



ESCOLA DE DOUTORAMENTO
INTERNACIONAL DA USC

Mônica Arlinda
Vasconcelos Ramos

Tese de doutoramento

Variabilidade espacial-temporal
na biodisponibilização de
elementos tóxicos para *Ucides
cordatus* na Baía de Todos os
Santos (Bahia, Brasil).

Santiago de Compostela, 2023

TESE DE DOUTORAMENTO

**VARIABILIDADE ESPACIAL-
TEMPORAL NA
BIODISPONIBILIZAÇÃO DE
ELEMENTOS TÓXICOS PARA *UCIDES
CORDATUS* NA BAÍA DE TODOS OS
SANTOS, BAHIA, BRASIL**

Autor

Mônica Arlinda Vasconcelos Ramos

Director: Xosé Luis Otero

Tutor: Xosé Luis Otero

AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR / TUTOR DE LA TESIS

Varição sazonal e espacial da biodisponibilidade de
elementos traço em manguezais da Baía de Todos os Santos,
Bahia, Brasil

D. Xosé Luis Otero Pérez

INFORMA/N:

Que la presente tesis, se corresponde con el trabajo realizado por D^a. Mônica Arlinda Vasconcelos Ramos, bajo mi dirección/tutorización, y autorizo su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director de esta no incurre en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

De acuerdo con lo indicado en el Reglamento de Estudios de Doctorado, declara también que la presente tesis doctoral es idónea para ser defendida en base a la modalidad Monográfica con reproducción de publicaciones, en los que la participación del doctorando/a fue decisiva para su elaboración y las publicaciones se ajustan al Plan de Investigación.

Dr. Xosé Luis Otero
Profesor Titular del Dep. de Edafoloxía e Química
Agrícola
Coordinador Científico das Estacións Biolóxicas
Universidade de Santiago de Compostela

En Santiago de Compostela, 28 de julio de 2023

AGRADECIMENTOS

Faz quatro anos que comecei esse caminho de desafios, crescimento, amadurecimento e felicidade. Quatro anos que decidi viver uma vida na Galícia. Quatro anos que iniciei o “meu caminho de Santiago”. Nesse tempo fiz planos, aprendi uma nova língua, vivi uma pandemia, vi o mundo mudar e hoje sinto que muito em mim também mudou. Tenho o coração cheio de alegria e gratidão por todas as experiências e por todos que me apoiaram para chegar até aqui.

Agradeço à minha mãe Dina, minha força, minha amiga, meu amor. Sem ela não seria possível! Agradeço à minha avó Dete, segunda mãe, por todo amor, carinho e orações desde sempre. Agradeço ao meu irmão Murilo, meu amigo, parceiro e inspiração, e agradeço à minha cunhada Dayse, por ser uma amiga e uma irmã que Deus me deu. Gratidão por tudo! Não posso deixar de agradecer ao nosso pequeno Joaquim, meu dindo amado, que mesmo tão pequenininho já nos trouxe tanta alegria. Sua dinda ama muito você, meu amor!

Apesar do coração feliz, nesse meu caminho tive que lidar com a perda do meu pai e tive que me fazer forte para concluir a tese e para caminhar com sua ausência física. Sem mais mensagens diárias de *whatsapp*, sem mais vídeos engraçados de gatos, sem mais um “Fique com Deus” minha filha. Mas, ainda assim, segui com uma força que nem sabia que tinha, e caminhei para concluir a tese e para encher de orgulho meu pai. Eu sei que a torcida continua e tenho certeza que estará muito feliz. Não lhe vejo, não lhe toco, mas você segue presente em mim. Amo você, meu pai!

Agradeço aos meus amigos pelas mensagens de ânimo e carinho.

Minha gratidão à minha família, tios e tias, primos e primas, por cada mensagem carinhosa e pelas boas vibrações. Amo vocês!

Agradeço também às minha amigas Oliva Atiaga e Paulina Guevara, pelo apoio no começo desta trajetória e pela torcida de sempre. ¡Gracias, mis amigas!

Agradeço aos amigos da Edafología agrícola. Muito obrigada Geraldo, Marcela, Flaviane, Marc e Mari Carmem pela companhia sempre muito feliz no laboratório e na oficina de trabalho.

E nesse caminho tive também a oportunidade de encontrar um amor galego, um presente do campo de estrelas para a minha vida, uma alegria que deixou mais feliz a minha caminhada. Cada carinho, cada cuidado, cada olhar de amor, me animaram e me levantaram nos dias tristes. ¡Gracias, mi amor Miguel! ¡Te quiero! E com esse amor ganhei também uma linda família galega. Ganhei o amor e o carinho de uma família muito especial. Gracias a mi suegra guapa, Victória, a mi suegro siempre muy amable, Menel, a mi abuela galega Beatriz, a Bety, Manuel, Bea e Ana pelo carinho. Vocês deixaram minha vida aqui mais feliz. Muita gratidão!

Agradeço aos colegas de investigação da Universidade Federal da Bahia, Gustavo, Isabel, Marcela, Leila e Maria, que me acompanharam nas coletas nos manguezais da Baía de Todos os Santos. Todo o meu carinho também a Sérgio e Elissandra pelo apoio nas análises com os caranguejos. Gratidão imensa!

O meu agradecimento a María e Paco, do laboratório de Edafologia e Química Agrícola da Universidade de Santiago de Compostela, pelo apoio nas análises. Aprendi tanto com vocês! ¡Muchas gracias por todo!

Agradeço à Raquel Anton pelo apoio nas análises microscópicas das piritas, e à Sarah e Juan do Centro Interdisciplinar de Investigação em Tecnologias Ambientais (CRETUS-USC), pela ajuda nas análises e preparo das amostras.

Meu agradecimento ao professor Gabriel Nóbrega da Universidade Federal Fluminense, pelo apoio nas análises estatísticas e nas discussões do meu trabalho.

Agradeço à Xosé Luis Otero Pérez, que tive a honra de ter como meu tutor e diretor de tese, com quem aprendi tanto sobre o mundo da geoquímica, e a quem tenho um carinho enorme. ¡Muchas gracias por todo, Jordi!

Agradeço também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação do Brasil, assim como ao Ministério da Educação, Formação Universitária e Profissional da Xunta de Galicia, pelo apoio financeiro para a execução deste trabalho.

E para finalizar, agradeço a Deus pela proteção e orientação ao longo do caminho. Saúdo os povos originários e a força dos que viveram na margem do grande mar Tupinambá, conhecida como Baía de Todos os Santos e meu mar de águas calmas desde a infância.

Reverencio as forças ancestrais das águas doces e salgadas, que guiam a minha vida para caminhos de crescimento e me levaram para as águas maduras dos manguezais.

Ora yê yê Ô, Oxum!

Odoyá, Iemanjá!

Saluba, Nanã!

Muito obrigada!

¡Muchas gracias!

Moitas grazas!

Esta tese está relacionada com os seguintes trabalhos:

Artigos publicados:

Vasconcelos Ramos, M.A.; Pérez-Alberti, A.; Nuto Nóbrega, G.; Otero, X.L. Spatiotemporal Variability in Soil Properties and Composition in Mangrove Forests in Baía de Todos os Santos (NE Brazil). *Land* 2023, 12, 1392. <https://doi.org/10.3390/land12071392>

- *Este artigo foi produzido a partir dos resultados da caracterização espacial e temporal dos atributos e componentes dos solos dos manguezais da Baía de Todos os Santos, descritos no capítulo 3 desta tese.*
- *Contribuições: investigação (atributos e componentes do solo, fracionamento geoquímico do Fe, caracterização morfológica da pirita, caracterização isotópica de C e N em solo e vegetação), análise dos dados, escrita e preparação gráfica.*

Ramos, M. A. V., Nóbrega, G. N., Ferreira, T. O., Otero, X. L., Impact of seasonality on copper bioavailability to crabs (*Ucides cordatus*, Linnaeus, 1763) in mangrove soils of Todos os Santos Bay (Bahia, NE Brazil). *Span. J. Soil Sci.*, 13:11737. doi: 10.3389/sjss.2023.11737.

- *Este artigo foi produzido a partir dos resultados associados ao comportamento geoquímico do cobre em relação às características dos solos, a partir de uma análise espacial e sazonal sobre a biodisponibilidade deste metal. Os resultados descritos estão publicados no capítulo 5 desta tese.*
- *Contribuições: investigação (geoquímica do Cu, teores metálicos em solo, atributos e componentes do solo, bioacumulação de Cu em *Ucides cordatus*), análise dos dados, escrita e preparação gráfica.*

Congressos e conferências:

- ✓ Ramos, M. A. V., Otero, X. L., 2022. Bioacumulação de Cu em tecidos de *Ucides cordatus* em manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. XXVI Encontro Galego-Portugués de Química. Santiago de Compostela. 16-18 de novembro de 2022.

- ✓ Ramos, M. A. V., Otero, X. L., 2022. Geoquímica e biodisponibilidade do Cu em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. XXVI Encontro Galego-Portugués de Química. Santiago de Compostela. 16-18 de novembro de 2022.

- ✓ Ramos, M. A. R., Sepúlveda, L., Otero, X. L., 2022. Variabilidade espacial no conteúdo de Elementos traço em *Ucides cordatus* na Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil). I *Seminário Manguezais da Baía de Todos os Santos. Cruz das Almas. 5-30 de novembro.*

Esta tese de doutorado foi financiada pelos seguintes projetos:

Esta pesquisa foi cofinanciada pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação do Brasil, projeto intitulado “Desenvolvimento do Índice de Qualidade Florestal de Mangue na Baía de Todos Santos (BTS) (nº441389/2017-1), Bahia, e pelo Ministério da Educação, Formação Universitária e Profissional da Xunta de Galicia (Auxílio à consolidação e estruturação de unidades de investigação competitivas do SUG do Plano Galego IDT, Grupo Ambiosol ref. ED431C 2022/40).

ÍNDICE GERAL

Resumo (Português).....	17
Resumo (Galego).....	23
Sumário.....	29

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS.....	33
1.1. INTRODUÇÃO GERAL.....	33
1.1.1. O Ecossistema manguezal: aspectos ecológicos e importância.....	33
1.1.2. Ameaças e contaminação química em manguezais da Baía de Todos os Santos.....	35
1.1.3. Biodisponibilidade de poluentes em manguezais.....	38
1.1.3.1. Biodisponibilidade de elementos traço.....	39
1.1.3.2. Biodisponibilidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos..	40
1.2. OBJETIVO GERAL.....	41
1.2.1. Objetivos específicos.....	41

CAPÍTULO 2

2. METODOLOGIA.....	44
2.1. ÁREA DE ESTUDO.....	44
2.2. AMOSTRAGEM.....	45
2.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	46
2.3.1. Atributos e componentes do solo.....	46
2.3.1.1. pH, Eh, textura e teor de água.....	46
2.3.1.2. COT, CT, NT e razões isotópicas de C ($\delta^{13}C$) e N ($\delta^{15}N$)	46
2.3.1.3. Determinação de metais no solo (Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd e Pb)....	47
2.3.2. Extração sequencial de metais (Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Pb e Cd).....	47
2.3.3. Extração da pirita e análises.....	48
2.3.4. Determinação de elementos traço em amostras biológicas	49
2.3.5. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Bifenilas Policloradas em solos e em <i>Ucides cordatus</i>	50
2.3.6. Análises de biomarcadores em <i>Ucides cordatus</i>	51
2.3.6.1. Biomarcadores enzimáticos (atividade da glutathione S-transferase, GST, e da catalase, CAT).....	51
2.3.6.2. Biomarcadores genéticos (testes de micronúcleos – MN).....	51
2.3.7. Estatística.....	52

CAPÍTULO 3

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I: VARIAÇÃO SAZONAL E ESPACIAL DOS ATRIBUTOS E COMPONENTES DOS SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	56
3.1. RESULTADOS.....	56
3.1.1. Textura, teor de água, pH e Eh.....	56
3.1.2. Carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), C/N e relações isotópicas de C e N em solos.....	59
3.1.3. Carbono total, nitrogênio total, C/N e composições isotópicas de C e N em folhas.....	60
3.1.4. Fe total e fracionamento geoquímico.....	61
3.1.5. Morfologia da pirita.....	63
3.2. DISCUSSÃO.....	67
3.2.1. A heterogeneidade dos solos dos manguezais da BTS.....	67
3.2.2. Geoquímica do Fe.....	71
3.2.3. Tamanho e morfologia da pirita em relação às condições ambientais	73

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II: BIODISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	77
4.1. RESULTADOS.....	77
4.1.1. Concentrações de metais em solo (teores totais, fração reativa e reduzida).....	77
4.2. DISCUSSÃO	83
4.2.1. Teores totais de metais.....	83
4.2.2. Fracionamento geoquímico e biodisponibilidade.....	84

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE III: IMPACTO DA SAZONALIDADE SOBRE A BIODISPONIBILIDADE DO COBRE EM MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	89
5.1. RESULTADOS.....	89
5.1.1. Atributos físico-químicos dos solos.....	89
5.1.2. Cu total e concentrações nas frações geoquímicas.....	91
5.1.3. Cu total em tecidos de <i>Ucides cordatus</i>	93
5.1.4. Análise discriminante.....	94
5.2. DISCUSSÃO.....	95

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE IV: BIOACUMULAÇÃO DE POLUENTES E RESPOSTAS DE BIOMARCADORES EM <i>UCIDES CORDATUS</i> EM MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS	100
6.1. RESULTADOS.....	100
6.1.1. Elementos traço.....	100
6.1.1.1. <i>Teores totais e na fração reativa em solos</i>	100
6.1.1.2. <i>Bioacumulação na vegetação</i>	102
6.1.1.3. <i>Bioacumulação em <i>Ucides cordatus</i></i>	103
6.1.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) em solos e <i>Ucides cordatus</i>	105
6.1.3. Bifenilas Policloradas (PCB's) em solos e <i>Ucides cordatus</i>	106
6.1.4. Biomarcadores em <i>Ucides cordatus</i>	107
6.2. DISCUSSÃO.....	108
6.2.1. Elementos traço no solo.....	108
6.2.2. Bioacumulação de elementos traço em folhas e <i>Rhizophora mangle</i> e <i>Laguncularia racemosa</i>	109
6.2.3. Bioacumulação de elementos traço em <i>Ucides cordatus</i>	110
6.2.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em solos e <i>Ucides cordatus</i>	114
6.2.5. Bifenilas Policloradas em solos e <i>Ucides cordatus</i>	115
6.2.6. Biomarcadores genéticos e enzimáticos em <i>Ucides cordatus</i>	116
 CAPÍTULO 7	
7. CONCLUSÕES.....	119
Referências	122
 ANEXO.....	 145
ÍNDICE DE ANEXO.....	146

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Área de pesca artesanal em manguezais da Baía de Todos os Santos e fauna residente.....	34
Figura 2 – Raízes de sustentação de <i>Rhizophora mangle</i> (A, B) e pneumatóforos (C,D) em manguezais da Baía de Todos os Santos, Brasil.....	35
Figura 3 –Mapa de localização dos pontos de amostragem em manguezais da Baía de Todos os Santos.....	44
Figura 4 – Bosques de mangue dos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ilha de Maré (IM), Ponta Grossa (PG) e Pitinga (PT).....	45
Figura 5 - Percentual de areia e material fino (silte e argila) em solos nos manguezais de Ponta Grossa (PG), Cacha Pregro (CP), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT).....	56
Figura 6 – Teor de água nos solos dos manguezais de Pitinga (PT), Ilha de Maré (IM), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregro (CP), em superfície (0-5 cm) e na profundidade 15-30 cm, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	57
Figura 7 – Variação espacial e sazonal do pH e Eh (PT – Pitinga; IM – Ilha de Maré; PG – Ponta Grossa; CP – Cacha Pregro) no solo superficial (0-5 cm) e em profundidade (15-30 cm), na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	58
Figura 8 – Teor de Fe total (%) em solos superficiais (0-5 cm) e em profundidade (15-30 cm) nos manguezais de Ponta Grossa (PG), Cacha Pregro (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM), na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	61
Figura 9 – Formas de pirita em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	63
Figura 10 – Microfotografias de frambóides degradados em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. A) frambóide individual em IM com formato esférico com claros sinais de alteração, B,C) frambóide individual com sinais de perfurações nos	

cristais, D) frambóide em IM com cristais com vértices mal definidos..... 64

Figura 11 – Microfotografias de frambóides de pirita em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. A e B) frambóides individuais em PG e IM constituídos por cristais octaédricos, C).. frambóide individual em PT de forma indefinida constituído por cristais octaédricos, D) frambóide em PT com presença de microcristais na superfície, E) frambóide subsférico em IM constituído por cristais octaédricos, F) frambóide individual em IM constituído por cristais cúbicos..... 65

Figura 12 – A, B) Microfotografias de agrupamentos de frambóides no manguezal de Cacha Preggo; C e D) cristais octaédricos truncados em IM, E) cristais octaédricos sobre esqueleto de diatomácea em IM, F e G) cristais octaédricos com sinais de oxidação em PT, H) cristais com sinais de oxidação em PG..... 66

Figura 13 – Composição química superficial em minerais de pirita de solo do manguezal de Ilha de Maré..... 67

Figura 14 – Relação isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) em relação à razão N/C em solos e vegetação (*Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*) na BTS e fontes potenciais de matéria orgânica para os manguezais de IM, PT, PG, CP em comparação a outros manguezais no Brasil e no mundo..... 70

Figura 15 – Diagrama Eh-pH mostrando a estabilidade mineral do sistema Fe-S-O-H em manguezais da Baía de Todos os Santos (Figura modificada de Otero et al., 2010)..... 73

Figura 16 - Concentrações de Cu mg kg⁻¹ (Total; Reativo – Reat, e reduzido, Red) na estação seca (DS) e chuvosa (WS), nos solos de Ponta Grossa (PG), Cacha Preggo (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro da mesma estação e profundidade..... 78

Figura 17 - Concentrações de Zn mg kg⁻¹ (Total; Reativo – Reat, e reduzido, Red) na estação seca (DS) e chuvosa (WS), nos solos de Ponta Grossa (PG), Cacha Preggo (CP), Pitinga (PT) e Ilha de

Maré (IM). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro da mesma estação e profundidade.....	79
Figura 18 - Concentrações de Cr mg kg ⁻¹ (Total; Reativo – Reat, e reduzido, Red) na estação seca (DS) e chuvosa (WS), nos solos de Ponta Grossa (PG), Cacha Prego (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro da mesma estação e profundidade.....	81
Figura 19 – Concentrações de Ni mg kg ⁻¹ (Tota e reduzido, Red) e Pb mg kg ⁻¹ (Tota e reativo, Reat) na estação seca (DS) e chuvosa (WS), nos solos de Ponta Grossa (PG), Cacha Prego (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro da mesma estação e profundidade.....	82
Figura 20 – Grau de piritização dos metais (DTMP%) em função do grau de piritização do Fe (DOP%) nos solos dos manguezais da BTS.....	85
Figura 21 – Frações geoquímicas do Fe nos solos dos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Prego (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	91
Figura 22 – Frações geoquímicas do Cu nos solos dos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Prego (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	93
Figura 23 – Concentrações de Cu em músculo, hepatopâncreas e brânquias de <i>Ucides cordatus</i> . DS: estação seca, WS: estação úmida.....	94
Figura 24 - Análise de funções discriminantes dos manguezais de Pitinga (PT), Cacha Prego (CP), Ilha de Maré (IM) e Ponta Grossa (PG) gerado a partir dos atributos do solo, considerando os fatores F1 e F2 que explicam 93,9% da variabilidade dos dados.....	95
Figura 25 – Concentrações de metais na fração reativa em solos superficiais (S:0-5 cm) e em profundidade (P:15-30 cm) nos manguezais de Pitinga (PT), Cacha Prego (CP), Ilha de Maré (IM) e Ponta Grossa (PG).....	101
Figura 26 – Concentrações de Zn e Cu (µg g ⁻¹) em folhas de <i>Rhizophora mangle</i> (RM) e <i>Laguncularia racemosa</i> (LR) nos manguezais de Ponta Grossa (PG), Cacha Prego (CP), Pitinga (PT)	

e Ilha de Maré (IM), na estação seca (DS) de 2019, 2020/2021 e na estação chuvosa (WS) de 2021.....	102
Figura 27 – Concentrações de elementos traço (Cu, Zn, Cr, Pb e Ni), em $\mu\text{g g}^{-1}$, em tecidos (M- músculo, B – brânquias e H – hepatopâncreas) de <i>Ucides cordatus</i> em manguezais da Baía de Todos os Santos na estação seca (DS) e na estação chuvosa (WS) de 2021.....	104
Figura 28 – Atividade da Glutathione S -Transferase (GST) e da Catalase (CAT) em hepatopâncreas (A,B) e células micronucleadas em hemolinfa (C) de <i>Ucides cordatus</i> nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Cacha Pregó (CP) e Santiago de Iguape (Zona controle – CNTRL) na Baía de Todos os Santos.....	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração de elementos traço em amostras de referência certificadas (mg kg ⁻¹ , para Cu, Zn, Ni, Cr e PB, e % para o Fe) e respectivos valores de recuperação em solo (SO-3, <i>Canadian Certified Reference Material Project, Canadá</i>) folha (NIST – 1547) e amostra animal (NIST - 1577b, <i>bovino liver</i>).....	49
Tabela 2 – Teor de carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (N total %), composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$ ‰), nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$ ‰) e razão C/N em manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.....	59
Tabela 3 – Teores de C, N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N nas folhas de <i>Rhizophora mangle</i> e <i>Laguncularia racemosa</i> em manguezais da Baía de Todos os Santos.....	60
Tabela 4 – Frações geoquímicas do Fe (mg kg ⁻¹) em solos dos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregó (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS) na Baía de Todos os Santos.....	62
Tabela 5 – Concentrações totais de metais em mg kg ⁻¹ em solos superficiais (S: 0-5 cm) e em profundidade (P: 15-30 cm) em Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Cacha Pregó (CP) e Ponta Grossa (PG), na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras maiúsculas distintas indicam diferenças espaciais dentro de cada estação e letras minúsculas as variações entre as profundidades (p<0.05)....	84
Tabela 6. Propriedades e composição dos solos dos manguezais estudados (S: 0-5 cm; D: 15-30 cm de profundidade). Valor médio (\pm) de pH, Eh (mV), carbono orgânico total (TOC %), Fe total (%) e conteúdo de areia (%) nos solos de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregó (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	90
Tabela 7. Concentrações de Cu total em mg kg ⁻¹ (valor médio, desvio padrão, mínimo e máximo) em solos, na parte superficial (S: 0-5 cm) e em profundidade (D: 15-30 cm de profundidade) nos	

manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregó (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	92
Tabela 8 – Concentrações totais de metais em mg kg ⁻¹ em solos superficiais (S: 0-5 cm) e em profundidade (P: 15-30 cm) nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Cacha Pregó, (CP) e Ponta Grossa (PG), na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras maiúsculas distintas indicam diferenças espaciais dentro de cada estação, e letras minúsculas as variações entre as profundidades...	100
Tabela 9 - Concentrações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) em amostras de solos nos manguezais Ilha de Maré (IM), Cacha Pregó (CP), Pitinga (PT) e Ponta Grossa (PG) em relação aos limites estabelecidos para o TEL (NOAA, 1999).....	105
Tabela 10 – Concentrações de Benzo(a)pireno, do somatório de [B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR] (\sum HPA's) e o total de HPA's (\sum 16HPA's) em ng.g ⁻¹ em tecidos de <i>Ucides cordatus</i> nos manguezais Ilha de Maré (IM), Cacha Pregó (CP), Pitinga (PT) e Ponta Grossa (PG) em relação aos limites máximos estabelecidos pela União Européia (Regulamento UE nº835/2011).....	106
Tabela 11 – Concentrações de Bifenilas Policloradas (PCB's), em ng g ⁻¹ , em tecidos de <i>Ucides cordatus</i> e solos nos manguezais Ilha de Maré (IM), Cacha Pregó (CP), Pitinga (PT) e Ponta Grossa (PG).....	107
Tabela 12 – Teores de Cu e Zn (μ g g ⁻¹) em folhas de <i>Rhizophora mangle</i> e <i>Laguncularia racemosa</i> em manguezais da Baía de Todos os Santos em comparação aos teores encontrados manguezais no Brasil e no mundo.....	109
Tabela 13 – Comparação dos teores de elementos traço (μ g g ⁻¹ de peso seco) em <i>Ucides cordatus</i> na Baía de Todos os Santos com os resultados prévios de estudos com crustáceos decápodos no Brasil e no mundo.....	113
Tabela 14 – Razões entre os teores de HPA's em solos para identificação das fontes em manguezais da Baía de Todos os Santos.....	114

RESUMO (PORTUGUÊS)

Os manguezais são ecossistemas estabelecidos na zona entremarés (entre o ambiente terrestre e marinho), que ocorrem na zona tropical e subtropical. Estão associados à prestação de uma variedade de serviços ecossistêmicos, incluindo a proteção da costa contra erosão e eventos climáticos, a imobilização de contaminantes e a produção de biomassa. São locais de abrigo e de reprodução para muitas espécies, sendo zonas de pesca e de mariscagem importantes, desempenhando relevante papel na sustentabilidade das populações humanas e no fornecimento de proteína animal e de meio de subsistência. Além disso, capturam e armazenam quantidades significativas de carbono, com padrões de preservação semelhantes ao observado em florestas tropicais, desempenhando papel importante na regulação climática. As propriedades e componentes do solo, incluindo textura, pH, Eh, carbono orgânico e as formas de Fe, exercem um papel relevante nos processos biogeoquímicos nestas áreas, regulando a composição e a estrutura dos bosques de mangue e influenciando na prestação dos serviços ecossistêmicos. Em zonas entremarés estas propriedades e componentes estão submetidos à variações espaciais, associadas às diferenças microtopográficas, hidrodinâmicas e de sedimentação nos manguezais. No Brasil ocorrem ao longo de mais de sete mil quilômetros de faixa costeira, desde o litoral equatorial amazônico até a costa sul, com padrões de bosques variados em razão das variações climáticas e geológicas. A Baía de Todos os Santos (BTS), segunda maior baía do Brasil, abriga 177.6 km² de manguezais, muitos destes localizados próximos a zonas urbanas e industriais, as quais constituem ameaças a estes ecossistemas em razão de contribuírem com a poluição e a depreciação da qualidade dessas áreas. Muitos trabalhos têm demonstrado enriquecimento por elementos traço nos manguezais da BTS, mas pouca investigação foi direcionada para o entendimento dos processos biogeoquímicos no solo e sua relação com a biodisponibilidade destes contaminantes. Nesse sentido, esta tese teve como finalidade investigar o comportamento sazonal e a variabilidade espacial dos componentes e atributos do solo destes manguezais, bem como o comportamento geoquímico e a biodisponibilidade de elementos traço (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr e Pb) nestes ambientes. O estudo foi realizado em Cacha Prego (CP), Ponta Grossa (PG), áreas menos industrializadas, e em Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT), manguezais mais expostos à contaminação em função da proximidade a centros industriais. Os manguezais de IM e CP são constituídos por um bosque monoespecífico de *Rhizophora mangle* (L.), enquanto PT e PG possuem bosques mistos, constituídos por *R. mangle* e *Laguncularia racemosa* (L.). Esses locais foram escolhidos para cobrir diferentes setores da BTS, analisando as possíveis variações espaciais em razão da maior e menor exposição a estressores antropogênicos, da constituição dos diferentes bosques e das características do solo de cada manguezal, a fim de estabelecer valores de *baseline*, bem como compreender melhor os processos de transferência do solo para a biota. Amostras de solo foram coletadas em maré baixa, na estação seca (DS), entre dezembro de 2020 e fevereiro de 2021, e na estação chuvosa (WT), nos meses de junho e julho de 2021. Em cada área e em cada estação foram coletadas 12 amostras compostas da parte superficial do solo (0 – 5 cm), e 12 na profundidade 15-30 cm, cada uma constituída por três subamostras, utilizando trado em aço

inoxidável. Adicionalmente foram coletadas doze amostras compostas de folhas de mangue de *R. mangle*, em CP e IM, e de *R. mangle* e *L. racemosa* em PG e PT, considerando as espécies representativas de cada bosque. Cada amostra composta foi constituída por 12 folhas de três indivíduos do bosque, para cada espécie. Doze espécimes de *Ucides cordatus* machos (largura da carapaça >60mm) foram também coletados em cada manguezal no período seco de 2019, no período seco de 2020/2021 e na estação chuvosa em 2021 para verificação da transferência metálica do solo para a biota, através da quantificação dos teores bioacumulados nos tecidos (brânquia, hepatopâncreas e músculo) deste crustáceo. Os teores de poluentes orgânicos (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Bifenilas Policloradas) foram também determinados em *Ucides cordatus* e as respostas à bioacumulação, para todos os poluentes, foi investigada através de biomarcadores. As amostras de solo foram caracterizadas quanto ao pH e Eh, textura e teor de água. O carbono orgânico total (COT%), nitrogênio total (NT%) e as razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) foram determinados no solo e na vegetação. Com base nos valores obtidos nesta análise, a razão C/N foi calculada para cada amostra. Todas as amostras de solo foram submetidas previamente ao ataque ácido com 10 ml de HCl (1N) para eliminação de carbonatos. O conteúdo total de Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd e Pb foi determinado a partir de 0.5 g de amostra moída e digerida utilizando 9 ml de ácido nítrico (HNO₃ 65%), e 3 ml de ácido clorídrico (HCl 37.5%) ultrapuros, em sistema fechado em forno de micro-ondas. Posteriormente foi realizada extração sequencial para determinação dos conteúdos metálicos nas frações geoquímicas (F1 - fração solúvel, trocável e ligada aos carbonatos, ExCa; F2 - fração associada aos oxihidróxidos de ferro amorfo, Am; F3 - fração ligada aos oxihidróxidos de ferro cristalino, Cri; F4 - formas reduzidas, associada à matéria orgânica e sulfetos oxidáveis – Red), com o valor da Fração Residual (FR) calculado a partir da diferença entre a concentração total obtida pela digestão em forno micro-ondas e o somatório das frações biodisponíveis ($\sum \text{F1} \rightarrow \text{F4}$). Foram realizadas análises das piritas dos solos, por meio de microscopia eletrônica, para identificação dos padrões morfológicos, tamanhos e grau de conservação. Para a extração dos minerais, amostra úmida de solo de cada área foi liofilizada por 48h e posteriormente desagregada suavemente utilizando almofariz e pistilo de ágata. Os solos secos foram inseridos em funis de decantação com bromofórmio ($\rho=2.89 \text{ g.cm}^{-3}$) e agitados para decantação por uma noite. No dia seguinte as piritas separadas na parte inferior do funil foram recolhidas, lavadas com acetona e analisadas em microscópio eletrônico de varredura por emissão. Para a determinação metálica nos crustáceos (Cu, Zn, Cr, Ni, Cd e Pb), os espécimes de *U. cordatus* coletados foram lavados com água destilada para eliminação da lama e em seguida dissecados para retirada das brânquias, hepatopâncreas e músculo. Os tecidos extraídos foram liofilizados por 72h, moídos e digeridos em bloco digestor com 7 ml de HNO₃ e 2 ml de H₂O₂ de qualidade ultrapura. Todas as análises foram realizadas a partir de amostras compostas (*pool*), cada uma constituída por tecidos de três espécimes. Para a análise dos metais na vegetação, as amostras de folhas foram lavadas em água deionizada, submetidas a secagem em estufa por 72h, moídas e digeridas em placa de aquecimento com 9ml de HNO₃ (65% p/p). O material digerido foi avolumado a 50 ml com água ultrapura. Todos os analitos, em todas as matrizes estudadas, foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica e o método analítico foi validado por meio de material de referência certificado, com recuperação superior

a 79%. As amostras de solo e os tecidos comestíveis de *Ucides cordatus* (hepatopâncreas e músculo), foram analisados para determinação dos teores de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos [naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b,j) fluoranteno, benzo (k) fluoraste-o, benzo (a) pireno, dibenzo (a,h) antraceno, benzo (h,h,i) perileno, indeno (1,2,3-cd) pireno] e de Bifenilas Policloradas [PCB 28,52,101, 138, 153, 180]. A extração dos HPA's foi realizada de acordo com o método EPA 3545 e os teores foram determinados por espectroscopia de gases-massas (CG/MS), segundo o método EPA 8270C. Os PCB's foram detectados a partir de espectrometria de alta resolução com ionização eletrônica. A análise da atividade da GST e da CAT (biomarcadores enzimáticos) foram realizadas nos caranguejos coletados em IM, definido como manguezal impactado, e na Reserva Extrativista Marinha de Iguape, localizada na margem oeste da BTS e definida como zona controle. Os animais coletados foram anestesiados e dissecados para retirada do hepatopâncreas para constituição das amostras compostas, cada *pool* amostral constituído por tecidos hepatopancreáticos de três caranguejos adultos. A atividade da CAT ($\text{nmol H}_2\text{O}_2 \text{ min}^{-1} \text{ mg pt}^{-1}$) foi determinada com base na degradação do H_2O_2 exógeno, gerando H_2O e O_2 como subprodutos. As leituras foram realizadas em triplicata com espectrofotômetro UV/Vis, utilizando cubetas de quartzo e comprimento de onda de 240 nm. A atividade da GST ($\text{nmol CDNB min}^{-1} \text{ mg pt}^{-1}$) foi determinada com base na catalisação da reação de conjugação do substrato 1-26 cloro-2,4-dinitrobenzeno (CDNB) com glutathione reduzida em um comprimento de onda de 340 nm em acrílico cuvetes. A concentração total de proteínas hepáticas foi quantificada com kit comercial (Doles®). As análises de micronúcleos foram realizadas nos caranguejos coletados em Ilha de Maré, zona impactada, e em Cacha Prego, zona conservada. A contagem das células e verificação de sua condição (normal ou com malformação nuclear – micronúcleos) foi realizada sob microscópio binocular, em aumento 1.000X e óleo de imersão. Todos os resultados foram analisados utilizando estatística descritiva e o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis foi aplicado a um nível de 5% de significância para comparar os resultados obtidos em cada uma das áreas de estudo. Do mesmo modo, foram realizadas análises de correlação para verificar as possíveis associações entre as variáveis estudadas. Os solos exibiram heterogeneidade espacial nos atributos e componentes do solo, com a maior umidade, grãos finos, condições redox mais reduzidas e os maiores conteúdos de carbono orgânico encontrados em IM, seguido de CP. Os solos exibiram uma variabilidade nas condições edáficas, com ambientes variando desde fortemente reduzidos, nas áreas de menor energia hidrodinâmica e com maior sedimentação das frações mais finas e da matéria orgânica, até manguezais com textura predominantemente arenosa, com padrões de drenagem bem desenvolvidos e com alta oxidação dos sulfetos de Fe. Os teores de COT exibiram uma notável variabilidade espacial nos bosques de mangue da BTS, em razão das diferentes condições de sedimentação e da constituição das florestas, com os maiores valores nas áreas com textura mais fina e colonizadas por mangue mono específico de *R. mangle*. Os resultados do COT foram superiores aos teores encontrados em outros manguezais do nordeste, mas foram mais baixos que os valores encontrados no sudeste do Brasil e em outras regiões do mundo. Os valores de COT observados para a BTS, assim como verificado em outras áreas, sugerem uma heterogeneidade espacial no estoque de carbono entre os manguezais, o que dificulta a

extrapolação de resultados para os cálculos globais dos teores estocados nos solos de mangues. Os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e a razão N/C dos solos estiveram dentro da faixa típica de plantas com metabolismo C3, o que sugere uma origem mista para a matéria orgânica nestes manguezais, associada à produção local (autóctone) e/ou alóctone terrestre, com baixo aporte do fitoplâncton e das algas marinhas. O Fe total e os conteúdos nas frações geoquímicas apresentaram claras diferenças entre as áreas, com valores mais elevados nas áreas com maior conteúdo de COT e com textura mais fina, mas sem variações sazonais evidentes. As formas de Fe dominantes foram os oxihidróxidos de Fe cristalinos e o Fe pirítico em todos os mangues, enquanto em PT o padrão de distribuição foi distinto na estação seca, em função das condições mais oxidantes, com o Fe reativo presente principalmente nas fases oxihidróxidos amorfos e cristalinos. Os oxihidroxidos Fe amorfo representaram menos de 9% ($<LD-944.1 \text{ mg kg}^{-1}$) do Fe reativo, em razão da menor estabilidade termodinâmica desta fração, bem como da rápida redução microbiana dessas formas de Fe em sistemas reduzidos (subóxicos e anóxicos). As condições Eh-pH observadas nos solos estudados indicam, para a maioria das amostras, uma maior estabilidade para os oxihidroxidos de Fe, com o Fe^{2+} mais estável no manguezal de PT, onde os sistema alcança condições de forte acidez. As piritas ocorreram principalmente como frambóides e cristais isolados, com cristais de hábito principalmente octaédrico, com grande parte apresentando sinais de degradação, incluindo perfurações, alteração da forma e vértices mal definidos nos cristais, com tamanhos dos frambóides inferiores aos valores observados em outros sistemas costeiros no Brasil. As condições físico-químicas dos solos, os resultados da extração sequencial e as fotografias ao microscópio eletrônico parecem indicar que as piritas se encontram em condições de instabilidade, especialmente nas localidades de PT, CP e PG. As diferentes características físico-químicas dos solos dos manguezais estudados sugerem condições biogeoquímicas distintas, que conferem capacidades variadas tanto para o armazenamento de carbono como para a imobilização metálica, associadas principalmente às diferenças nas condições hidrodinâmicas e deposicionais. Assim como observado para os atributos físico-químicos, diferenças espaciais foram também encontradas nos teores metálicos, com concentrações mais elevadas de Ni, Cr, Cu e Zn no manguezal de IM. Os elementos exibiram comportamentos distintos no fracionamento geoquímico, com o Zn, seguido do Pb e Cr, presentes principalmente nas frações reativas, enquanto o Ni e o Cu estiveram principalmente associados às fases oxidáveis. Não foram observadas variações sazonais significativas, tanto nos conteúdos totais como nas frações geoquímicas, exceto para o Cr na fração oxidável em CP que apresentou valores mais elevados na estação chuvosa. O Cu em IM apresentou as maiores concentrações nas frações potencialmente biodisponíveis, associadas ao elevado enriquecimento no solo, com valores totais acima dos limite de prevenção estabelecido pela legislação brasileira, e acima dos valores de qualidade internacionais definidos para sedimentos marinhos, na faixa de valores que impõe risco à biota. Ainda que não tenha sido verificada diferença em função da sazonalidade, os teores de Cu na fração trocável (Exca), fase prontamente biodisponível, e associados aos oxihidróxidos cristalinos (CuCri), fase redutível, foram detectados principalmente na estação seca. Do mesmo modo, altas concentrações de Cu foram encontradas nos tecidos biológicos nesta estação, o que sugere uma maior biodisponibilidade e bioacumulação para este metal no período mais seco. Foi observada em

U. cordatus uma maior bioacumulação de elementos essenciais, com os maiores teores observados para o Cu. Os metais assimilados apresentaram sítios distintos de acumulação nos caranguejos, com o Cu presente principalmente nas brânquias e hepatopâncreas, nas áreas com maior bioacumulação, e nas brânquias nos ambientes com menor exposição metálica. O Zn foi encontrado principalmente no músculo, enquanto o Cr e o Pb foi detectado somente no tecido branquial. Os teores de Ni foram detectados tanto nas brânquias como no hepatopâncreas e ficaram abaixo do limite de detecção em todas as amostras de tecido muscular. O padrão de bioacumulação observado para o Cu nos manguezais com maior bioacumulação (PT e IM) sugere que parte deste metal nos caranguejos encontra-se numa condição inativa, associada à metalotioneínas ou como grãos metálicos no hepatopâncreas, no entanto, os valores elevados nas brânquias indicam teores metabolicamente ativos, com potencial efeito tóxico. A presença do Ni preferencialmente no hepatopâncreas é consistente com os resultados prévios observados em caranguejos e está associada ao papel deste órgão na desintoxicação metálica. Do mesmo modo, os valores encontrados nas brânquias para os metais não essenciais estão relacionados com a alta atividade metabólica deste órgão, sendo uma superfície permeável que favorece a absorção metálica, refletindo geralmente as concentrações metálicas solúveis biodisponíveis no ambiente. Foram observadas diferenças espaciais na bioacumulação de metais, assim como na partição entre os tecidos, as quais podem estar associadas às diferentes condições de exposição, tanto no que se refere ao grau de enriquecimento no solo, como à biodisponibilidade metálica. Os teores de Cr e Cu bioacumulados nos caranguejos não foram associados aos conteúdos totais no solo, mas refletiram os valores nas frações reativas, mais biodisponíveis. Para os demais elementos (Ni, Zn e Pb) não foi observada uma associação entre a exposição e a acumulação nos tecidos, o que sugere que outros fatores possam estar associados na biodinâmica da acumulação, variável entre as populações e entre os diferentes metais. Os valores observados de Cu em *U. cordatus*, até onde sabemos, foram os mais altos encontrados até o momento no Brasil, o que sugere alta biodisponibilidade e transferência para a biota na Baía de Todos os Santos, principalmente nos manguezais do norte e nordeste desta baía. As concentrações de HPAs no solo variaram entre abaixo do limite de quantificação (LOQ) e 44.7 ng g⁻¹, sem clara variação espacial nos teores, exceto para o benzo (b,j) fluoranteno, que apresentou valores em PG mais elevados em relação a PT, e para Benzo (a) Pireno, mais elevado em CP em comparação às concentrações em IM. Valores acima do limite de qualidade foram encontrados nas amostras para o Acenaftileno, em CP e PT, e para o Dibenzo (a,h)Antraceno, também em CP. Nos caranguejos o Benzo (a) Pireno variou entre <LOQ e 21.1 ng g⁻¹, enquanto o Σ[Benzo (a) Pireno, Benzo (a) Antraceno, Benzo (b) Fluoranteno e Criseno] variou entre <LOQ e 48.4 ng g⁻¹, com valores acima do limite de qualidade observados somente no manguezal de CP. Os PCB's também apresentaram variação espacial, tanto em relação aos valores nos tecidos dos crustáceos, mais elevados em PT, como no solo, mais altos em IM e PG. Os teores, no entanto, foram mais baixos em comparação a outros sistemas estuarinos do Brasil e estiveram dentro dos limites de qualidade ambiental. Os caranguejos de IM exibiram uma maior atividade enzimática e um maior número de células micronucleadas, respostas que sugerem genotoxicidade e danos subletais associados ao estresse oxidativo. Os baixos valores de poluentes orgânicos nas matrizes estudadas e os elevados teores de Cu, tanto no solo como nos

tecidos em IM, sugerem que os danos identificados estejam associados ao enriquecimento metálico neste manguezal, devendo o consumo destes caranguejos e os riscos à saúde humana serem avaliados em IM.

