA-SOUTO, F.J. (2007). Uma Abordagem Etnoecológica da Pesca do Caranguejo, *Ucides cordatus*, Linnaeus, 1763 (Decapoda: Brachyura), no

Manguezal do Distrito de Acupe (Santo Amaro-BA). **Biotemas**, v. 20, n. 1, p. 69-80.

BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.; ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. (2009). Natural Occurrence of Hexavalent Chromium in a Sedimentary Aquifer in Urania, State of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.81, n.2, p. 227- 242.

BRANCO, J.O. (1993). Aspectos Bioecológicos do Caranguejo *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Decapoda) do Manguezal do Itacorubi, Santa Catarina, BR. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 36, n.1, p. 133-148.

BRASIL (2004). Ministério do Meio Ambiente. Instrução Normativa nº 5, de 21 de maio de 2004. **Diário Oficial da União** - Seção 1. Brasília, DF, 28 mai. 2004.

BURATINI, S.V.; BRANDELLI, A. (2008). Bioacumulação. In: ZAGATO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Eds). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**. São Carlos: Rima, pp. 55-88.

BUSCHLE, B.N.; PALMEIRO, J.K.; SADE, Y.B.; MELO, V.F., ANDRADE, M.G.; BATISTA, A.H. (2010). Cinética de Liberação de chumbo de Solos de Área De Mineração e Metalurgia de Metais Pesados. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 34, p.1865-1874.

CALLISTO, M.; GONCALVES, J. (2002). A Vida nas Águas das Montanhas. **Ciência Hoje**, v. 31, n.182, p. 68-71.

CANÁRIO, J. (2000). **mercúrio em Sedimentos Contaminados e Águas Intersticiais da Cala do Norte do Estuário do Tejo**. Tese de Mestrado - Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e tecnologia.

CARR, R.S.; WILLIAMS, J.W.; SAKSA, F.I.; BUHL, R.; NEFF, J.M. (1985). Bioenergetic Alterations Correlated with Growth, Fcundity and Body Burden of Cadmium of mysids (*Mysidopsis bahia*). **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.4, p.181-188.

CETESB (1989). **Avaliação preliminar da contaminação por metais pesados na água, sedimento e organismos aquáticos do Rio Cubatão (SP)**. Relatório Técnico, 28p.

CETESB (2001). **O sistema estuarino de Santos e São Vicente**. CETESB: São Paulo. 141p.

CETESB (2002) - **Áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. CETESB. - São Paulo, 128p.

CETESB (2003) - **Áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. CETESB. - São Paulo, 364p.

CETESB (2004) - **Áreas contaminadas no Estado de São Paulo**. CETESB. - São Paulo, 1336p.

CETESB (2006) - **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo**. CETESB. - São Paulo.

CHRISTOFOLETTI, R.A. (2005). **Ecologia Trófica do Caranguejo-Uçá *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Ocypodidae) 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. 139 p.

CLARK, M.W.; MCCONCHIE, D.; LEWIS, D.W.; SAENGER, P. (1998). Redox Stratification and Heavy Metal Partitioning in Avicennia-Dominated Mangrove Sediments: A Geochemical Model. **Chemical Geology**, v.149, p.147-171.

CORRÊA-JUNIOR, J.D.; ALLODI, S.; AMADO-FILHO, G.M.; FARINA, M. (2000). Zinc Accumulation in Phosphate Granules of *Ucides cordatus* Hepatopancreas. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 33, n. 2, p. 217-221.

CORRÊA-JUNIOR, J.D.; SILVA, M.R.; SILVA, A.C.B.; LIMA, S.M.A.; MALM, O.; ALLODI, S. (2005). Tissue distribution, subcellular localization and endocrine disruption patterns induced by Cr and Mn in the crab *Ucides cordatus*. **Aquatic Toxicology**, v.73, p. 139–154.

COSTA-NETO, E.M.; GORDIANO-LIMA, K.L. (2000). Contribuição ao Estudo da Interação entre Pescadores e Caranguejos (Crustacea, Decapoda, Brachyura): Considerações Etnobiológicas em uma Comunidade Pesqueira do Estado da Bahia, Brasil. **Actualidades Biológicas**, v. 22, n. 73, p.195-202.

COUNTRYMAN, P.I.; HEDDLE, J.A. (1976). The Production of Micronuclei from Chromosome Aberrations in Irradiated Cultures of Human Lymphocytes. **Mutation Research**, v.41, p. 321 - 332.