RESUMO (GALEGO)

Os manguezais son ecosistemas establecidos na zona entremarés (entre o ambiente terrestre e mariño), que ocorren na zona tropical e subtropical. Están asociados á prestación dunha variedade de servizos ecosistêmicos, incluíndo a protección da costa contra erosión e eventos climáticos, a inmovilización de contaminantes e a produción de biomasa. Son locais de abrigo e de reprodución para moitas especies, sendo zonas de pesca e de mariscagem importantes, desempeñando relevante papel na sostibilidade das poboacións humanas e no fornecemento de proteína animal e de medio de subsistencia. Así mesmo, capturan e almacenan cantidades significativas de carbono, con padrões de preservación semellantes ao observado en bosques tropicais, desempeñando papel importante na regulación climática. As propiedades e compoñentes do solo, incluíndo textura, pH, Eh, carbono orgánico e as formas de Fe, exercen un papel relevante nos procesos biogeoquímicos nestas áreas, regulando a composición e a estrutura dos bosques de mangle e influenciando na prestación dos servizos ecosistêmicos. En zonas entremarés estas propiedades e compoñentes están sometidos á variacións espaciais, asociadas ás diferenzas microtopográficas, hidrodinâmicas e de sedimentación nos manguezais. No Brasil ocorren ao longo de máis de sete mil quilómetros de faixa costeira, desde o litoral ecuatorial amazónico até a costa sur, con padrões de bosques variados en razón das variacións climáticas e xeolóxicas. A Baía de Todos os Santos (BTS), segunda maior baía do Brasil, abriga 177.6 km² de manguezais, moitos destes localizados próximos a zonas urbanas e industriais, as cales constitúen ameazas a estes ecosistemas en razón de contribuíren coa polución e a depreciación da calidade desas áreas. Moitos traballos teñen demostrado enriquecemento por elementos trazo nos manguezais da BTS, mais pouca investigación foi dirixida para o entendemento dos procesos biogeoquímicos no solo e súa relación coa biodisponibilidade destes contaminantes. Nese sentido, esta tese tivo como finalidade investigar o comportamento sazonal e a variabilidade espacial dos compoñentes e atributos do solo destes manguezais, ben como o comportamento geoquímico e a biodisponibilidade de elementos trazo (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr e Pb) nestes ambientes. O estudo foi realizado en Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), áreas menos industrializadas, e en Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT), manguezais máis expostos á contaminación en función da proximidade a centros industriais. Os manguezais de IM e CP son constituídos por un bosque monoespecífico de *Rhizophora mangle* (L.), mentres PT e PG posúen bosques mixtos, constituídos por *R. mangle* e *Laguncularia racemosa* (L.). Eses locais foron escollidos para cubrir distintos sectores da BTS, analizando as posíbeis variacións espaciais en razón da maior e menor exposición a estressores antropogénicos, da constitución dos distintos bosques e das características do solo de cada manguezal, a fin de establecer valores de *baseline*, ben como comprender mellor os procesos de transferencia do solo para a biota. Mostras de solo foron recadadas en marea baixa, na estación seca (DS), entre decembro de 2020 e febreiro de 2021, e na estación chuviosa (WT), os meses de xuño e xullo de 2021. En cada área e en cada estación foron recadadas 12 mostras compostas da parte superficial do solo (0 – 5 cm), e 12 na profundidade 15-30 cm, cada unha constituída por tres subamostras, utilizando trado en aceiro inoxidable. Adicionalmente foron recadadas doce mostras compostas

de follas de mangue de *R. mangle*, en CP e IM, e de *R. mangle* e *L. racemosa* en PG e PT, considerando as especies representativas de cada bosque. Cada mostra composta foi constituída por 12 follas de tres individuos do bosque, para cada especie. Doce espécimes de *Ucides cordatus* machos (largura da carapaça > 60 mm) foron tamén recadados en cada manguezal no período seco de 2019, no período seco de 2020/2021 e na estación chuviosa en 2021 para verificación da transferencia metálica do solo para a biota, a través da cuantificación dos teores bioacumulados nos tecidos (branquia, hepatopâncreas e músculo) deste crustáceo. Os teores de contaminantes orgánicos (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Bifenilas Policloradas) foron tamén determinados en *Ucides cordatus* e as respostas á bioacumulación, para todos os contaminantes, foi investigada a través de biomarcadores. As mostras de solo foron caracterizadas canto ao pH e Eh, textura e teor de auga. O carbono orgánico total (COT%), nitrogênio total (NT%) e as razóns isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) foron determinados no solo e na vexetación. Con base nos valores obtidos nesta análise, a razón C/N foi calculada para cada mostra. Todas as mostras de solo foron sometidas previamente ao ataque ácido con 10 ml de HCl (1N) para eliminación de carbonatos. O contido total de Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd e Pb foi determinado a partir de 0.5 g de mostra moída e digerida utilizando 9 ml de ácido nítrico (HNO_3 65%), e 3 ml de ácido clorídrico (HCl 37.5%) ultrapuros, en sistema pechado en forno de micro-ondas. Posteriormente foi realizada extracción secuencial para determinación dos contidos metálicos nas fraccións geoquímicas (F1 - fracción solúvel, trocábel e ligada aos carbonatos, ExCa; F2 - fracción asociada aos oxihidróxidos de ferro amorfo, Am; F3 - fracción ligada aos oxihidróxidos de ferro cristalino, Crin; F4 - formas reducidas, asociada á materia orgánica e sulfetos oxidáveis - Red), co valor da Fracción Residual (FR) calculado a partir da diferenza entre a concentración total obtida pola digestão en forno micro-ondas e o somatório das fraccións biodisponíbeis ($\sum \text{F1} \rightarrow \text{F4}$). Foron realizadas análises das piritas dos solos, por medio de microscopia electrónica, para identificación dos padrões morfolóxicos, tamaños e grao de conservación. Para a extracción dos minerais, mostra húmida de solo de cada área foi liofilizada por 48h e posteriormente desagregada suavemente utilizando almofariz e pistilo de ágata. Os solos secos foron inseridos en funis de decantación con bromofórmio ($\rho = 2.89 \text{ g.cm}^{-3}$) e axitados para decantación por unha noite. O día seguinte as piritas separadas na parte inferior do funil foron recollidas, lavadas con acetona e analizadas en microscópio electrónico de varredura por emisión. Para a determinación metálica nos crustáceos (Cu, Zn, Cr, Ni, Cd e Pb), os espécimes de *U. cordatus* recadados foron lavados con auga destilada para eliminación da lama e dissecados para retirada das brânquias, hepatopâncreas e músculo. Os tecidos extraídos foron liofilizados por 72h, moídos e digeridos en bloque digestor con 7 ml de HNO_3 e 2 ml de H_2O_2 de calidade ultrapura. Todas as análises foron realizadas a partir de mostras compostas (*pool*), cada unha constituída por tecidos de tres espécimes. Para a análise dos metais na vexetación, as mostras de follas foron lavadas en auga deionizada, sometidas a secagem en invernadoiro por 72h, moídas e digeridas en placa de quecemento con 9 ml de HNO_3 (65% p/p). O material digerido foi avolumado a 50 ml con auga ultrapura. Todos os analitos, en todas as matrizes estudadas, foron determinados por Espectrometría de Absorción Atómica e o método analítico foi validado por medio de material de referencia certificado, con recuperación superior a 79%. As mostras de solo e os tecidos

comestíveis de *Ucides cordatus* (hepatopâncreas e músculo), foron analizados para determinación dos teores de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos [*naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo (a) antraceno, criseno, benzo (b,j) fluoranteno, benzo (k) fluoraste-o, benzo (a) pireno, dibenzo (a,h) antraceno, benzo (h,h,i) perileno, indeno (1,2,3-cd) pireno*] e de Bifenilas Policloradas [*PCB 28,52,101, 138, 153, 180*]. A extracción dos HPA's foi realizada de acordo co método EPA 3545 e os teores foron determinados por espectroscopia de gases-masas (CG/MS), segundo o método EPA 8270C. Os PCB's foron detectados a partir de espectrometria de alta resolución con ionización electrónica. A análise da actividade da GST e da CAT (biomarcadores enzimáticos) foron realizadas nos caranguejos recadados en IM, definido como manguezal impactado, e na Reserva Extrativista Mariña de Iguape, localizada na marxe oeste da BTS e definida como zona control. Os animais recadados foron anestesiados e dissecados para retirada do hepatopâncreas para constitución das mostras compostas, cada *pool* amostral constituído por tecidos hepatopancreáticos de tres caranguejos adultos. A actividade da CAT ($\text{nmol H}_2\text{O}_2 \text{ min}^{-1} \text{ mg pt}^{-1}$) foi determinada con base na degradación do H_2O_2 exógeno, xerando H_2O e O_2 como subprodutos. As lecturas foron realizadas en triplicata con espectrofotómetro UV/Vis, utilizando cubetas de quartzo e lonxitude de onda de 240 nm. A actividade da GST ($\text{nmol CDNB min}^{-1} \text{ mg pt}^{-1}$) foi determinada con base na catalisación da reacción de conxugación do substrato 1-26 cloro-2,4-dinitrobenzeno (CDNB) con glutatona reducida nunha lonxitude de onda de 340 nm en acrílico cuvetes. A concentración total de proteínas hepáticas foi cuantificada con kit comercial (Doles®). As análises de micronúcleos foron realizadas nos caranguejos recadados en Ilha de Maré, zona impactada, e en Cacha Pregó, zona conservada. A conta das células e verificación de súa condición (normal ou con malformación nuclear – micronúcleos) foi realizada en microscópio binocular, en aumento 1.000X e óleo de inmersión. Todos os resultados foron analizados utilizando estatística descritiva e a proba non-paramétrico de Kruskal-Wallis foi aplicado a un nivel de 5% de significancia para comparar os resultados obtidos en cada unha das áreas de estudo. Do mesmo modo, foron realizadas análises de correlación para verificar as posíbeis asociacións entre as variabades estudadas. Os solos exhibiron heterogeneidade espacial nos atributos e compoñentes do solo, coa maior umidade, grans finos, condicións redox máis reducidas e os maiores contidos de carbono orgánico encontrados en IM, seguido de CP. Os solos exhibiron unha variabilidade nas condicións edáficas, con ambientes variando desde fortemente reducidos, nas áreas de menor enerxía hidrodinámica e con maior sedimentación das fraccións máis finas e da materia orgánica, até manguezais con textura predominantemente areosa, con padrões de drenaxe ben desenvolvidos e con alta oxidación dos sulfetos de Fe. Os teores de COT exhibiron unha notábel variabilidade espacial nos bosques de mangue da BTS, en razón das distintas condicións de sedimentación e da constitución dos bosques, cos maiores valores nas áreas con textura máis fina e colonizadas por mangue mono específico de *R. mangle*. Os resultados do COT foron superiores aos teores encontrados noutros manguezais do nordeste, mais foron máis baixos que os valores encontrados no sueste do Brasil e noutras rexións do mundo. Os valores de COT observados para a BTS, así como verificado noutras áreas, suxiren unha heterogeneidade espacial no estoque de carbono entre os manguezais, o que dificulta a extrapolación de resultados para os

cálculos globais dos teores estocados nos solos de mangues. Os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e a razón N/C dos solos estiveron dentro da faixa típica de plantas con metabolismo C3, o que suxire unha orixe mixta para a materia orgánica nestes manguezais, asociada á produción local (autóctona) e/o alóctone terrestre, con baixo aporte do fitoplâncton e das algas mariñas. O Fe total e os contidos nas fraccións geoquímicas presentaron claras diferenzas entre as áreas, con valores máis elevados nas áreas con maior contido de COT e con textura máis fina, mais sen variacións sazonais evidentes. As formas de Fe dominantes foron os oxihidróxidos de Fe cristalinos e o Fe pirítico en todos os mangues, mentres en PT o padrón de distribución foi distinguido na estación seca, en función das condicións máis oxidantes, co Fe reactivo presente principalmente nas fases oxihidróxidos amorfos e cristalinos. Os oxihidroxidos Fe amorfo representaron menos do 9% (<LD-944.1 mg kg⁻¹) do Fe reactivo, en razón da menor estabilidade termodinámica desta fracción, ben como da rápida redución microbiana desas formas de Fe en sistemas reducidos (subóxicos e anóxicos). As condicións Eh-pH observadas nos solos estudados indican, para a maioría das mostras, unha maior estabilidade para os oxihidroxidos de Fe, co Fe²⁺ máis estábel no manguezal de PT, onde os sistema alcanza condicións de forte acidez. As piritas ocorreron principalmente como frambóides e cristais illados, con cristais de hábito principalmente octaédrico, con grande parte presentando sinais de degradación, incluíndo perforacións, alteración da forma e vértices mal definidos nos cristais, con tamaños dos frambóides inferiores aos valores observados noutros sistemas costeiros no Brasil. As condicións físico-químicas dos solos, os resultados da extracción secuencial e as fotografías ao microscópio electrónico parecen indicar que as piritas se encontran en condicións de inestabilidade, especialmente nas localidades de PT, CP e PG. As distintas características físico-químicas dos solos dos manguezais estudados suxiren condicións biogeoquímicas distinguidas, que posibilitan capacidades variadas tanto para o almacenamento de carbono como para a imobilización metálica, asociadas principalmente ás diferenzas nas condicións hidrodinámicas e deposicionais. Así como observado para os atributos físico-químicos, diferenzas espaciais foron tamén encontradas nos teores metálicos, con concentracións máis elevadas de Ni, Cr, Cu e Zn no manguezal de IM. Os elementos exhibiron comportamentos distinguidos no fracionamento geoquímico, co Zn, seguido do Pb e Cr, presentes principalmente nas fraccións reactivas, mentres o Ni e o Cu estiveron principalmente asociados ás fases oxidáveis. Non foron observadas variacións sazonais significativas, tanto nos contidos totais como nas fraccións geoquímicas, excepto para o Cr na fracción oxidábel en CP que presentou valores máis elevados na estación chuviosa. O Cu en IM presentou as maiores concentracións nas fraccións potencialmente biodisponíbeis, asociadas ao elevado enriquecemento no solo, con valores totais por enriba dos límite de prevención establecido pola lexislación brasileira, e por enriba dos valores de calidade internacionais definidos para sedimentos mariños, na faixa de valores que impón risco á biota. Aínda que non fose verificada diferenza en función da sazonalidade, os teores de Cu na fracción trocábel (Exca), fase prontamente biodisponíbel, e asociados aos oxihidróxidos cristalinos (CuCri), fase redutíbel, foron detectados principalmente na estación seca. Do mesmo modo, altas concentracións de Cu foron encontradas nos tecidos biolóxicos nesta estación, o que suxire unha maior biodisponibilidade e bioacumulación para este metal no período máis seco. Foi observada en *U. cordatus* unha maior bioacumulación de elementos

esenciais, cos maiores teores observados para o Cu. Os metais asimilados presentaron sitios distinguidos de acumulación nos caranguejos, co Cu presente principalmente nas brânquias e hepatopâncreas, nas áreas con maior bioacumulación, e nas brânquias nos ambientes con menor exposición metálica. O Zn foi encontrado principalmente no músculo, mentres o Cr e o Pb foi detectado soamente no tecido branquial. Os teores de Ni foron detectados tanto nas brânquias como no hepatopâncreas e ficaron abaixo do límite de detección en todas as mostras de tecido muscular. O padrón de bioacumulación observado para o Cu nos manguezais con maior bioacumulación (PT e IM), suxire que parte deste metal nos caranguejos encóntrase nunha condición inactiva, asociada á metalotioneínas ou como grãos metálicos no hepatopâncreas, no entanto, os valores elevados nas brânquias indican teores metabolicamente activos, con potencial efecto tóxico. A presenza do Ni preferencialmente no hepatopâncreas é consistente cos resultados previos observados en caranguejos e está asociada ao papel deste órgano na desintoxicación metálica. Do mesmo modo, os valores encontrados nas brânquias para os metais non esenciais están relacionados coa alta actividade metabólica deste órgano, sendo unha superficie permeável que favorece a absorción metálica, refletindo xeralmente as concentracións metálicas solúveis biodisponíbeis no ambiente. Foron observadas diferenzas espaciais na bioacumulación de metais, así como na partición entre os tecidos, as cales poden estar asociadas ás distintas condicións de exposición, tanto no que se refire ao grao de enriquecemento no solo, como á biodisponibilidade metálica. Os teores de Cr e Cu bioacumulados nos caranguejos non foron asociados aos contidos totais no solo, mais refletiram os valores nas fraccións reactivas, máis biodisponíbeis. Para os demais elementos (Ni, Zn e Pb) non foi observada unha asociación entre a exposición e a acumulación nos tecidos, o que suxire que outros factores poidan estar asociados na biodinámica da acumulación, variábel entre as poboacións e entre os distintos metais. Os valores observados de Cu en *U. cordatus*, até onde sabemos, foron os máis altos encontrados até o momento no Brasil, o que suxire alta biodisponibilidade e transferencia para a biota na Baía de Todos os Santos, principalmente nos manguezais do norte e nordeste desta baía. As concentracións de HPAs no solo variaron entre abaixo do límite de cuantificación (LOQ) e 44.7 ng g⁻¹, sen clara variación espacial nos teores, excepto para o benzo (b,j) fluoranteno, que presentou valores en PG máis elevados en relación a PT, e para Benzo (a) Pireno, máis elevado en CP en comparación ás concentracións en IM. Valores por enriba do límite de calidade foron encontrados nas mostras para o Acenaftileno, en CP e PT, e para o Dibenzo (a,h)Antraceno, tamén en CP. Nos caranguejos o Benzo (a) Pireno variou entre <LOQ e 21.1 ng g⁻¹, mentres o Σ[Benzo (a) Pireno, Benzo (a) Antraceno, Benzo (b) Fluoranteno e Criseno] variou entre <LOQ e 48.4 ng g⁻¹, con valores por enriba do límite de calidade observados soamente no manguezal de CP. Os PCB's tamén presentaron variación espacial, tanto en relación aos valores nos tecidos dos crustáceos, máis elevados en PT, como no solo, máis altos en IM e PG. Os teores, no entanto, foron máis baixos en comparación a outros sistemas estuarinos do Brasil e estiveron dentro dos límites de calidade ambiental. Os caranguejos de IM exhibiron unha maior actividade enzimática e un maior número de células micronucleadas, respostas que suxiren genotoxicidade e danos subletais asociados ao estresse oxidativo. Os baixos valores de contaminantes orgánicos nas matrizes estudadas e os elevados teores de Cu, tanto no solo como nos tecidos en IM, suxiren que os danos identificados estean

asociados ao enriquecimento metálico neste manguezal, debendo o consumo destes caranguejos e os riscos á saúde humana seren avaliados en IM.

SUMÁRIO

Esta tese de doutorado aporta conhecimento sobre os processos biogeoquímicos e a biodisponibilidade metálica em solos dos manguezais da Baía de Todos os Santos (BTS). O primeiro capítulo apresenta uma introdução sobre os manguezais, sua importância ecológica e seu papel na prestação de serviços ecossistêmicos. Ainda neste capítulo são apresentados os resultados prévios de estudos na BTS a respeito da contaminação química e uma explanação sobre a biodisponibilidade de elementos traço e hidrocarbonetos em manguezais. No final deste capítulo é apresentada a justificativa e os objetivos deste trabalho.

O segundo capítulo detalha a metodologia aplicada, com ênfase nos procedimentos de amostragem de solo, crustáceos e vegetação nos manguezais estudados (IM - Ilha de Maré, CP – Cacha Preggo, PG – Ponta Grossa e PT – Pitinga), e nas análises realizadas, as quais incluíram a caracterização dos atributos e componentes do solo, (textura, teor de água, pH, Eh, COT, NT, C/N e razões isotópicas de C e N), os conteúdos metálicos totais e nas frações geoquímicas, os teores de poluentes orgânicos (PCB's e HPA's) e a caracterização morfológica das pirritas. Além disso, foram determinadas as concentrações bioacumuladas de metais na biota (tecido foliar e caranguejo), bem como as concentrações dos contaminantes orgânicos nos tecidos dos crustáceos. A resposta à exposição aos contaminantes foi avaliada com base em biomarcadores enzimáticos (atividade da catalase e da glutathione s-transferase) e genéticos (número de células micronucleadas) nos caranguejos, considerando os padrões exibidos em manguezais mais conservados e num manguezal contaminado.

O capítulo 3 apresenta os resultados referentes às características físico-químicas dos solos, a partir de uma análise dos padrões espaciais e sazonais, e a influência destes atributos nos processos biogeoquímicos, na partição do Fe e na morfologia da pirrita. Os manguezais estudados exibiram variabilidade espacial nos atributos e componentes do solo, bem como na distribuição geoquímica do Fe, associada às diferenças nas condições hidrodinâmicas e de deposição.

No capítulo 4 são apresentados os resultados das análises dos teores metálicos no solo (Cu, Zn, Cr, Ni e Pb), em relação aos conteúdos totais e nas frações geoquímicas (fração reativa e fração reduzida), com uma discussão baseada na influência dos atributos físico-químicos nessas concentrações, na mobilidade e na biodisponibilidade destes elementos. Em razão das diferenças nos atributos e componentes do solo, foram observados conteúdos metálicos distintos, com enriquecimento pronunciado em IM em função da maior proporção de grãos finos, matéria orgânica e sulfetos. Os elementos apresentaram padrões distintos de distribuição nas frações geoquímicas, com Zn, Cr e Pb presentes principalmente nas fases reativas, e Cu e Ni nas fases oxidáveis. As maiores concentrações foram encontradas para o Cu, tanto em relação aos teores totais como nas frações potencialmente biodisponíveis, com valores acima dos limites de qualidade ambiental.

O capítulo 5 aprofunda o estudo da distribuição do Cu entre as frações geoquímicas, analisando os diferentes padrões entre as fases reativas (Fração trocável, fração associada aos oxihidróxidos amorfos e fração associada aos oxihidróxidos cristalinos) em comparação com a fração oxidável, considerando as mudanças sazonais nos componentes físico-químicos do solo. A biodisponibilidade foi avaliada com base nos teores nas frações prontamente biodisponíveis e as concentrações nos tecidos dos caranguejos. Valores elevados de metais foram encontrados na estação seca, tanto em IM como em PT. O manguezal de IM, apesar de ter apresentado altos teores de sulfetos e matéria orgânica, frações que contribuem para a imobilização do Cu, em razão do alto enriquecimento, apresentou grande transferência para a biota, principalmente na estação seca, o que pode está associado às mudanças nas condições redox relacionadas com a menor precipitação (menor saturação hídrica), e com a atividade da biota (bioturbação), mais elevada neste período. No manguezal de PT, no entanto, a elevada bioacumulação pode estar associada às condições redox menos reduzidas deste manguezal e ao baixo conteúdo de sulfeto e carbono orgânico, fatores que favorecem uma maior mobilidade para o Cu e teores mais elevados nas fases lábeis, principalmente no período seco.

O capítulo 6 apresenta os resultados da bioacumulação de metais, em folhas de mangue e nos crustáceos, e poluentes orgânicos nos tecidos dos caranguejos, assim como as respostas exibidas pela fauna em razão da exposição e assimilação dos contaminantes.

Os resultados obtidos neste estudo indicaram baixo enriquecimento nos manguezais estudados para os poluentes orgânicos (PCB's e HPA's), exceto para o acenaftileno no manguezal de CP. No entanto, altos teores metálicos foram encontrados no solo de IM, com elevadas concentrações biodisponíveis de Cu, principalmente na estação seca, com reflexo nas concentrações nos tecidos dos caranguejos, os quais exibiram alta bioacumulação, principalmente nas brânquias e hepatopâncreas. As respostas genéticas e enzimáticas exibidas por esses organismos indicam estresse oxidativo e genotoxicidade na população de *U. cordatus* em IM, possivelmente associados ao enriquecimento metálico e à biodisponibilidade dos elementos, principalmente do Cu.

CAPÍTULO 1
**INTRODUÇÃO GERAL E
OBJETIVOS**



Embarcações e instrumentos de captura da pesca artesanal na Baía de Todos os Santos. (Fonte: Roque Boa Morte, 2019. Permissão de uso anexo 1).

1. INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

1.1.1. O ecossistema manguezal: aspectos ecológicos e importância

Os manguezais são ecossistemas que ocorrem na zona tropical e subtropical, na faixa de transição entre o ambiente terrestre e marinho (zona entremarés), ocorrendo em sistemas estuarinos ou em águas costeiras. (Alongi et al., 2008; Giri et al., 2011; Schaeffer-Novelli, 2018). Estão associados à prestação de uma variedade de serviços ecossistêmicos, incluindo a proteção da costa contra erosão e eventos climáticos (Alongi, 2008; Trégarot et al., 2021), a imobilização de contaminantes (McLeod e Salm, 2006) e a produção de biomassa (Schaeffer-Novelli, 2018; Trégarot et al., 2021).

São locais de abrigo e de reprodução para muitas espécies (Alongi, 2002; McLeod e Salm, 2006), sendo zonas de pesca e de mariscagem importantes (Figura 1), desempenhando relevante papel na sustentabilidade das populações humanas e no fornecimento de proteína animal e de meio de subsistência (Alongi, 2002; Souto, 2008; Soares et al., 2009). Além disso, capturam e armazenam quantidades significativas de carbono, com padrões de preservação semelhantes ao observado em florestas tropicais, desempenhando papel importante na regulação climática (McLeod et al., 2011; Alongi, 2014).

São ambientes salobros ou salinos, submetidos às flutuações da maré, constituídos em sua maioria por solos lamosos e pobres em oxigênio (Schaeffer-Novelli, 1989, 2018; Teixeira e Souza Filho, 2009). Em razão disso, possuem florestas constituídas por espécies adaptadas, morfológica e fisiologicamente, com estruturas radiculares para sustentação (Figura 2A,B), para respiração (pneumatóforos) (Figura 2C,D), bem como com mecanismos fisiológicos para sobreviver na condição salina ou salobra, incluindo a filtração e a excreção de sal (Schaeffer-Novelli, 2018).

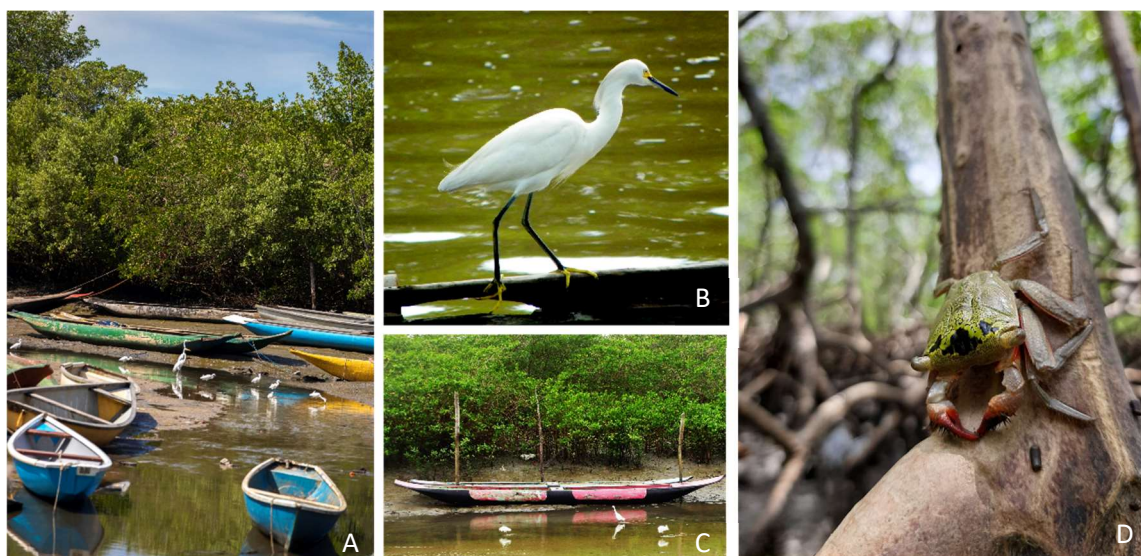


Figura 1 - Área de pesca artesanal em manguezais da Baía de Todos os Santos (A,C) e fauna residente (C,D). Fonte: A, Roque Boa Morte, autorização de uso anexo 1), B, C, D, elaborado pelo autor, 2021.

O Brasil possui 7% dos manguezais do mundo, apresentando a terceira maior área de florestas de mangue, atrás somente da Indonésia e Austrália (Giri et al., 2011), distribuída ao longo dos mais de 7 mil km de costa, desde o Oiapoque no Amapá (04°20'N), até Laguna em Santa Catarina (28°30'S) (Carvalho e Jardim, 2017; Schaeffer-Novelli et al., 2018).

As famílias Rhizophoraceae (espécies: *Rhizophora mangle* L., *Rhizophora racemosa* L., *Rhizophora harrisoni* L.), Avicenniaceae (espécies: *Avicennia germinans* L., *Avicennia schaueriana* L.) e a Combricitaceae (espécie: *Laguncularia racemosa*) estão entre as mais representativas nos bosques de mangue no Brasil, os quais apresentam padrões fitossociológicos variados, com frequência relativa distinta das espécies em razão das diferenças de salinidade, topografia e grau de inundação (Menezes, et al., 2008; Mano-Clara e Schmiegelow, 2015; Schaeffer-Novelli, 2018).

Aproximadamente 85% dos manguezais do Brasil estão concentrados nos estados do Maranhão, Pará, Amapá e Bahia, este último estado abrigando aproximadamente 7% dos manguezais brasileiros, o equivalente a 670 km² (Diniz et al., 2019), com 177,6 km² presentes na Baía de Todos os Santos (BTS), segunda maior baía do Brasil (Hadlich et al., 2008). Os manguezais na BTS encontram-se principalmente nas zonas estuarinas dos principais tributários desta baía, os rios Subaé, Paraguaçu e Jaguaribe (Lessa et al., 2001; Queiroz e Celino, 2008; Hatje et al., 2009), o que torna estas áreas importantes zonas de pesca artesanal e de mariscagem (Souto, 2008; Soares et al., 2009). Dentre as espécies extraídas, o caranguejo *Ucides cordatus*, conhecido popularmente como caranguejo uçá, é um dos principais crustáceos

explorados nesta região (Soares et al., 2009; Mota et al., 2023), e um dos mais consumidos em todo o país (Pinheiro et al., 2016). Além da relevância para a atividade extrativista, esta espécie desempenha papel importante no funcionamento dos manguezais, atuando na ciclagem de nutrientes e nos processos biogeoquímicos do solo (Nordhaus et al., 2006;2009; Araújo-Júnior et al., 2016), sendo também considerado um bioindicador de poluição nestas áreas em razão da capacidade de bioacumulação, tanto de poluentes orgânicos quanto de elementos traço (Nudi et al., 2007; Almeida et al., 2014; Silva et al., 2018; Ramos e Leite, 2022).

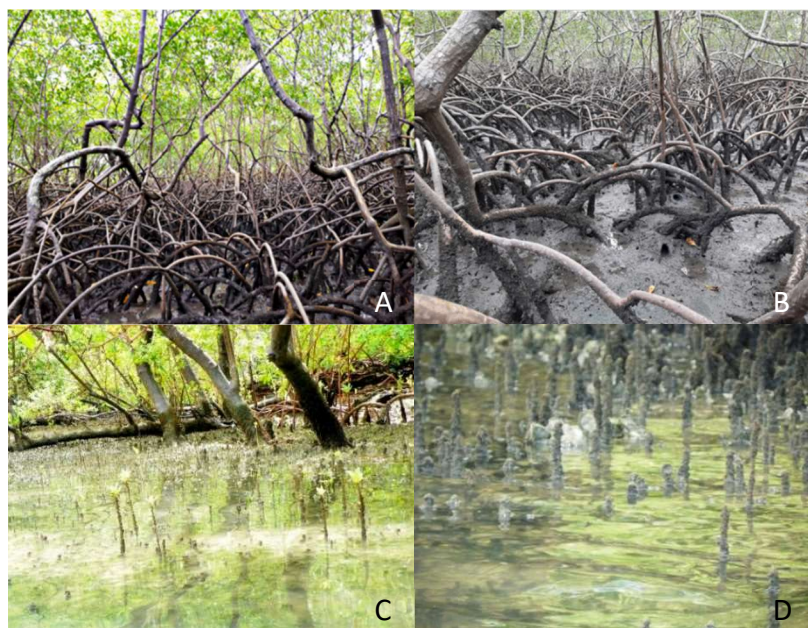


Figura 2 - Raízes de sustentação de *Rhizophora mangle* (A, B) e pneumatóforos (C,D) em manguezais da Baía de Todos os Santos, Brasil. Fonte: elaborado pelo autor (2021).

1.1.2. Ameaças e contaminação química em manguezais da Baía de Todos os Santos

A BTS, estabelecida na bacia sedimentar do Recôncavo baiano, com uma área de 1233 km² (Cirano e Lessa, 2007; Hadlich et al., 2008; Dominguez & Bittencourt, 2009) abriga sistemas estuarinos importantes, entre eles os estuários do rio Paraguaçu, rio Subaé e rio Jaguaribe, bem como baías internas, como a baía de Aratu e a de Iguape (Cirano e Lessa, 2007; Queiroz e Celino, 2008). Apresenta um clima do tipo tropical-úmido, com uma temperatura média anual de 25.2°C e uma precipitação média de 1900mm ano. Tem uma estação mais seca nos meses de janeiro, fevereiro e março, período de menor precipitação (<150mm/mês), com uma temperatura média em torno de 27°C, podendo alcançar 30°C de máxima, e uma estação chuvosa (abril, maio e junho), quando a temperatura média fica próxima aos 24°C e a precipitação superior a 300mm/mês (Lessa et al., 2001; 2009).

Possui características sedimentares variadas (Lessa et al., 2000; Dominguez & Bittencourt, 2009) em razão das diferentes condições hidrodinâmicas, apresentando áreas sujeitas a uma maior energia hidráulica, principalmente nas zonas de influência dos tributários e na metade

leste da baía, em razão da maior influência das ondas (Lessa et al., 2000). Esta variabilidade influenciou no padrão de sedimentação e permitiu a formação de manguezais estruturalmente distintos ao longo da baía, com variação na composição florestal e nas características edáficas, incluindo os conteúdos de matéria orgânica, a textura e a composição mineral (Queiroz e Celino, 2008; Barros et al., 2012; Bomfim et al., 2015).

Na margem da BTS se encontra a capital do estado da Bahia, a cidade de Salvador, com uma população de 2.900.316 pessoas (IBGE, 2021), além de empreendimentos e indústrias, incluindo a refinaria de Petróleo Landulfo Alves (RLAM), o Centro Industrial de Aratu (CIA), portos e terminais marítimos importantes, como o porto de Salvador, de Madre de Deus e de Aratu, este último responsável por 60% da movimentação de carga no estado da Bahia, transportando principalmente produtos químicos, petroquímicos e metalúrgicos (Hatje et al., 2009; Rios, 2009).

O adensamento populacional e a presença de empreendimentos com alto potencial de impacto têm contribuído para o enriquecimento da BTS com poluentes diversos, incluindo elementos traço (Rocha et al., 2012; Andrade et al., 2017; Santos et al., 2021), contaminantes orgânicos (Celino e Queiroz, 2006; Celino et al., 2008; Eça et al., 2021) e resíduos sólidos (Santos et al., 2009; Paes et al., 2022), os quais tem contribuído para a redução da qualidade dos seus ecossistemas, incluindo os manguezais. Estudos realizados nesta baía têm demonstrado enriquecimento metálico no solo/sedimento, principalmente na região norte, associado principalmente à contaminação por resíduos metalúrgicos (Hatje et al., 2006; Silva-Júnior et al., 2020; Gloaguen et al., 2021), e nordeste, em função da presença de indústrias e portos (Rocha et al., 2016; Silva-Júnior et al., 2016; Santos et al., 2021).

O estuário do rio Subaé, localizado no norte da BTS, se diferencia dos outros sistemas estuarinos desta baía em razão da presença elevada de metais, principalmente Zn, Pb e Cd, com origem associada à contaminação por resíduos metalúrgicos. Entre 1960 e 1993 uma metalurgia de beneficiamento de minério de Pb (galena) operou na cidade de Santo Amaro, localizada no baixo Subaé, e depositou inadequadamente cerca de 490.000t de resíduo enriquecido por metais, principalmente por Pb, Zn e Cd, contaminando o solo, as águas superficiais e subterrâneas, bem como a zona estuarina (Anjos e Sánchez, 2001). Quase 30 anos após o fim das atividades, a metalurgia segue sendo uma fonte atual de poluição para a BTS (Hatje et al., 2006; Hatje et al., 2009), conforme os altos valores recentemente encontrados de elementos traço no sedimento estuarino e nos manguezais da região. Gloaguen et al (2021) encontraram concentrações acima dos limites de qualidade no rio Subaé para o Pb (2506 mg kg^{-1}) e para o Zn (4867 mg kg^{-1}), valores que impõe riscos à saúde da biota local. Resultado semelhante foi encontrado por Hatje et al (2006), os quais verificaram altos conteúdos metálicos no sedimento do rio Subaé com impacto na estrutura da comunidade bentônica. Teores elevados de Pb foram também encontrados em amostras biológicas no estuário do Subaé, acima dos limites de qualidade em moluscos e crustáceos (Santos et al., 2013), o que constitui risco não somente para a fauna residente, como também para as populações humanas que extraem e consomem esses organismos.

Assim como observado para o norte, a região nordeste da baía é também uma área enriquecida por elementos traço, em razão da maior concentração de empreendimentos, estabelecidos na BTS principalmente a partir de 1970. A industrialização contribuiu para a intensificação do crescimento econômico e populacional nessa região (Hatje et al., 2009; Andrade et al., 2017), mas também favoreceu o incremento das concentrações metálicas em diversos compartimentos, incluindo solo, sedimento (Rocha et al., 2016; Silva-Júnior et al., 2016; Santos et al., 2021) e biota (Amado-Filho et al., 2008; Barbosa et al., 2019), com impacto sobre a biodiversidade da BTS e a qualidade dos manguezais. Estudos têm demonstrado concentrações elevadas em bivalves nessa região, acima dos limites permitidos pela legislação brasileira, como encontrado para o Zn (*Crassostrea rhizophorae*, $4733 \pm 1291 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, Amado Filho et al., 2008), Ni (*Crassostrea rhizophorae*, $1990 \pm 91.4 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, Amado Filho et al., 2008) e Cu (*Crassostrea rhizophorae*, $556 \pm 153 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco, Amado Filho et al., 2008; *Lucina pectinata*, $376 \mu\text{g g}^{-1}$, peso úmido, Barbosa et al., 2019).

Além da contaminação metálica, valores elevados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) também foram observados em sedimento, biota, material particulado atmosférico e em suspensão nesta baía, associados à queima de combustíveis veiculares e de embarcações, ao transporte de petróleo e à atividade portuária (Celino e Queiroz, 2006; Rocha et al., 2012).

A contaminação tem contribuído para a diminuição do número de espécies na BTS (Ferreira et al., 2012) e para a redução da qualidade dos manguezais, com comprometimento da pesca artesanal e da mariscagem desenvolvidos por comunidades tradicionais, impactando a saúde e a economia dessas populações (Freitas et al., 2012; Carvalho, 2020; Carvalho e Vidal, 2020).

Apesar do grande número de publicações indicando enriquecimento por contaminantes nesta baía, principalmente por elementos traço, grande parte dos estudos desenvolvidos foram dedicados a investigação dos teores totais no solo e nos sedimentos, com os trabalhos sobre a biodisponibilidade baseados principalmente na quantificação de Sulfetos Ácidos Voláteis e metais extraídos simultaneamente, AVS-Me (Onofre et al., 2007; Silva-Júnior et al., 2016; Brito et al., 2020). Essa técnica apresenta limitações no que diz respeito à quantificação dos sulfetos, com subestimação das concentrações desta fração no sistema (Luther, 2005), bem como da biodisponibilidade metálica (Cooper e Morse, 1998; Otero et al., 2000a), uma vez que desconsidera as outras associações estabelecidas entre os metais e as demais frações geoquímicas do solo/sedimento (Huerta-Días e Morse, 1992; Otero et al., 2000b; Otero e Macías, 2003). Diferente da técnica AVS-Me, a extração sequencial dos metais (Tessier, 1979; Rauret et al., 1998) permite a análise da distribuição dos elementos traço nas diferentes frações geoquímicas do solo/sedimento e favorece uma análise mais completa a respeito da mobilidade de cada elemento e dos processos que regulam a sua disponibilidade para a biota.

1.1.3. Biodisponibilidade de poluentes em manguezais

Os manguezais são ambientes de deposição com padrões variáveis de sedimentação de grãos finos e de matéria orgânica, em função da variabilidade nas condições hidrodinâmicas entre as áreas (Lessa et al., 2000; Dominguez & Bittencourt, 2009). Em razão disso, tendem a acumular poluentes orgânicos e elementos traço em graus variados nos solos e sedimentos, associados aos esgotos domésticos, às atividades aquícolas, portuárias e industriais (Yang et al., 2010; Ribeiro et al., 2016; Rocha et al., 2016; Thinh et al., 2018).

A capacidade dos manguezais de acumular contaminantes faz dos seus solos sumidouros, e ao mesmo tempo fontes secundárias, tanto de elementos traço como de hidrocarbonetos (Huang et al., 2021; Araújo et al., 2022; Castro et al., 2022), o que ameaça a qualidade desse ecossistema e impõe riscos tanto à biota residente como às populações humanas (Hatje et al., 2006; Carvalho e Vidal, 2020).

Os poluentes presentes no solo/sedimento podem apresentar-se em condições variáveis de biodisponibilidade, a depender das características físico-químicas do sistema (Otero et al., 2010; Jia et al., 2016; Castro et al., 2022), podendo sofrer bioacumulação nos tecidos vivos e atingir concentrações elevadas (Amado-Filho et al., 2008; Firat et al., 2008; Zhang et al., 2022). A assimilação pela biota é dependente dos atributos físico-químicos do solo/sedimento, como o Eh, pH, salinidade, matéria orgânica e textura do solo (Otero et al., 2010; Bayen, 2012; Araújo et al., 2022), os quais influenciam na mobilidade, na disponibilidade e na toxicidade dos poluentes. Além dos fatores ambientais, a bioacumulação também é afetada pelas características fisiológicas dos organismos, as quais são variáveis entre as espécies (Rainbow e White, 1989; Amado-Filho et al., 2008; Ahmad et al., 2022), bem como entre populações da mesma espécie (Rainbow et al., 2009; Duarte et al., 2019). A diversidade fisiológica favorece padrões biodinâmicos de acumulação distintos entre os organismos que refletem em habilidades diferentes para a bioconcentração, metabolização, desintoxicação e excreção dos poluentes (Rainbow, 2007; Rainbow & Luoma, 2011; Duarte et al., 2019).

Entender os processos ambientais que regulam a dinâmica desses poluentes nesses sistemas é importante para a compreensão da mobilidade e biodisponibilidade de contaminantes, bem como dos riscos associados tanto à biota residente como à população humana.

1.1.3.1. Biodisponibilidade de elementos traço

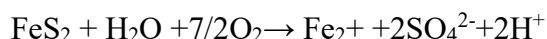
Os elementos traço presentes nos manguezais podem estar associados às diferentes frações geoquímicas do solo ou sedimento, podendo estar presentes na estrutura mineral silicatada (Espinosa et al., 2011; Chakraborty et al., 2015a), precipitados com os sulfetos (Queiroz et al., 2018a, Castro et al., 2022), complexados à matéria orgânica (Du Laing et al., 2009; Chakraborty et al., 2015a,b;2016), adsorvidos ou ocluídos aos oxihidróxidos de Fe (Du Laing et al., 2009; Queiroz et al., 2018b., Moushmi et al., 2022), ou presentes em fases mais lábeis, como a fração trocável e carbonato (Espinosa et al., 2011; Araújo-Júnior et al., 2016; Coringa et al., 2016).

Elementos associados à matriz silicatada são considerados inertes (não-biodisponíveis), enquanto nas demais frações podem apresentar graus variados de mobilidade e biodisponibilidade. Entre as fases potencialmente biodisponíveis, a matéria orgânica do solo (MOS) forma complexos com alguns metais, controlando sua distribuição e a mobilidade nos solos (Doig e Liber, 2006; Chakraborty et al., 2015a,b). Sua origem neste ecossistema pode estar associada à fontes alóctones, incluindo às entradas marinhas (plâncton, algas marinhas) e fluviais (plantas terrestres), e autóctones, oriundas da produção local pelo bosque de mangue (Marchand et al., 2003; Bouillon et al., 2008; Ranjan et al., 2011; Leng e Lewis, 2017), apresentando variação tanto nos teores como na composição química entre os diferentes manguezais (Chakraborty et al., 2016; Ferreira et al., 2022).

Estudos tem demonstrado a formação de complexos entre a MOS e metais, como o Cu, Ni, e Hg, principalmente (Marchand et al., 2006; Zhou et al., 2010; Chakraborty et al., 2015a,b), mas com padrões variáveis nas diferentes áreas. Atributos e propriedades do solo, como a textura, condições redox, pH e composição da matéria orgânica, assim como a especiação metálica, podem interferir na formação e na estabilidade dos complexos MOS-Metal (Doig e Liber, 2006; Ferreira et al., 2022), os quais tendem a ser maiores em solos com teor de grãos finos mais elevados e em condições redox mais reduzidas (Chakraborty et al., 2015b; Ferreira et al., 2022). Do mesmo modo, a origem da MOS também influencia na formação de complexos, com metais apresentando afinidades diferentes para o material orgânico de origem marinha e terrestre (Chakraborty et al., 2015b; 2016).

Os sulfetos e os oxihidróxidos de Fe também constituem frações importantes no controle da distribuição metálica em solos de manguezais, mas com uma importância relativa nas diferentes áreas em razão das variações nas condições redox (Otero et al., 2010; Araújo-Júnior et al., 2016). A alternância redox nos sistemas edáficos nos manguezais, assim como em outras zonas úmidas costeiras, permite a formação e dissolução de oxihidróxidos e sulfetos, em resposta às reações de oxido-redução (Otero e Macías, 2003; Otero et al., 2010), conforme explicado nas reações 1 e 2.

(Reação 1, Otero et al., 2010) - Oxidação do sulfeto de Fe (pirita):



(Reação 2, Carignan e Nriagu, 1985) - Redução do oxihidróxido de Fe:



Fatores associados à localização do manguezal, microtopografia e condições climáticas influenciam nas flutuações da maré e no tempo de saturação hídrica dos solos e sedimentos, afetando as condições redox e a partição geoquímica do Fe (Berrêdo et al., 2016; Ferreira et al., 2021; 2022). Do mesmo modo, a bioturbação pela biota e a liberação de oxigênio pelas raízes da vegetação do bosque também exercem influência no estado de oxidação dos solos e sedimentos dos manguezais, afetando a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais presentes (Ferreira et al., 2007a; Pi et al., 2009; Araújo-Júnior et al., 2016).

Os metais associados aos carbonatos e à fase trocável do solo tendem a estar mais facilmente biodisponíveis, em comparação com as frações oxihidróxido, matéria orgânica e sulfeto, com valores bioacumulados geralmente positivamente correlacionados às concentrações nessas fases (Baumann e Fisher, 2011; Araújo – Júnior et al., 2016). Deste modo, os padrões de transporte e a biodisponibilidade de metais são variáveis e refletem tanto as particularidades na especiação química de cada elemento como as condições geoquímicas do solo e sedimento (Huerta-Días e Morse, 1992; Otero e Macías, 2003; Chakraborty et al., 2016).

1.1.3.2. Biodisponibilidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPA's, compostos constituídos por dois ou mais anéis aromáticos de C e H, apresentam diferentes massas moleculares e em razão disso possuem graus variados de persistência, biodisponibilidade e de toxicidade (Farias et al., 2008; Garcia et al., 2014). Fatores como a taxa de sedimentação, textura do solo e o conteúdo de matéria orgânica influenciam na distribuição e nas concentrações destes compostos nos manguezais (Bayen, 2012; Jia et al., 2016; Robin e Marchand, 2022), bem como afetam a degradação desses poluentes pela comunidade microbiana (Farias et al., 2008).

Tendem a ser encontrados em solos com maior teor de grãos finos e de matéria orgânica (Robin e Marchand, 2022), os quais reduzem a biodisponibilidade destes compostos para os microorganismos e influenciam no decaimento dos seus teores no ambiente, mais elevado em solos de textura mais arenosa (Farias et al., 2008).

Compreender os padrões de biodisponibilidade de poluentes exibidos nos solos dos manguezais em relação às particularidades físico-químicas dos solos de cada área é importante para o entendimento dos fatores que afetam a exposição, persistência e a transferência destes contaminantes para a biota. Estas informações podem auxiliar na gestão dos riscos ambientais nestes ecossistemas e na definição de medidas para restauração/remediação dos ambientes impactados.

1.2. OBJETIVO GERAL

Tendo em vista as ameaças associadas à contaminação química na BTS, o enriquecimento dos solos com poluentes orgânicos e inorgânicos, e a escassez de informações a respeito do comportamento geoquímico dos elementos traços nesta baía, esta tese teve como finalidade estudar o comportamento espacial e sazonal da geoquímica e a biodisponibilidade de metais em solos, assim como os riscos associados à transferência destes elementos e de poluentes orgânicos para a biota (*Ucides cordatus*) em manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.

1.2.1. Objetivos específicos

- Investigar o comportamento sazonal e espacial dos componentes e atributos do solo, sua relação com os processos biogeoquímicos nestes ambientes e sua influência na biodisponibilidade de metais.
- Analisar o padrão espacial e sazonal da biodisponibilidade de elementos traço (Cu, Zn, Cr, Pb, Cd e Ni) em solos de manguezais desta baía em relação às características físico-químicas dos solos e aos processos biogeoquímicos que controlam a mobilidade e a disponibilidade destes elementos nestes sistemas.
- Investigar os teores de elementos traço, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) e Bifenilas Policloradas (PCB's) em tecidos de *Ucides cordatus* na BTS, e avaliar as respostas à exposição por meio de biomarcadores genéticos e bioquímicos.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA



*Manguezal de Ilha de Maré, Baía de Todos os Santos.
(Fonte: elaborado pelo autor, 2021).*

2. METODOLOGIA

2.1. ÁREA DE ESTUDO

O estudo foi realizado em quatro manguezais da Baía de Todos os Santos (BTS, Figura 3): dois localizados na entrada da baía (Cacha Pregó, CP; e Ponta Grossa, PG), áreas com menor concentração de empreendimentos, um localizado na região nordeste (Ilha de Maré – IM), próximo a centros industriais e portos marítimos, e um localizado na região norte (Pitinga - PT), no estuário do rio Subaé, área com histórico de contaminação por metais associada a uma metalurgia desativada (Hatje et al., 2006; 2009; Anjos et al., 2012; Rocha et al., 2012).

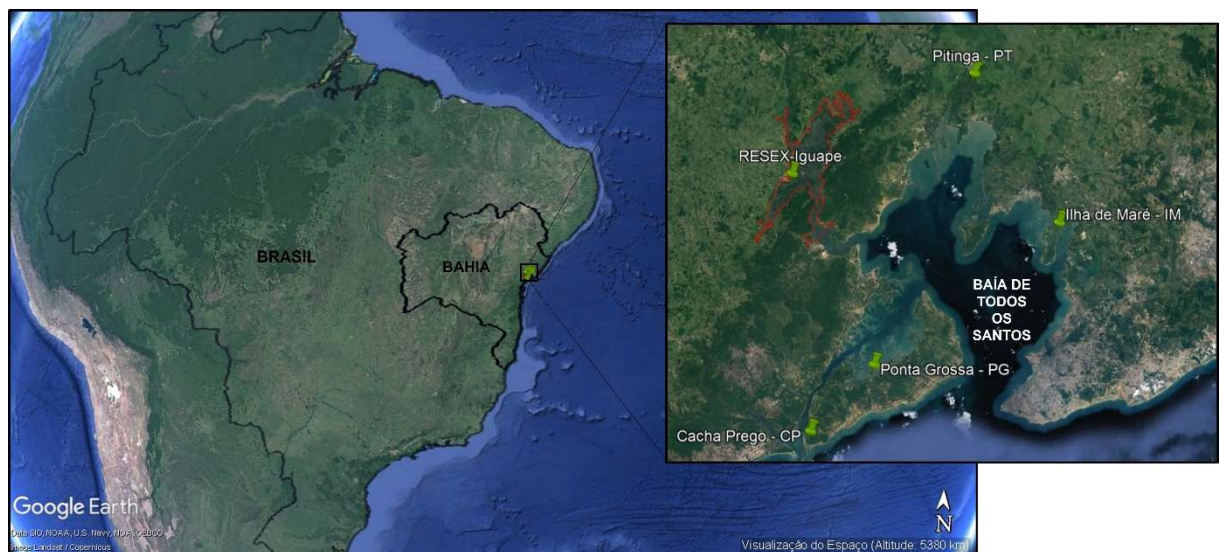


Figura 3 -Mapa de localização dos pontos de amostragem em manguezais da Baía de Todos os Santos (Google Earth, 2023).

Os manguezais de IM e CP são constituídos por um bosque monoespecífico de *Rhizophora mangle* (L.), enquanto PT e PG possuem bosques mistos, constituídos por *R. mangle* e *Laguncularia racemosa* (L.) (Figura 4). Esses locais foram escolhidos para cobrir diferentes setores da BTS, analisando as possíveis variações espaciais em razão da maior e menor exposição a estressores antropogênicos, da constituição dos diferentes bosques e das

características do solo de cada manguezal, a fim de estabelecer valores de *baseline*, bem como compreender melhor os processos de transferência do solo para a biota.



Figura 4 - Bosques de mangue dos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ilha de Maré (IM), Ponta Grossa (PG) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos.

2.2. AMOSTRAGEM

Amostras de solos e folhas de mangue foram coletadas em maré baixa na estação seca (DS), entre dezembro de 2020 e fevereiro de 2021, e na estação chuvosa (WT), nos meses de junho e julho de 2021. Em cada área e em cada estação foram coletadas 12 amostras compostas da parte superficial do solo (0 – 5 cm), e 12 na profundidade 15-30 cm, cada uma constituída por três subamostras, utilizando trado em aço inoxidável. Adicionalmente foram coletadas doze amostras compostas de folhas de mangue de *R. mangle*, em CP e IM, e de *R. mangle* e *L. racemosa* em PG e PT, considerando as espécies representativas de cada bosque. Cada amostra composta foi constituída por 12 folhas de três indivíduos do bosque, para cada espécie.

Doze espécimes de *Ucides cordatus* machos (largura da carapaça >60mm) foram coletados em cada manguezal no período seco de 2019, no período seco de 2020/2021 e na estação

chuvosa em 2021. Para as análises de biomarcadores, exemplares de *U. cordatus* foram coletados em 2022 nos manguezais de Ilha de Maré (manguezal mais exposto à contaminação), Cacha Pregó (zona controle) e na Reserva Extrativista Marinha da Baía do Iguape (Resex-Iguape), na margem oeste da Baía de Todos os Santos, também definida como zona controle. Todas as coletas foram autorizadas pelo Ministério do Meio Ambiente do Brasil, através do Conselho de Gestão do Patrimônio Genético, conforme cadastro AB56129 vinculado ao projeto de investigação intitulado “Desenvolvimento do Índice de Qualidade das Florestas de manguezais na Baía de Todos Santos (BTS), Bahia” (nº441389/2017-1) financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) do Ministério da Ciência, Tecnologias e Inovações do Brasil.

2.3. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

2.3.1. Atributos e componentes do solo

2.3.1.1. pH, Eh, textura e teor de água

As amostras de solo foram caracterizadas quanto ao pH e Eh, utilizando o medidor portátil HI8424, Hanna Instruments. O eletrodo de pH foi previamente calibrado com padrões de pH 4 e 7 e o Ehmetro foi testado com a solução padrão redox 220 mV (Hach Be right). A textura foi determinada a partir do peneiramento em peneira de malha de 2mm para obtenção da Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), e em peneira de 0,053 mm para determinação do teor de areia e da fração fina (silte mais argila) (Almeida et al., 2012). Para o cálculo do teor de água, 1 g de cada amostra de solo úmido foi submetido a secagem em estufa por 48h, a 60°C (Zhang e Zhang, 2017). Após secagem, as amostras foram depositadas em dessecador para resfriamento e em seguida foram novamente pesadas. A umidade foi calculada a partir da diferença entre a massa úmida e seca, expressa em porcentagem.

2.3.1.2. COT, CT, NT e razões isotópicas de C ($\delta^{13}C$) e N ($\delta^{15}N$)

Nas amostras de solo e plantas, o carbono orgânico total (COT%) e o carbono total (CT%), respectivamente, bem como o nitrogênio total (NT%), foram determinados em um analisador elementar (FlashEA1112), enquanto as razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}C$) e nitrogênio ($\delta^{15}N$) foram determinadas em um analisador elementar (FlashEA1112) acoplado ao espectrômetro de massa de razão isotópica Delta V Advantage (ThermoFinnigan). As amostras foram pesadas em cápsulas de estanho usando uma balança UMX-2 (Mettler Toledo) e os resultados de $\delta^{15}N$ e $\delta^{13}C$ foram expressos em ‰ relativos ao ar atmosférico e VPDB (Viena Pee Dee Belemmite), respectivamente. Em cada sequência analítica, os seguintes padrões secundários foram usados

para $\delta^{15}\text{N}$: USGS 40 (-4,52‰), USGS41a (+47,55‰) (IAEA-N-1 (+0,4‰), IAEA-N-2 (+20,3‰) e USGS-25 (-30,4‰). Para $\delta^{13}\text{C}$, use: USGS 40 (-26,39‰), USGS41a (+36,55‰), NBS 22 (-30,031‰) e USGS 24 (-16,049‰) Para avaliar a precisão (desvio padrão), acetanilida foi utilizado como padrão, resultando em $\pm 0,15\%$ (n=10). As análises de C, N, bem como os seus isótopos, foram realizadas pelo Serviço de Apoio à Investigação (SAI) da Universidade de A Coruña.

Antes das análises, todas as amostras de solo foram submetidas ao ataque ácido com 10 ml de HCl (1N), para eliminação de carbonatos (Schumacher, 2002). Após adição da solução ácida, as amostras foram agitadas por 1h, centrifugadas para retirada do HCl, lavada cinco vezes com água deionizada e submetidas a secagem em estufa a 40°C. As amostras de folhas foram lavadas várias vezes com água destilada para eliminar todo o material aderido.

2.3.1.3. Determinação de metais no solo (Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd e Pb)

O conteúdo total dos metais foi determinado a partir de 0.5 g de amostra seca moída e digerida utilizando 9 ml de ácido nítrico (HNO_3 65%) e 3 ml de ácido clorídrico (HCl 37.5%) ultrapuros, em sistema fechado em forno de micro-ondas (Milestone; ETHOS EASY), determinado por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS-Perkin Elmer).

2.3.2. Extração sequencial dos metais (Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Pb e Cd)

A extração sequencial das fases metálicas foi obtida segundo o método BCR (Rauret et al., 2000) e a sequência proposta por Tessier et al. (1979), conforme descrição a seguir:

- F1 (fração solúvel, trocável e ligada aos carbonatos – ExCa): foram adicionados 30 ml de ácido acético (0.11 mol L^{-1} ; pH = 4.5) à cada amostra (2g de amostra úmida), as quais foram agitadas durante 16 h a 25°C. Após agitação as amostras foram centrifugadas para retirada do sobrenadante (fração 1), lavadas com água ultrapura e novamente centrifugadas, procedimento que se repetiu entre cada etapa;

- F2 (fração associada aos oxihidróxidos de ferro amorfo - Am): ao resíduo da fração anterior foram adicionados ao solo lavado 20 ml de solução contendo 20 g de ácido ascórbico + 50 g de citrato de sódio + 50 g de bicarbonato + 1 L de H_2O ultrapura e $\text{N}_2(\text{g})$, (pH 8). As amostras com a solução foram agitadas por 24h a 25°C, seguido de centrifugação para coleta do extrato e lavagem;

- F3 (fração ligada aos oxihidróxidos de ferro cristalino - Cr): foram adicionados 20 ml de solução contendo 73.925 g de citrato de sódio + 9.24 g de NaHCO_3 em 1 L de H_2O ultrapura

mais 3 g de ditionito de sódio em cada amostra, com agitação por 30 min a 75 °C, seguido de centrifugação para coleta do extrato e lavagem;

- F4 (formas reduzidas, associada à matéria orgânica e sulfetos oxidáveis - Red): foram adicionados 10ml de H₂O₂ (8.8M) com aquecimento em banho-maria a 85 °C até evaporação para 3 ml, quando foi realizada uma segunda adição de 10 ml de H₂O₂. As amostras seguiram em aquecimento (85 °C, banho-maria) até evaporação para 1 ml, quando foram adicionados 50 ml de solução de AcNH₄, com agitação por 16h a 25°C.

O valor da Fração Residual (FR) foi calculado a partir da diferença entre a concentração total obtida pela digestão em forno micro-ondas e o somatório das frações biodisponíveis ($\sum F1 \rightarrow F4$). Os teores nas frações foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS – Perkin Elmer).

A fração reativa foi considerada como o somatório da fração de metal trocável, metal associado aos carbonatos e aos oxihidróxidos de Fe (cristalinos e amorfos), enquanto que a fração oxidável considera os metais associados à matéria orgânica e à fração piritizada (Huerta Diaz & Morse, 1992). Considerando a distribuição de cada metal na fração reativa e oxidável, se determinou o grau de piritização do Fe (DOP; Berner, 1970, fórmula 1) e o grau de piritização dos metais traço (DTMP, Huerta-Diaz & Morse, 1992, fórmula 2), assumindo que a maior parte do metal da fração oxidável está como metal pirítico (Mepyr).

$$DOP = (F_{epyr} / (\sum F1 \rightarrow F4)) * 100 \quad [1]$$

$$DTMP = (M_{epyr} / (\sum F1 \rightarrow F4)) * 100 \quad [2]$$

2.3.3. Extração da pirita e análises

Para a extração da pirita, 10g de amostra úmida de solo de cada área foi liofilizada por 48h e posteriormente desagregada suavemente utilizando almofariz e pistilo de ágata. Os solos secos foram inseridos em funis de decantação com bromofórmio ($\rho=2.89 \text{ g.cm}^{-3}$) e agitados para decantação por uma noite. No dia seguinte os minerais separados na parte inferior do funil foram recolhidos, lavados com acetona e analisados em microscópio eletrônico de varredura por emissão (FESEM, Ultra-Plus, Zeiss, Germany) (Otero et al., 2023). Antes das análises as amostras foram submetidas à metalização com irídio (Ir), utilizando o metalizador Quorum, modelo Q150TS. A determinação da composição química superficial foi realizada pelo detector EDS, modelo INCA-X act/OXFORD).

Um total de 57 imagens foram geradas no FESEM, a partir das quais foram identificadas as piritas, as quais foram caracterizadas quanto à morfologia e tamanho. As análises foram

realizadas na unidade de microscopia eletrônica e confocal do edifício de apoio à investigação, CACTUS, da Universidade de Santiago de Compostela.

2.3.4. Determinação de elementos traço em amostras biológicas

Todos os exemplares de *U. cordatus* foram lavados com água destilada para eliminação da lama e em seguida dissecados para retirada das brânquias, hepatopâncreas e músculo. Os tecidos extraídos foram liofilizados (Liofilizador LIOTOP L101) por 72h, moídos e digeridos em bloco digestor com 7 ml de HNO₃ e 2 ml de H₂O₂ de qualidade ultrapura. Todas as análises foram realizadas a partir de amostras compostas (*pool*), cada uma constituída por tecidos de três espécimes.

As amostras de folhas foram lavadas em água deionizada, submetidas a secagem em estufa por 72h, moídas e digeridas em placa de aquecimento com 9ml de HNO₃ (65% p/p). O material digerido foi avolumado a 50 ml com água ultrapura (Mili-Q). Todos os analitos, em todas as matrizes estudadas, foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS-Perkin Elmer) e o método analítico foi validado por meio de material de referência certificado de solo (SO-3, *Canadian Certified Reference Material Project, Canadá*), de folha (NIST – 1547) e de amostra animal (NIST - 1577b, *bovino liver*), conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Concentração de elementos traço em amostras de referência certificadas (mg kg⁻¹, para Cu, Zn, Ni, Cr e Pb, e % para o Fe) e respectivos valores de recuperação em solo (SO-3, *Canadian Certified Reference Material Project, Canadá*) folha (NIST - 1547) e amostra animal (NIST - 1577b, *bovino liver*). NC, valor não certificado; NA, não analisado e LD, limite de detecção.

	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Fe
<i>Solo</i>						
Valor certificado	17.0 ± 1.0	52.0 ± 3.0	16.0 ± 3.0	26.0 ± 3.0	14.0 ± 3.0	1.5
Valor encontrado	14.6 ± 0.1	47.0 ± 0.5	< LD	32.6	19.4 ± 0.1	1.3 ± 0,0
Recuperação	85.9%	90.4%	-	125.4%	138.6%	86.7%
<i>Folha</i>						
Valor certificado	3.8 ± 0.4	18.0 ± 0.5	0.7 ± 0.1	NC	0.9 ± 0.0	219.8 ± 6.8
Valor encontrado	3.6 ± 0.5	23.8 ± 4.8	< LD	-	<LD	NA
Recuperação	94.7%	132.2%	-	-	-	-
<i>Fígado bovino</i>						
Valor certificado	160.0 ± 8.0	127.0 ± 16.0	NC	NC	0.1 ± 0.0	184.0 ± 15.0
Valor encontrado	145.0 ± 2.4	102.6 ± 0.1	-	-	< 0.1	NA
Recuperação	90.6%	79.4%	-	-	-	-

2.3.5. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Bifenilas Policloradas em solos e em *Ucides cordatus*

As amostras de solo e os tecidos comestíveis de *Ucides cordatus* (hepatopâncreas e músculo), foram analisados para determinação dos teores de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos naftaleno [NAP], acenaftileno [ACY], acenafteno [ACP], fluoreno [FLR], fenantreno [PHE], antraceno [ANT], fluoranteno [FLT], pireno [PYR], benzo (a) antraceno [B(a)A], criseno [ChR], benzo (b,j) fluoranteno [B(b)F + B(j)F], benzo (k) fluoranteno [B(k)F], benzo (a) pireno [B(a)P], dibenzo (a,h) antraceno [DhA], benzo (g,h,i) perileno [B(ghi)P], indeno (1,2,3-cd) pireno [IcP] e de Bifenilas Policloradas [PCB 28,52,101, 138, 153, 180].

A extração dos HPA's foi realizada de acordo com o método EPA 3545 e os teores foram determinados por espectroscopia de gases-massas (CG/MS), segundo o método EPA 8270C, com um limite de sensibilidade de 0.001 mg kg⁻¹. As amostras e os extratos foram conservados em recipientes de vidro lavados previamente com metanol e acetona a 3°C até as análises.

Foram considerados os valores de [B(a)P], [B(a)A], [B(b)F] e (ChR) na análise dos caranguejos, tendo em vista o estabelecido no Regulamento da União Européia nº 835/2011, a qual considera estes indicadores na definição do conteúdo máximo de hidrocarbonetos em alimentos. Nesta resolução é considerado como indicador tanto o valor isolado do B(a)P, como o somatório dos valores para o B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR.

Para as análises dos PCB's as amostras de solo e de tecido animal foram dopadas com isômeros tóxicos marcados com carbono-13 e depois mantidas em repouso por três horas. A extração foi realizada com tolueno em *soxhlet* por 8 horas, até evaporação, com redissolução posterior em hexano. As amostras foram depois tratadas com ácido e separadas para concentração da fase orgânica em rotaevaporador até atingir um volume aproximado de 5 mL. Em seguida foi realizada a purificação em equipamento automatizado de cromatografia. A detecção foi realizada a partir de espectrometria de alta resolução (Thermo Scientific DFS) com ionização eletrônica. Os compostos foram identificados pelo sinal dos íons moleculares M e M⁺² ou M⁺⁴ do isômero nativo e o correspondente marcado com carbono-13, pela razão isotópica correta e pelos tempos de retenção cromatográfica.

As análises dos HPA's e dos PCB's foram realizadas pelo Serviço de Apoio à Investigação (SAI) da Universidade de A Coruña.

2.3.6. Análises de biomarcadores em *Ucides cordatus*

2.3.6.1. Biomarcadores enzimáticos (atividade da Glutathione-S-transferase, GST e da Catalase, CAT)

A análise da atividade da GST e da CAT foram realizadas nos caranguejos coletados em Ilha de Maré, manguezal impactado, e na Reserva Extrativista do Iguape, zona controle (Fig.3). Todas as análises foram realizadas no laboratório de Ecotoxicologia Aquática do Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas (CCAAB) da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (UFRB), no Brasil.

Os animais coletados foram transferidos para uma caixa plástica contendo gelo até que sua atividade metabólica fosse visivelmente reduzida. A seguir, com material cirúrgico, foi feita incisão na região do cefalotórax para retirada do hepatopâncreas. Os hepatopâncreas foram imediatamente transferidos para criotubos de 1,5 mL (Eppendorf®), identificados e armazenados em ultracongelador (Sanyo®, Ultra Low) a -80 °C para determinação da atividade das enzimas CAT e GST. Devido ao tamanho reduzido do material biológico, cada amostra foi composta por *pools*, utilizando hepatopâncreas de três indivíduos adultos.

O *pool* de amostras congeladas foi homogeneizado em solução tampão fosfato (pH 6,8) na proporção de 1:10 (peso:volume) em recipiente resfriado com gelo. A seguir, o material homogeneizado foi centrifugado a 10.000 RPM por 20 minutos em centrífuga (Hettich®, MIKRO 220R) refrigerada a 4°C. Após a centrifugação, o sobrenadante foi separado com o auxílio de uma micropipeta e transferido para criotubos previamente identificados. As amostras foram armazenadas em ultracongelador a -80 °C para posterior determinação da atividade das enzimas CAT e GST.

A atividade da CAT ($\text{nmol H}_2\text{O}_2 \text{ min}^{-1} \text{ mg pt}^{-1}$) foi determinada com base na degradação do H_2O_2 exógeno, gerando H_2O e O_2 como subprodutos (Aebi, 1984). As leituras foram realizadas em triplicata com espectrofotômetro UV/Vis (Biochrom Libra®, S21/S22, software Reaction cinética), utilizando cubetas de quartzo e comprimento de onda de 240 nm. A atividade da GST ($\text{nmol CDNB min}^{-1} \text{ mg pt}^{-1}$) foi determinada com base na catalisação da reação de conjugação do substrato 1-26 cloro-2,4-dinitrobenzeno (CDNB) com glutathione reduzida em um comprimento de onda de 340 nm em acrílico cuvetes (Keen et al., 1976). A concentração total de proteínas hepáticas foi quantificada com kit comercial (Doles®).

2.3.6.2. Biomarcadores genéticos (testes de micronúcleos - MN)

As análises de micronúcleos foram realizados nos caranguejos coletados em Ilha de Maré, zona impactada, e em Cacha Preggo, zona controle, no laboratório de Macroinvertebrados

bentônicos da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia. Para as análises, 1 mL de hemolinfa foi extraído de cada caranguejo, inserindo-se uma seringa hipodérmica com agulha na membrana da articulação entre o carpo e o própodo do quelípode. Em seguida a agulha foi removida da seringa e uma gota de hemolinfa foi aplicada sobre a face superior de uma lâmina histológica, realizando um esfregaço com outra lâmina limpa (lâmina de arrasto). As lâminas com esfregaço fresco foram secas ao ar (20 min.) à temperatura ambiente e, posteriormente, imersas em solução de Carnoy (metanol/ácido acético 3:1), por 20 minutos, para fixação da amostra de hemolinfa e novamente secas ao ar (Pinheiro et al., 2013).

Todas as lâminas foram coradas por imersão em solução de 2% de Giemsa em tampão fosfato pH 6,8 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$), por 20 minutos. Em seguida as lâminas coradas foram retiradas do corante e enxaguadas com água deionizada (Duarte et al., 2016). Após secagem completa, cada lâmina recebeu uma gota de Entellan® para instalação e fixação de uma lamínula sobre o esfregaço de hemolinfa.

A contagem das células e verificação de sua condição (normal ou com malformação nuclear – micronúcleos) foi realizada sob microscópio binocular Olympus® (modelo CX31), em aumento 1.000X e óleo de imersão. Células micronucleadas foram identificadas de acordo com Countryman & Heddle (1976) e Duarte et al. (2016). Ao todo foram confeccionadas duas lâminas de cada animal visando garantir o número mínimo de 1.000 células a serem contadas (Pinheiro et al., 2013; Duarte et al., 2016).

2.4. Estatística

Os resultados foram analisados utilizando estatística descritiva (Sigmaplot 12.0) e o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis foi aplicado a um nível de 5% de significância (XLSTAT 2014) para comparar os resultados obtidos em cada uma das áreas de estudo. A análise não-paramétrica foi escolhida devido à maior robustez e menor necessidade de suposições estatísticas (Reimann et al., 2008). Do mesmo modo, análises de correlação (análise multivariada) foram realizadas para verificar possíveis associações entre as variáveis estudadas.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE I

VARIAÇÃO SAZONAL E ESPACIAL DOS ATRIBUTOS E COMPONENTES DOS SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS



Manguezal de Acupe, Santo Amaro, Baía de Todos os Santos. (Fonte: elaborado pelo autor).

Spatiotemporal Variability in Soil Properties and Composition in Mangrove Forests in Baía de Todos os Santos (NE Brazil)

Mônica Arlinda Vasconcelos Ramos

CRETUS. Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultade de Biología, Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.
Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas (CCAAB), Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Brasil.

Augusto Pérez-Alberti

CRETUS. Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultade de Biología, Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.

Gabriel Nuto Nóbrega

Departamento de Ciências do Solo, Centro de Ciências Agrárias (CCA), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil

Xosé Luis Otero

CRETUS. Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultade de Biología, Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.
REBUSC, Rede de Estacións Biolóxicas da Universidade de Santiago de Compostela, Estación de Biología Mariña da Graña (Ferrol), Spain.

Journal MDPI – Land.

DOI: <https://doi.org/10.3390/land12071392>

Fator de impacto: 3.9 (2022).

ISSN: 2073-445X

JCR - Q2 (*Environmental Studies*) / CiteScore - Q2 (*Nature and Landscape Conservation*)



3. VARIAÇÃO SAZONAL E ESPACIAL DOS ATRIBUTOS E COMPONENTES DOS SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

3.1.RESULTADOS

3.1.1. Textura, teor de água, pH e Eh

O teor de areia (Figura 5) variou entre 43.7% e 89.8%, com a textura observada em IM (areia: 47.6±8.6; silte + argila: 52.4±8.6%) significativamente distinta ($p < 0.05$) do padrão observado nos outros manguezais, onde o teor médio da fração areia foi superior a 80%. Embora CP, PT e PG tenham apresentado uma maior proporção da fração areia, o teor de grão fino em profundidade apresentou diferença entre estes manguezais, com os valores em CP (22.6±3.1%) significativamente mais elevados em relação à PT (11.9±3.6%) e à PG (10.6±2.4%). Com exceção do observado em CP, onde os maiores valores da fração areia foram encontrados no solo superficial (0-5 cm), não foram encontradas diferenças significativas com a profundidade nos outros manguezais ($p > 0.05$).

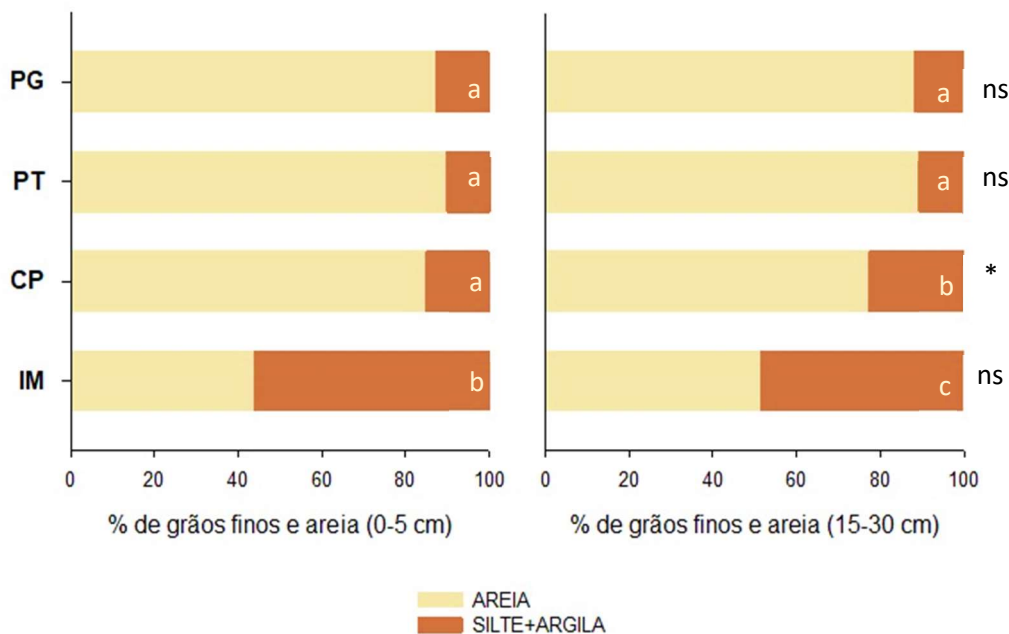


Figura 5 - Percentual de areia e material fino (silte e argila) em solos nos manguezais de Ponta Grossa (PG), Cacha Pregó (CP), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT). Letras minúsculas indicam, para cada profundidade (0-5 cm e 15-30 cm), diferenças significativas para o teor de grãos finos (silte+argila); enquanto que (*) indica diferenças significativas entre as profundidades (0-5 cm e 15-30 cm) na mesma localidade; ns: indica que as variações entre as profundidades dentro da mesma localidade não foram significativas ($p > 0.05$)

O teor de água (Figura 6) variou entre 24% e 153%, com os valores em IM (85-153%, média: 109±16%) significativamente mais elevados em relação às demais áreas, seguido de CP (30-90%, média: 58±14%), tanto na estação seca como na chuvosa ($p<0.05$). Não foi observado um padrão comum em relação aos teores entre as profundidades nem em relação à sazonalidade.

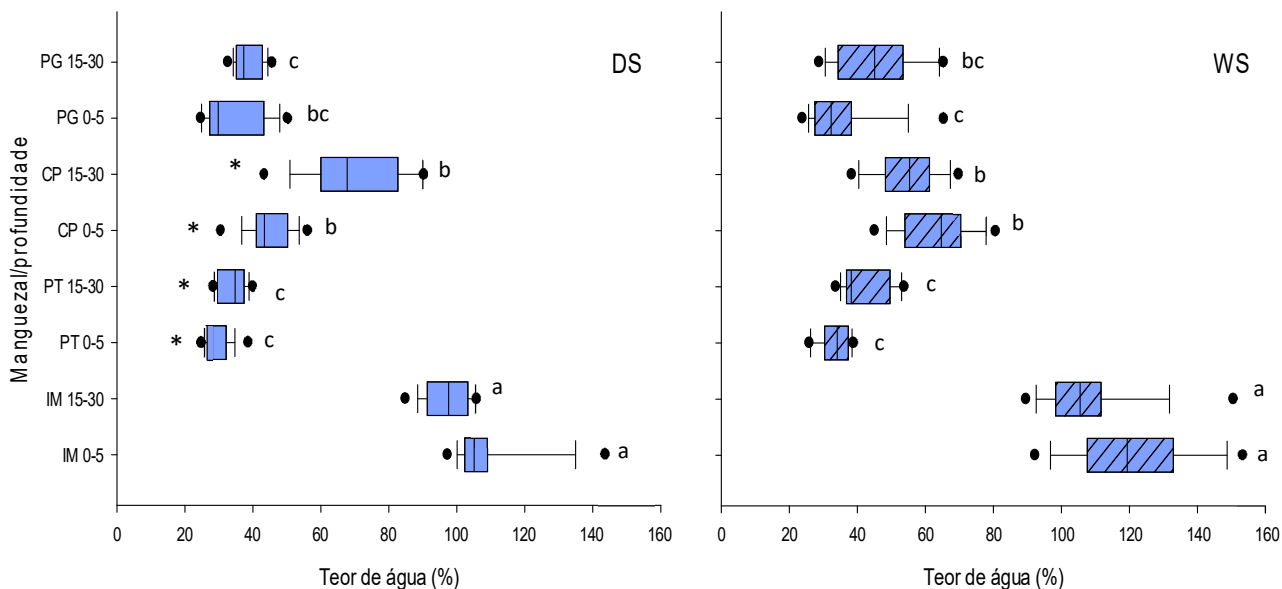


Figura 6 - Teor de água nos solos dos manguezais de Pitinga (PT), Ilha de Maré (IM), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregro (CP), em superfície (0-5 cm) e na profundidade 15-30 cm, na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Para cada período estacional (DS, WS) letras diferentes indicam diferenças significativas entre localidades ($p<0.05$).

O pH no período seco variou entre 4.5 e 7.4, com os solos em PT variando desde muito ácidos a moderadamente ácidos (4.5 – 6.2), enquanto nas demais áreas os valores estiveram próximos à neutralidade, variando entre 6.9 e 7.4. Na estação chuvosa o pH variou entre 6.6 e 7.7, com valores médios próximos à neutralidade em todas as áreas (Figura 7). Variação com a profundidade foi observada no manguezal de PT (estação chuvosa) e IM, nos dois períodos, com valores mais baixos de pH no solo superficial ($p<0.05$). Em relação à sazonalidade, somente em PT foram observadas diferenças significativas ($p<0.05$), com valores na estação seca mais ácidos em relação ao período chuvoso.

O Eh na estação seca oscilou entre +92 mV e +188 mV (Figura 7), com valores médios característicos de solos subóxicos em todos os manguezais, (em geral Eh 100-300 mV: Otero & Macías 2002; 2003; Otero et al., 2009a), exceto em IM, onde os solos em profundidade foram predominantemente anóxicos (93±6 mV). Na estação chuvosa os valores de Eh foram em geral inferiores aos valores observados no período seco (faixa: 30 e 155 mV), correspondendo predominantemente a condições subóxicas em superfície e anóxicas em profundidade em IM, PG e CP (IM: 93±27 mV; PG: 96±15; CP: 90±31 mV). Diferenças sazonais foram observadas no solo superficial e em profundidade em IM, enquanto em PT foram observadas somente em

profundidade ($p < 0.05$). Variação vertical foi observada somente em IM, com os valores mais altos no solo superficial nos dois períodos ($p < 0.05$). O Eh apresentou diferença espacial significativa, com valores mais elevados no manguezal de PT nas duas estações ($p < 0.05$).