DEFEW , H.L.; MAIR, J.M.; GUZMAN, H.M. (2005). An Assessment of Metal Contamination in Mangrove Sediments and Leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p.547-552.

DIAS-NETO, J. (2011). **Proposta do Plano Nacional de Gestão para o Uso Sustentável do Caranguejo-Uçá, do Guaiamum e do Siri-Azul**. Brasília: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) - Série Planos de Gestão Recursos Pesqueiros, v. 4, 156p.

DOREA, J.; BARBOSA, Q.; FERRARI, I.; SOUZA, J. (2010). Mercury in Hair and in Fish Consumed by Riparian Women of the Rio Negro, Amazon, Brazil. **International Journal of Environmental Health Research**, v.13, n. 3, p. 239-248.

EICHLER, P.P.B.; EICHLER, B.B.; DAVID, C.J.; MIRANDA, L.B.; SOUSA, E.C.P.M. (2006). The Estuary Ecosystem of Bertioga, São Paulo, Brazil. **Journal of Coastal Research**, v. 39, p. 1110 – 1113.

EISLER, R. (2010). Crustaceans, p. 399-516. In: EISLER, R. (ed.). **Compendium of Trace Metals and Marine Biota**. Elsevier, 610p.

ENVIRONMENT CANADA (1999). **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life. Summary Tables**. <http://www.ec.gc.ca>.

EPA (2001) - **Update of Ambient Water Quality Criteria for Cadmium**. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. 166p.

FASSETT, D.W. (1975). Cadmium: Biological Effects and Occurrence in the Environment. **Annual Review Pharmacology**, v. 15, p.425-435.

FOSSI, M.C.; CASINI, S.; SAVELLI, C.; CORBELLI, C.; FRANCHI, E.; MATTEI, N.; SANCHEZ-HERNANDEZ, J.C.; CORSI, I.; BAMBER, S.; DEPLEDGE, H.M. (2000). Biomarker Responses at Different Levels of Biological Organization in Crabs (*Carcinus aestuarii*) Experimentally Exposed to Benzo[ $\alpha$ ]Pyrene. **Chemosphere**, v. 40, p. 861-874

FRUEHAUF, S.P. (2005) - ***Rhizophora mangle* (mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal na baixada santista**. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 223 p.

GONÇALVES, R.S.L.; FREIRE, G.S.S.; NETO, V.A.N. (2007). Determinação das Concentrações de cádmio, cobre, cromo e Zinco, na Ostra *Crassostrea rhizophorae* dos Estuários dos Rios Cocó e Ceará. **Revista de Geologia**, v. 20, n. 1, p. 57-63.

GOULART, M.; CALLISTO, M. (2003). Bioindicadores de Qualidade de Água como Ferramenta em Estudos de Impacto Ambiental. **Revista da FAPAM**, ano 2, n. 1

GUILERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. (2005). Elementos-Traço em Solos e Sistemas Aquáticos. **Tópico Ciências do Solo**, v. 4, p. 345 – 390.

HARARI, J.; CAMARGO, R. (1998) . Modelagem Numérica da Região Costeira de Santos (SP): Circulação de Maré. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v.46, n. 2, p. 135-156.

HARRIS, R. R.; SANTOS, M.C.F. (2000). 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.

HEBEL, D.K.; JONES, M.B.; DEPLEDGE, M.H. (1997). Responses of Crustaceans to Contaminant Exposure: a Holistic Approach. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.44, p. 177–184.

HOGARTH, P.J. (2007). **The Biology of Mangroves and Seagrasses**. Oxford University press. 273p.

IHAKA, R. & GENTLEMAN, R. 1996. R: A Language for Data Analysis and Graphics. **Journal of Computational and Graphical Statistics**, v.5, n.3, p.299-314.

JESUS, H.C.; FERNANDES, L.F.L.; ZANDONADE, E.; ANJOS-JR, E.E.; GONÇALVES, R.F.; MARQUES, F.C.; REIS, L.A.; ROMANO, C.T.; TEIXEIRA, R.D.; SANTOS SAD, C.M. (2003). **Avaliação da Contaminação por Metais Pesados em Caranguejos e Sedimentos de Áreas de Manguezal do Sistema Estuarino de Vitória - ES**. Relatório Técnico, Projeto FACITEC/PMV-ES - 40 p.