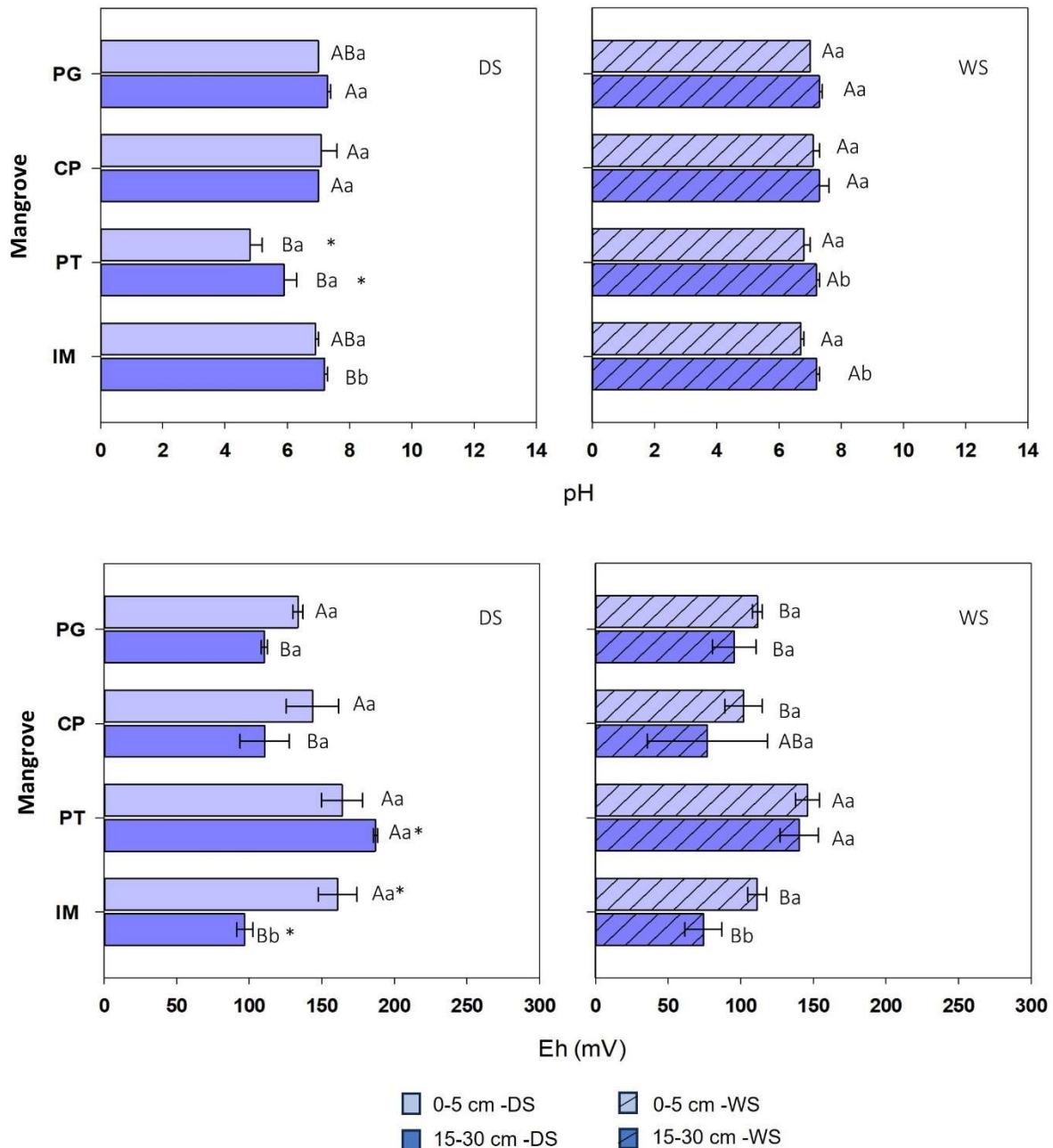


Figura 7 - Variação espacial e sazonal do pH e Eh (PT - Pitinga; IM - Ilha de Maré; PG - Ponta Grossa; CP - Cacha Pregó) no solo superficial (0-5 cm) e em profundidade (15-30 cm). Para cada estação (período seco, DS e período chuvoso, WS) letras maiúsculas distintas indicam diferenças espaciais, e letras minúsculas as diferenças entre as profundidades, enquanto que o (*) indica diferenças sazonais significativas para uma mesma localidade e profundidade.

3.1.2. Carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), C/N e relações isotópicas de C e N em solos

O COT e o NT variaram entre 0.75 – 6.59% e 0.03 – 0.35%, respectivamente, com os maiores teores nos solos de IM, parâmetros que estiveram fortemente e positivamente correlacionados ($r=0.84$; $p<0.001$; $n=6$) em todos os manguezais (Tabela 2). Não foram observadas diferenças sazonais nem variação com a profundidade, exceto em IM para o período DS, onde os maiores teores foram encontrados no solo superficial (COT: $6.01\pm 0.58\%$; NT: $0.32\pm 0.03\%$). A razão C/N variou entre 17.3 e 31.6, sem variação espacial nem sazonal ($p>0.05$). Diferença entre as profundidades foi observada somente em IM na estação seca, com valores mais altos em profundidade (15-30 cm; $p<0.05$).

Tabela 2 - Teor de carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (N total %), relação isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$ ‰), nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$ ‰) e razão C/N nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Cacha Pregro (CP) e Ponta Grossa (PG). Para a mesma estação, letras maiúsculas distintas indicam diferenças espaciais significativas ($p<0.05$), e para uma mesma área, letras minúsculas diferentes indicam diferenças entre as profundidades ($p<0.05$).

LOCAL/PROF.	COT (%)	N total (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	
Estação seca						
IM	0-5 cm	$6.0 \pm 0.5^{\text{Aa}}$	$0.32 \pm 0.03^{\text{Aa}}$	$19.1 \pm 1.3^{\text{Ab}}$	$-26.98 \pm 0.24^{\text{Aa}}$	$2.76 \pm 0.53^{\text{Aa}}$
	15-30 cm	$4.8 \pm 0.3^{\text{Ab}}$	$0.21 \pm 0.02^{\text{Ab}}$	$22.8 \pm 1.1^{\text{Aa}}$	$-26.58 \pm 0.13^{\text{ABa}}$	$2.20 \pm 0.45^{\text{Aa}}$
PT	0-5 cm	$1.3 \pm 0.4^{\text{Ba}}$	$0.07 \pm 0.04^{\text{Ba}}$	$19.9 \pm 3.7^{\text{Aa}}$	$-27.35 \pm 0.21^{\text{Aa}}$	$1.97 \pm 0.52^{\text{Aa}}$
	15-30 cm	$1.1 \pm 0.3^{\text{Ba}}$	$0.05 \pm 0.01^{\text{Ba}}$	$20.2 \pm 3.2^{\text{Aa}}$	$-27.40 \pm 0.54^{\text{Ba}}$	$2.63 \pm 0.51^{\text{Aa}}$
CP	0-5 cm	$2.5 \pm 0.4^{\text{Ba}}$	$0.10 \pm 0.02^{\text{Ba}}$	$24.7 \pm 2.9^{\text{Aa}}$	$-27.18 \pm 0.26^{\text{Aa}}$	$2.13 \pm 0.41^{\text{Aa}}$
	15-30 cm	$3.2 \pm 0.5^{\text{Ba}}$	$0.12 \pm 0.04^{\text{Ba}}$	$26.7 \pm 4.2^{\text{Aa}}$	$-26.77 \pm 0.27^{\text{ABa}}$	$2.18 \pm 0.46^{\text{Aa}}$
PG	0-5 cm	$1.3 \pm 0.7^{\text{Ba}}$	$0.06 \pm 0.04^{\text{Ba}}$	$23.5 \pm 3.2^{\text{Aa}}$	$-26.43 \pm 0.49^{\text{Aa}}$	$1.12 \pm 0.93^{\text{Aa}}$
	15-30 cm	$1.4 \pm 0.0^{\text{Ba}}$	$0.06 \pm 0.00^{\text{Ba}}$	$24.9 \pm 0.7^{\text{Aa}}$	$-26.16 \pm 0.16^{\text{Aa}}$	$0.94 \pm 0.39^{\text{Ba}}$
Estação chuvosa						
IM	0-5 cm	$5.9 \pm 0.9^{\text{Aa}}$	$0.30 \pm 0.06^{\text{Aa}}$	$19.6 \pm 1.3^{\text{Aa}}$	$-26.90 \pm 0.16^{\text{ABb}}$	$2.56 \pm 0.29^{\text{Aa}}$
	15-30 cm	$4.8 \pm 0.3^{\text{Aa}}$	$0.23 \pm 0.01^{\text{Aa}}$	$21.1 \pm 1.7^{\text{Aa}}$	$-26.39 \pm 0.21^{\text{Aa}}$	$2.26 \pm 0.69^{\text{Aa}}$
PT	0-5 cm	$1.5 \pm 0.4^{\text{Ca}}$	$0.06 \pm 0.01^{\text{Ba}}$	$23.2 \pm 4.3^{\text{Aa}}$	$-27.83 \pm 0.33^{\text{Ba}}$	$3.10 \pm 0.63^{\text{Aa}}$
	15-30 cm	$2.1 \pm 0.6^{\text{Ba}}$	$0.08 \pm 0.02^{\text{Ba}}$	$25.7 \pm 1.6^{\text{Aa}}$	$-28.00 \pm 0.34^{\text{Ba}}$	$2.37 \pm 0.30^{\text{Aa}}$
CP	0-5 cm	$3.4 \pm 0.8^{\text{Ba}}$	$0.15 \pm 0.04^{\text{Ba}}$	$22.4 \pm 2.4^{\text{Aa}}$	$-27.04 \pm 0.33^{\text{ABa}}$	$2.63 \pm 0.04^{\text{Aa}}$
	15-30 cm	$2.5 \pm 0.4^{\text{Ba}}$	$0.11 \pm 0.03^{\text{Ba}}$	$23.0 \pm 1.7^{\text{Aa}}$	$-26.51 \pm 0.18^{\text{Aa}}$	$2.74 \pm 0.24^{\text{Aa}}$
PG	0-5 cm	$1.0 \pm 1.2^{\text{Ca}}$	$0.05 \pm 0.03^{\text{Ba}}$	$21.0 \pm 4.4^{\text{Aa}}$	$-26.09 \pm 0.70^{\text{Aa}}$	$1.20 \pm 0.66^{\text{Ba}}$
	15-30 cm	$1.9 \pm 1.2^{\text{Ba}}$	$0.07 \pm 0.04^{\text{Ba}}$	$26.9 \pm 2.3^{\text{Aa}}$	$-26.50 \pm 0.07^{\text{Aa}}$	$1.12 \pm 1.13^{\text{Aa}}$

O $\delta^{13}\text{C}$ variou entre -28.4 e -25.6 ‰, sem diferença sazonal, mas com variação espacial significativa nos dois períodos ($p<0.05$). Os teores em PT na estação seca (profundidade 15-30 cm: $-27.40 \pm 0.54\%$) foram significativamente mais baixos em relação aos valores em PG ($-26.16 \pm 0.16\%$). No período chuvoso os conteúdos no solo superficial em PT também foram inferiores aos valores em PG, bem como foram mais baixos que os teores observados nas demais áreas ($p<0.05$) no solo em profundidade. Diferença entre as profundidades foi observada apenas em IM no período chuvoso, com os valores mais baixos no solo superficial ($p<0.05$).

O $\delta^{15}\text{N}$ (‰) variou entre 0.3 e 3.8 ‰, com os teores em PG no período chuvoso significativamente mais baixos em comparação à PT (solo superficial), e às demais áreas em profundidade ($p < 0.05$). Não foram encontradas diferenças entre as profundidades nem variação sazonal ($p > 0.05$).

3.1.3. Carbono total, nitrogênio total, C/N e composições isotópicas de C e N em folhas

Os teores de C e N na vegetação variaram entre 36.7 e 42.5%, e 0.7 e 1.4% (Tabela 3), sem variação espacial ($p > 0.05$), mas com diferenças significativas entre as espécies em PT, com os valores nas folhas de *Rhizophora mangle* (C: $41.5 \pm 0.5\%$; N: $1.3 \pm 0.2\%$) significativamente mais elevados em relação à *Laguncularia racemosa* (C: $40.5 \pm 0.3\%$; $1.0 \pm 0.2\%$). A razão C/N variou entre 30.3 e 53.9, sem diferenças entre as áreas, mas com variação entre as espécies em PT, e valores mais elevados em *L. racemosa* ($p < 0.05$).

Os teores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ variaram entre -30.6 e -28.6‰, e 0.4 e 3.3‰, respectivamente, com diferenças entre as espécies observadas novamente no manguezal de PT, onde os valores de $\delta^{13}\text{C}$ foram mais altos em *R. mangle*, enquanto o $\delta^{15}\text{N}$ foi mais elevado em *L. racemosa*.

O $\delta^{13}\text{C}$ em *R. mangle* apresentou variação espacial, com valores mais empobrecidos em IM e CP, padrão inverso ao observado para o $\delta^{15}\text{N}$. Nas folhas de *L. racemosa* diferenças entre as áreas foram observadas somente em relação aos valores de $\delta^{15}\text{N}$ ($p < 0.05$), com os teores em PT ($2.93 \pm 0.32\%$) significativamente mais elevados em relação à PG ($1.83 \pm 0.12\%$).

Tabela 3 - Teores de C, N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N nas folhas de *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa* em manguezais da baía de Todos os Santos. Letras distintas indicam as diferenças espaciais dentro da mesma espécie ($p < 0.05$).

Local	C (%)	N (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
<i>Rhizophora mangle</i>					
IM	41.6 ± 0.8^a	1.0 ± 0.2^a	43.5 ± 7.2^a	-29.7 ± 0.4^{bc}	2.7 ± 0.4^a
CP	40.4 ± 0.9^a	1.0 ± 0.1^a	38.7 ± 1.8^a	-30.3 ± 0.3^c	2.2 ± 0.1^a
PT	41.5 ± 0.5^a	1.3 ± 0.1^a	32.8 ± 2.7^a	-28.7 ± 0.1^a	0.9 ± 0.2^b
PG	41.1 ± 1.0^a	1.0 ± 0.2^a	40.6 ± 7.2^a	-29.4 ± 0.4^{ab}	1.1 ± 0.6^b
<i>Laguncularia racemosa</i>					
PT	40.5 ± 0.3^a	1.0 ± 0.2^a	41.0 ± 4.1^a	-29.3 ± 0.1^a	2.9 ± 0.3^a
PG	38.5 ± 1.6^a	1.0 ± 0.2^a	48.2 ± 7.2^a	-29.2 ± 0.2^a	1.8 ± 0.1^b

3.1.4. Fe total e fracionamento geoquímico

O Fe total variou entre 0.1 e 2.8%, sem diferença entre as profundidades ($p>0.05$), mas com variação espacial significativa, correspondendo os maiores valores aos solos de IM (Figura 8), tanto na estação seca (0-5 cm: 2.3 ± 0.5 %; 15-30 cm: 2.6 ± 0.1 %), como na chuvosa (0-5 cm: 2.3 ± 0.5 %; 15-30 cm: 2.6 ± 0.1 %). Os teores em CP na estação chuvosa (0-5 cm: 1.3 ± 0.3 %; 15-30 cm: 1.2 ± 0.2 %) também foram mais elevados que as concentrações em PT e PG, nas duas profundidades ($p<0,05$). Diferenças sazonais foram encontradas somente em profundidade nas localidades de IM e CP, com teores mais altos na estação chuvosa ($p<0.05$).

A maior parte do Fe não residual esteve presente como oxihidróxidos cristalinos (Fe_{Cri}) e associado à fração reduzida (Fe_{Red}), exceto em PT, período seco, onde as concentrações distribuíram-se igualmente ($p>0.05$) entre as fases Fe_{Am} , Fe_{Cri} e Fe_{Red} (Tabela 4). O Fe_{ExCa} e Fe_{Am} variaram entre $12.4 - 133.0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0.3 - 944.1 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, e foram mais elevados em IM e CP, enquanto os teores de Fe_{Cri} foram, em geral, mais altos em IM, com exceção do observado no solo superficial na estação chuvosa, onde os valores nesta área não diferiram das concentrações em CP e PG ($p>0.05$). O conteúdo de Fe_{Red} , com exceção do observado no solo superficial na estação seca, foi mais elevado em IM e CP.

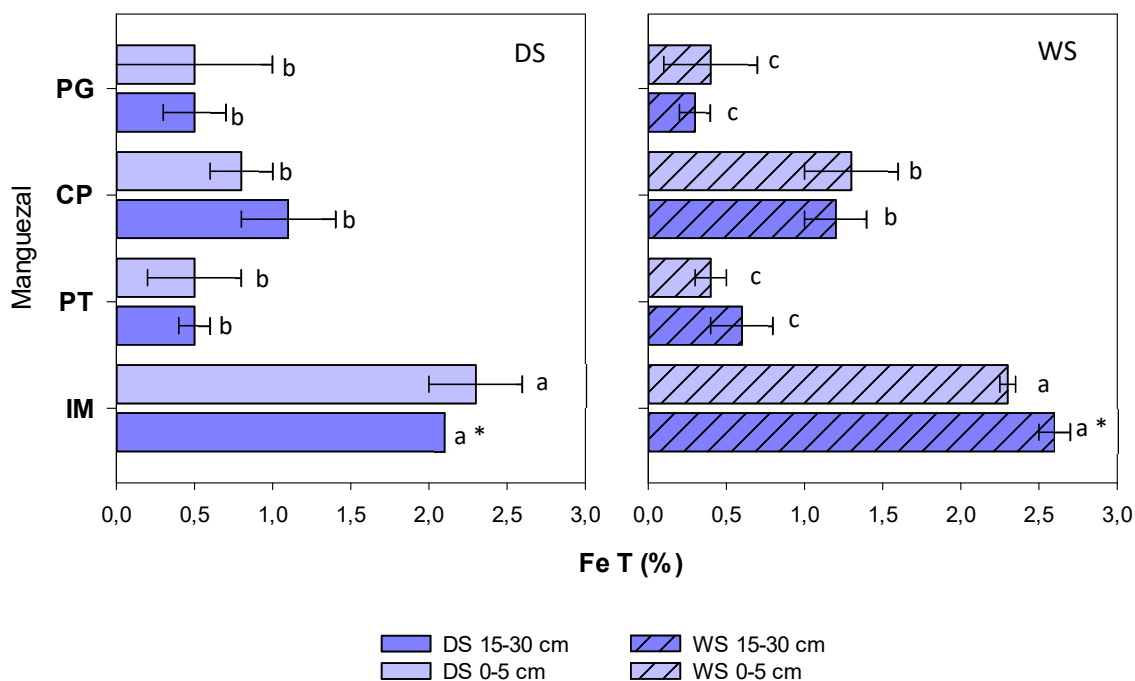


Figura 8 - Teor de Fe total (%) em solos superficiais (0-5 cm) e em profundidade (15-30 cm) em manguezais da Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Para cada estação, letras diferentes indicam diferenças entre localidades, enquanto (*) indica as variações sazonais.

Variação sazonal foi observada somente no manguezal de CP, onde as concentrações de Fe_{ExCa} foram mais elevadas na estação seca, no solo em profundidade. Em relação à profundidade, diferenças foram observadas para os conteúdos de Fe_{Am} (estação chuvosa) e Fe_{Cri} (estação seca) em IM, onde os valores encontrados no solo superficial (Fe_{Am} : $356 \pm 90.2 \text{ mg kg}^{-1}$; Fe_{Cri} : $1828 \pm 181 \text{ mg kg}^{-1}$) foram mais elevados em relação aos teores em profundidade (Fe_{Am} : $107 \pm 53.2 \text{ mg kg}^{-1}$; Fe_{Cri} : $1154.5 \pm 76.8 \text{ mg kg}^{-1}$), assim como em relação aos teores de Fe_{Red} em PT (estação chuvosa), significativamente mais elevados em profundidade ($1721.5 \pm 852.7 \text{ mg kg}^{-1}$).

Tabela 4 - Concentração média (em parênteses o desvio padrão) dos conteúdos nas frações geoquímicas do Fe (mg kg^{-1}) nos solos (s: 0-5 cm; p: 15-30 cm) de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregó (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Para uma mesma estação, letras maiúsculas distintas indicam diferenças entre localidades, enquanto letras minúsculas a distinção entre as profundidades dentro de uma mesma localidade. * indica diferença sazonal significativa ($p < 0.05$), só observada em CP.

Prof.	Fe_{ExCa}		Fe_{Am}		Fe_{Cri}		Fe_{Red}	
	DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS
Ilha de Maré (IM)								
S	77.9 ^{Aa} (21.3)	68.0 ^{Aa} (22.9)	355 ^{Aa} (163)	356 ^{Aa} (90.2)	1828 ^{Aa} (181)	2154 ^{Aa} (816)	5074 ^{Aa} (3329)	5855 ^{Aa} (1580)
P	63.3 ^{Aa} (17.5)	69.5 ^{Aa} (8.9)	196 ^{Aa} (68.1)	107 ^{ABb} (53.2)	1155 ^{Ab} (76.8)	1243 ^{Aa} (65.5)	7200 ^{Aa} (2662)	6819 ^{Aa} (1437)
Pitinga (PT)								
S	39.6 ^{Aa} (18.0)	40.3 ^{Aa} (11.3)	613 ^{Aa} (335)	136 ^{Aa} (167)	568 ^{Ba} (368)	346 ^{Ba} (170)	140 ^{Aa} (7.9)	313 ^{Bb} (184)
P	22.1 ^{Aa} (5.8)	14.9 ^{Aa} (2.4)	340 ^{Aa} (241)	12.3 ^{Ba} (5.7)	279 ^{Ba} (138)	196 ^{Ca} (50.1)	160 ^{Ba} (106)	1722 ^{Ca} (853)
Cacha Pregó (CP)								
S	55.2 ^{Aa} (10.3)	85.1 ^{Aa} (41.9)	223 ^{Aa} (30.4)	513 ^{Aa} (381)	577 ^{Ba} (73.1)	1255 ^{ABa} (773)	2488 ^{Aa} (1044)	3621 ^{Aa} (689)
P	73.8 ^{Aa*} (4.1)	55.2 ^{Aa*} (5.1)	224 ^{Aa} (108)	325 ^{Aa} (152)	575 ^{Ba} (63.3)	630 ^{Ba} (126)	3782 ^{ABa} (1828)	4321 ^{Ba} (851)
Ponta Grossa (PG)								
S	32.8 ^{Aa} (27.5)	33.8 ^{Aa} (8.9)	112 ^{Aa} (46.5)	54.5 ^{Aa} (38.8)	562 ^{Ba} (633)	629 ^{ABa} (573)	1163 ^{Aa} (1348)	467 ^{Ba} (471)
P	35.0 ^{Aa} (25.2)	30.9 ^{Aa} (15.1)	46.5 ^{Aa} (65.5)	29.1 ^{Ba} (26.5)	395 ^{Ba} (206)	317 ^{Ca} (43.3)	881 ^{Ba} (246)	1082 ^{Ca} (417)

3.1.5. Morfologia da pirita

Um total de 51 piritas de diferentes morfologias foram identificadas no FESEM, ocorrendo principalmente como cristais isolados euédricos, formando frambóides (agrupamento de cristais de piritas) e poliframbóides (agrupamento de frambóides) (Figura 9). Os cristais isolados apresentaram valores em geral inferiores a 1 μm , com a maior parte dos frambóides apresentando tamanhos compreendidos entre 10-25 μm e poliframbóides com tamanhos compreendidos entre 50-75 μm (Fig. 9-12).

Os cristais de piritas individuais (28 ocorrências) apresentaram hábito predominantemente octaédrico (Fig. 12 E,F,G; Fig. 13) em todos os manguezais, com ocorrência de cristais octaédricos truncados somente em IM (Fig.12C,D). Foram identificados cristais isolados em PT e PG com sinais de degradação, incluindo presença de perfurações e vértices mal definidos (Figura 12F,G H).

Os frambóides apresentaram principalmente formato esférico, com registros de formas subsféricas e alguns agregados com forma indefinida, constituídos, em sua maioria, por cristais de tamanho uniforme (Fig. 11). No entanto, em PT foi encontrado um frambóide com presença de microcristais de tamanho distinto aos cristais do aglomerado, presentes na superfície e com hábito indefinido (Fig. 11D). Os cristais presentes nos frambóides apresentaram hábitos variados, ocorrendo como minerais octaédricos, octaédricos truncados e cúbicos (Fig. 11). Com exceção de IM, em todos os manguezais foram observados frambóides com sinais de degradação, incluindo alteração da forma (Fig. 10A), presença de perfurações e cristais com vértices mal definidos (Fig. 10B,C,D).

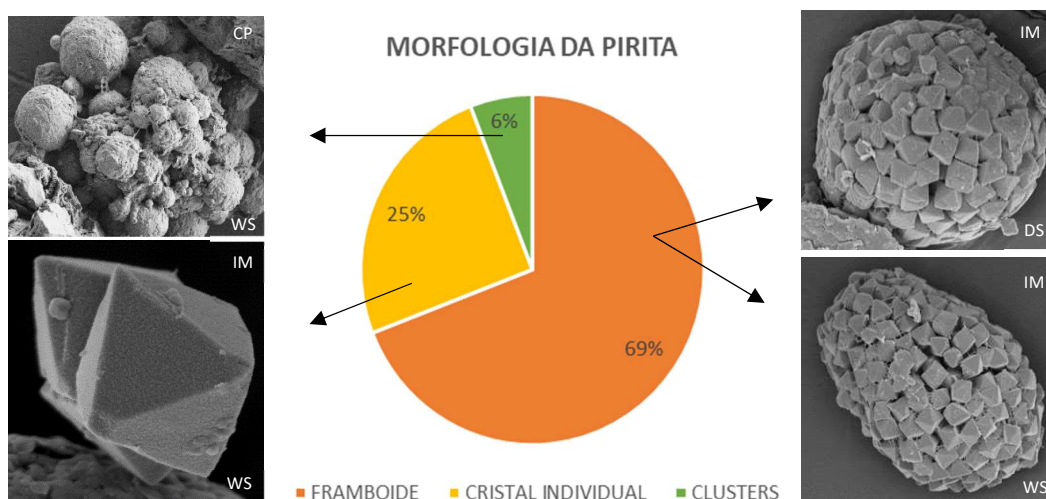


Figura 9 - Formas de pirita em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).

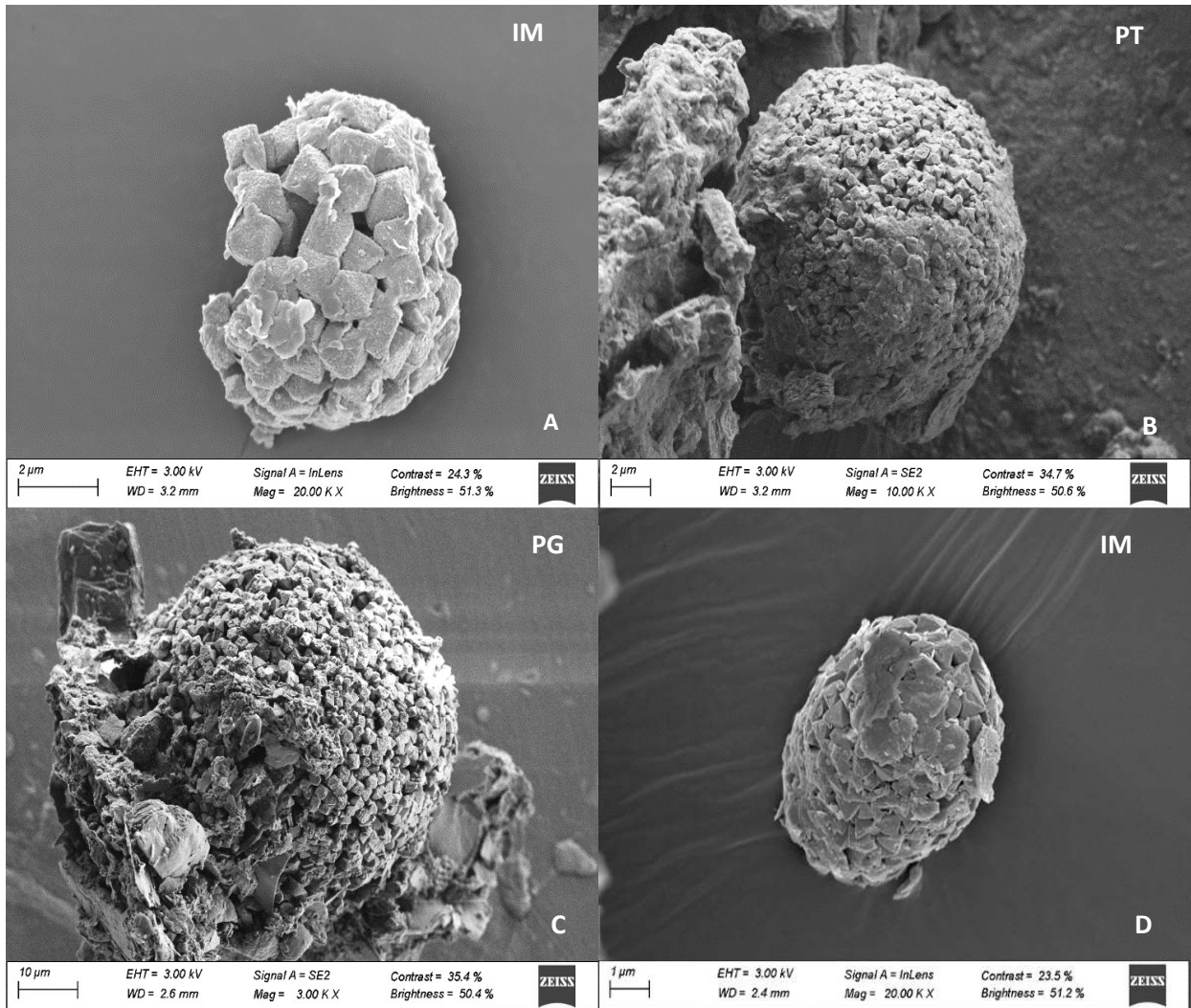


Figura 10 - Microfotografias de frambóides degradados em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. A) frambóide individual em IM com formato esférico com claros sinais de alteração, B,C) frambóide individual com sinais de perfurações nos cristais, D) frambóide em IM com cristais com vértices mal definidos.

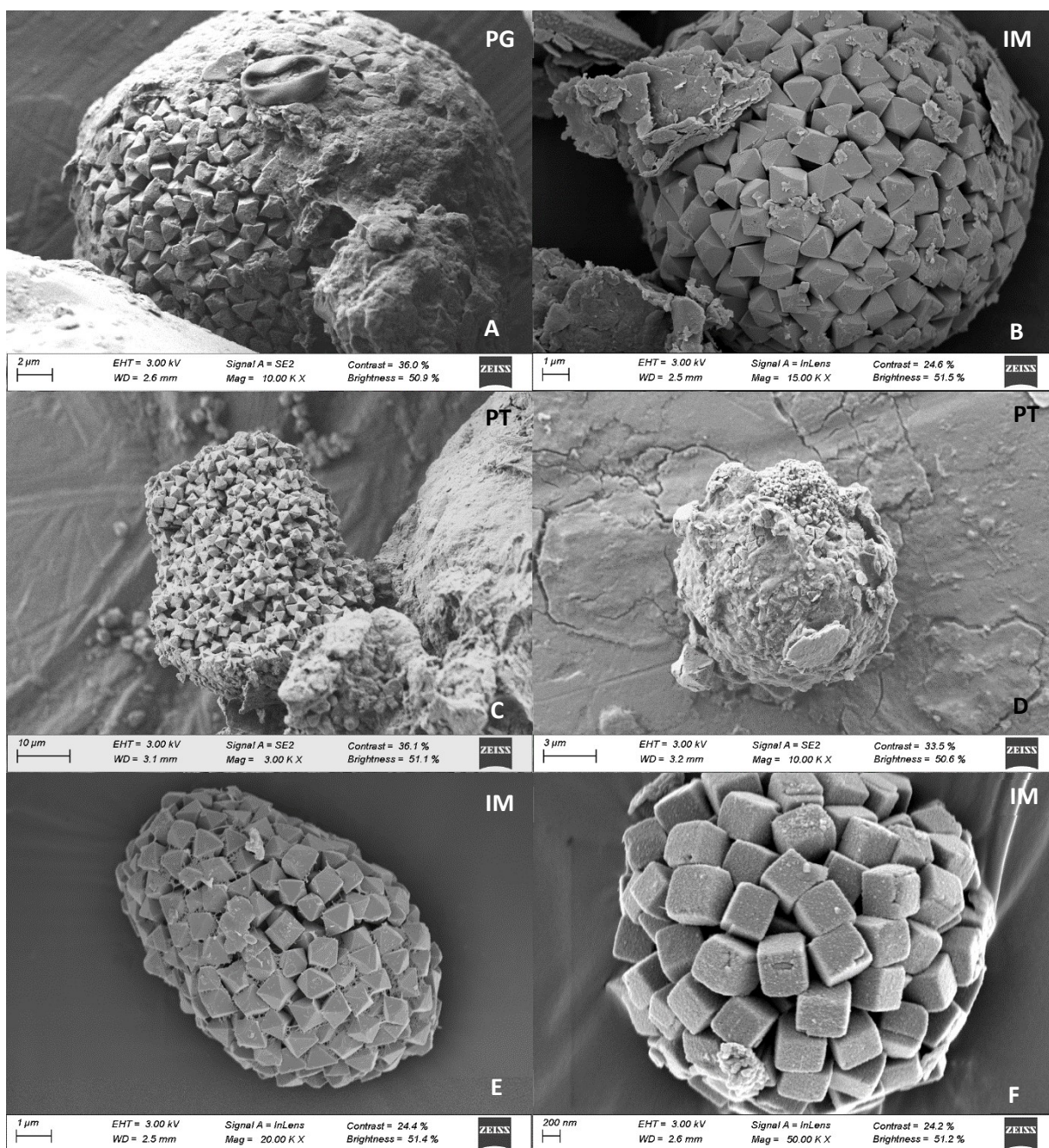


Figura 11 - Microfotografias de frambóides de pirita em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. A e B) frambóides individuais em PG e IM constituídos por cristais octaédricos, C) frambóide individual em PT de forma indefinida constituído por cristais octaédricos, D) frambóide em PT com presença de microcristais na superfície, E) frambóide subsférico em IM constituído por cristais octaédricos, F) frambóide individual em IM constituído por cristais cúbicos.

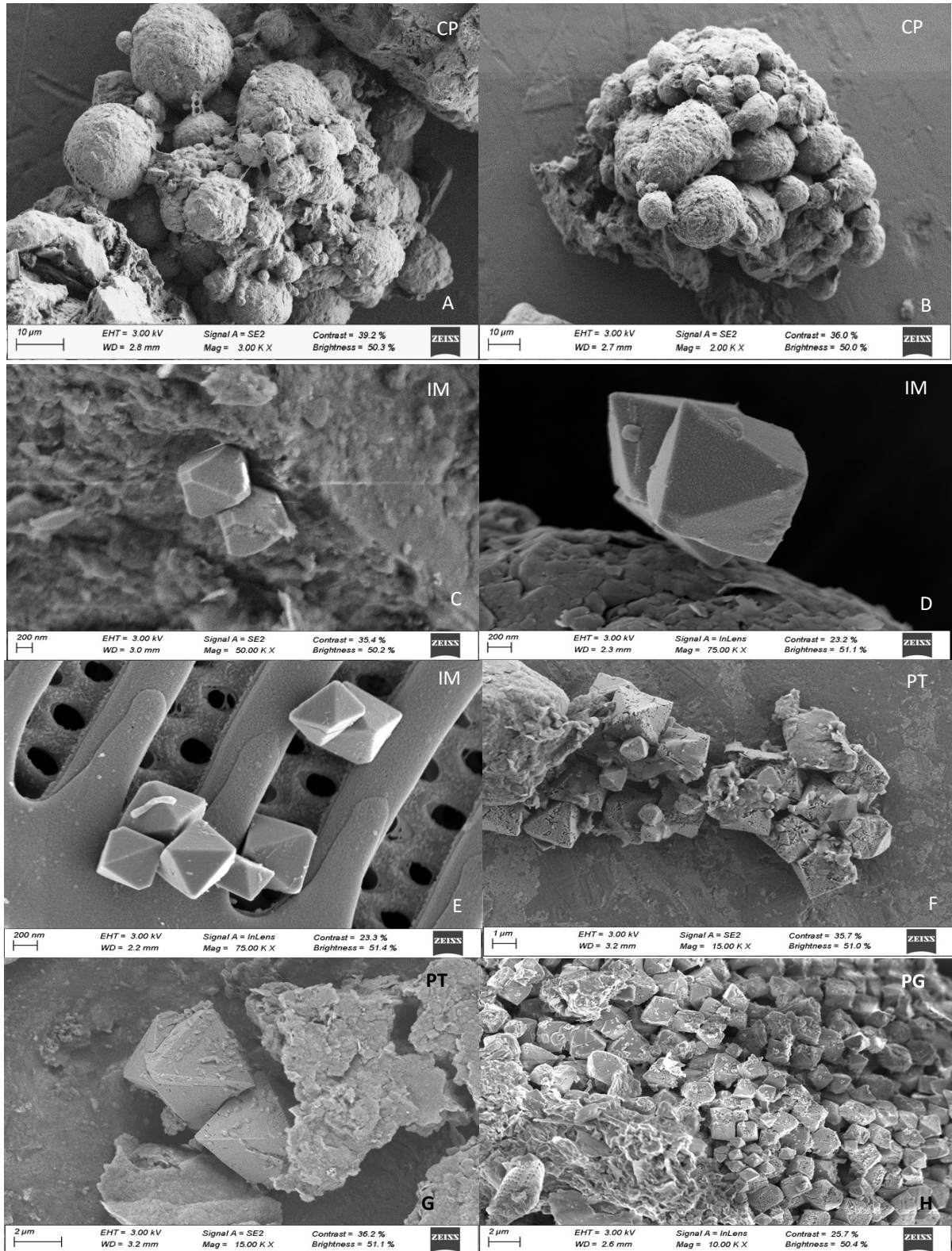


Figura 12 - A, B) Microfotografias de agrupamentos de frambóides no manguezal de Cacha Pregro; C e D) cristais octaédricos truncados em IM, E) cristais octaédricos sobre esqueleto de diatomácea em IM, F e G) cristais octaédricos com sinais de oxidação em PT, H) cristais com sinais de oxidação em PG.

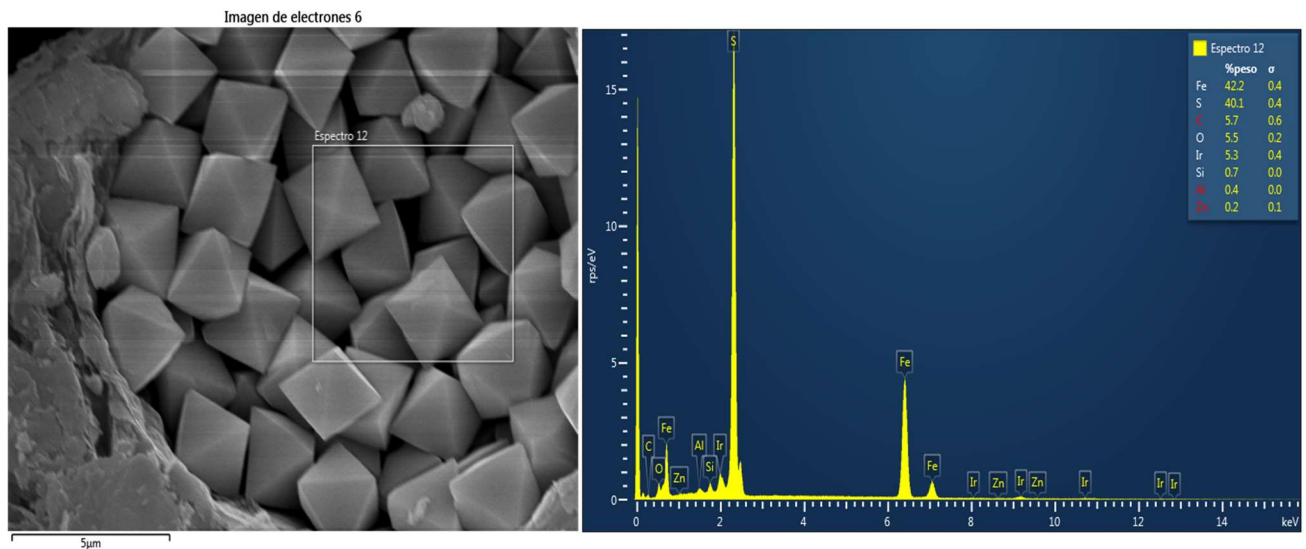


Figura 13 - Composição química superficial em minerais de pirita de solo do manguezal de Ilha de Maré.

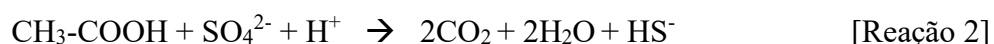
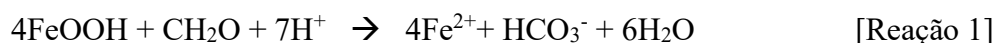
3.2.DISCUSSÃO

3.2.1. A heterogeneidade dos solos dos manguezais na BTS

Os ambientes entremarés estão submetidos à influência da ação das correntes marinhas, marés, tormentas, aportes fluviais etc. que conferem a estes espaços uma alta variabilidade espacial (Otero & Macías, 2002). Neste sentido, os solos da BTS mostraram diferenças espaciais que afetaram tanto a sua composição como as suas propriedades.

A composição granulométrica foi um claro exemplo da variabilidade espacial, com diferenças no tamanho das partículas em resposta às distintas condições deposicionais ao longo da zona costeira (Silva et al., 2005; Souza-Júnior et al., 2007). Os manguezais de PT e PG estão próximos à desembocaduras de rios, e CP encontra-se próximo ao oceano atlântico, ambientes com maior energia, o que pode explicar os valores mais elevados da fração areia nestas áreas (Lessa et al., 2000; Souza-Júnior et al., 2007; Hossain et al., 2014), enquanto IM se encontra no centro da BTS, região mais protegida da ação das ondas, bem como das correntes marinhas e fluviais (Lessa et al., 2000).

As condições ácido-base dos solos experimentaram mudanças espaciais e também estacionais. Os solos dos manguezais na estação chuvosa apresentaram condições de acidez próximas à neutralidade, o que está de acordo com os processos redox típicos de solos alagados, associados ao consumo de prótons pela redução dos oxihidroxidos de Fe e do sulfato (reações 1 e 2) (Ferreira et al., 2007b; Otero et al., 2009a, 2017).



No entanto, padrão espacial distinto foi observado na estação seca, com diferença significativa entre os manguezais, e solos variando desde fortemente ácidos em PT, a neutros nas demais áreas. A maior acidez e Eh dos solos em PT estão em conformidade com a menor saturação de água no solo (Figura 6) que favorecem uma maior aeração neste sistema. Adicionalmente, a textura mais arenosa do solo de PT, juntamente com o relevo mais elevado em relação ao leito do rio, favorecem a drenagem e uma maior aeração do solo, com consequente oxidação dos sulfetos de Fe, segundo se indica nas reações 3 e 4, com a consequente liberação de prótons e diminuição do pH (Berrêdo et al., 2016; Du Laing et al., 2009; Ferreira et al., 2022). Adicionalmente, o reduzido tamanho observado para muitas piritas euedrais (<1 µm, Fig. 12) confere a estes cristais uma elevada superfície específica e alta reatividade, favorecendo a rápida oxidação.



A presença de grande número de piritas degradadas e com sinais de alteração neste manguezal, assim como os baixos teores de Fe associado à fração reduzida (Fe_{Red}) na estação seca, corroboram o padrão observado para o pH e Eh e sugerem uma maior dissolução oxidativa dos sulfetos (FeS e FeS_2) nesta área, principalmente no período de menor disponibilidade hídrica (reações 3 e 4) (Ferreira et al., 2007b; Du Laing et al., 2009; Otero et al., 2017, Otero et al., 2023).