JORGE, L.C.; GARCIA, L.M.; MARTINS, V.B.; KOSAWA, A.; PAULS, E. (2002). Interações dos Processos Sócio-Ambientais nas Bacias das Enseadas de Icaraí e São Francisco, Niterói (RJ). 2. Organismos Aquáticos como Bioindicadores da Qualidade Ambiental com Enfoque no Mexilhão *Perna perna* (Linnaeus, 1798), em Niterói-RJ. **Mundo & Vida**, v. 3, n. 2, p. 108-116.

JUNQUEIRA, L.C.U.; JUNQUEIRA, L.M.M.S.(1983).**Técnicas básicas de citologia e histologia**. Livraria Editora Santos, São Paulo. 123 p. 1983.

KRISTENSEN, E. (2008). Mangrove crabs as ecosystem engineers; with emphasis on sediment processes. **Journal of Sea Research**, v.59, p. 30–43.

LACERDA, L.D.; MALM, O. (2008). Contaminação por mercúrio em Ecossistemas Aquáticos: uma Análise das Áreas Críticas. **Estudos Avançados** , v.22 , n.63, p. 173-190.

LAVRADO, J.P.M.F. (2003). **Distribuição e Reactividade de mercúrio em Sedimentos do Estuário do Tejo**. Relatório de estágio profissionalizante da licenciatura em Química Tecnológica, Universidade de Lisboa. 171 p.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R.; KRISTOSCH, G.C. (2002). Geoquímica e Índice de Geoacumulação de mercúrio em Sedimentos de Superfície do Estuário de Santos - Cubatão (SP). **Química Nova**, v. 25, n.5, p.753-756.

MACFARLANE, G.R.; KOLLER, C.E.; BLOMBERG, S.P. (2007). Accumulation and Partitioning of Heavy Metals in Mangroves: a Synthesis of Field-Based Studies. **Chemosphere**, v. 69, p. 1454–1464.

MARANHO L.A. (2006). **Avaliação da Toxicidade Aguda de Sedimentos no Sistema Estuarino de Santos Canal de dragagem do Porto de Santos e Área de Deposição**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental do Litoral Paulista, São Vicente. 47 p.

MARINS, R.V.; PAULA-FILHO, F.J.; MAIA, S.R.; LACERDA, L.D.; MARQUES, W.S. (2004). Distribuição de mercúrio Total como Indicador de Poluição Urbana e Industrial na Costa Brasileira. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 763-770.

MELLO, V.F.; MAÍSA, A.; BATISTA, A.H.; FAVARETTO, N.; GRASSI, M.T.; CAMPOS, M.S.(2011). chumbo e Zinco em Águas e Sedimentos de Área de Mineração e Metalurgia de Metais. **Química Nova**.

MENDES, D.A.R. (2010). **Aplicação do Modelo QUAL2Kw para a Avaliação de Cargas Pontuais no Rio Itapanhaú**. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica de Engenharia da Universidade de São Paulo. 206p.

MIRANDA, L.B.; CASTRO, B.M.; KJERFVE, B. (2002). **Princípios de Oceanografia Física de Estuários**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 427 p.

NASCIMENTO, S.C. (2007). **Comportamento de Íons e sua Associação a Resíduos de Indústria Siderúrgica em Manguezal do Sistema Estuarino de Santos – Cubatão / SP**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências. 127 p.

NUDI, A.; WAGENER, A.L.R.; FRANCONI, E.; SETTE, C.B.; SARTORI, A.V.; SCOFIELD, A.L. (2010). Biomarkers of PAHs Exposure in Crabs *Ucides cordatus*: Laboratory Assay and Field Study. **Environmental Research**, v.110 p.137–145.

OLIVEIRA, D.A.F. (2006). **Revisão sobre a Biologia do Caranguejo-Uçá, *Ucides Cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ocypodidae)**. Trabalho de conclusão de curso. (Bacharelado em Ciências Biológicas – habilitação em gerenciamento costeiro). Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” (UNESP). Campus do Litoral Paulista, São Vicente. 71 p.

ONOFRE, C. R.E.; CELINO, J.J.; NANO, R.M.W.; QUEIROZ, A.F.S. (2007). Biodisponibilidade de Metais Traços nos Sedimentos de Manguezais da Porção Norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 2, p. 65-82.

PERINA, F.C. (2006). **Comparação entre os Efeitos da Toxicidade de Sedimentos sobre Invertebrados Bentônicos e Vegetação das Áreas Internas do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental do Litoral Paulista, São Vicente. 90 p.

PINHEIRO, M.A.A.; FISCARELLI, A.G.; HATTORI, G.Y. (2005). Growth Of The Mangrove Crab *Ucides cordatus* (Brachyura, Ocypodidae). **Journal of Crustacean Biology**, v. 25, n. 2, p. 293–301.

PINHEIRO, M.A.A.; HATTORI, G.Y. (2006). Relative Growth of the Mangrove Crab *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ocypodidae) at Iguape, São Paulo, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, n. 5, p. 813-823.

PINHEIRO, M.A.A.; OLIVEIRA, A.J.F.C.; FONTES, R.F.C. (2008). Introdução ao Panorama Ambiental da Baixada Santista. In: OLIVEIRA, A.J.F.C.; PINHEIRO, M.A.A.; FONTES, R.F.C. **Panorama Ambiental da Baixada Santista**. 1. ed. São Vicente: Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental do Litoral Paulista. p. 1-5.

PINHEIRO, M.A.A.; RODRIGUES, A.M.T. (no prelo) → Crustáceos Sobreexplotados e o Plano Nacional de Gestão dos caranguejos Uçá (*Ucides cordatus*), Guaiamú (*Cardisoma guanhumi*) e do Siri-Azul (*Callinectes sapidus*): Uma estratégia para evitar que passem ao “status” de ameaçados se extinção. *Revista CEPSUL – Biodiversidade e Conservação Marinha*.

RAINBOW, P.S. (1995). Biomonitoring of Heavy Metal Availability in The Marine Environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, n. 4-12, p. 183-192.

RAINBOW, P.S. (1997). Ecophysiology of Trace Metal Uptake in Crustaceans. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 44, p. 169-175.

RIDD, P.V. (1996). Flow Through Animal Burrows in Mangrove Creeks. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** , v.43, p. 617–625.

ROBERTSON, A.I.; DUKE, N.C. (1987) Mangroves as Nursery Sites: Comparisons of the Abundance and Species Composition of Fish and Crustaceans in Mangroves and Other Nearshore Habitats in Tropical Australia. **Marine Biology**, v. 96, n. 2, p.193-205.

SÃO PAULO (2010). Secretaria do Meio Ambiente. **Parque Estadual Xixová-Japuí – Plano de Manejo – Volume principal**. Instituto Florestal. São Paulo, 572 p.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. (1996). Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 290- 293.

SARTORETTO, J.R.; SALAROLI, A.B.; FIGUEIRA, R.C.L. (2011). Níveis de Metais em Testemunhos Recentes do Canal de Bertioga. **XIV Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar**.

SCARPATO, R.; MIGLIORE, L.; ALFINITO-COGNETTI, G.; BARALE, R. (1990). Induction of Micronucleus in Gill Tissue of *Mytillus galloprovincialis* Exposed to Polluted Marine Waters. **Marine Pollution Bulletin**, v.21, n.2, p.74-80.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (1995). **Manguezal: Ecossistema entre a Terra e o Mar**. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 64 p.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRÓN, G. (1986). **Guia para Estudo de Áreas de Manguezal: Estrutura, função e flora**. São Paulo. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 150 p.

SCHIRMER, W.N.; DREIFUS, T.V.; BENATTO, N.C.B.; OLIVEIRA, G.L.; VANZETO, S.; MACHADO, G.O. (2009). A Química Ambiental do cromo e seus Compostos. **VII Semana de Engenharia Ambiental**.

SILVA, C.A.R.; LACERDA,L.D.; REZENDE C.E. (1990). Metals Reservoir in a Red Mangrove. **Biotropica**, v. 22, n. 4, p. 339-345.

SILVA, S.T. (1996). **Competição entre os Processos de Complexação e Adsorção dos Íons  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  no Rio Atibaia**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas. 78 p.

SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F.M. (2001). **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: CRA. 100 p. (Cadernos de referência ambiental, v. 5)

SILVA, M.M.T. (2008). **Bioecologia e Produção Comercial do Caranguejo-Uçá (*Ucides cordatus* Linnaeus, 1763) em Quatipurú, Pará**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Núcleo de Ciências Agrárias e Desenvolvimento Rural, Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal. 119p.