Os solos de mangue se caracterizam pela capacidade de acumular quantidades relevantes de matéria orgânica, que faz deste ambiente um ecossistema denominado *Blue Carbon* (Nelleman et al., 2009), juntamente com outros compartimentos oceânicos, como as pradarias marinhas e os marismas (UNESCO, 2020). Com uma acumulação de mais de 900 Mg ha⁻¹, quatro vezes superior em comparação à estocagem em outros ecossistemas marinhos (Pérez et al., 2018), os manguezais são um dos principais sumidouros de carbono da biosfera, exercendo importante papel na mitigação das mudanças climáticas (UNESCO, 2020).

O COT presente nos solos estudados oscilou entre 0.8 e 6.6%, correspondendo as maiores porcentagens aos solos de IM (4.4-6.6%, média: 5.4±0.8%, n=12), seguido de CP (2.9-3.9%, média=2.9±0.7, n=12), com os menores conteúdos observados nos manguezais de PG (0.8-2.8%, média:1.4±0.7%, n=8) e PT (0.8-2.8%, média: 1.6±0.6%, n=10). Os resultados indicam uma notável variabilidade espacial dentro dos bosques de mangue da BTS, em consonância

com as diferentes condições de sedimentação. A maior taxa de sedimentação e uma textura mais fina explicam os maiores valores de COT em IM (Lessa et al., 2000; Singh et al., 2014; Pérez et al., 2018), os quais podem ter favorecido a proteção da matéria orgânica contra a degradação microbiana (Hassink, 1997). Comparando os conteúdos de COT com os resultados observados em outros manguezais do Brasil, os valores em IM foram superiores aos teores encontrados no nordeste ($2.2 \pm 1.5\%$, Nóbrega et al., 2013), mas foram mais baixos que os valores encontrados no sudeste ($4.0-25\%$, Ferreira et al., 2007c; $6.6-9.2\%$, Ferreira et al., 2007b, $6.9 \pm 7.1\%$, Ferreira et al., 2022). Do mesmo modo, os valores encontrados neste estudo foram inferiores aos valores encontrados em manguezais em outras regiões do mundo, a exemplo de Nova Caledônia ($2-17\%$, Marchand et al., 2012; $4.0-16\%$, Noel et al., 2014), Indonésia (16.4 ± 2.1 , Sasmito et al., 2020) e Venezuela ($14.55 \pm 0.71\%$, Barreto et al., 2016).

Os teores de COT observados também apresentaram diferenças em função dos bosques, com os maiores conteúdos nas áreas colonizadas por *R. mangle* (IM e CP), em comparação aos manguezais com bosque misto (PG e PT). Diferenças nos valores de COT em razão da composição das espécies das florestas de mangue foram também observadas em outros estudos, com teores mais enriquecidos nos solos colonizados por *Rhizophora mangle* (Marchand et al., 2012; Barreto et al., 2016; Aviña-Hernandez et al., 2022), o que pode estar associado ao sistema radicular mais desenvolvido desta espécie (Marchand et al., 2012), bem como às diferenças na biomassa e nos processos de transformação do carbono (Mckee, 1993; Alongi et al., 2000; Barreto et al., 2016).

Os valores de COT observados para a BTS, assim como verificado em outras áreas (Nóbrega et al., 2013; Cooray et al., 2021; Ferreira et al., 2022), apontam para uma heterogeneidade espacial no estoque de carbono entre os manguezais, associada às diferenças nas condições deposicionais e na estrutura dos bosques, o que dificulta a extrapolação de resultados para os cálculos globais dos teores estocados nos solos de mangue (Ferreira et al. 2010; Song et al., 2023).

A maior parte do C orgânico nos solos de mangue geralmente está associada à fontes autóctones, oriunda da serapilheira do bosque e das microalgas bentônicas (Kristensen et al., 2008; Mihale et al., 2021). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ no solo ($\delta^{13}\text{C}$: $-26.9 \pm 0.6\%$) foram distintos dos conteúdos na vegetação ($\delta^{13}\text{C}$: $-29.4 \pm 0.5\%$), assim como os padrões C/N (solo: 22.8 ± 3.4 ; folhas 40.9 ± 6.8), mais elevados no tecido foliar. As diferenças observadas podem ser explicadas pelas mudanças sofridas pela matéria orgânica ao ser incorporada no solo, associadas à decomposição e à remineralização e liberação do carbono, que conduzem a uma modificação da relação C/N (Meyers, 1997; Ray et al., 2015). No entanto, a assinatura isotópica observada nos solos sugerem que a matéria orgânica tenha origem associada principalmente à biomassa de plantas terrestres com metabolismo C3 (Figura 14), possivelmente oriunda do bosque local, com baixa contribuição marinha (i.e. algas) (Bouillon et al., 2008; Leng & Lewis, 2017; Sasmito et al., 2020).

O fitoplâncton, assim como as algas marinhas, é mais enriquecido em $\delta^{13}\text{C}$, isótopo de carbono mais pesado, com valores que variam entre -23 e -17‰, o que é explicado pela origem do C utilizado na fotossíntese marinha, oriundo tanto do CO_2 ($\delta^{13}\text{C}$ mais baixo) como do HCO_3^- ($\delta^{13}\text{C}$ mais alto), enquanto a vegetação terrestre utiliza somente o CO_2 atmosférico, apresentando, por essa razão, valores de $\delta^{13}\text{C}$ mais baixos (Bouillon et al., 2008; Leng & Lewis, 2017).

O padrão isotópico e a relação N/C nos solos foi semelhante ao padrão encontrado na Tanzânia (Mihale et al., 2021) e na Índia (Ray et al., 2015) mas foi distinto do padrão observado na Arábia Saudita (Garcias-Bonet et al., 2019), os quais apresentaram matéria orgânica com maior contribuição do fitoplâncton e de plantas com metabolismo C4 (Fig. 14).

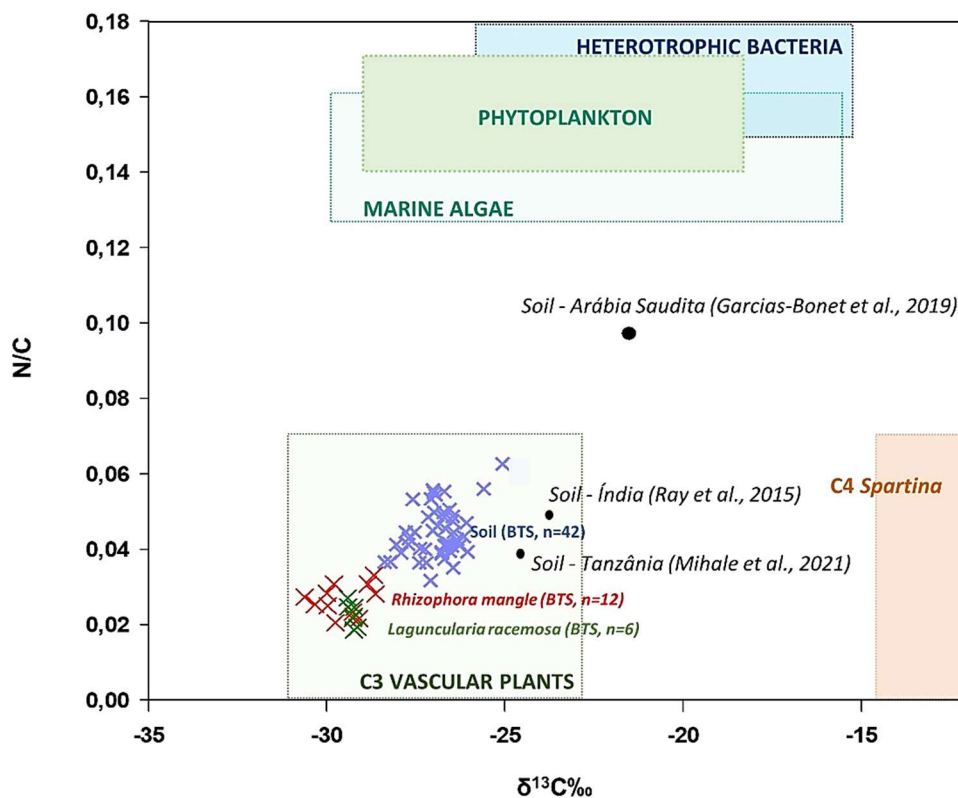


Figura 14 - Relação isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$), razão N/C em solos e vegetação (*Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*) na BTS e fontes potenciais de matéria orgânica para os manguezais de IM, PT, PG, CP em relação a outros manguezais no Brasil e no mundo. (Gráfico modificado de Nuño, 2008 e Ranjan et al., 2011).

Em resumo, os valores de COT observados para a BTS, assim como verificado em outras áreas (Nóbrega et al., 2013; Otero et al., 2017; Cooray et al., 2021; Ferreira et al., 2022), apontam para uma heterogeneidade espacial no estoque de carbono entre os manguezais,

associada às diferenças nas condições deposicionais e na estrutura dos bosques, o que dificulta a extrapolação de resultados para os cálculos globais dos teores estocados nos solos de mangues (Ferreira et al. 2010; Song et al., 2023).

3.2.2. Geoquímica do Fe

Os manguezais encontram-se na faixa de transição entre o ambiente terrestre e marinho e, apesar da estreita faixa que ocupam na zona costeira, experimentam mudanças espaciais, sobretudo no que se refere aos processos redox. O fracionamento geoquímico do Fe revelou claras diferenças entre as áreas, com valores mais elevados nas frações em IM, seguido de CP. Os altos teores em IM podem ser explicados pela maior proporção de grãos finos no solo, que favorecem um maior acúmulo de metais (Harbison, 1986; Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001), pelas condições anóxicas observadas em profundidade, e pelo maior conteúdo de COT, condições que possibilitam os processos de redução do Fe e a formação de sulfetos, principalmente da pirita (Berner, 1985; Huerta-Díaz & Morse, 1992; Huerta-Díaz et al., 2014).

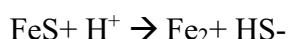
Os resultados mostraram claras diferenças espaciais na concentração das formas de Fe, enquanto que as mudanças sazonais foram menos evidentes, especialmente para a camada mais profunda. A nível espacial, cabe destacar que as formas de Fe dominantes foram os oxihidróxidos de Fe cristalinos e o Fe pirítico em todos os mangues, representando cerca de $23.6 \pm 3.8\%$ e $70.0 \pm 3.8\%$ do Fe potencialmente reativo, respectivamente, em CP, PG e IM, enquanto em PT o padrão de distribuição foi distinto na estação seca, com o Fe reativo presente principalmente nas fases oxihidróxidos amorfos ($38.5 \pm 10.5\%$) e cristalinos ($41.0 \pm 14.7\%$), enquanto o Fe pirítico representou $17.3 \pm 10.4\%$ do Fe não residual.

A presença mais expressiva da fração reduzida pode ser explicada pela maior estabilidade e abundância dos sulfetos, particularmente da pirita, em ambientes reduzidos (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Otero et al., 2009b; Huerta – Díaz & Reimer, 2010), porém, considerando as condições redox observadas e a presença de piritas degradadas na maioria dos manguezais, é possível que a oxidação dos sulfetos esteja constantemente ativa nestes ambientes (Canfield, 1989; Ferreira et al., 2007a).

Os oxihidroxidos Fe amorfo representaram menos de 9% do Fe reativo, com redução clara na estação chuvosa, o que está de acordo com a menor estabilidade termodinâmica desta fração, bem como com a rápida redução microbiana dessas formas de Fe em meios subóxicos e anóxicos, em comparação aos oxihidróxidos de Fe cristalinos (Cornell et al., 1989; Canfield, 1989; Canfield, et al., 1992). Os oxihidróxidos de Fe cristalinos, por sua vez, experimentaram um incremento no período seco como consequência da oxidação da pirita, processo que leva primeiramente à formação dos oxihidróxidos amorfos, com formação de formas cristalinas em um período relativamente curto (Cornell et al., 1989; Yu et al., 2021).

As formas de Fe solúvel ou trocável representaram $2.1 \pm 1.9\%$ ($12.4 - 133.0 \text{ mg kg}^{-1}$) do conteúdo não residual. Essa fração corresponde ao Fe^{2+} , o qual apresenta grande instabilidade

nos solos dos manguezais em razão da flutuação nas condições redox, sendo rapidamente consumido em condições óxicas, precipitando como oxihidróxidos de Fe (III), enquanto em condições anóxicas, em razão do predomínio das vias de redução do sulfato e do Fe, é consumido para formação dos sulfetos (Otero et al., 2010). As condições Eh-pH observadas indicam, para a maioria das amostras, uma maior estabilidade para os oxihidróxidos de Fe, com o Fe^{2+} mais estável no manguezal de PT, onde o sistema alcança condições de forte acidez (Fig. 15 diagrama eh-pH). Os maiores valores de Fe^{2+} observados em IM podem corresponder às formas de FeS de baixa cristalinidade que se solubilizam na primeira fase da extração, segundo a reação:



As condições redox principalmente subóxicas observadas nestes manguezais estão de acordo com os resultados verificados em manguezais da BTS (Bomfim et al., 2015; 2018) e em outras regiões do nordeste (Ferreira et al., 2022) as quais podem estar associadas às condições climáticas (Ferreira et al., 2022), bem como à baixa profundidade das amostras coletadas (0-30 cm), onde a bioturbação, associada à vegetação e aos caranguejos, contribuem para a oxigenação do solo (Ferreira et al., 2007a; Kristensen, 2008; Pi et al., 2009; Araújo-Júnior et al., 2016).

DIAGRAMA Eh-pH: Fe

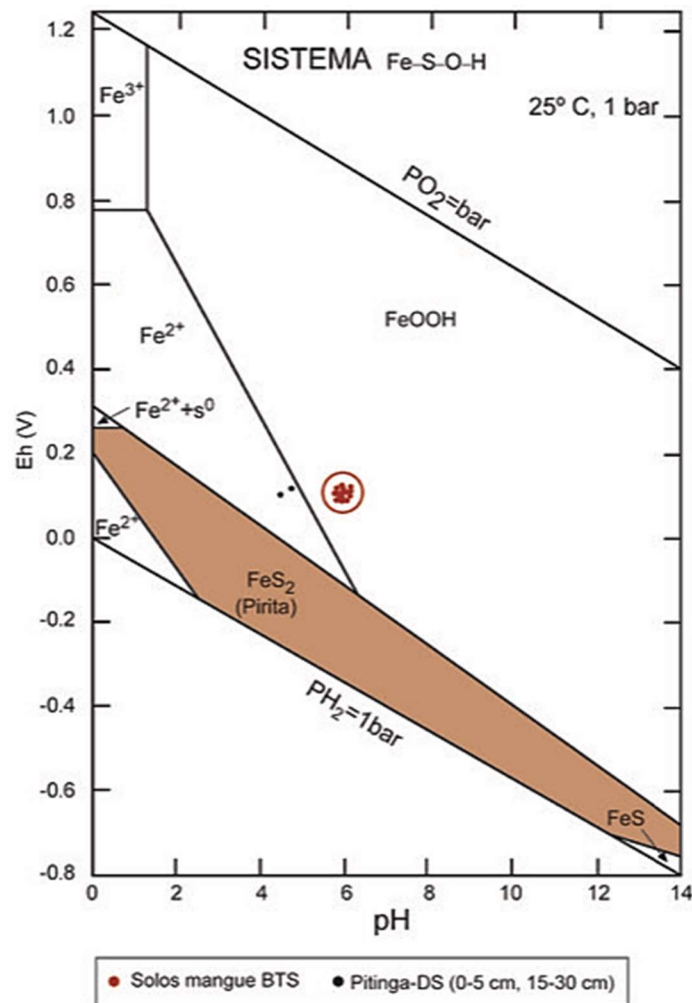


Figura 15 - Diagrama Eh-pH mostrando a estabilidade mineral do sistema Fe-S-O-H em manguezais da Baía de Todos os Santos (Figura modificada de Otero et al., 2010).

3.2.3. Tamanho e morfologia da pirita em relação às condições ambientais

As piritas ocorreram principalmente como frambóides e cristais isolados, consistente com os resultados encontrados em outros ambientes redutores marinhos (Borrego et al., 2003, Ding et al., 2014; Otero et al., 2023), com cristais de hábito principalmente octaédrico, geralmente encontrados em solos com alto teor de enxofre (Arrouvel & Eon, 2019). Somente em IM foram observados cristais com hábito cúbico, o que pode estar associado ao maior conteúdo de Fe no solo desta área (Barnard & Russo, 2009).

Grande parte das piritas apresentaram sinais de degradação, incluindo perfurações, alteração da forma e vértices mal definidos nos cristais, com tamanhos dos frambóides inferiores aos valores observados em outros sistemas costeiros no Brasil (Aragon & Miguens

et al., 2001) e no mundo (Borrego et al., 2003; Ding et al., 2014; Otero et al., 2023), o que pode sugerir alternância nas condições redox de formação e nos tempos de crescimento dos minerais (Wilkin et al., 1996). Além disso, a presença dessas alterações sinaliza a ocorrência de degradação por oxidação nestas áreas, associada à flutuação da maré e a bioturbação pela fauna e flora, com influência nas condições redox (Ferreira et al., 2007a; Araújo-Júnior et al., 2016; Otero et al., 2023).

A menor estabilidade da pirita nestes manguezais frente aos processos oxidativos pode também ter sido favorecida pelo pequeno tamanho dos minerais. Além disso, a presença dominante de frambóides também favorece a sua degradação (Idrisova et al., 2021), assim como o fato da maioria dos cristais apresentarem hábito octaédrico, tendo em vista que estão mais sujeitos ao intemperismo oxidativo em razão da sua faceta mineral {111}, em comparação aos cristais com faceta {100}, como os cúbicos, por exemplo (Du et al., 2021).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE II

**BIODISPONIBILIDADE DE
ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS DE
MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS
OS SANTOS**



*Toca de Ucides cordatus no manguezal de
Ilha de Maré, Baía de Todos os Santos.
(Fonte: elaborado pelo autor, 2021).*

4. BIODISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS TRAÇO EM SOLOS DE MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

4.1. RESULTADOS

4.1.1. Concentrações de metais em solo (teores totais, fração reativa e reduzida)

O Cd apresentou teores abaixo do limite de detecção em todas as amostras ($LD=0.01 \text{ mg l}^{-1}$). O Cu total variou entre abaixo do limite de detecção ($<LD: 0.02 \text{ mg l}^{-1}$) e 89.4 mg kg^{-1} , com os valores mais elevados em IM nos dois períodos (Figura 16). Os teores não residuais ($<LD - 40.1 \text{ mg kg}^{-1}$) estiveram presentes principalmente na fase reduzida, exceto em PT na estação seca onde as concentrações nessa fração foram mais baixas ($<LD - 0.30 \text{ mg kg}^{-1}$) em comparação aos teores reativos ($<LD - 0.90 \text{ mg kg}^{-1}$), ainda que os teores não tenham apresentado diferença significativa ($p>0.05$). As concentrações não residuais mostraram variabilidade espacial somente em relação aos conteúdos de Cu na fase reduzida, os quais foram significativamente mais elevados em IM ($7.80 - 40.1 \text{ mg kg}^{-1}$; média: $25.0 \pm 10.5 \text{ mg kg}^{-1}$) ($p<0.05$).

O Zn total variou entre $<LD (0.02 \text{ mg l}^{-1})$ e 65.7 mg kg^{-1} e também apresentou variabilidade espacial significativa ($p<0.05$), com os maiores teores encontrados no manguezal de IM (Figura 17). A maior parte do Zn em IM foi encontrado na fase potencialmente biodisponível ($\Sigma F1 - >F4$), enquanto nos demais manguezais os valores mais altos foram encontrados na fração residual (PT: $57.2 \pm 24.9\%$; CP: $69.6 \pm 14.4\%$; PG: $80.1 \pm 9.3\%$). Os teores não residuais variaram entre $<LD$ e 32.7 mg kg^{-1} (Figura 17), presente principalmente na fase reativa, onde os conteúdos foram significativamente mais elevados em IM ($p<0.05$).

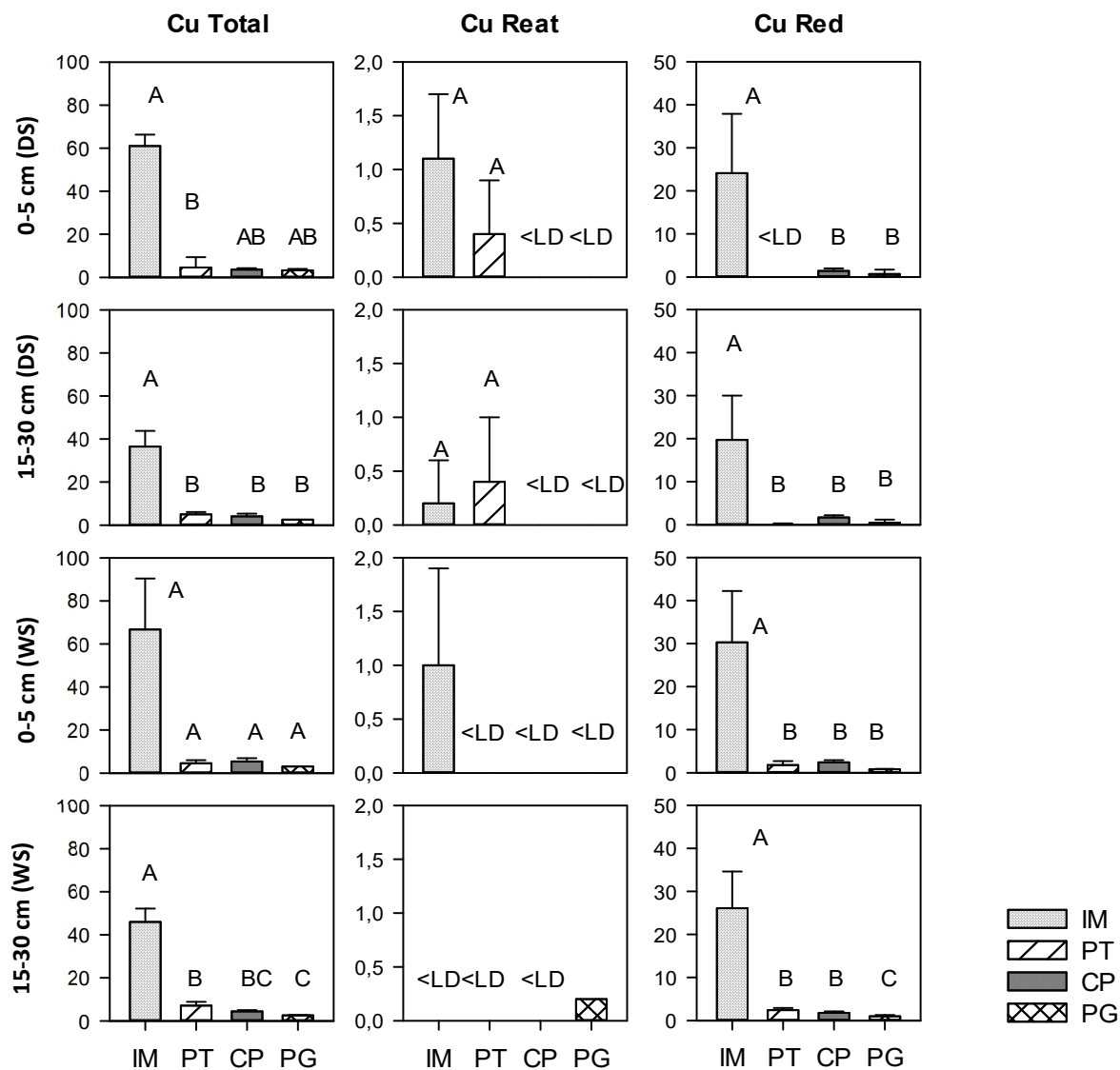


Figura 16 - Concentrações de Cu mg kg⁻¹ (Total; Reativo - Reat; e reduzido, Red) na estação seca (DS) e chuvosa (WS), nos solos de Ponta Grossa (PG), Cacha Pregro (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro da mesma estação e profundidade (p<0.05).

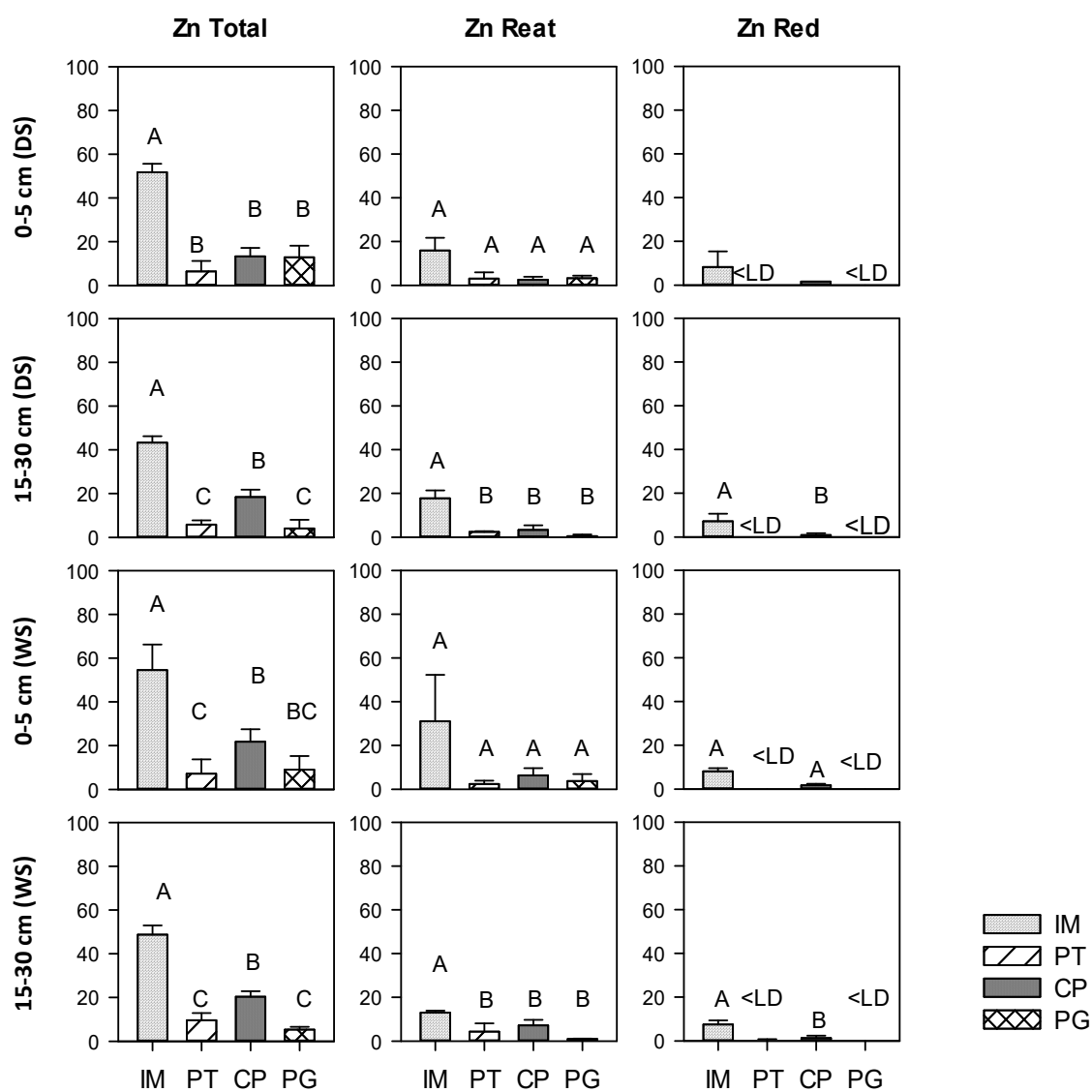


Figura 17 - Concentrações de Zn mg kg^{-1} (Total; Reativo - Reat; e reduzido, Red) na estação seca (DS) e chuvosa (WS), nos solos de Ponta Grossa (PG), Cacha Pregro (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro da mesma estação e profundidade.

O Cr total variou entre <LD (0.01 mg l^{-1}) e 63.0 mg kg^{-1} e apresentou clara variação espacial ($p < 0.05$), com conteúdos mais elevados em IM (Figura 18). Os teores nas frações geoquímicas em PT ficaram abaixo do limite de detecção em todas as amostras. Nos demais manguezais o Cr esteve presente principalmente na fração residual (IM: >70%; CP: >74% e PG: >87%), com conteúdos potencialmente biodisponíveis apresentando padrões distintos de distribuição nas frações geoquímicas (Figura 18). As concentrações em IM estiveram presentes tanto na fase reativa (<LD - 10.6 mg kg^{-1}), como na oxidável (<LD - 8.60 mg kg^{-1}), enquanto em CP e PG os teores foram detectados somente na fase reduzida (<LD - 6.30 mg kg^{-1}) e reativa ($0.20 - 1.60 \text{ mg kg}^{-1}$), respectivamente. Não foram encontradas diferenças espaciais significativas ($p > 0.05$).

O Ni em IM variou entre 15.0 e 21.2 mg kg^{-1} , sem variação sazonal nem diferença vertical ($p > 0.05$); em PT variou entre abaixo do LD (0.05 mg l^{-1}) e 5.45 mg kg^{-1} , com apenas duas amostras com valores superiores ao LD (WS: $5.33 \pm 0.20 \text{ mg kg}^{-1}$). Em CP e PG todos os valores estiveram abaixo do limite de detecção (Figura 19). Os teores de Ni nas frações geoquímicas ficaram abaixo do limite de detecção em PG, PT e CP em todas as amostras (Figura 19), enquanto em IM os teores não residuais representaram 10.4% e 20.2% dos teores totais, na estação seca e chuvosa, respectivamente, detectados somente na fração oxidável (<LD e 4.20 mg kg^{-1}).

Os teores de Pb na estação seca foram detectados somente nos solos de IM (Figura 19), onde as concentrações variaram entre 15.6 e 21.5 mg kg^{-1} , enquanto na estação chuvosa os valores ficaram abaixo do limite de detecção (0.01 mg l^{-1} ; $< 10 \text{ mg kg}^{-1}$) no solo superficial em PT e PG, com concentrações detectadas variando entre 10.2 e 26.3 mg kg^{-1} , sem variação espacial ($p > 0.05$). A maior parte do Pb esteve presente na fração residual (>95%), com teores potencialmente biodisponíveis detectados somente na fração reativa, variando entre <LD e 0.70 mg kg^{-1} (Figura 19). As concentrações apresentaram claras diferenças espaciais, com os teores mais altos encontrados em PG na estação seca (profundidade), e em PG e IM na estação chuvosa (superfície) ($p < 0.05$). Os teores metálicos, tanto as concentrações totais como nas frações geoquímicas, não apresentaram variação sazonal significativa ($p > 0.05$).

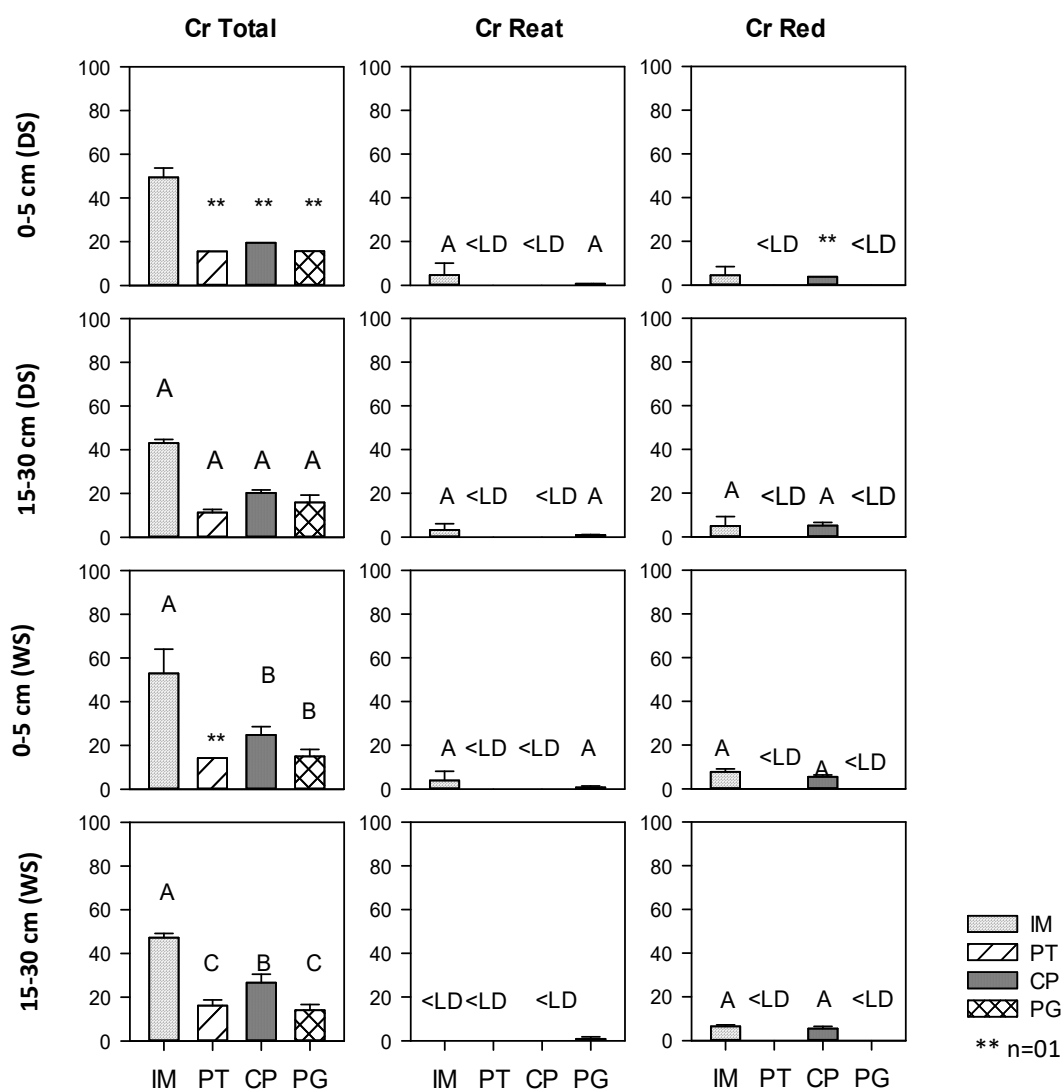


Figura 18 - Concentrações de Cr mg kg⁻¹ (Total; Reativo - Reat, e reduzido, Red) na estação seca (DS) e chuvosa (WS), nos solos de Ponta Grossa (PG), Cacha Pregro (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro da mesma estação e profundidade.

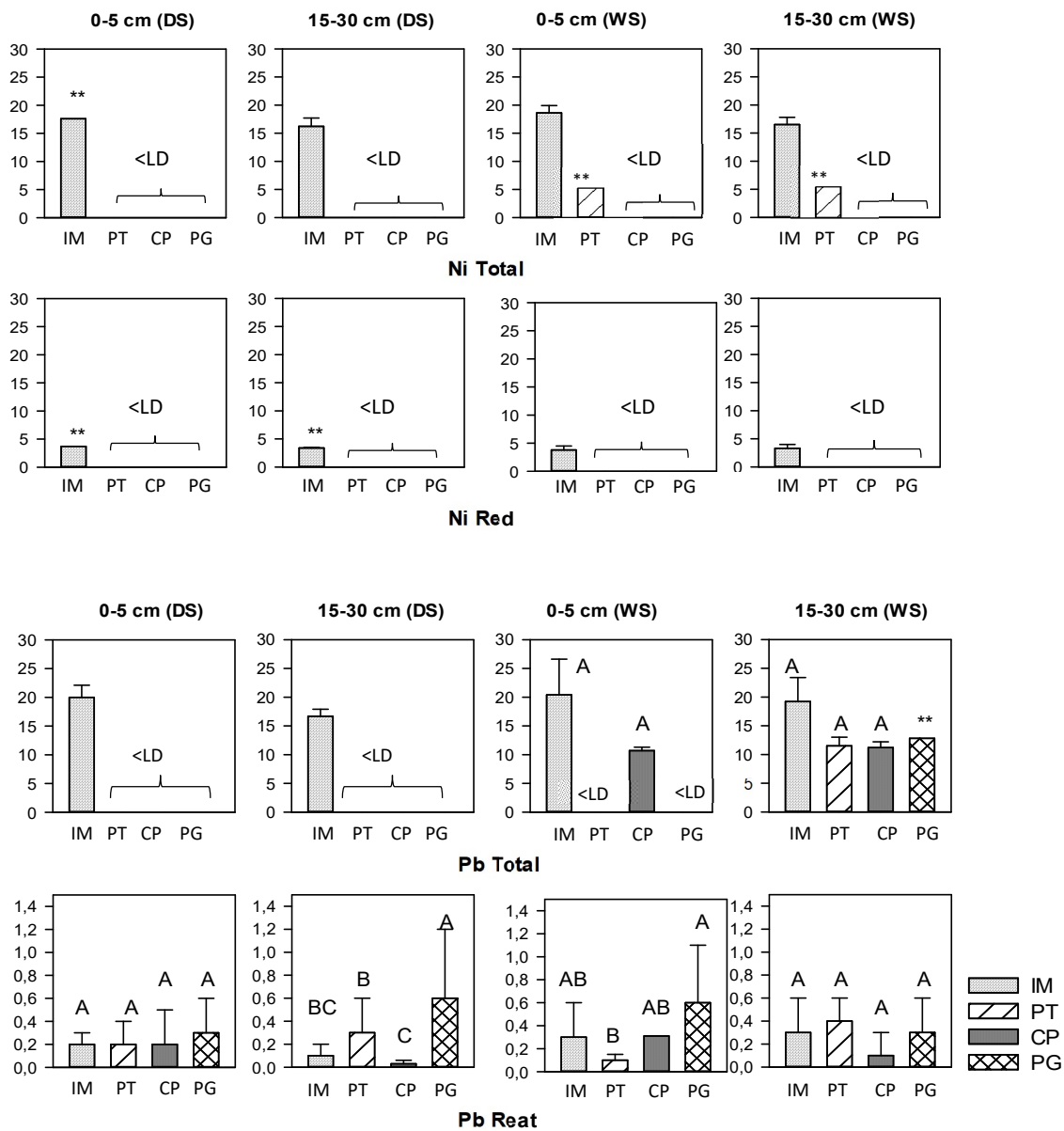


Figura 19 - Concentrações de Ni mg kg⁻¹ (Total e reduzido, Red) e Pb mg kg⁻¹ (Total e reativo, Reat) na estação seca (DS) e chuvosa (WS), nos solos de Ponta Grossa (PG), Cacha Prego (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro da mesma estação e profundidade. ** (n=01).

4.2.DISCUSSÃO

4.2.1. Teores totais de metais

Os solos exibiram diferenças espaciais nas concentrações dos metais, com os maiores valores encontrados em IM, o que pode ser explicado pela localização deste manguezal, próximo à portos e centros industriais (Hatje et al., 2009; Rocha et al., 2016; Andrade et al., 2017), bem como pela textura mais fina do solo, a qual confere uma maior capacidade de acúmulo metálico (Harbison, 1986; Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001; Coringa et al., 2016). Além disso, as condições mais reduzidas observadas em profundidade, juntamente com o maior teor de carbono orgânico e de Fe, podem também ter favorecido a formação da pirita, sulfeto importante no sequestro de metais em sistemas reduzidos (Berner, 1985; Huerta-Díaz & Morse, 1992; Huerta-Díaz et al., 2014).

Os teores de Cu em IM superaram o valor do nível de fundo encontrado para a BTS ($16.4 \pm 5.6 \text{ mg kg}^{-1}$; CRA, 2004), bem como do limite de prevenção (60.0 mg kg^{-1}) estabelecido pela legislação brasileira (CONAMA, 2009) (Tabela 5). Do mesmo modo, os valores superaram o TEL (18.7 mg kg^{-1} , *concentração abaixo da qual não há risco potencial de efeitos tóxicos à biota*) e do ERL (34.0 mg kg^{-1} , *faixa de efeito baixo*), definidos pela Oficina Nacional de Administração Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA, 1999). Outros estudos realizados na porção norte e nordeste da BTS confirmam o enriquecimento por cobre nesta região, incrementado principalmente a partir da década de 70, com outros estudos também apresentando resultados acima do TEL (Andrade et al., 2017; Santos et al., 2021), e próximos ao PEL (Santos et al., 2021), *nível de efeito provável*, com potencial risco à biota (PEL Cu = 108.0 mg kg^{-1} ; NOAA, 1999).

Em relação aos demais elementos, somente o Ni apresentou teores acima do TEL (15.9 mg kg^{-1} , NOAA, 1999) em IM (WS, 0-5 cm: 16.99 ± 2.62 ; 15-30 cm: 26.04 ± 1.23), mas dentro do limite de prevenção estabelecido pela legislação brasileira (30.0 mg kg^{-1} , CONAMA, 2009) (Tabela 5), e da faixa comumente observada em outros estudos na BTS ($1.98 - 17.36 \text{ mg kg}^{-1}$ Otero et al., 2008; $5.09 \pm 0.65 \text{ mg kg}^{-1}$, Pereira et al., 2015; <limite de quantificação e 12.07 mg kg^{-1} , Santos et al., 2021).

Os valores encontrados para o Pb, Zn e Cr em IM estavam dentro dos limites preventivos estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2008), mas algumas amostras apresentaram teores acima do valor de fundo encontrado para a BTS (CRA, 2004), para o Cr e o Pb, e superiores ao limite do TEL para o Cr (NOAA, 1999), conforme (Tabela 5).

Na região norte da BTS estudos têm demonstrado enriquecimento por Pb associado à disposição inadequada de rejeitos de uma metalurgia na cidade de Santo Amaro, com contaminação do solo e do sedimento no estuário do Subaé (Hatje et al., 2006; Bomfim et al., 2018). Um recente trabalho realizado por Gloaguen et al. (2021) encontrou altos teores no sedimento do rio Subaé, com valores elevados principalmente nos pontos próximos à fundição,

com concentrações variando entre 18.3 – 2506.9 mg kg⁻¹, o que demonstra a poluição ativa nesta região e a persistência metálica. Do mesmo modo, Bomfim et al., (2015) encontraram valores elevados em manguezais no baixo Subaé, com os maiores teores observados nas áreas com maior influência fluvial e mais próximas à fundição.

Os valores de Pb observados no manguezal de PT foram mais baixos em comparação aos trabalhos anteriores no estuário do Subaé e podem estar associados à baixa mobilidade deste elemento ao longo do curso fluvial, com os maiores valores encontrados nas áreas mais próximas à metalurgia desativada (Bomfim et al., 2015; Silva et al., 2017; Gloaguen et al., 2021). Do mesmo modo, os resultados encontrados podem estar associados à baixa capacidade de retenção metálica do solo em PT, em função da textura predominantemente arenosa e do menor conteúdo de Fe (Harbison, 1986; Soto-Jiménez & Páez-Osuna, 2001; Pittarello et al., 2019).

Tabela 5 - Teores totais de elementos traço (Cu, Zn, Ni, Cr e Pb) nos solos de manguezais de Ilha de Maré (IM), Cacha Pregó (CP), Pitinga (PT) e Ponta Grossa (PG) em relação aos níveis de fundo encontrados para a BTS (CRA, 2004), aos limites de prevenção estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2009) e aos limites do TEL estabelecidos pela Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA, 1999).

Manguezal	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
	mg kg ⁻¹				
IM	28.1 - 89.4	40.1 - 65.7	15.0 - 21.2	41.1 - 63.0	14.0 - 26.3
CP	2.9 - 6.8	10.5 - 26.4	<LD	<LD - 30.9	<LD - 12.3
PT	<LD - 8.7	<LD - 14.1	<LD - 5.5	<LD - 18.6	<LD - 12.5
PG	2.5 - 3.7	<LD - 16.7	<LD	<LD - 18.2	<LD - 12.8
(CRA, 2004) ¹	16.4±5.6	70.6±1.5	Nd ⁴	42.4±8.7	18.4±8.0
(CONAMA, 2009) ²	60.0	300.0	30.0	75.0	72.0
(NOAA, 1999) ³	18.7	124.0	15.9	52.3	30.2

1. Valor de fundo para a BTS; 2. Limite de prevenção; 3. TEL. 4. Nd=valor não definido pelo CRA.

4.2.2. Fracionamento geoquímico e biodisponibilidade

A distribuição dos metais tóxicos entre as diferentes frações reativas mostrou padrões diferentes que podem incidir na sua biodisponibilidade. O Cu e o Ni não residual esteve presente principalmente na fração oxidável (Cu_{Red}), assim como observado em outras áreas de estudo (Zhou et al., 2010; Chakraborty et al., 2015a; Araújo et al., 2022), o que é explicado pela afinidade destes dois metais com a matéria orgânica, formando complexos fortes em condições redutoras (Zhou et al., 2010; Chakraborty et al., 2016), bem como à tendência de formar sulfetos, com ou sem o Fe (Morse & Luther, 1999), com altas taxas de incorporação à pirita (Morse & Luther, 1999; Huerta-Díaz e Morse, 1992; Otero e Macías, 2003), conforme indica a Figura 20. As diferenças espaciais encontradas, tanto em relação aos teores potencialmente biodisponíveis como em relação aos conteúdos totais de Cu, mais elevados em IM, sugerem um aumento da biodisponibilidade potencial com o incremento do enriquecimento metálico.

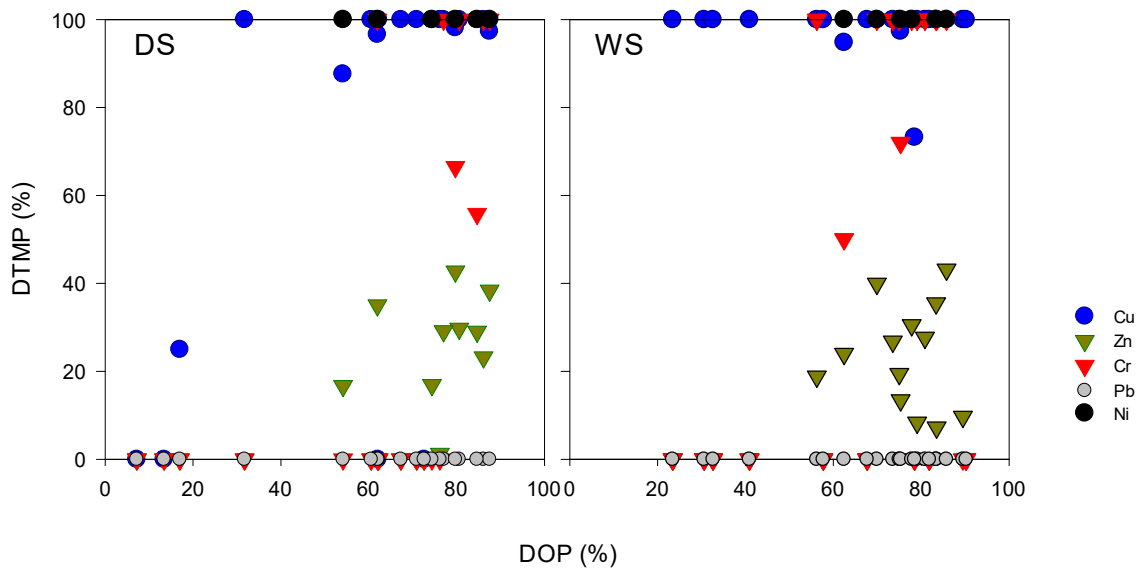


Figura 20 - Grau de piritização dos metais (DTMP%) em função do grau de piritização do Fe (DOP%) nos solos dos manguezais da BTS.

O Zn e o Pb estiveram presentes principalmente na fase reativa, apresentando uma maior mobilidade em relação aos outros elementos, em conformidade ao observado em estudos prévios (Coringa et al., 2016; Yin et al., 2016; Araújo et al., 2022). Estes elementos são geralmente encontrados na fração F1, trocável, associado aos carbonatos, e adsorvido aos óxidos de Fe e Mn (Espinosa et al., 2011; Coringa et al., 2016; Chen et al., 2022), com baixos valores na fração pirita (Figura 20) (Huerta-Díaz & Morse, 1992; Otero & Macías, 2003). O Zn e o Pb formam sulfetos muito estáveis, porém solúveis em meio ácido, o que sugere solubilização dos sulfetos formados nas frações prévias (Morse & Luther 1999). O Cr, no entanto, não apresentou um padrão comum de distribuição nas frações, com comportamento variável entre os manguezais, detectados tanto nas frações reativas como na oxidável, o que pode estar associado à variabilidade nos estados de oxidação deste elemento, que refletem em padrões de partição variáveis a depender das condições redox (Otero e Macías, 2003). Além disso, as diferenças nos atributos químicos do solo, principalmente nos conteúdos de COT e de oxihidróxidos de Fe, podem ter influenciado nos padrões de distribuição observados. O Cr potencialmente biodisponível tende a estar presente no solo na fase oxidável, associado principalmente à matéria orgânica, sem alta incorporação à pirita, com o Cr^{3+} cineticamente inerte a formar sulfetos (Morse & Luther, 1999; Otero & Macías, 2003; Zhou et al., 2010). Além disso, podem estar adsorvidos aos oxihidróxidos de Fe e Mn, ou formando hidróxido de Cr insolúvel (Rai et al., 1989).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE III

**IMPACTO DA SAZONALIDADE
SOBRE A BIODISPONIBILIDADE DO
COBRE EM MANGUEZAIS DA BAÍA
DE TODOS OS SANTOS**



*Manguezal de Cacha Pregro, Baía de Todos os Santos.
(Fonte: elaborado pelo autor, 2021).*

Impact of seasonality on copper bioavailability to crabs (*Ucides cordatus*, Linnaeus, 1763) in mangrove soils of Todos os Santos Bay (Bahia, NE Brazil).

Mônica Arlinda Vasconcelos Ramos

CRETUS. Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultade de Biología, Universidade de Santiago de Compostela, España.
Centro de Ciências Agrárias, Ambientais e Biológicas (CCAAB), Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Brasil.

Gabriel Nuto Nóbrega

Departamento de Ciências do Solo, Centro de Ciências Agrárias (CCA), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil

Tiago Osório Ferreira

Departamento de solos, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Brasil

Xosé Luis Otero

CRETUS. Departamento de Edafología e Química Agrícola, Facultade de Biología, Universidade de Santiago de Compostela, España.
REBUSC, Rede de Estacións Biolóxicas da Universidade de Santiago de Compostela, Estación de Biología Mariña da Graña (Ferrol), Spain.

Spanish Journal of Soil Science

DOI: 10.3389/sjss.2023.11737

Fator de impacto: 0.268 (2022-2023).

ISSN: 2253-6574

SJR – Q3 (Soil Science)



5. IMPACTO DA SAZONALIDADE SOBRE A BIODISPONIBILIDADE DO COBRE EM MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

5.1. RESULTADOS

5.1.1. Atributos físico-químicos dos solos

A textura diferiu significativamente entre Ilha de Maré (IM), onde os solos apresentaram maiores proporções de silte e argila ($52\pm 8.6\%$), e os demais manguezais (Tabela 6). Os valores de pH variaram de 4.5 a 7.7, com valores médios no solo próximos ao neutro, sem variações sazonais, exceto para Pitinga (PT) onde os valores durante a estação seca foram menores em relação à estação chuvosa e oscilaram entre muito ácidos a moderadamente ácidos (superfície - S: 4.8 ± 0.4 ; profundidade - D: 5.9 ± 0.4).

O potencial redox durante a estação seca variou entre +92 mV e +188 mV (Tabela 6), com valores médios típicos de solos subóxicos em todos os manguezais (geralmente Eh: 200-300 mV), exceto para IM, onde as condições na camada profunda do solo foram predominantemente anóxicas ($+97\pm 6$ mV). Durante a estação chuvosa os valores variaram entre +30 e +155 mV, com a maioria dos solos apresentando valores dentro da faixa subóxica, sendo a camada profunda predominantemente anóxica em IM, PG e CP (IM: 93 ± 27 mV; PG: 96 ± 15 ; CP: 90 ± 31 mV). Diferenças sazonais foram observadas nas camadas superficial e profunda do solo em IM, assim como na camada profunda em PT, com valores maiores durante a estação seca ($p < 0.05$).

O COT variou entre 0.8% e 6.6% (Tabela 6), sem variações sazonais, mas com diferenças espaciais significativas, com IM apresentando valores mais elevados no período seco (S: $6.0\pm 0.58\%$; D: $4.8\pm 0.3\%$) e na estação chuvosa (S: $5.9\pm 1.0\%$; D: $4.8\pm 0.4\%$), em comparação com as demais áreas (0.8-3.9%).

O Fe Total variou de 0.1 a 2.8% e apresentou as maiores concentrações em IM (Tabela 6), tanto na estação seca (S: $2.3\pm 0.5\%$; D: $2.6\pm 0.1\%$) quanto na chuvosa (S: $2.3\pm 0.5\%$; D: $2.6\pm 0.1\%$). Os teores em CP durante a estação chuvosa (S: $1.3\pm 0.3\%$; P: $1.2\pm 0.2\%$) também foram superiores ao encontrado em PT e PG para ambos os níveis de profundidade ($p < 0.05$). Diferenças sazonais foram observadas apenas para a camada profunda do solo em IM e CP, onde os teores foram maiores durante a estação chuvosa ($p < 0.05$).

Tabela 6 - Valores médios (desvio padrão) das propriedades e componentes dos solos dos manguezais estudados (S: 0-5 cm; D: 15-30 cm de profundidade). Valor médio (\pm) de pH, Eh (mV), carbono orgânico total (TOC %), Fe total (%) e conteúdo de areia (%) nos solos de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregó (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras distintas indicam diferenças espaciais para o mesmo período e profundidade e * indica diferença sazonal significativa ($p < 0.05$).

Local		pH		Eh		COT		Fe Total		Areia
		DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS	
IM	S	6.9 ^{ab} (0.1)	6.7 ^a (0,1)	161 ^{a*} (13)	111 ^b (6)	6.0 ^a (0.6)	5.9 ^a (1.0)	2.3 ^a (0.3)	2.3 ^a (0.5)	43.7 ^b (6.7)
	D	7.2 ^a (0.1)	7.2 ^a (0.1)	97 ^{b*} (6)	74 ^b (13)	4.8 ^a (0.3)	4.8 ^a (0.4)	2.1 ^a (0.0)	2.6 ^a (0.1)	51.4 ^c (9.0)
PT	S	4.8 ^{b*} (0.4)	6.8 ^a (0.2)	164 ^a (14)	146 ^a (8)	1.3 ^b (0.4)	1.5 ^c (0.4)	0.5 ^b (0.3)	0.4 ^c (0.1)	89.8 ^a (2.0)
	D	5.9 ^{a*} (0.4)	7.2 ^a (0.1)	187 ^{a*} (1.0)	140 ^a (13)	1.1 ^b (0.4)	2.1 ^b (0.7)	0.5 ^b (0.1)	0.6 ^c (0.2)	89.4 ^a (2.4)
CP	S	7.1 ^a (0.2)	7.1 ^a (0.2)	144 ^a (18)	102 ^b (13)	2.5 ^b (0.5)	3.4 ^b (0.8)	0.8 ^b (0.2)	1.3 ^b (0.3)	84.9 ^a (3.3)
	D	7.0 ^a (0.0)	7.3 ^a (0.3)	111 ^{ab} (17)	77 ^{ab} (41)	3.2 ^b (0.5)	2.5 ^b (0.4)	1.1 ^b (0.3)	1.2 ^b (0.2)	77.4 ^b (3.1)
PG	S	7.0 ^{ab} (0.0)	7.0 ^a (0.0)	134 ^a (3.5)	112 ^b (3.5)	1.3 ^b (0.8)	1.0 ^c (0.3)	0.5 ^b (0.5)	0.4 ^c (0.3)	87.3 ^a (8.4)
	D	7.3 ^a (0.1)	7.3 ^a (0.1)	111 ^{ab} (2.1)	96 ^b (15)	1.4 ^b (0.0)	1.9 ^b (1.2)	0.5 ^b (0.2)	0.3 ^c (0.1)	88.1 ^a (3.6)

Os teores de Fe nas diferentes frações variaram entre 12.4 e 133 mg kg⁻¹ para a fração Fe_{ExCa}, 0.30-944 mg kg⁻¹ para a fração Fe_{Am}, 115 – 3035 mg kg⁻¹ para a fração Fe_{Cri} e 85.0 – 9233 mg kg⁻¹ para fração Fe_{Red} (Figura 21). A maior parte do Fe não residual esteve presente na forma de Fe_{Cri} oxihidróxidos e na fração reduzida, exceto em PT onde os teores na estação seca estiveram presentes principalmente na fase Fe_{Am}, seguida pelas frações Fe_{Cri} e Fe_{Red}, sem diferenças significativas nos conteúdos entre essas frações ($p > 0.05$).

As concentrações apresentaram diferenças espaciais significativas para todas as frações. Os conteúdos de Fe_{ExCa} e Fe_{Am} durante a estação chuvosa foram maiores no solo em IM e CP, em profundidade, assim como o Fe_{Cri}, mais elevado em IM, exceto para os valores observados na camada superficial do solo durante a estação chuvosa nesta área, que não diferiu das concentrações encontradas em CP e PG ($p > 0.05$). O Fe_{Red} foi maior em IM e CP, exceto para os valores observados na camada superficial do solo durante a estação seca, onde não foram encontradas variações espaciais significativas. Variações sazonais foram observadas apenas no manguezal de CP, onde as concentrações de Fe_{ExCa} em profundidade foram maiores durante a estação seca. Em PT, embora não tenham sido encontradas diferenças significativas ($p < 0.05$), os teores de Fe_{Red} durante a estação chuvosa (1721 \pm 853 mg kg⁻¹) foram mais elevados em relação às concentrações na estação seca (160 \pm 106 mg kg⁻¹).

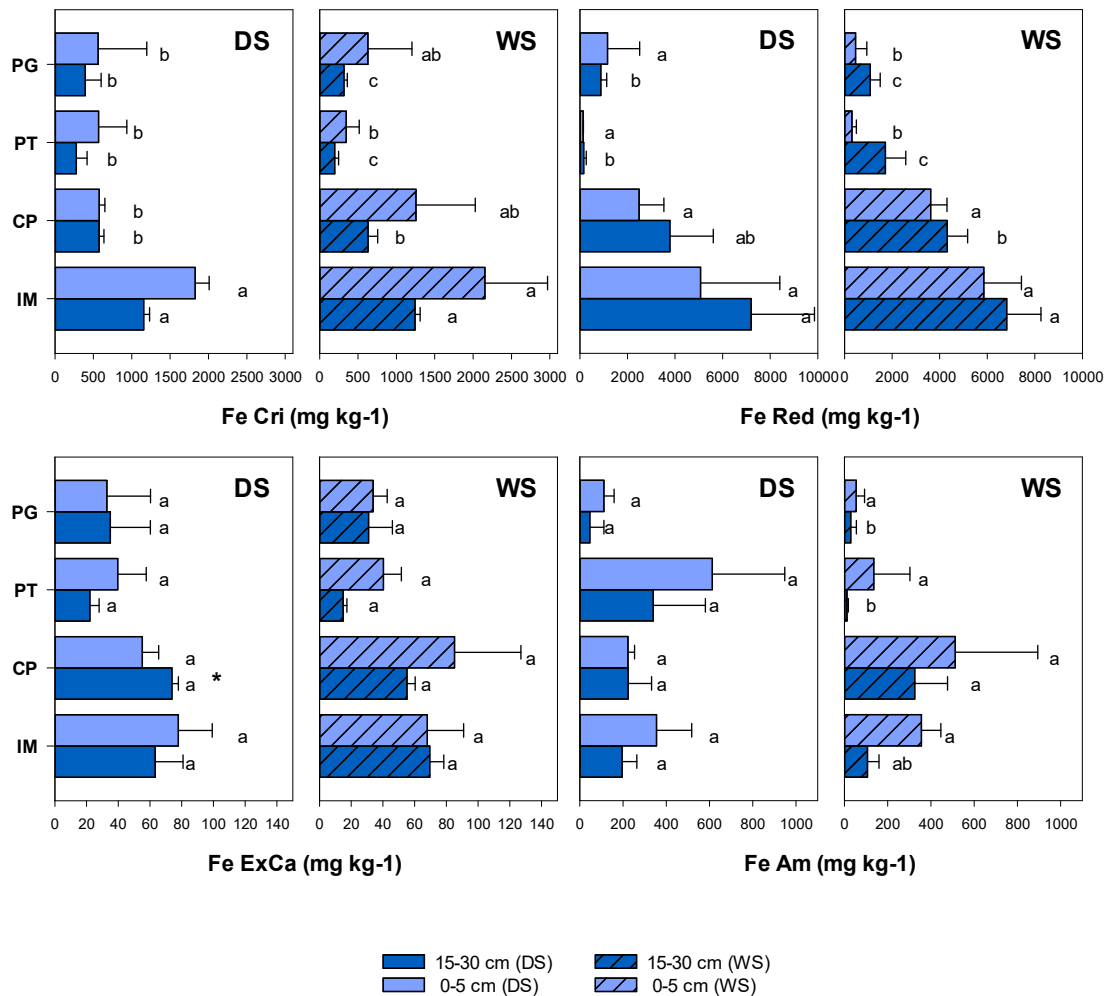


Figura 21 - Frações geoquímicas do Fe nos solos dos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregro (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras distintas indicam diferenças espaciais significativas em cada estação, * indica diferença sazonal significativa ($p < 0.05$).

5.1.2. Cu total e concentrações nas frações geoquímicas nos solos

O Cu Total (Tabela 7) variou entre 2.5 e 89.4 mg kg⁻¹ e apresentou os maiores valores em IM (valor médio: 52.5±16.7 mg kg⁻¹), seguido de PT e CP (valores médios: 5.9±1.8 mg kg⁻¹ e 4.3±1.1 mg kg⁻¹, respectivamente), com os menores teores encontrados em PG (valor médio: 2.9±0.4 mg kg⁻¹). Os conteúdos mostraram variabilidade sazonal em CP (apenas na camada superficial), IM e PT (na profundidade de 15-30 cm), com valores mais altos durante a estação chuvosa ($p < 0.05$). Os conteúdos também diferiram com a profundidade, com os maiores teores nos solos superficiais em IM, para ambas as estações ($p < 0.05$), e maiores teores em profundidade em PT e CP ($p < 0.05$) para as estações chuvosa e seca, respectivamente.

Tabela 7 - Concentrações de Cu total em mg kg^{-1} (valor médio, desvio padrão, mínimo e máximo) em solos, na parte superficial (S: 0-5 cm) e em profundidade (D: 15-30 cm de profundidade) nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregó (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras maiúsculas distintas indicam diferenças espaciais ($p < 0.05$) para o mesmo período, e letras minúsculas as diferenças entre as profundidades ($p < 0.05$).

		IM	CP	PT	PG
DS	S	61.0±5.3 ^{Aa} (55.4 - 66.0)	3.6±0.6 ^{ABa} (3.2 - 4.2)	4.6±4.8 ^{Ba} (<LD-8.0)	3.2±0.7 ^{ABa} (2.7 - 3.7)
	D	36.5±7.3 ^{Ab} (28.1 - 40.8)	4.1±1.2 ^{Ba} (2.9 - 5.3)	5.0±1.1 ^{Ba} (4.2 - 5.8)	2.6±0.0 ^{Ba} (2.6 - 2.6)
WS	S	66.7±23.7 ^{Aa} (42.1 - 89.4)	5.4±1.5 ^{Aa} (3.8 - 6.8)	4.6±1.4 ^{Aa} (3.2 - 5.9)	3.1±0.0 ^{Aa} (3.1 - 3.1)
	D	46.0±6.2 ^{Aa} (39.0 - 50.2)	4.4±0.6 ^{BCa} (4.0 - 5.0)	7.1±1.8 ^{Ba} (5.1 - 8.7)	2.6±0.1 ^{Ca} (2.5 - 2.7)

Os conteúdos nas frações não residuais variaram entre <limite de detecção ($\text{LD} = 0.025 \text{ mg l}^{-1}$) e 40.1 mg kg^{-1} , sem diferenças entre as profundidades ($p > 0.05$), com os maiores teores encontrados na fração oxidável (Figura 22). Um padrão diferente foi observado em PT durante a estação seca, onde não foram observadas diferenças entre as concentrações de Cu_{ExCa} , Cu_{Cri} e Cu_{Red} ($p > 0.05$). Os teores de Cu_{ExCa} durante a estação seca foram detectados apenas em PT (<LD- 0.5 mg kg^{-1}) e IM (<LD- 1.0 mg kg^{-1}), enquanto na estação chuvosa foram detectados em IM (<LD - 1.1 mg kg^{-1}) e PG (<LD - 0.5 mg kg^{-1}). Cu_{Cri} foi detectado somente em PT durante a estação seca (<LD - 0.9 mg kg^{-1}) e em IM para ambas as estações (DS: <LD- 0.7 mg kg^{-1} ; WS: <LD- 0.9 mg kg^{-1}), com valores de Cu_{Am} abaixo do limite de detecção em todos os manguezais.

As concentrações de Cu na fração oxidável apresentaram variações espaciais, com os maiores valores observados em IM, tanto no período seco (S: $24.1 \pm 13.8 \text{ mg kg}^{-1}$; D: $19.7 \pm 10.3 \text{ mg kg}^{-1}$) quanto no chuvoso (S: $30.3 \pm 11.9 \text{ mg kg}^{-1}$; D: $26.1 \pm 8.5 \text{ mg kg}^{-1}$). Variações sazonais foram observadas apenas em PT, onde os teores de Cu_{Red} encontrados em profundidade foram significativamente mais elevados durante a estação chuvosa (DS: $0.15 \pm 0.21 \text{ mg kg}^{-1}$; WS: $2.41 \pm 0.51 \text{ mg kg}^{-1}$).

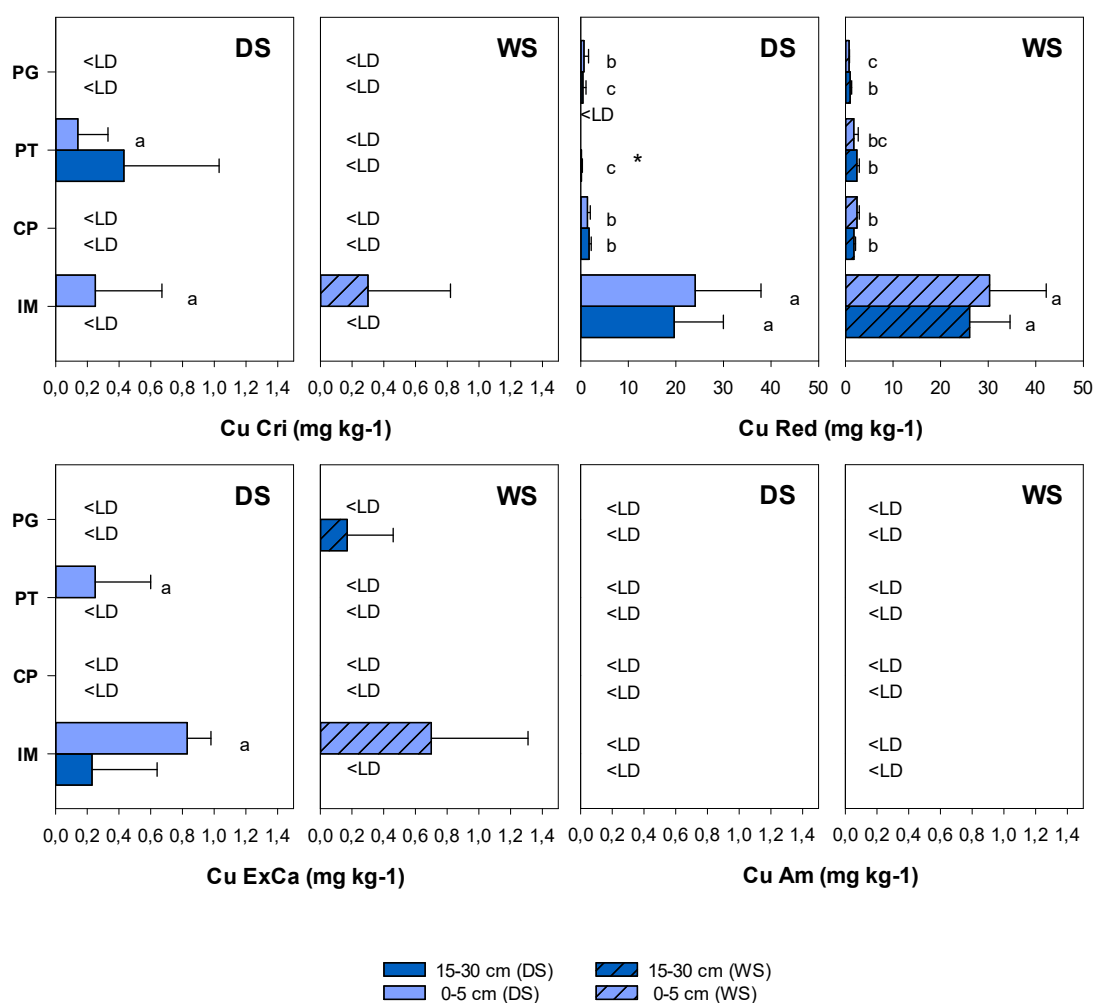


Figura 22 - Frações geoquímicas do Cu (Exca - fração trocável, solúvel e ligado aos carbonatos; Am - fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfo; Cri - fração ligada aos oxihidróxidos cristalinos; Red - fração associada à matéria orgânica e sulfetos) nos solos dos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Pregro (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras distintas indicam diferenças espaciais significativas em cada estação e * indica diferença sazonal significativa ($p < 0.05$).

5.1.3. Cu total em tecidos de *Ucides cordatus*

Os teores de Cu no músculo de *Ucides cordatus* (Figura 23) oscilaram entre 33.4 e 104.2 mg kg⁻¹ e não apresentaram um padrão comum quanto à sazonalidade, com maiores teores durante a estação chuvosa em PT ($p < 0.05$) e durante a estação seca em CP ($p < 0.05$), sem diferenças significativas detectadas nas demais áreas. Os valores no hepatopâncreas variaram entre 20.2 e 1133 mg kg⁻¹, com significativa variabilidade sazonal ($p < 0.05$) e com os maiores teores encontrados durante a estação seca. As concentrações encontradas nas brânquias

variaram entre 76.8 e 1320 mg kg⁻¹, com variações sazonais em IM e com os maiores teores também encontrados na estação seca (p<0.05).

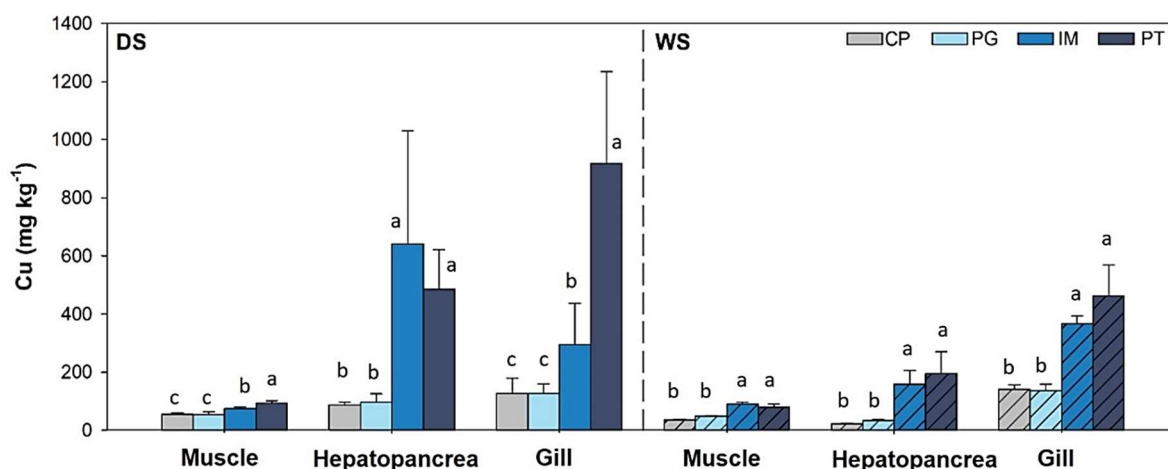


Figura 23 - Concentrações de Cu em músculo, hepatopâncreas e brânquias de *Ucides cordatus* nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Ponta Grossa (PG) e Cacha Prego (CP) na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras distintas indicam diferenças espaciais significativas em cada estação.

5.1.4. Análise discriminante

A análise discriminante dos manguezais (Figura 24), com base nos parâmetros físico-químicos dos solos e nos teores de Cu, explicou 97,7% da variabilidade dos dados a partir dos fatores 1 e 2. O eixo 1 da análise discriminante diferenciou IM das demais áreas com base em seus maiores teores totais de Fe e Cu, COT e Cu_{Red}, enquanto o eixo 2 discriminou os manguezais de CP, PG e PT, com os maiores valores de pH associados a CP e os maiores valores de Eh observados em PT. Além disso, foram detectadas correlações positivas entre teores de COT, Fe_{Red}, e óxidos cristalinos, bem como entre Cu_{Total} e Cu na fração trocável (Cu_{ExCa}), e entre Cu_{Total} e formas reduzidas de enxofre e matéria orgânica (Cu_{Red}).

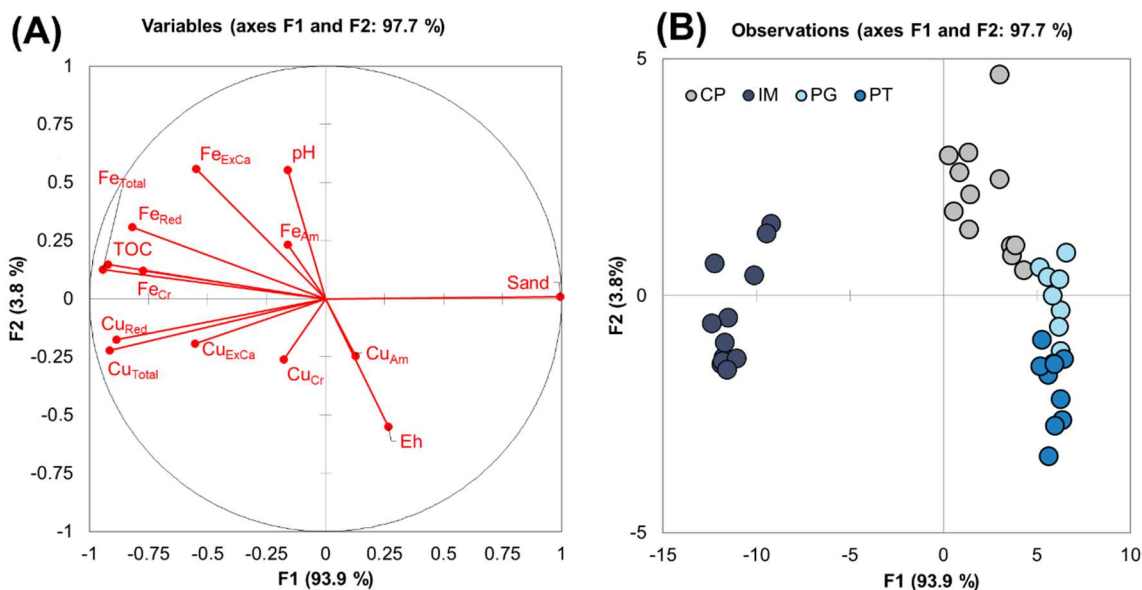


Figura 24 - Análise de funções discriminantes dos manguezais de Pitinga (PT), Cacha Pregro (CP), Ilha de Maré (IM) e Ponta Grossa (PG) gerado a partir dos atributos do solo, considerando os fatores F1 e F2 que explicam 97,7% da variabilidade dos dados

5.2. DISCUSSÃO

Os resultados observados na análise discriminante sugerem diferenças hidrodinâmicas entre os manguezais estudados, com maior sedimentação de matéria orgânica, silte e argila, bem como óxidos e hidróxidos de Fe nos ambientes de menor energia como IM (Hatje e Andrade, 2009; Lessa et al., 2000). Os locais exibiram uma variabilidade espacial nos parâmetros do solo, bem como nos teores de Cu, tanto no solo como na biota. Exceto para PT, os valores médios de pH foram próximos do neutro, semelhante aos resultados encontrados em outras áreas de estudo (Otero et al., 2017; Araújo et al., 2022), e as condições redox variaram entre anóxica (camadas profundas do solo em IM, PG e CP) e subóxica, dentro da faixa comumente observada em manguezais nordestinos (Bomfim et al., 2015; Ferreira et al., 2022).

Um padrão temporal diferente foi observado em PT, com efeito da sazonalidade no pH e no potencial redox. Neste manguezal os solos variaram desde altamente ácidos ($\text{pH} < 5$) a neutros durante a estação seca e chuvosa, respectivamente, e condições redox significativamente mais altas durante a estação seca. Esse comportamento sazonal pode estar associado à sua textura mais arenosa e ao relevo mais elevado em relação ao leito do rio, fatores que poderiam promover uma drenagem mais rápida durante os períodos de seca e maiores níveis de aeração do solo (Du Laing et al., 2009; Ferreira et al., 2022).

O padrão sazonal observado neste manguezal influenciou na partição geoquímica do Fe e do Cu, com maiores teores nas frações reduzidas observadas durante a estação chuvosa, consistente com os menores valores de Eh (Otero et al., 2000 a,b). As condições mais reduzidas observadas nesse período podem ter promovido a redução de Fe e a precipitação de sulfetos, principalmente da pirita (Berner, 1985; Huerta-Díaz e Morse, 1992; Otero et al., 2009), bem como a gradual piritização de Cu (Morse e Luther, 1999; Huerta-Díaz e Morse, 1992). Teores de Cu em fases mais móveis, como Cu associado à fração Cu_{ExCa} ou Cu facilmente redutível (Cu_{Cri}), foram detectados em PT somente durante a estação seca, consistente com a oxidação dos sulfetos durante este período, levando à acidificação do solo e a uma maior solubilidade do Cu (Otero et al., 2000b, Machado et al., 2014; Araújo-Júnior et al., 2016).

Os solos em IM apresentaram teores de Cu total significativamente mais elevados em relação às demais áreas, e valores acima do nível de fundo para a BTS proposto pelo Centro de Recursos Ambientais da Bahia (CRA) ($16.4 \pm 5.6 \text{ mg kg}^{-1}$, CRA, 2004), bem como superior ao limite preventivo legalmente estabelecido pelo Brasil (60 mg kg^{-1} , CONAMA, 2008), ao TEL (*nível de efeito limite*, ou o *limite mínimo para risco potencial de efeitos tóxicos para biota*: 18.7 mg kg^{-1}) e ao ERL (*faixa de efeito baixo*: 34.0 mg kg^{-1}) estabelecidos pela NOAA (1999). Esses resultados estão relacionados à localização do manguezal de IM, próximo ao Porto de Aratu, na baía de Aratu, por onde são transportados uma grande variedade de produtos, incluindo fertilizantes e concentrados de Cu associados à exploração mineral de sulfetos de cobre (Rocha et al., 2016; Andrade et al., 2017). Adicionalmente, a localização deste manguezal no trecho médio da BTS implica em condições de energia hidráulica mais baixas (Lessa et al., 2000), promovendo assim o depósito de partículas finas e, conseqüentemente, o acúmulo de metais (Harbison, 1986; Soto-Jiménez e Páez-Osuna, 2001).

Os resultados do particionamento demonstraram que a maior parte do Cu se encontra na fração oxidável, consistente com a alta tendência do Cu para formar complexos fortes e estáveis com a matéria orgânica em condições redutoras (Zhou et al., 2010), e/ou precipitar como sulfetos em ambientes redutores de sulfato (Huerta-Díaz e Morse, 1992; Otero et al., 2000a, b).

Os solos em IM apresentaram maior concentração de Fe e Cu associados à fração oxidável, em comparação aos demais manguezais. A fase oxidável é uma fração importante no controle da mobilidade metálica em ambientes reduzidos, contribuído para a redução da sua biodisponibilidade. No entanto, mudanças sazonais no status redox podem interferir na estabilidade dessa fração e no seu papel como sumidouro de metal, uma vez que a pirita pode sofrer dissolução oxidativa, liberando assim a maior parte dos elementos adsorvidos para/ou em fases mais lábeis (Otero et al., 2000; Otero e Macías 2002; Araújo - Júnior et al., 2016). No entanto, nossos resultados, apesar de mostrarem uma menor porcentagem de Fe e Cu associada à fração redutível na estação seca, não detectou mudanças sazonais significativas (Fig.21 e 22).

Mais detalhadamente, fatores como padrões locais de inundação e a atividade da biota podem promover a oxidação do sulfeto e a liberação do Cu em uma forma prontamente disponível (Machado et al., 2014; Araújo-Júnior et al., 2016). Da mesma forma, o fluxo de

oxigênio através do aerênquima das plantas de mangue para a rizosfera afeta substancialmente as condições redox, promovendo a aeração do solo e, conseqüentemente, a evolução do sistema para ambientes óxicos (Pi et al., 2009). Consistentemente com os valores de Cu em solos de mangue, altas concentrações foram detectadas em tecidos de *U. cordatus* em IM, principalmente durante a estação seca, o que sugere maior biodisponibilidade de Cu nesta área e durante esta estação.

Os maiores valores de Eh registrados para este período são consistentes com os níveis mais elevados de aeração do solo, levando à oxidação de sulfetos e acidificação do sistema, com aumento da biodisponibilidade de Cu (Otero et al., 2000a). Além disso, os maiores níveis de atividade do *U. cordatus* durante o verão, relacionados ao seu período reprodutivo (Ferreira et al., 2007a; Pinheiro et al., 2016), podem ter promovido maiores níveis de atividade escavadora (bioturbação) e, conseqüentemente, maior aeração do solo, com um impacto nas condições biogeoquímicas e na distribuição dos metais entre as frações (Ferreira et al., 2007a; Araújo-Júnior et al., 2016), o que também pode ter contribuído para uma maior biodisponibilidade do Cu e conseqüente bioacumulação.

Altas concentrações de Cu também foram encontradas em crustáceos coletados em PT, principalmente durante a estação seca, embora os teores totais no solo tenham sido baixos. Além disso, os valores nas frações mais móveis foram maiores durante a estação seca, relacionados a maiores valores de Eh, o que sugere uma maior biodisponibilidade durante esse período (Otero et al., 2000a; Araújo-Júnior et al., 2016). Os resultados observados neste manguezal sugerem que os riscos associados à bioacumulação estão principalmente associados aos processos biogeoquímicos nos solos que controlam a partição de metais e sua biodisponibilidade, e não somente os conteúdos totais nos solos, com as concentrações nas frações mais lábeis atuando como melhores indicadores ambientais.

Em resumo, a presença de Cu total em concentrações acima dos níveis de fundo e as altas concentrações encontradas nos tecidos de *Ucides cordatus* em IM sugerem um claro enriquecimento desse metal, o que aumenta sua biodisponibilidade. No entanto, as concentrações anormalmente altas de Cu em tecidos de caranguejo em PT indicam que o conteúdo total não é um proxy adequado para avaliar a biodisponibilidade de Cu nesses sistemas entremarés (Otero et al., 2000b) e que a bioturbação e as mudanças sazonais afetam substancialmente as condições geoquímicas nos solos (Otero et al., 2000b; Otero e Macías, 2002), promovendo assim acidificação ambiental e aumento das concentrações de Cu associado com às frações mais lábeis e biodisponíveis durante a estação seca. Embora grande proporção de Cu esteja associada à fração oxidável, fatores sazonais associados à biota e aos parâmetros físico-químicos dos solos podem comprometer a estabilidade das frações geoquímicas, tornando este metal disponível para a fauna residente. Por outro lado, os teores detectados nos caranguejos em IM e PT sugerem potenciais riscos ecotoxicológicos nesses manguezais; isso justifica a necessidade de avaliar o consumo de *Ucides cordatus* e seus impactos associados à saúde humana e ambiental nessas áreas.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO – PARTE III

**BIOACUMULAÇÃO DE POLUENTES E
RESPOSTAS DE BIOMARCADORES EM
UCIDES CORDATUS EM MANGUEZAIS
DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS**



Caranguejo (Ucides cordatus) no mercado da cidade de Santo Amaro, recôncavo da Bahia. (Fonte: Roque Boa Morte, 2019; permissão de uso, anexo 1.

6. BIOACUMULAÇÃO DE POLUENTES E RESPOSTAS DE BIOMARCADORES EM *UCIDES CORDATUS* EM MANGUEZAIS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

6.1. RESULTADOS

6.1.1. Elementos traço

6.1.1.1. Teores totais e na fração reativa em solos

As concentrações de metais nos solos dos manguezais estudados encontram-se apresentadas na Tabela 8. Os teores de Cd ficaram abaixo do limite de detecção ($< 0.01 \text{ mg l}^{-1}$) em todas as áreas, enquanto as concentrações de Cr, Cu, Zn, Ni e Pb variaram entre $<10.0 - 63.0 \text{ mg kg}^{-1}$, $<2.5 - 89.4 \text{ mg kg}^{-1}$, $<2.5 - 65.7$, $<5.0 - 21.2$ e $<10.0 - 26.3$, respectivamente, com clara variação espacial e teores mais altos em IM, mas sem diferenças sazonais significativas ($p > 0.05$). A ordem das concentrações metálicas foram distintas entre os manguezais, com os maiores teores em IM observados para o Cu, Zn e Cr, enquanto nos demais manguezais os valores mais altos foram observados para o Zn e o Cr.