SILVA, P.P.G. (2010). **Bioacumulação de Metais Pesados em Estruturas Corpóreas de Caranguejo-Uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ucididae) e em Estágios Foliares do Mangue-Vermelho, *Rhizophora mangle* Linnaeus ( Angiosperma: Rhizophoraceae)**. Trabalho de conclusão (Bacharelado - Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental do Litoral Paulista. 57 p.

SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S.; PEREIRA, S.F.P.; SILVA, E. (2005). Distribuição do mercúrio em Sedimentos de Fundo no Estuário de Santos – SP/Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 58, n. 4, p. 309- 316.

SOARES , H.M.V.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; MACHADO, A.A.S.C; ESTEVES DA SILVA, J.C.G. (1999). Sediments as Monitors of Heavy Metal Contamination in the Ave River Basin (Portugal): Multivariate Analysis of Data. **Environmental Pollution**, v.105, p.311-323.

SOARES, M.L.G. (1997). **Estudo da Biomassa na Área de Manguezais do Sudeste do Brasil – Análise de Modelos**. Tese (Doutorado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo. 560 p.

SODRÉ, F.F. (2005). **Especiação do cobre em Águas Naturais: Influência de Fatores Associados à Urbanização**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná. 165 p.

SOKAL, R.R.; ROHLF, F.J. (1995). **Biometry: the principles and practice of statistics in biological research**. 3. ed. New York: W. H. Freeman and Company. 850p.

SPALDING, M.; KAINUMA, M.; COLLINS, L. (2010). **World Atlas of Mangrove**. London: Earthscan Publications. 336 p.

STEPHAN, M.C. (2007). **Avaliação dos Níveis de Contaminação por Metais Pesados em Amostras de Sedimento da Região Estuarina de Santo e Cubatão - SP**. Dissertação (Mestrado), Universidade Católica de Santos. 65p.

STOPPER, H.; MÜLLER, S.O. (1997). Micronuclei as Biological Endpoint for Genotoxicity: a Minireview. **Toxicology in Vitro**, v.11, p.661–667.

TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. (1992). Avaliação de Exposição Humana a Metais Pesados no Ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química nova**, v. 15, n. 2, p.147-152.

THE R DEVELOPMENT CORE TEAM (2002). The R Environment for Statistical Computing and Graphics - Reference Index, Version 1.5.0. ISBN 3-901167-50-1, <<http://www.r-project.org>>. 1092p.

TOLEDO, T.R. (2007). **Avaliação do Impacto Genotóxico em *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ocypodidae) em Dois Manguezais do Sudeste Brasileiro**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental do Litoral Paulista, São Vicente. 36 p.

TOMAZELLI, A.C. (2003). **Estudo Comparativo das Concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em Seis Bacias Hidrográficas do Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto 124p.

TWILLEY, R.R.; POZO, M.; GARCIA, V.H.; RIVERA-MONROY, V.H.; ZAMBRANO, R.; BODERO, A. (1997). Litter Dynamics in Riverine Mangrove Forests in the Guayas River Estuary, Ecuador. **Oecologia**, v. 111, n. 1, p. 109-122.

WHO (1981). **Environmental Health Criteria - 17: Manganese – Environmental Aspects**. Geneva

WHO (1988). **Environmental Health Criteria - 61: Chromium – Environmental Aspects**. Geneva

WHO (1989). **Environmental Health Criteria - 85: Lead – Environmental Aspects**. Geneva

WHO (1998). **Environmental Health Criteria - 200: Copper – Environmental Aspects**. Geneva

WOLFF, M.; KOCH, V.; ISSAC, V. (2000). A Trophic Flow Model of the Caeté Mangrove Estuary (North Brazil) with Considerations for the Sustainable Use of its Resources. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.50, p.789 – 803.

WOLFRATH, B.(1992). Burrowing of the fiddler crab *Uca tangeri* in the Ria Formosa in Portugal and its influence on sediment structure. **Marine Ecology Progress Series**, v. 85, p. 237-243.

YADAV, K.K.; TRIVEDI, S.P. (2009). Sublethal Exposure of Heavy Metals Induces Micronuclei in Fish, *Channa punctata*. **Chemosphere**, v. 77, p.1495 - 1500.

ZAR, J.H. (1999). **Biostatistical Analysis**. 4<sup>th</sup> Ed. New Jersey: Prentice Hall. 663 p.