Tabela 8 - Média e desvio padrão (em parêntesis, n=12) da concentração total de metais na parte superficial do solo (S: 0-5 cm) e profundidade (D: 15-30 cm) dos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Cacha Pregó, (CP) e Ponta Grossa (PG), na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras maiúsculas distintas indicam diferenças significativas entre localidades para cada estação, e letras minúsculas indicam diferenças significativas entre profundidades, para uma mesma localidade. LD: limit of detection; *(n=01 amostra).

Prof.	Cu		Zn		Cr		Ni		Pb	
	DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS
mg kg ⁻¹										
Ilha de Maré - IM										
S	61.0 ^{Aa} (5.31)	66.7 ^{Aa} (23.7)	51.8 ^{Aa} (3.76)	54.5 ^{Aa} (11.7)	49.4 ^a (4.25)	52.9 ^{Aa} (11.1)	16.8 ^a (0.97)	18.6 ^a (2.65)	20.0 ^a (2.14)	20.4 ^{Aa} (6.20)
P	36.5 ^{Ab} (7.31)	46.0 ^{Aa} (6.15)	43.3 ^{Ab} (2.89)	48.7 ^{Aa} (4.20)	43.0 ^{Aa} (1.66)	47.2 ^{Aa} (2.03)	16.0 ^a (1.17)	16.5 ^a (1.27)	16.7 ^a (1.23)	19.2 ^{Aa} (4.20)
Pitinga - PT										
S	4.64 ^{Ba} (4.79)	4.61 ^{Aa} (1.36)	6.40 ^{Ba} (4.76)	7.24 ^{Ca} (6.48)	15.6 [*]	14.2 [*]	<LD	5.21 [*]	<LD	<LD
P	4.98 ^{Ba} (1.10)	7.10 ^{Ba} (1.81)	5.82 ^{Ca} (2.04)	9.62 ^{Ca} (3.27)	11.3 ^A (1.41)	16.2 ^C (2.56)	<LD	5.45 [*]	<LD	11.5 (1.53)
Cacha Pregó - CP										
S	3.55 ^{ABa} (0.56)	5.36 ^{Aa} (1.47)	13.3 ^{Ba} (3.86)	21.8 ^{Ba} (5.68)	19.5 [*]	24.8 ^{Ba} (5.12)	<LD	<LD	<LD	10.7 ^{Aa} (0.62)
P	4.08 ^{Ba} (1.22)	4.35 ^{BCa} (0.55)	18.4 ^{Ba} (3.38)	20.4 ^{Ba} (2.52)	20.3 ^A (1.28)	26.7 ^{Ba} (3.75)	<LD	<LD	<LD	11.2 ^{Aa} (1.04)
Ponta Grossa - PG										
S	3.23 ^{ABa} (0.73)	3.12 ^{Aa} (0.01)	12.9 ^{Ba} (5.37)	8.96 ^{BCa} (6.22)	15.7 [*]	15.0 ^{Ba} (3.22)	<LD	<LD	<LD	<LD
P	2.63 ^{Ba} (0.00)	2.59 ^{Ca} (0.09)	4.08 ^{Ca} (3.92)	5.29 ^{Ca} (1.26)	15.9 ^A (3.35)	14.1 ^{Ca} (2.55)	<LD	<LD	<LD	12.8 [*]

Os conteúdos de Cu na fração reativa variaram entre <LD e 1.85 mg kg⁻¹, detectados somente em IM e PT na estação seca, e em IM e PG na estação chuvosa, enquanto o Cr variou entre <LD e 10.6 mg kg⁻¹, detectado somente em IM e PG nos dois períodos (Figura 25). Não foi encontrada diferença espacial significativa (p>0.05) para o teores destes elementos, diferente do observado para o Zn (<LD e 52.8 mg kg⁻¹) que apresentou em IM concentrações significativamente mais elevadas em relação às outras áreas (p<0.05). Do mesmo modo, os teores de Pb reativo (<LD – 0.66 mg kg⁻¹) apresentaram significativa variação entre os locais estudados e foram mais elevados em PG na estação seca, e em PG, CP e IM no período chuvoso, sem variação entre essas áreas (p>0.05). O Ni reativo ficou abaixo do LD em todas as amostras em todos os manguezais. Para todos os elementos estudados, não foram encontradas diferenças sazonais significativas (p>0.05).

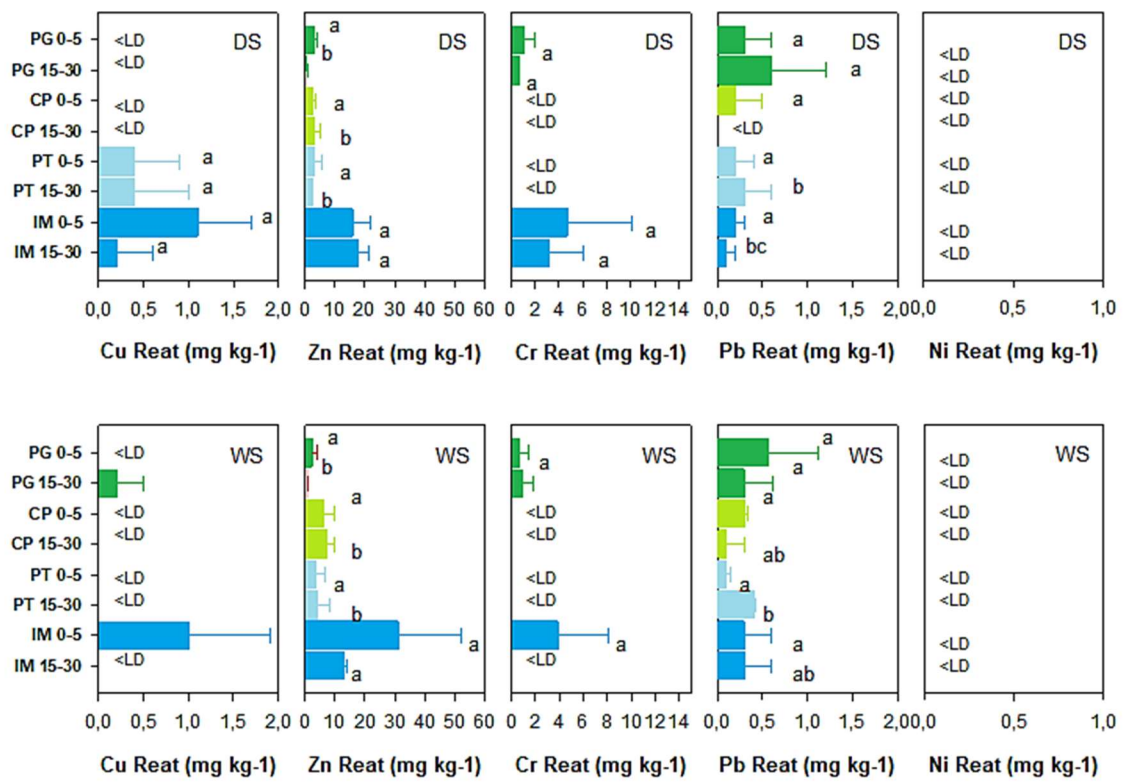


Figura 25 - Concentrações de metais na fração reativa em solos superficiais (S: 0-5 cm) e em profundidade (D: 15-30 cm) nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Cacha Preggo, (CP) e Ponta Grossa (PG), na estação seca (DS) e chuvosa (WS). Letras distintas indicam diferenças espaciais dentro de cada estação.

6.1.1.2. Bioacumulação na vegetação

As concentrações de Cd, Cr, Ni e Pb, em todas as áreas, e Cu em PG e CP, estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho ($<0.01 \text{ mg l}^{-1}$ para o Cr, Pb e Cd; $<0.05 \text{ mg l}^{-1}$ para o Ni e $<0.03 \text{ mg l}^{-1}$ para o Cu). Os teores de Zn variaram entre 2.52 e $14.6 \mu\text{g g}^{-1}$ e foram significativamente mais elevados em *L. racemosa*, tanto em PT (*L. racemosa*: $9.66 - 14.6 \mu\text{g g}^{-1}$; *R. mangle*: $2.52 - 8.98 \mu\text{g g}^{-1}$) como em PG (*L. racemosa*: $5.89 - 14.6 \mu\text{g g}^{-1}$; *R. mangle*: $2,63 - 7,34 \mu\text{g g}^{-1}$) (Figura 26). Somente em PT foram observadas diferenças sazonais, com teores mais altos na estação chuvosa ($p < 0.05$) nas duas espécies. Além disso, as concentrações em *L. racemosa* nesta área foram mais altas que os teores verificados em PG nas duas estações. Os teores em *R. mangle* só apresentaram diferenças espaciais na estação seca, onde os valores em PT ($3.33 \pm 0.45 \mu\text{g g}^{-1}$) foram mais baixos que as concentrações em IM ($4.30 \pm 0.88 \mu\text{g g}^{-1}$). As concentrações de Cu em IM e PT variaram entre 3.75 e $12.3 \mu\text{g g}^{-1}$ e foram mais elevadas na estação seca em todas as áreas. Os teores não apresentaram diferenças espaciais nem variação entre as espécies ($p > 0.05$) (Figura 26).

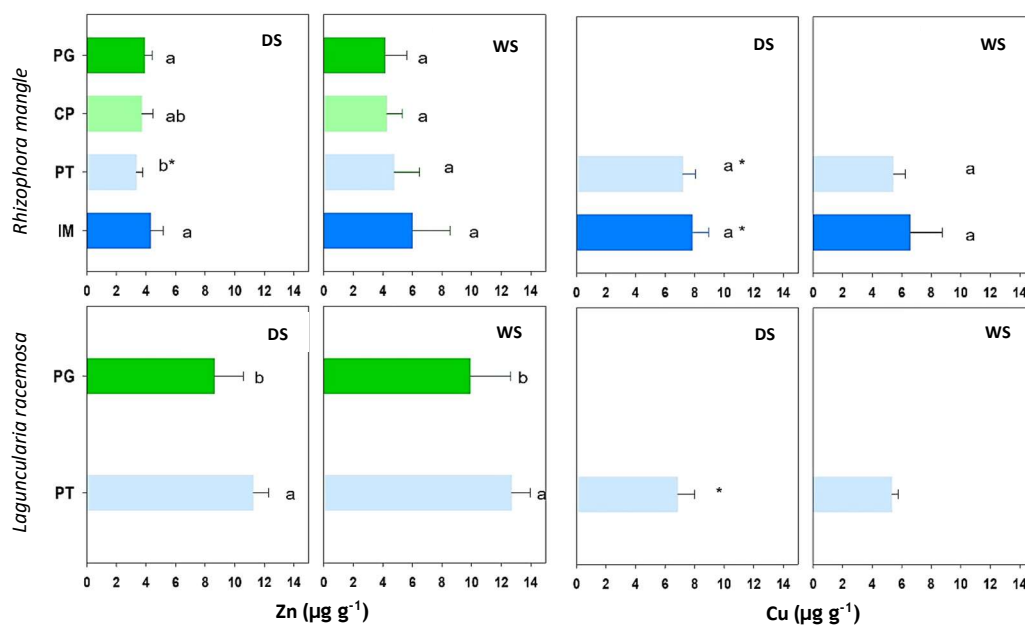


Figura 26 - Concentrações de Zn e Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em folhas de *Rhizophora mangle* (RM) e *Laguncularia racemosa* (LR) nos manguezais de Ponta Grossa (PG), Cacha Preggo (CP), Pitinga (PT) e Ilha de Maré (IM), na estação seca (DS) de 2020/2021 e na estação chuvosa (WS) de 2021. Letras distintas indicam diferenças espaciais significativas para a mesma especie, e * as variações sazonais dentro da mesma área ($p < 0.05$).

6.1.1.3. Bioacumulação em *Ucides cordatus*

Os teores de Cd em *Ucides cordatus* ficaram abaixo do LD ($<0.01 \text{ mg l}^{-1}$) em todas as amostras. As concentrações de Cu variaram entre $20.2 \mu\text{g g}^{-1}$ e $1320 \mu\text{g g}^{-1}$, presentes principalmente no hepatopâncreas e brânquias. Os níveis bioacumulados apresentaram claras diferenças espaciais em todos os períodos estudados e foram significativamente mais elevados em IM e PT ($p<0.05$), em todos os tecidos (Figura 27). Os valores encontrados nas brânquias ($76.8 - 1320 \mu\text{g g}^{-1}$) não apresentaram variação sazonal, exceto em IM onde as concentrações na estação seca (DS: $918\pm315 \mu\text{g g}^{-1}$) foram significativamente mais elevadas em relação à estação chuvosa (WS: $463\pm105 \mu\text{g g}^{-1}$).

As concentrações no músculo variaram entre $33.4 \mu\text{g g}^{-1}$ e $104.2 \mu\text{g g}^{-1}$, sem variação sazonal significativa ($p>0.05$), exceto em CP onde os teores na estação seca foram também mais elevados em relação ao período chuvoso ($p<0.05$). Os teores no hepatopâncreas variaram entre $20.2 \mu\text{g g}^{-1}$ e $1133 \mu\text{g g}^{-1}$, com concentrações mais elevadas no período seco em todas as áreas ($p<0.05$).

O Zn variou entre 71.1 e $527 \mu\text{g g}^{-1}$ e esteve presente principalmente no tecido muscular (Figura 27). As concentrações no hepatopâncreas apresentaram variação espacial apenas na estação seca, onde os maiores valores foram encontrados no manguezal de PT, ocorrendo o mesmo no tecido branquial, onde os teores no período seco foram mais elevados em PT e IM. O tecido muscular apresentou variação espacial nas duas estações estudadas, com concentrações no período seco novamente mais elevadas em PT, enquanto na estação chuvosa os maiores valores foram observados em PT, IM e CP sem diferença significativa entre essas áreas ($p>0.05$). O comportamento sazonal foi variável entre os tecidos, com os maiores teores no hepatopâncreas encontrados na estação seca, em todos os manguezais, enquanto nas brânquias, em PT e CP, e nos músculos, em IM e PT, as concentrações mais elevadas foram encontradas na estação chuvosa.

As concentrações de Cr variaram entre $< \text{LD}$ ($<0.01 \text{ mg l}^{-1}$) e $8.40 \mu\text{g g}^{-1}$, detectadas somente nas brânquias e mais elevadas na estação chuvosa ($p<0.05$), com as concentrações em PT abaixo do limite de detecção em todas as amostras (Figura 27). Variação espacial foi observada somente no período chuvoso onde os valores em IM ($7.54 \pm 0.57 \mu\text{g g}^{-1}$) foram mais elevados em relação aos conteúdos encontrados em CP ($6.33\pm0.69 \mu\text{g g}^{-1}$).

O Ni no músculo ficou abaixo do LD ($<0.05 \text{ mg l}^{-1}$) em todas as áreas, assim como nas brânquias em PG e CP, em todos os períodos, e em IM e PT na estação seca (Figura 27). Os teores detectados neste tecido variaram entre $<\text{LD}$ e $3.51 \mu\text{g g}^{-1}$ e não apresentaram diferença espacial significativa ($p>0.05$). No entanto, as concentrações no hepatopâncreas ($<\text{LD}$ e $14.6 \mu\text{g g}^{-1}$) apresentaram clara variação entre as áreas na estação seca, quando os teores em PT ($10.9\pm4.38 \mu\text{g g}^{-1}$), foram mais elevados em relação aos demais manguezais ($p<0.05$). No manguezal de PG, estação chuvosa, todas as amostras apresentaram valores abaixo do LD.

As concentrações de Pb ficaram abaixo do LD ($<0.01 \text{ mg l}^{-1}$) em todas as amostras em CP e PG (Figura 27). Valores acima do limite de detecção foram encontrados somente nas brânquias em IM, na estação seca ($<LD - 6.32 \mu\text{g g}^{-1}$), e em PT, nos dois períodos ($<LD - 6.64 \mu\text{g g}^{-1}$), sem variação espacial, mas com diferença sazonal significativa em PT, onde os teores foram mais altos na estação seca ($p < 0.05$).

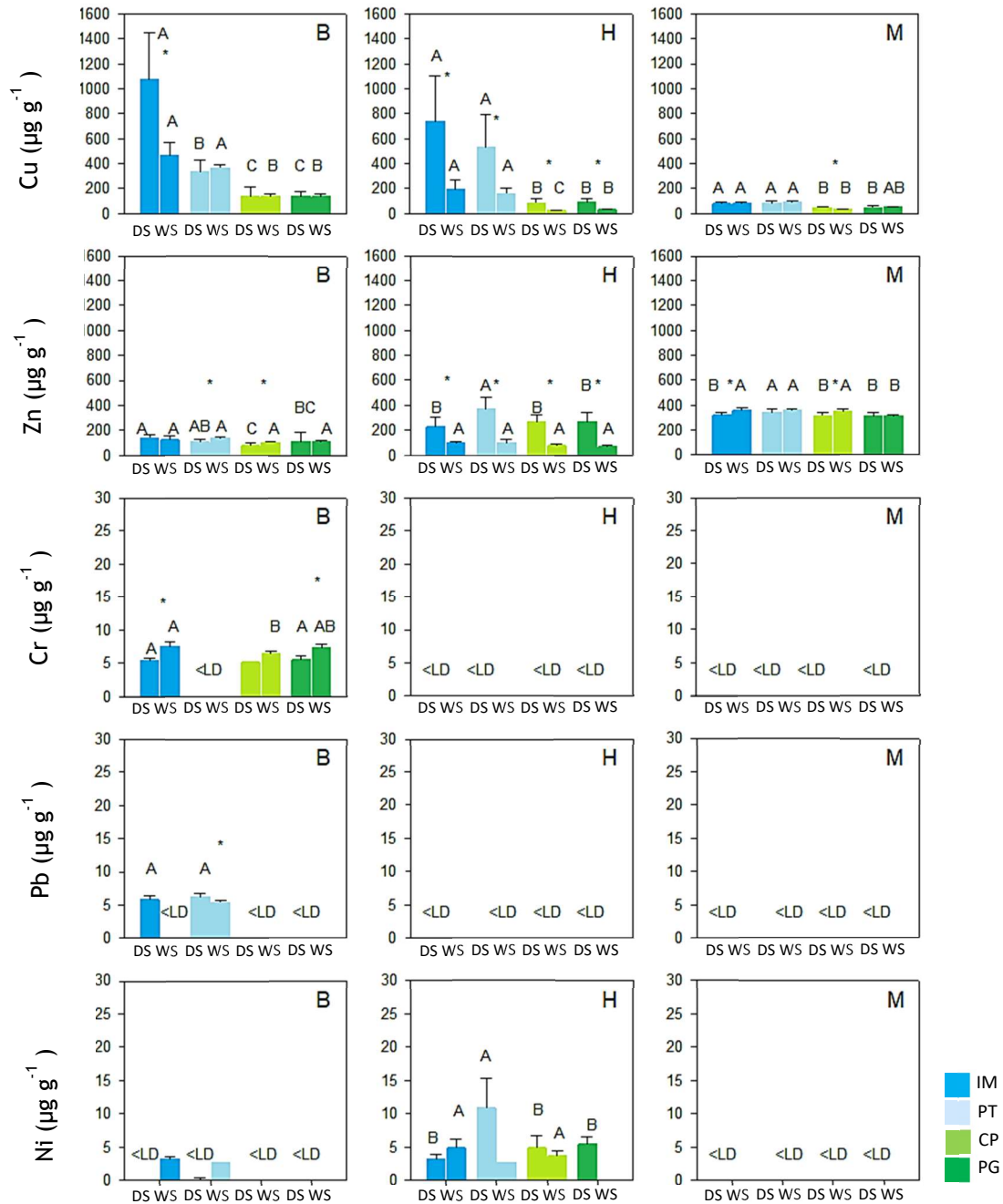


Figura 27 - Concentrações de elementos traço (Cu, Zn, Cr, Pb e Ni) em $\mu\text{g g}^{-1}$ em tecidos (M- músculo, B - brânquias e H - hepatopâncreas) de *Ucides cordatus* em manguezais da Baía de Todos os Santos na estação seca (DS) e na estação chuvosa (WS). Letras distintas maiúsculas diferentes indicam diferenças espaciais dentro de cada estação e * as variações sazonais dentro de cada área.

6.1.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) em solos e em *Ucides cordatus*

As concentrações de HPAs no solo variaram entre abaixo do limite de quantificação e 44.7 ng g⁻¹, sem clara variação espacial nos teores, exceto para o [B(b+j)F], o qual apresentou valores em PG (19.7±2.86 ng g⁻¹) mais elevados em relação a PT (6.61±2.83 ng g⁻¹), e para B(a)P, significativamente mais elevado em CP (11.7 ±1.30 ng g⁻¹) em comparação às concentrações encontradas em IM (1.79±0.38 ng g⁻¹) (Tabela 9). Valores acima do limite do TEL (NOAA, 1999) foram encontrados nas amostras para o [ACY] em CP e PT e para o [DhA] também em CP.

Tabela 9 - Média e desvio padrão de HPA (n=3) em amostras de solos nos manguezais Ilha de Maré (IM), Cacha Pregro (CP), Pitinga (PT) e Ponta Grossa (PG) em relação aos limites estabelecidos para o TEL (NOAA, 1999). Para cada HPA, letras diferentes indicam diferenças espaciais significativas (p<0.05);* indicam n=1(apenas uma amostra com teor acima do limite de quantificação, LOQ); Nd: valor não definido por NOAA.

HPA	IM	CP	PT	PG	Limite NOAA
	ng g ⁻¹				
Naftaleno [NAP]	< 0.04	6.80*	4.23±2.63	< 0.04	34.57
Acenaftileno [ACY]	< 0.09	9.27*	4.79±4.98	< 0.09	5.87
Acenafteno [ACP]	< 0.03	3.58±3.13 ^a	2.78±3.41 ^a	1.79*	6.71
Fluoreno [FLR]	2.59±0.64 ^a	5.61±4.44 ^a	6.45±4.42 ^a	5.31±5.28 ^a	21.17
Fenantreno [PHE]	16.0±3.54 ^a	16.4±5.32 ^a	11.6±3.63 ^a	10.4±10.3 ^a	86.68
Antraceno [ANT]	0.69±0.15 ^a	6.42±7.85 ^a	4.88±7.74 ^a	1.78±2.11 ^a	46.85
Fluoranteno [FLT]	19.4±4.99 ^a	30.4±13.4 ^a	20.9±16.9 ^a	23.4±3.43 ^a	112.82
Pireno [PYR]	13.5±3.36 ^a	13.8±5.25 ^a	8.18±2.33 ^a	12.6±8.02 ^a	152.66
benzo(a)antraceno [B(a)A]	2.71±0.61 ^a	13.7±15.7 ^a	10.4±14.8 ^a	9.21±4.86 ^a	74.8
Criseno [ChR]	11.5±3.03 ^a	21.4±13.7 ^a	13.9±16.6 ^a	24.4±15.8 ^a	107.7
*benzo(b+j)fluoranteno [B(b+j)F]	15.1±4.57 ^{ab}	15.8±6.60 ^{ab}	6.61±2.83 ^b	19.7±2.86 ^a	Nd
benzo(k)fluoranteno [B(k)F]	5.34±1.79 ^a	9.52±5.44 ^a	5.88±6.89 ^a	11.7±4.83 ^a	Nd
*benzo(a)pireno [B(a)P]	1.79±0.38 ^b	11.3±1.30 ^a	6.06±3.94 ^{ab}	5.51±3.23 ^{ab}	88.8
dibenzo(a,h)antraceno [DhA]	< 0.20	5.68±4.06 ^a	2.00±0.06 ^a	2.87±2.45 ^a	6.22
benzo(g,h,i)perileno [B(ghi)P]	5.00±0.97 ^a	5.39±1.76 ^a	2.26±1.39 ^a	3.93±1.74 ^a	Nd
indeno(1,2,3-cd)pireno [IcP]	4.92±0.99 ^a	11.8±10.4 ^a	8.17±9.94 ^a	10.3±10.4 ^a	Nd
ΣHPA	98.0±25.4	175±66.9	110±96.9^a	142±21.4	Nd

O HPA B(a)P no hepatopâncrea variou entre 0.17 e 21.1 ng g⁻¹ e ficou abaixo do limite de quantificação (<0.20 ng g⁻¹) no tecido muscular em todas as amostras, enquanto o Σ [B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR] variou entre 3.74 - 48.4 ng g⁻¹ e <LOQ - 20.1 ng g⁻¹ no hepatopâncreas e músculo, respectivamente (Tabela 10). Valores acima dos limites máximos permitidos pela União Europeia (Regulamento UE n°835/2011) foram observados somente no músculo em CP, para o somatório [B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR]. Não foram encontradas diferenças espaciais significativas (p>0.05).

Tabela 10 - Concentrações de Benzo(a)pireno, do somatório de [B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR] (Σ HPA's) e o total de HPA's (Σ 16HPA's) em ng.g⁻¹ em tecidos de *Ucides cordatus* nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Cacha Pregro (CP), Pitinga (PT) e Ponta Grossa (PG) em relação aos limites máximos estabelecidos pela União Europeia (Regulamento UE n° 835/2011).

LOCAL	B(a)P	Hepatopâncreas		B(a)P	Músculo	
		Σ HPAs	Σ 16HPAs		Σ HPAs	Σ 16HPAs
IM	10.5±7.12 (4.37 - 21.1)	33.9±9.63 (22.8 - 48.4)	140±4.64 (134 - 147)	<0.20	1.09±0.72 (<0.20 - 1.72)	51.8±11.8 (40.1 - 63.6)
CP	5.49±0.56 (4.83 - 5.32)	26.8±6.89 (16.5 - 34.4)	142±21.3 (113 - 174)	<0.20	11.2±6.65 (1.19 - 20.1)	33.8±7.09 (29.7 - 42.0)
PT	3.29±1.57 (1.90 - 5.65)	16.4±12.2 (6.47 - 34.7)	147±37.5 (107 - 204)	<0.20	0.31±0.21 (<0.20 - 0.55)	43.2±14.2 (30.4 - 40.6)
PG	0.59±0.45 (0.17 - 1.26)	12.0±7.63 (3.74 - 23.)	140±38.6 (82.2 - 198)	<0.20	0.31±0.20 (<0.20 - 0.50)	37.2±1.63 (35.8 - 39.0)
Limite	Nd	Nd	Nd	2.00	12.0	Nd

Nd: Valor não definido no Regulamento UE n° 835/2011.

6.1.3. Bifenilas Policloradas (PCB's) em solos e em *Ucides cordatus*

Os PCB's no solo variaram entre <0.03 e 4.18 ng g⁻¹, com os maiores valores observados para os congêneres PCB101, PCB153 e PCB180, os quais foram mais elevados nos manguezais de IM e PG. Estas áreas também apresentaram os valores mais altos para o somatório dos PCB's, que variou entre 9.25 ng g⁻¹, em PT, e 16.05 ng g⁻¹ em IM. Os teores em *Ucides cordatus* variaram entre <0.03 e 1.32 ng g⁻¹, no hepatopâncreas, e <0.03 e 0.20 ng.g⁻¹ no tecido muscular (Tabela 11). Os maiores valores no hepatopâncreas foram observados para o congêneres PCB153 (IM, CP, PT), seguido do PCB52 (PG) e do PCB138 (CP e PT), enquanto no músculo as concentrações mais altas foram verificadas para os congêneres PCB153, PCB138 e PCB101. Em PT foram encontrados os valores mais altos de PCB153 e PCB138, nos dois tecidos, assim como para o somatório dos PCB's analisados. Em PG foi encontrado o maior valor para o congêneres PCB52 (0.933 ng g⁻¹), superior aos valores nas demais áreas, onde as concentrações variaram entre 0.11 e 0.29 ng g⁻¹. Os valores verificados para o somatório dos PCB's analisados indicam diferença entre as áreas, com os mais altos valores registrados em PT, tanto para o hepatopâncreas como para o músculo.

Tabela 11 - Concentrações de Bifenilas Policloradas (PCB's), em ng g⁻¹, em tecidos de *Ucides cordatus* e solos nos manguezais Ilha de Maré (IM), Cacha Prego (CP), Pitinga (PT) e Ponta Grossa (PG).

	IM	CP	PT	PG	IM	CP	PT	PG	IM	CP	PT	PG
	Hepatopâncreas				Músculo				Solo			
PCB28	0.154	0.037	0.043	0.340	< 0.03	< 0.03	0.056	< 0.03	1.66	1.14	0.056	1.62
PCB52	0.285	0.113	0.131	0.933	< 0.03	< 0.03	0.062	< 0.03	2.15	1.17	0.062	1.59
PCB101	0.087	0.235	0.295	0.319	0.056	0.037	0.110	< 0.03	3.59	1.56	0.110	3.14
PCB153	0.309	0.771	1.318	0.115	0.059	0.110	0.200	0.093	3.89	2.34	0.200	4.18
PCB138	0.268	0.519	0.562	0.101	0.049	0.105	0.160	0.076	0.89	0.72	0.160	1.27
PCB180	0.234	0.078	0.110	< 0.03	0.038	0.053	< 0.03	< 0.03	3.88	3.03	< 0.03	4.02
ΣPCB's	1.34	1.75	2.46	1.81	0.20	0.30	0.60	0.17	16.05	9.96	9.25	15.83

6.1.4. Biomarcadores em *Ucides cordatus*

A atividade da GST (Figura 28) em IM apresentou clara diferença entre as áreas e foi significativamente mais elevada ($p < 0.05$, IM: 492.8 ± 17.5 $\mu\text{mol min mg de proteína}^{-1}$) em relação à zona controle (CNTRL: 279.8 ± 59.5 $\mu\text{mol min mg de proteína}^{-1}$), ocorrendo o mesmo para a enzima CAT (IM: 47.9 ± 9.7 $\text{nmol min mg de proteína}^{-1}$; CNTRL - Santiago do Iguape: 11.5 ± 1.4 $\text{nmol min mg de proteína}^{-1}$). As células micronucleadas variaram entre 0 e 6%, com os valores em IM ($4.0 \pm 1.0\%$) significativamente mais elevados em comparação à CP ($0.8 \pm 0.8\%$).

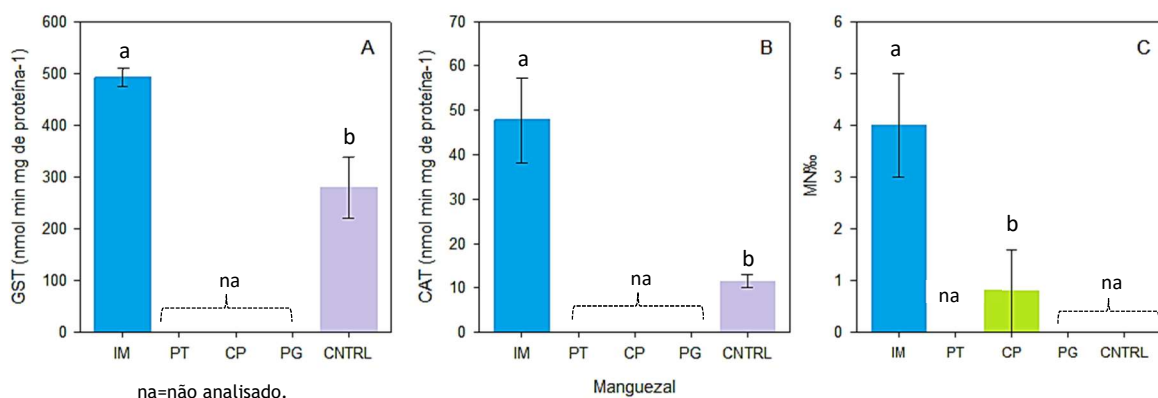


Figura 28 - Atividade da Glutathione S-Transferase (GST) e da Catalase (CAT) em hepatopâncreas (A,B) e células micronucleadas em hemolinfa (C) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Cacha Prego (CP) e Santiago de Iguape (Zona controle - CNTRL) na Baía de Todos os Santos. Letras minúsculas distintas indicam diferenças espaciais significativas ($p < 0.05$).

6.2. DISCUSSÃO

6.2.1. Elementos traço no solo

Os teores de Cu encontrados no solo em IM foram mais altos que o valor do nível de fundo proposto para a BTS ($16.4 \pm 5.6 \text{ mg kg}^{-1}$; CRA, 2004; Hatje et al., 2009), bem como do limite de prevenção (60.0 mg kg^{-1}) estabelecido pela legislação brasileira (CONAMA, 2009). Do mesmo modo, os valores superaram o limite do TEL (18.7 mg kg^{-1} , *concentração abaixo da qual não há risco potencial de efeitos tóxicos à biota*) e do ERL (34.0 mg kg^{-1} , *faixa de efeito baixo*), definidos pela Oficina Nacional de Administração Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (NOAA, 1999). Em relação aos demais elementos, somente o Ni apresentou teores acima do TEL (15.9 mg kg^{-1} , NOAA, 1999) em IM na estação chuvosa (0-5 cm: 16.99 ± 2.62 ; 15-30 cm: 26.04 ± 1.23), mas dentro do limite de prevenção estabelecido pela legislação brasileira (30.0 mg kg^{-1} , CONAMA, 2009) e dentro da faixa observada em outros estudos na BTS ($1.98 - 17.36 \text{ mg kg}^{-1}$ Otero et al., 2008; $5.09 \pm 0.65 \text{ mg kg}^{-1}$, Pereira et al., 2015; $< \text{LOQ} - 12.07 \text{ mg kg}^{-1}$, Santos et al., 2021).

O fracionamento geoquímico revelou padrões distintos nos conteúdos nas frações reativas em comparação com os teores totais, com teores de Cu detectados em IM, PG e PT, sem variação espacial, apesar das claras diferenças nas concentrações totais, ocorrendo o mesmo para o Cr, detectado tanto em IM como em PG. O Pb, apesar de ter apresentado teores elevados em IM, apresentou conteúdos reativos na estação seca mais altos em PG. As diferenças observadas refletem as variações nas condições físico-químicas dos solos, principalmente no que se refere às variações texturais e nos conteúdos de matéria orgânica e piritita, os quais afetam a partição geoquímica dos metais e consequentemente a mobilidade. Os resultados observados sugerem uma menor imobilização metálica em PT e PG, o que está associado à característica mais arenosa e com menor concentração de sulfetos e de COT dos solos destas áreas (Soto-Jiménez e Páez-Osuna, 2001; Otero et al. 2010; Chakraborty et al., 2015a). Em IM, apesar das condições edáficas serem propícias para a redução da biodisponibilidade, o elevado teor metálico aliado às mudanças nas condições redox, típicas de ambientes entremarés (Otero et al., 2000a), podem ter favorecido a alternância metálica da fase reduzida para as frações mais lábeis, em função da oxidação dos sulfetos e da degradação da matéria orgânica (Otero et al., 2010; Baran et al., 2019).

Entre os elementos estudados, o Zn foi o que apresentou os maiores teores na fração reativa e, consequentemente, a maior mobilidade, o que está de acordo com o comportamento geoquímico deste metal, o qual tende a estar presente principalmente na fração trocável, associado aos carbonatos e aos oxihidróxidos de Fe (Espinosa et al., 2011; Coringa et al., 2016).

6.2.2. Bioacumulação de elementos traço em folhas de *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa*

Somente os elementos essenciais apresentaram valores detectados nas folhas, com diferenças sazonais, espaciais e entre as espécies significativas ($p < 0.05$). Este resultado está de acordo com o papel funcional do Cu e do Zn na vegetação. O Cu é requerido pelas plantas para a produção de clorofila e enzimas, enquanto o Zn é essencial para o crescimento e para o desenvolvimento das plantas (Alongi, 2021).

As espécies apresentaram diferenças nos teores bioacumulados somente para o Zn, significativamente mais elevado em *L. racemosa*, consistente com o encontrado em outros estudos (Ramos e Geraldo, 2007; Bernini et al., 2010). Essas diferenças podem ser explicadas pelas variações nos requerimentos metabólicos entre as espécies, bem como às maiores taxas de crescimento observadas para *L. racemosa* em comparação à *R. mangle* (De-León-Herrera, et al., 2015; Moroyoqui-Rojo, et al., 2015). Os teores observados nas folhas foram mais baixos em comparação às concentrações no caranguejo, o que pode estar associado à menor translocação de metais para o tecido foliar, com acúmulo principalmente nas raízes (Machado et al., 2005; Marcfarlane et al., 2007).

Os teores de Cu encontrados neste estudo foram mais elevados que os valores observados em outros manguezais no Brasil e no mundo (Defew et al., 2005; Ramos & Geraldo, 2007; Bernini et al., 2010; Pinheiro et al., 2012; Souza et al., 2015) para as duas espécies estudadas (Tabela 12), enquanto as concentrações de Zn foram mais baixas que os valores observados em São Paulo (Ramos & Geraldo, 2007), no Espírito Santo (Bernini et al., 2010) e na baía de Punta Mala no Panamá (Defew et al., 2005).

Tabela 12 - Teores de Cu e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em folhas de *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa* em manguezais da Baía de Todos os Santos em comparação aos teores encontrados manguezais no Brasil e no mundo.

Cu	Zn	Local	Referência
<i>Rhizophora mangle</i>			
6.8±1.7	4.3±1.5	BTS	Este estudo
0.19±0.0	1.3±0.0	Nordeste do Brasil	Souza et al., 2015
2.4±1.1	14.0±11.0	São Paulo	Ramos & Geraldo, 2007
1.8±0.1	-	São Paulo	Pinheiro et al., 2012
1.4±1.1	4.4±0.5	Espírito Santo	Bernini et al., 2010
<i>Laguncularia racemosa</i>			
6.2±1.2	10.8±2.3	BTS	Este estudo
2.9±0.8	23.5±8.6	São Paulo	Ramos & Geraldo, 2007
3.7	35.8	Panamá	Defew et al., 2005
2.4±0.5	16.2±4.4	Espírito Santo	Bernini et al., 2010

6.2.3. Bioacumulação de elementos traço em *Ucides cordatus*

Os resultados observados evidenciaram clara variação na bioacumulação entre as áreas, para todos os elementos, com comportamentos distintos entre os metais no que se refere à relação exposição - bioacumulação. Os maiores teores de Cu nos tecidos foram encontrados em IM e PT, ainda que estas áreas tenham apresentado concentrações de Cu total no solo significativamente distintas, o que sugere que a bioacumulação deste metal não é dependente dos conteúdos totais no ambiente, mas sim dos teores potencialmente biodisponíveis (Szolnoki e Farsang, 2013; Araújo-Júnior et al., 2016). Valores mais elevados nos caranguejos foram encontrados na estação seca, o que pode estar associado às mudanças nas condições geoquímicas e na biodisponibilidade influenciadas pela sazonalidade (Lessa et al., 2001;2009; Berrêdo et al., 2016). A menor pluviosidade altera as condições redox do solo e favorece a oxidação dos sulfetos (Otero et al., 2010); do mesmo modo, a atividade reprodutiva do *U. cordatus* na estação seca favorece a bioturbação do solo e, conseqüentemente, uma maior aeração do sistema edáfico, com efeito nas condições redox (Ferreira et al., 2007a; Araújo-Júnior et al., 2016; Motta et al., 2023). Somente em IM e PT foram detectados teores de Cu reativo na estação seca, o que confirma o efeito da sazonalidade na partição metálica e sugere uma associação entre os teores nesta fração e a bioacumulação observada.

Os teores de Zn apresentaram variação espacial principalmente no período seco, com concentrações mais elevadas em PT e IM. As concentrações elevadas nos tecidos dos caranguejos em PT não foram associadas aos teores no solo, uma vez que tanto as concentrações de Zn total como os conteúdos de Zn reativo foram baixos neste manguezal. A ausência de relação entre os teores no solo e a acumulação nos tecidos foi também observada em outros estudos (Otero et al., 2000b; Fakayode e Onianwa, 2002) e sugere que as concentrações nos organismos estejam associadas também a fatores biológicos, como àqueles relacionados à cinética da bioacumulação e à regulação metálica (taxa de acumulação, desintoxicação, eliminação), os quais interferem na capacidade de bioconcentração e na tolerância à alta biodisponibilidade (Rainbow, et al., 2009; Duarte et al., 2019).

O Zn e o Cu foram os elementos com as maiores concentrações nos tecidos do *U. cordatus*, o que é explicado pelo papel desempenhado por estes elementos no metabolismo dos crustáceos (Amiard et al., 1987; Rainbow, 1998; 2002). Estes metais apresentaram sítios distintos de bioacumulação, com o Zn encontrado principalmente no tecido muscular, semelhante ao observado em estudos prévios nesta espécie (Almeida et al., 2014; Bosco-Santos et al., 2017; Silva et al., 2018), enquanto o Cu esteve presente nas brânquias e hepatopâncreas, nos manguezais onde ocorreram as maiores taxas de acumulação (PT e IM), diferente do observado em PG e CP onde os teores estiveram presentes principalmente no tecido branquial. Os resultados observados neste estudo são consistentes com outros trabalhos, os quais também demonstraram a tendência de acúmulo elevado de Cu tanto nas brânquias como nos hepatopâncreas em ambientes com alta exposição metálica. Firat et al (2008), na baía de Iskenderun, área com intensa atividade agrícola e industrial, encontraram altas concentrações de Cu nas brânquias ($827.0 \pm 92.6 \mu\text{g g}^{-1}$) e no hepatopâncreas ($935.1 \pm 50.5 \mu\text{g g}^{-1}$) no

caranguejo *Charybdis longicolis*, com padrão de distribuição e concentrações semelhantes ao observado em IM e PT.

Os elementos não essenciais também apresentaram diferenças em relação à distribuição nos tecidos, com Pb e Cr presentes principalmente nas brânquias e Ni no hepatopâncreas. Diferente do Zn e do Cu, os elementos não essenciais não são regulados pelos organismos, sendo acumulados e armazenados em formas desintoxicadas, associados à metalotioneínas, ou excretados pela carapaça durante a muda, ou por outras vias, como pelas brânquias, intestino ou glândulas antenais (Rainbow, 2002; Marsden e Rainbow, 2004; Rainbow, 2006).

A presença do Ni preferencialmente no hepatopâncreas é consistente com os resultados observados em caranguejos (Jewett & Naidu, 2000; Guerardi et al., 2002; Almeida et al., 2014) e está associada ao papel deste órgão na desintoxicação, principalmente se tratando de um metal sem um papel fisiológico (não essencial). Assim como o hepatopâncreas, as altas concentrações encontradas nas brânquias são explicadas pela maior atividade metabólica deste órgão e pela sua alta permeabilidade, os quais favorecem a absorção metálica, refletindo geralmente as concentrações metálicas solúveis biodisponíveis no ambiente (Rainbow, 2007; Çogun et al., 2017).

Os teores de Cr no tecido branquial foram detectados principalmente em IM e PG sem variação espacial significativa. Assim como observado para o Cu, este resultado pode estar associado à maior disponibilidade de Cr nestas áreas, tendo em vista que somente nestes manguezais foram detectados teores na fração reativa. Quanto maior a presença na fase reativa, maior tende a ser a mobilidade e disponibilidade do metal para a biota (Espinosa et al., 2011; Coringa et al., 2016). O Pb, no entanto, apresentou padrão espacial distinto entre as matrizes estudadas, com teores totais no solo detectados principalmente em IM, na estação seca, enquanto na estação chuvosa não foi observada variação espacial. Os conteúdos mais biodisponíveis (Pb reativo) foram detectados em maiores concentrações em PG, porém, os teores em *U. Cordatus* nesta área ficaram abaixo o limite de detecção, com concentrações detectadas somente em IM e PT. Esses resultados, assim como verificado para o Zn, demonstram ausência de uma relação direta entre as concentrações ambientais de exposição e os teores nos tecidos e sugerem que outros fatores estejam envolvidos na bioacumulação deste metal, associados às variações metabólicas, genéticas e nos mecanismos adaptativos dentro de uma população, bem como às condições de estresse ambiental, os quais influenciam na taxa de assimilação, desintoxicação e eliminação dos metais (Duarte et al., 2019; Abbasi et al., 2015).

Os teores de Pb detectados nos caranguejos dos manguezais mais expostos à contaminação (IM e PT), em comparação às áreas menos expostas (PG e CP), onde os teores ficaram abaixo do limite de detecção, podem ser reflexo das distintas habilidades das populações estudadas, no que se refere à eliminação de elementos não essenciais. Nas áreas sob exposição crônica (IM e PT) é possível que os crustáceos estejam sob maior estresse, condição que leva a uma sobrecarga e ao comprometimento dos sistemas de desintoxicação de metal (Bu et al., 2022), culminando com maior acúmulo nos tecidos (Rainbow, 2007; Rainbow e Luoma, 2011).

O Ni no solo foi detectado principalmente em IM, enquanto na biota os teores foram detectados principalmente em IM e PT. Os resultados do fracionamento do Ni em IM demonstram que a maior parte da fração não residual está numa condição reduzida. No entanto, os resultados observados nos caranguejos sugerem que parte deste conteúdo encontra-se prontamente biodisponível e está sendo assimilado pela biota. A disponibilização do Ni para os caranguejos, assim como explicada para o Cu, pode estar associada às mudanças nas condições redox associadas à flutuação da maré, com liberação do Ni numa condição mais móvel após oxidação dos sulfetos (Otero et al., 2010). Em relação à PT os resultados nos caranguejos não refletem os teores no solo e sugerem, assim como observado para o Pb, fatores bióticos afetando a assimilação e a concentração metálica corporal (Rainbow, 2007; Rainbow e Luoma, 2011).

Diferença sazonal foi observada para os elementos não essenciais tanto para o Cr (PG e IM) como para o Ni (PT e IM) nas brânquias, detectados principalmente na estação chuvosa. No entanto, os resultados encontrados no solo, tanto para os teores totais como para as frações geoquímicas, não demonstraram variação sazonal significativa, o que não explica o padrão sazonal da bioacumulação observado.

Os teores metálicos encontrados em *U. cordatus* nos manguezais estudados foram distintos das concentrações encontradas em outros manguezais no Brasil e no mundo. Os resultados do Cu observados em IM e PT foram mais elevados que os valores até então encontrados em *Ucides cordatus* no Brasil (Tabela 13), em todos os tecidos, enquanto os valores em CP e PG estiveram próximos aos teores encontrados em outras regiões do Brasil, tanto no músculo (Almeida et al., 2014; Bosco-Santos et al., 2017; Silva et al., 2018) como nas brânquias (Silva et al., 2018). As concentrações em IM e PT no hepatopâncreas foram semelhantes aos valores encontrados no siri *Callinectes danae* em um manguezal poluído em São Paulo (Harris e Santos, 2000); do mesmo modo, os teores em IM estiveram próximos aos valores encontrados no caranguejos *Charybdis longicollis* numa baía enriquecida com metais na Turquia (Firat et al., 2008).

Os teores de Zn no hepatopâncrea foram mais elevados em comparação aos estudos anteriores (Almeida et al., 2014; Ramos & Leite, 2022), diferente do observado para músculo e brânquias, onde os valores foram próximos aos resultados já encontrados para esta espécie.

Em relação aos elementos não essenciais, os valores de Cr e Pb (brânquias), e Ni (brânquias e hepatopâncreas), também foram mais elevados em comparação aos resultados prévios para *U. cordatus*.

As concentrações de Cu encontradas no hepatopâncreas, tecido também consumido pela população humana, excederam o limite estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1989), a qual estabelece uma concentração máxima de $30 \mu\text{g g}^{-1}$ (peso úmido), o equivalente a aproximadamente $150 \mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco de Cu (Annabi et al., 2018). O Cu, apesar de ser um metal essencial, quando presente em excesso nos organismos constitui um risco à saúde uma vez que pode causar danos oxidativos, os quais podem evoluir para doenças neurodegenerativas, incluindo Alzheimer e arteriosclerose (Gaetke & Chow, 2003; Brewer,

2010). Além disso, os crustáceos submetidos à alta exposição ao Cu podem apresentar desequilíbrio iônico e osmorregulatório, distúrbios respiratórios, estresse oxidativo, podendo evoluir para danos letais (Bianchini et al., 2004; Grosell et al., 2007; Martins et al., 2011).

Tabela 13 - Comparação dos teores de elementos traço ($\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco) em *Ucides cordatus* na Baía de Todos os Santos com os resultados prévios de estudos com crustáceos decápodos no Brasil e no mundo.

Espécie	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Local
Hepatopâncreas						
<i>Ucides cordatus</i>	601 ± 397	194 ± 90.4	<10.0	4.3 ± 1.4	<10.0	IM - Bahia ¹
	444 ± 279	303 ± 144	<10.0	10.0 ± 5.1	<10.0	PT - Bahia ¹
	68.0 ± 40.7	212 ± 101	<10.0	4.4 ± 1.5	<10.0	CP - Bahia ¹
	75.4 ± 33.6	225 ± 109	<10.0	5.5 ± 1.1	<10.0	PG - Bahia ¹
	4.6 ± 0.8	-	-	-	0.9 ± 0.1	Espírito Santo ²
	25.5 ± 5.3	102 ± 46.8	1.4 ± 0.6	2.1 ± 1.2	0.8 ± 0.1	Rio de Janeiro ⁴
<i>Callinectes danae</i>	476 ± 234	-	-	-	-	São Paulo ⁵
<i>Charybdis longicollis</i>	935 ± 50.5	698 ± 118	802 ± 125	-	-	Turquia ⁶
Brânquias						
<i>Ucides cordatus</i>	912 ± 428	134.1 ± 24.7	6.8 ± 1.3	3.2 ± 0.3	5.8 ± 0.6	IM
	340 ± 84.8	112.7 ± 22.4	<10.0	2.7	5.9 ± 0.6	PT
	137 ± 31.5	86.8 ± 19.5	6.2 ± 0.7	<5.0	<10.0	CP
	141 ± 30.9	108.8 ± 66.9	6.6 ± 1.1	<5.0	<10.0	PG
	53.3 ± 5.3	-	-	-	0.2 ± 0.0	Espírito Santo ²
	142 ± 15.0	92.0 ± 8.5	4.9 ± 0.4	-	2.3 ± 1.4	Amazônia ³
	79.2 ± 116	51.1 ± 56.3	2.0 ± 1.2	0.8 ± 0.9	1.1 ± 1.3	Rio de Janeiro ⁴
<i>Charybdis longicollis</i>	827 ± 92.6	805 ± 103	677 ± 97.7	-	-	Turquia ⁶
<i>Portunus segnis</i>	585 ± 165	36.5 ± 8.1	-	-	0.1 ± 0.1	Tunísia ⁷
Músculo						
<i>Ucides cordatus</i>	77.5 ± 13.9	329 ± 26.5	<10.0	<5.0	<10.0	IM
	81.9 ± 17.4	345 ± 23.7	<10.0	<5.0	<10.0	PT
	44.4 ± 10.1	323 ± 27.1	<10.0	<5.0	<10.0	CP
	47.9 ± 11.7	314 ± 28.3	<10.0	<5.0	<10.0	PG
	14.9 ± 3.4	-	-	-	0.2 ± 0.0	Espírito Santo ²
	35.0 ± 4.8	315.5 ± 17.0	2.3 ± 0.5	-	1.0 ± 0.9	Amazônia ³
	38.4 ± 25.8	414.1 ± 173.9	0.9 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.7 ± 0.1	Rio de Janeiro ⁴
	52.8 ± 9.9	327.6 ± 24.8	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.2	1.3 ± 0.5	São Paulo ⁸
<i>Charybdis longicollis</i>	77.6 ± 12.0	32.5 ± 7.0	76.6 ± 16.8	-	-	Turquia ⁶
<i>Portunus segnis</i>	207 ± 71.9	590 ± 197			0.4 ± 0.2	Tunísia ⁷

1. Este estudo; 2. Ramos & Leite, 2022.; 3. Silva et al., 2018.; 4. Almeida et al., 2014; 5. Harris & Santos, 2000; 6. Firat et al., 2008. 7. Annabi et al., 2018.8. Bosco-Santos et al., 2017.

6.2.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em solos e *Ucides cordatus*

Os valores observados para os HPAs no solo não apresentaram uma variação espacial evidente, exceto para o [B(b+j)F] e para o [B(a)P], os quais estiveram mais elevados em PG e CP, na Ilha de Itaparica, em relação à PT e IM, respectivamente. Os teores encontrados, para a maioria dos HPAs, estiveram dentro dos limites de qualidade ambiental, exceto para o [ACY] em CP e PT, e para o [DhA] em CP, os quais superaram os limites do TEL (NOAA, 1999). Altos valores de HPAs na Ilha de Itaparica (CP e PG) foram também encontrados em outros estudos e foram associados à queima de óleo e às atividades de terminais marítimos (Rocha et al., 2012; Almeida et al., 2018; Eça et al., 2021).

Análises das razões entre HPAs no solo (Tabela 14) foram realizadas para verificação das fontes de hidrocarbonetos nos manguezais estudados. Os resultados indicaram diferenças entre as áreas, com HPAs em IM associados principalmente à fonte petrogênica, enquanto nos demais manguezais os resultados indicaram fonte mista, associada tanto à origem petrogênica como à combustão veicular.

Tabela 14 - Razões entre os teores de HPAs em solos (média, desvio padrão, valor mínimo e máximo) para identificação das possíveis fontes em manguezais da Baía de Todos os Santos.

Local	ANT/(ANT+PHE) ^{1,3}	B(a)A/B(a)A+ChR ^{2,3}
	<0.10: petrogênica >0.10: pirogênica	0.2-0.35: fonte mista <0.2: petrogênica >0.35: combustão veicular
IM	0.04±0.01 (0.03 - 0.05)	0.19±0.01 (0.18 - 0.20)
CP	0.26±0.21 (0.04 - 0.57)	0.32±0.10 (0.20 - 0.46)
PT	0.21±0.24 (0.03 - 0.57)	0.35±0.07 (0.30 - 0.45)
PG	0.27±0.31 0.03 - 0.74	0.28±0.09 (0.20 - 0.42)

1. Antraceno/Antraceno+Fenantreno;

2. Benzo(a)Antraceno/ Benzo(a)Antraceno + Criseno;

3. (Yunker et al., 2002; Almeida et al., 2018).

Valores acima dos limites de qualidade para HPAs nos caranguejos foram encontrados somente em CP, para o \sum [B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR], com os teores de [B(a)P] dentro do limite máximo permitido, em todas as áreas. Os valores encontrados no hepatopâncreas para o \sum 16HPAs neste estudo (82.3 – 204 ng.g⁻¹; média: 142±35.4 ng.g⁻¹) foram inferiores aos teores encontrados em *Ucides cordatus* na baía de Guanabara, Rio de Janeiro (\sum 16HPAs = 2290±773 ng.g⁻¹; Nudi et al., 2007), e aos valores encontrados em *Callinectes sp.* (\sum 10HPAs=600±66.8 ng.g⁻¹) em sistemas estuarinos no Maranhão (Righi et al., 2022), bem como foram mais baixos que os resultados encontrados em moluscos na BTS (\sum 16HPAs = 459 ng.g⁻¹; Eça et al., 2021).

6.2.5. Bifenilas Policloradas em solos e *Ucides cordatus*

Os teores encontrados de PCBs nos solos também apresentaram clara variação espacial, com os maiores teores em IM (16.1 ng g⁻¹) e PG (15.8 ng g⁻¹). As concentrações encontradas nessas áreas foram mais elevadas que os valores encontrados por Neto et al, (2020) na BTS (Σ PCBs: <Limite de quantificação – 4.7 ng g⁻¹), bem como foram superiores aos valores encontrados na baía de Guaratuba, um estuário preservado no sul do Brasil (Σ PCBs: <Limite de quantificação – 5.6 ng g⁻¹, Combi et al., 2013), mas foram inferiores ao limite do TEL (21.6 ng g⁻¹, NOAA, 1999). Os valores encontrados neste estudo foram também mais baixos em relação aos teores encontrados no estuário de Santos, em São Paulo (Σ PCBs: <Limite de detecção e 190.7 ng g⁻¹, Souza et al., 2018), e na baía de Guanabara, Rio de Janeiro (Σ PCBs: 17.83 – 184.16 ng g⁻¹, Souza et al., 2008).

Os teores de PCBs encontrados também apresentaram diferenças espaciais nos tecidos de *U. cordatus*, com os valores no hepatopâncreas e músculo mais altos no manguezal de PT (0.60-2.46 ng g⁻¹), sem uma associação clara com os teores no solo, onde as concentrações mais altas foram encontradas em IM e PG. Santos et al. (2020) também encontraram valores mais elevados de PCBs em moluscos, tanto em ostras (*Crassostrea rhizophorae*) como em mexilhões (*Mytella guyanensis*), no estuário do Subaé (9.36–50.1 ng g⁻¹), o que pode estar associado à proximidade deste estuário aos Centros Industriais localizados no norte e nordeste da BTS (Hatje et al., 2009; Rocha et al., 2012). Os valores encontrados em *U. cordatus* foram mais baixos em comparação aos resultados verificados por Santos et al., (2020), o que tem relação com a maior habilidade dos moluscos em bioacumular esses compostos nos seus tecidos, em razão de serem animais filtradores (Goldberg et al., 1978). Do mesmo modo, quando comparado com estudos anteriores com caranguejos, os valores observados em *U. cordatus* foram mais baixos que o encontrado em zonas contaminadas na baía de Guanabara (*Chasmagnathus granulata*, Σ PCBs: 570.6 ng g⁻¹, Souza et al., 2008) e na China (*Scylla serrata*, Σ PCBs: 32.1 – 118 ng g⁻¹, Sun et al., 2015), mas estiveram próximos aos teores encontrados em *Cancer irroratus* no Canadá (0.12-4.5 ng g⁻¹, Walker et al., 2013).

O PCB153 (2,2',4,4',5,5' hexaclorobifenil) e PCB138 (2,2',3,4',5,5' hexaclorobifenil) apresentaram as maiores concentrações em *U. cordatus*, padrão comum em amostras biológicas (Santos et al., 2020, Sun et al., 2015; Madgett et al., 2022), o que é explicado pela alta persistência destes congêneres em razão da sua estrutura química, com cloro localizado nas posições meta-para vicinais nos anéis de fenila, e do maior número de átomos de cloro na molécula. A maior complexidade química dificulta a metabolização e eliminação desses compostos (Meadows,1998; Drouillard et al., 2001; Penteadó and Vaz, 2001), o que faz o processo de excreção ser mais lento nesses congêneres em comparação com os compostos com menos cloro, a exemplo do PCB28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl) que apresentou baixos nos valores em *U. cordatus*.

6.2.5. Biomarcadores genéticos e enzimáticos em *Ucides cordatus*.

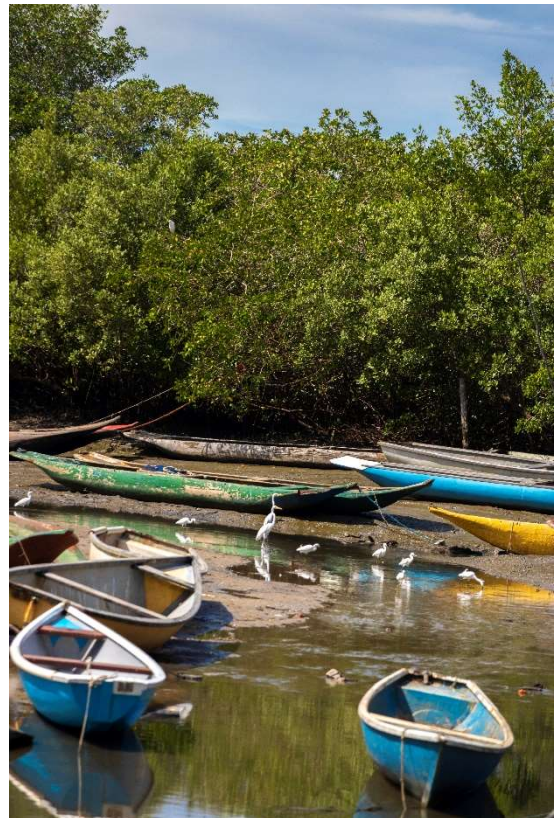
As respostas dos biomarcadores enzimáticos apresentaram padrões distintos entre os manguezais estudados, com maior atividade tanto da GST como da CAT nos caranguejos de IM. Os valores observados para a GST em IM ($492.8 \pm 17.5 \mu\text{mol min mg de proteína}^{-1}$) foram mais elevados em comparação à zona controle ($279.8 \pm 59.5 \mu\text{mol min mg de proteína}^{-1}$) e superiores aos valores encontrados em *U. cordatus* em outros manguezais do Brasil (Carvalho-Neta et al., 2019; Santos et al., 2019; Jesus et al., 2021),

Os resultados da catalase também foram distintos entre as áreas, com a atividade em IM ($47.9 \pm 9.7 \text{ nmol min mg de proteína}^{-1}$) quatro vezes mais elevada em comparação à zona controle ($11.5 \pm 1.4 \text{ nmol min mg de proteína}^{-1}$). Os valores encontrados em IM foram também mais altos em comparação ao encontrado em *U. cordatus* na baía de São Marcos, nordeste do Brasil (Jesus et al., 2021), e aos valores observados na costa norte do país (Oliveira et al., 2019).

A catalase, como uma enzima antioxidante, apresenta aumento da sua atividade em ambientes com maior contaminação química (Jebali et al., 2007; Pereira et al., 2009), o que pode explicar os resultados observados em IM. Assim como observado para os marcadores enzimáticos, valores mais elevados de células micronucleadas foram verificadas nos caranguejos coletados nesta área ($4.0 \pm 1.0\%$), superiores aos valores observados por Duarte et al. (2016) em *Ucides cordatus* em manguezais conservados em São Paulo (Juréia: $0.7 \pm 1.0\%$; Cananéia: $0.4 \pm 0.6\%$) e próximos aos valores verificados nos caranguejos das áreas mais impactadas (Cubatão: $5.2 \pm 1.9\%$; Bertioga: $5.0 \pm 1.3\%$; Iguape: $3.8 \pm 2.5\%$).

Os micronúcleos, fragmentos de cromossomos alterados por mutações genéticas, são importantes sinalizadores do estado de saúde dos organismos aquáticos, com aumento associado à elevação da exposição a contaminantes (Nudi et al., 2010). A presença dos altos valores em IM, juntamente com o padrão enzimático, sugerem uma maior exposição a poluentes neste manguezal, e indicam estresse oxidativo e genotoxicidade nos caranguejos residentes.

CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES



*Área de pesca artesanal em manguezal da
Baía de Todos os Santos*

*(Fonte: Roque Boa Morte, fotografia digital. Santo
Amaro/Bahia, 2019).*

Autorização de uso (Anexo 1).

7. CONCLUSÕES

- ✓ Os solos dos manguezais estudados exibiram uma heterogeneidade espacial nos atributos e componentes físico-químicos do solo, com diferenças texturais, no teor de carbono orgânico e nas condições redox, em função das diferentes condições hidrodinâmicas e de sedimentação. Essas diferenças influenciaram nos teores metálicos, com os valores mais elevados nos solos com textura mais fina e com maior teor de matéria orgânica e sulfetos.
- ✓ As diferenças sazonais observadas foram de pouca relevância e não apresentaram um padrão comum. No entanto, as claras variações espaciais indicam diferentes condições edáficas nos manguezais estudados, o que confere diferentes habilidades para a prestação de serviços ecossistêmicos nestas áreas, principalmente aqueles associados ao sequestro e armazenamento de carbono e à imobilização de contaminantes.
- ✓ A matéria orgânica dos solos do mangue parece ter uma origem mista, associada à produção local (autóctone) ou alóctone terrestre de vegetação com metabolismo C3, com baixo aporte do fitoplâncton e das algas marinhas.
- ✓ As piritas ocorreram principalmente como frambóides, constituídos em sua maioria por cristais octaédricos, com grande parte apresentando sinais de oxidação. As condições físico-químicas dos solos, os resultados da extração sequencial e as fotografias ao microscópio eletrônico parecem indicar que as piritas se encontram em condições de instabilidade, especialmente nas localidades de PT, CP e PG.
- ✓ O manguezal de PT apresentou as condições redox menos reduzidas entre os locais estudados, bem como solos fortemente ácidos na estação seca, o que influenciou na partição do Fe e nos conteúdos nas frações geoquímicas, com teores de sulfetos inferiores aos valores observados nos outros manguezais.
- ✓ Os elementos exibiram comportamentos geoquímicos distintos quanto à distribuição nas frações potencialmente biodisponíveis, com Zn, Pb e Cr presentes principalmente nas fases reativas, e Ni e Cu nas fases oxidáveis.

- ✓ O manguezal de IM, em função da proximidade às zonas industrializadas e às características geoquímicas do solo, apresentou concentrações de Cu acima dos limites de qualidade definidos pela legislação brasileira e internacional, com altos teores na fração potencialmente biodisponível e nos tecidos dos caranguejos.
- ✓ Os teores metálicos totais encontrados no solo em PT estavam dentro dos limites preventivos estabelecidos pela legislação brasileira, assim como abaixo dos limites de qualidade internacional. No entanto, alta bioacumulação de Cu foi verificada nos tecidos dos crustáceos, principalmente nas estações secas, associada às condições redox mais oxidantes e à dissolução da fração pirita, com disponibilização do Cu para fases prontamente biodisponíveis.
- ✓ Os teores de Cr e Cu bioacumulados nos caranguejos não foram associados aos conteúdos totais no solo, mas refletiram os valores nas frações reativas, mais biodisponíveis. Para os demais elementos (Ni, Zn e Pb) não foi observada uma associação entre a exposição e a acumulação nos tecidos, o que sugere que outros fatores possam estar associados na biodinâmica da acumulação.
- ✓ As concentrações de Cu encontradas em IM e PT em *Ucides cordatus* foram mais elevadas que as concentrações até o momento encontradas em *Ucides cordatus* em manguezais do Brasil, e excederam os limites definidos pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1989).
- ✓ Os manguezais estudados também exibiram variabilidade nos teores de HPA's no solo, assim como nas fontes destes compostos, os quais foram associados tanto à origem petrogênica como pirolítica. A maior parte dos HPA's no solo apresentaram valores dentro dos limites de qualidade ambiental, exceto para o acenafileno que superou o valor de TEL no manguezal de CP.
- ✓ As concentrações de HPAs no músculo de *Ucides cordatus* estavam dentro dos limites estabelecidos pela União Européia, exceto no manguezal de CP para o \sum [B(a)P, B(a)A, B(b)F e ChR], o que indica enriquecimento neste manguezal para estes poluentes, com potencial risco à biota e à espécie humana.
- ✓ Os PCBS apresentaram valores mais enriquecidos no estuário do rio Subaé, mas os teores foram baixos em comparação aos teores encontrados em outros sistemas estuarinos do Brasil, e estiveram dentro dos limites de qualidade ambiental.
- ✓ Os caranguejos de IM exibiram um padrão distinto nas respostas dos biomarcadores, com evidência de estresse oxidativo e genotoxicidade. Estes resultados sugerem danos subletais nas populações de caranguejos em resposta ao enriquecimento deste

manguezal por contaminantes, principalmente por elementos traço, devendo o consumo destes crustáceos e os riscos à saúde humana serem avaliados nesta área.

REFERÊNCIAS

Abbasi, N. A., Jaspers, V. L. B., Chaudhry, M. J. I., Ali, S., Malik, R. N. (2015). Influence of taxa, trophic level, and location on bioaccumulation of toxic metals in bird's feathers: A preliminary biomonitoring study using multiple bird species from Pakistan. *Chemosphere*, 120, 527–537.

Aebi, H.E. (1987). Catalase. In *Methods of Enzymatic Analysis*, 3rd ed.; Bergmeyer, J., Grossl, M., Eds.; VCH: Weinheim, Germany, v. 3, 273–286.

Ahmad, T., Gul, S., Khan, M. A., Diao, X., Ahmad, A., Ahmad, S. (2022). Bioaccumulation and Health Risk Assessment of Heavy Metal (loid)s in Different Fish Species of Hainan Island, China. *Thalassas: An International Journal of Marine Sciences*, 38:1395–1406.

Almeida, B.G. de, Donagemma, G.K., Ruiz, H.A., Braidá, J.A., Viana, J.H.M., Reichert, J.M.M., Oliveira, L.B., Ceddia, M.B., Wadt, P.S., Fernandes, R.B.A., Passos, R.R., Dechen, S.C.F., Klein, V.A., Teixeira, W.G. (2012). Padronização de Métodos para Análise Granulométrica no Brasil. *EMBPARA* 1–11.

Almeida, E. V., Kütter, V. T., & Silva-Filho, E. V. (2014). Metais traço em caranguejos de mangue *Ucides cordatus* (L., 1763) do leste da baía de Guanabara (Sudeste do Brasil). In J. E. Marcovecchio, S. E. Botté, & R. H. Freije (Eds.), *Procesos Geoquímicos Superficiales en Iberoamérica*, 243–260.

Almeida, M. Nascimento, D. V., Mafalda-Júnior, P. O., Patire, V. F., Albergaria-Barbosa, A. C. R. (2018). Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 137, 399–407.

Alongi, D. M., Tirendi, F., Clough, B. F. (2000). Below-ground decomposition of organic matter in forests of the mangroves *Rhizophora stylosa* and *Avicennia marina* along the arid coast of Western Australia. *Aquatic Botany* 68, 97–122.

Alongi, D.M. (2002). Present state and future of the world's mangrove forests. *Environmental Conservation*, 29, 331-349.

Alongi, D. M. (2008). Mangrove forests: Resilience, protection from tsunamis, and responses to global climate change. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76, 1-13.

Alongi, D. M. (2014). Carbon Cycling and Storage in Mangrove Forests. *Annu. Rev. Mar. Sci.*, 6, 195–219.



Alongi, D.M. (2021). Macro- and Micronutrient Cycling and Crucial Linkages to Geochemical Processes in Mangrove Ecosystems. *J. Mar. Sci.Eng.*, 9, 456. <https://doi.org/10.3390/jmse9050456>.

Amado-Filho, G. M., Salgado, L. T., Rebelo, M. F., Rezende, C. E., Karez, C. S., Pfeiffer, W. C. (2008). Heavy metals in benthic organisms from Todos os Santos Bay, Brazil. *Braz. J. Biol.*, 68 (1), 95-100.

Amiard, J. C., Amiard-Triquet, C., Berthet, B., Metayer, C. (1987). Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 106, 73-89.

Andrade, R. L. B., Hatje, V., Masqué, P., Zurbrick, C. M., Boyle, E. A., Santos, W. P. C. (2017). Chronology of anthropogenic impacts reconstructed from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 125, 459–471.

Anjos, J. A. S. A., Sánchez, L. E. (2001). Plano de gestão ambiental para sítios contaminados por resíduos industriais – o caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. *Rev. Bahia Análise e Dados*, 10, 4, 306-309.

Anjos, J. A. S. A., Sánchez, L. E., Bertolino, L. C. (2012). Remediação de áreas contaminadas: proposições para o sítio da Plumbum em Santo Amaro da Purificação - BA. In: Projeto Santo Amaro - BA, aglutinando ideias, construindo soluções: diagnósticos. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 10:103-130.

Annabi, A. Bardelli, R., Vizzini, S., Mancinelli, G. (2018). Baseline assessment of heavy metals content and trophic position of the invasive blue swimming crab *Portunus segnis* (Forsk., 1775) in the Gulf of Gabes (Tunisia). *Marine Pollution Bulletin*, 136: 454–463.

Araújo Júnior, J. M. C., Ferreira, T. O., Suarez-Abelenda, M., Nóbrega, G. N., Albuquerque, A. G. B. M., Bezerra, A. C., Otero, X. L. (2016). The role of bioturbation by *Ucides cordatus* crab in the fractionation and bioavailability of trace metals in tropical semiarid mangroves. *Marine Pollution Bulletin*, 111, 194–202.

Araújo, P. R. M., Biondi, C. M., Nascimento, C. W. A., Silva, F. B. V., Ferreira, T. O., Alcântara, S. F., (2022). Geospatial modeling and ecological and human health risk assessments of heavy metals in contaminated mangrove soils. *Marine Pollution Bulletin* 177, 113489.

Aragon, G. T., Miguens, F. C. (2001). Microscopic analysis of pyrite in the sediments of two Brazilian mangrove ecosystems. *Geo-Marine Letters*, 21:157-161.

Arrouvel, C., Eon, J.G. (2019). Understanding the Surfaces and Crystal Growth of Pyrite FeS₂. *Materials Research*, 22 (1): e20171140.

Aviña-Hernández, J., Serviere-Saragoza, E., Gutierrez-Castorena, M. d. C., Trasvina-Castro, A., Salinas-Zavala, C. A., Martínez-Rincon, R., O. (2022). Spatial Distribution of Soil Organic Carbon in Mangroves of Arid Environment Estimated from In Situ Data and Aerial Imagery. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 22:4928–4942.

Baran, A., Mierzwa-Hersztek, M., Gondek, K., Tarnawski, M., Szara, M., Gorczyca, O., Koniarz, T. (2019). The influence of the quantity and quality of sediment organic matter on the potential mobility and toxicity of trace elements in bottom sediment. *Environ Geochem Health*, 41:2893–2910 <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00359->

Barbosa, I. S., Brito, G. B., Santos, G. L., Santos, L. N., Teixeira, L. S. G., Araújo, R. G. O., Korn, M. G. A. (2019). Multivariate data analysis of trace elements in bivalve molluscs: Characterization and food safety evaluation. *Food Chemistry*, 273: 64–70.

Barnard, A. S., Russo, S. P. (2009). Modelling nanoscale FeS₂ formation in sulfur rich conditions. *J. Mater. Chem.*, 19: 3389–3394.

Barreto, M. B., Mónaco, S. L., Díaz, R., Barreto-Pitto, E., López, L., Peralba, M. C. R. (2016). Soil organic carbon of mangrove forests (*Rhizophora* and *Avicennia*) of the Venezuelan Caribbean coast. *Organic Geochemistry*, 100, 51–61.

Barros, F., Costa, P. C., Cruz, I., Mariano, D. L. S., Miranda R. J. (2012). Habitats Bentônicos na Baía de Todos os Santos. *Rev. Virtual Quim.*, 4, 5, 551-565.

Baumann, Z., Fisher, N. S. (2011). Modeling metal bioaccumulation in a deposit-feeding polychaete from labile sediment fractions and from pore water. *Science of the Total Environment*, 409, 2607–2615.

Bayen, S. (2012). Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: A review. *Environment International*, 48, 84–101.

Bernini, E., Silva, M. A. B., Carmo, T. M. S., Cuzzuol, G. R. F. (2010). Spatial and temporal variation of the nutrients in the sediment and leaves of two Brazilian mangrove species and their role in the retention of environmental heavy metals. *Braz. J. Plant Physiol.*, 22, 3, 177-187.

Berrêdo, J. F., Costa, M. L., Vilhena, M. S. P., Matos, C. R. L. (2016). Modificações nas propriedades físico-químicas de sedimentos de manguezais submetidos ao clima amazônico. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Cienc. Nat.*, 11, 3, 313-328.

Berner, R. A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *Amer. I. Sci.* 268, 1-23.

Berner, R. A., Leeuw, J. W., Spiro, B. Murchison, D. G., Eglinton, G. (1985). Sulphate Reduction, Organic Matter Decomposition and Pyrite Formation [and Discussion]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 315, 25-38.

Bianchini, A. Martins, S.E.G., Barcarolli, I.F. (2004). Mechanism of acute copper toxicity in euryhaline crustaceans: implications for the Biotic Ligand Model. International Congress Series, 1275, 189–194.

Bomfim, M. R., Santos, J. A. G., Costa, O. V., Otero, X. L., Boas, G. S. V., Capelão, V. S., Santos, E. S., Nacif, P. G. S. (2015). Genesis, Characterization, and Classification of Mangrove Soils in the Subaé River Basin, Bahia, Brazil. R. Bras. Ci. Solo, 39:1247-1260.

Bomfim, M. R., Santos, J. A., Costa, O. V., Conceição, J. N., Silva, A. A., Souza, C. D., & Almeida, M. D. (2018). Morphology, Physical and Chemical Characteristics of Mangrove Soil under Riverine and Marine Influence: A Case Study on Subaé River Basin, Bahia, Brazil. Mangrove Ecosystem Ecology and Function. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79142>.

Borrego, J. Monterde, J., Morales, J. A., Carro, B., López, N. (2003). Morfología de la pirita diagenética en sedimentos recientes del estuario del río Odiel (SO España). Geogaceta, 33: 99-101.

Bosco-Santos, A., Silva, W. L., Silva-Filho, E. V., Souza, M. D. C., Dantas, E. L., Navarro, M. S. (2016). Fractionation of rare earth and other trace elements in crabs, *Ucides cordatus*, from a subtropical mangrove affected by fertilizer industry. Journal of Environmental Sciences, 54, 69 – 76.

Boullion, S., Connolly, R. M., Lee, S. Y. (2008). Organic matter exchange and cycling in mangrove ecosystems: Recent insights from stable isotope studies. Journal of Sea Research, 59, 44-58.

Brewer, G. J. (2010). Risks of Copper and Iron Toxicity during Aging in Humans. Chem. Res. Toxicol., 23, 319–326.

Brito, G. B., Silva-Júnior, J. B., Dias, L. C., Santos, A. S., Hadlich, G. M., Ferreira, S. L. C. (2020). Evaluation of the bioavailability of potentially toxic metals in surface sediments collected from a tropical river near an urban área. Marine Pollution Bulletin 156, 111215.

Bu, X., Song, Y., Pan, J., Wang, X., Qin, C., Jia, Y., Du, Z., Qin, J. G., Chen, L. (2022). Toxicity of chronic copper exposure on Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) and mitigation of its adverse impact by myo-inositol. Aquaculture, 547, 737511.

Canfield, D. E. (1989). Reactive iron in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 53:619-632.

Canfield D.E., Raiswell R. and Bottrell S. (1992). The reactivity of sedimentary minerals towards sulfide. Am. J. Sci. 292: 659–683.

Carignan, R., & Nriagu, J. (1985). Trace metal deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 8, 1753-1764. doi:10.1016/0016-7037(85)90146-2

Carvalho, E. A., Jardim, M. A. G. (2017). Composição e estrutura florística em bosques de manguezais paraenses, Brasil. *Ciência Florestal*, 27, 3, 923-930.

Carvalho, E. A., Jardim, M. A. G. (2017). Composição e estrutura florística em bosques de manguezais paraenses, Brasil. *Ciência Florestal*, 27, 3, 923-930.

Carvalho-Neta, R. N. F., Andrade, T. S. O. M., Oliveira, S. R. S., Torres-Júnior, A. R., Cardoso, W. S., Santos, D. M. S., Batista, W. S., Serra, I. M. R. S., Brito, N. M. (2019). Biochemical and morphological responses in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) as indicators of contamination status in mangroves and port areas from northern Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, 26:15884–15893. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04849-0>.

Carvalho, I. G. S. (2020). Actividad Impedida de Recolectores de Mariscos y Pescadores Artesanales de la Isla de Maré, Baía de Todos los Santos. *Revista de Ciências Jurídicas*, 21, 1, 10-16.

Carvalho, I. G. S., Vidal, J. P. (2020). La comunidad tradicional quilombola de pescadores artesanales y recolectoras de mariscos de la Isla de Maré, en Brasil, y su exclusión social, histórica y cultural: un proceso de invisibilidad. *Rev. Interd. em Educação e Territorialidade*, 1, 1, 48-70.

Castro, E., Pinedo, J., Marrugo, J., León, I. (2022). Retention and vertical distribution of heavy metals in mangrove sediments of the protected area swamp of Mallorquin, Colombian Caribbean. *Regional Studies in Marine Science* 49, 102072.

Celino, J. J., Queiroz, A. F. S. (2006). Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. *R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 59, 3, 265-270.

Celino, J.J., veiga, I.G., Trigüis, J.A., Queiroz, A.F.S. (2008). Fonte e distribuição de hidrocarbonetos do petróleo nos sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, 12, 1, 31-38.

Centro de Recursos Ambientais – CRA. (2004). Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos. Consórcio BTS Hydros CH2MHILL. Governo do Estado da Bahia, Salvador.

Chakraborty, P., Ramteke, D., Chakraborty, S. (2015a). Geochemical partitioning of Cu and Ni in mangrove sediments: relationships with their bioavailability. *Mar. Pollut. Bull.* 93, 1, 194–201.

Chakraborty, P., Sarkar, A., Vudamala, K., Naik, R., Nath, B. N. (2015b). Organic matter – A key factor in controlling Mercury distribution in estuarine sediment. *Marine Chemistry*, 173, 302-309.

Chakraborty, P., Chakraborty, S., Vudamala, K., Sarkar, A., Nath, R. N. (2016). Partitioning of metals in different binding phases of tropical estuarine sediments: importance of metal chemistry. *Environ Sci. Pollut. Res.* 23, 3450–3462.

Chen, B., He, R., Cai, P., Huang, G., Wang, F. (2022). Geochemical Speciation, Risk Assessment, and Sources Identification of Heavy Metals in Mangrove Surface Sediments from the Nanliu River Estuary of the Beibu Gulf, China. *Sustainability*, 14, 9112.

Cirano, M., Lessa, G. C. (2007). Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. *Revista Brasileira de Geofísica*, 25, 4, 363-387.

Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009.

Çogun, H. Y., Firat, O., Aytekin, T., Firidin, G., Firat, Ö. Varkal, H., Temiz, O., Kargin, F. (2017). Heavy Metals in the Blue Crab (*Callinectes sapidus*) in Mersin Bay, Turkey. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 98, 824–829.

Combi, T., Tanihuchi, S., Figueira, R. C. L., Mahiques, M. M., Martins, C. C. (2013). Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). *Marine Pollution Bulletin*, 70, 247–252.

Cooper, D. C., Morse, J. W. (1998). Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acidic Solutions: Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anoxic Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1076-1078.

Cooray, P. L. I. G. M., Kodikara, K. A. S., Kumara, M. P., Jayasinghe, U. I., Madarasinghe, S. K., Dahdouh-Guebas, F., Gorman, D., Huxham, M., Jayatissa, L. P. (2021). Climate and intertidal zonation drive variability in the carbon stocks of Sri Lankan mangrove forests. *Geoderma*, 389, 114929.

Coringa, J. E. S., Pezza, L., Coringa, E. A. O., Weber, O. L. S. (2016). Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. *Acta Amazonica*, 46, 161 – 174.

Cornell, R. M., Giovanoli, R., Schneider, W. (1989). Review of the hydrolysis of iron(III) and the crystallization of amorphous iron (III) hydroxide hydrate. *Journal of Chemical and technology and biotechnology*, 46, 115-134.

Countryman, P. I.; Heddle, J. A. (1976). The production of micronuclei from chromosome aberrations in irradiated cultures of human lymphocytes. *Mutat. Res., Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* 41 (2), 321–331.

De-León-Herrera, R. Flores-Verdugo, F., Flores-de-Santiago, F., González-Farías, F. (2015). Nutrient removal in a closed silvofishery system using three mangrove species (*Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa*, and *Rhizophora mangle*). *Marine Pollution Bulletin*, 91: 243–248.

Defew, L. H., 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*, 50: 547–552.

Ding, H. Yao, S., Chen, J. (2014). Authigenic pyrite formation and re-oxidation as an indicator of an unsteady-state redox sedimentary environment: Evidence from the intertidal mangrove sediments of Hainan Island, China. *Continental Shelf Research* 78: 85–99.

Diniz, C., Cortinhas, L., Nerino, G., Rodrigues, J., Sadeck, L., Adami, M., Souza-Filho, P. W. M. (2019). Brazilian Mangrove Status: Three Decades of Satellite Data Analysis. *Remote Sens.*, 11, 808; doi:10.3390/rs11070808.

Doig, L. E., Liber, K. (2006). Nickel partitioning in formulated and natural freshwater sediments. *Chemosphere*, 62, 968–979.

Dominguez, J. M. L., Bittencourt, A. C. S. P. (2009). Geologia. In: Hatje, V. Andrade, J. B. (Org). *Baia de Todos os Santos: aspectos oceanográficos*. Salvador: EDUFBA.

Drouillard, K. G., Fernie, K. J., Smits, J. E., Bortolotti, G. R., Bird, D. M., Norstrom, R. J. (2001). Bioaccumulation and toxicokinetics of 42 polychlorinated biphenyl congeners in american kestrels (*Falco sparverius*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20, 11, 2514–2522.

Du, R., Xian, H., Wu, X., Zhu, J., Wei, J., Xing, J., Tan, W., He, H. (2021). Morphology dominated rapid oxidation of framboidal pyrite. *Geochem. Persp. Let.*, 16, 53–58.

Duarte, L. F. A., Souza, C. A., Nobre, C. R., Pereira, C. D. S., Pinheiro, M. A. A. (2016). Multi-level biological responses in *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Brachyura, Ucrididae) as indicators of conservation status in mangrove áreas from the western atlantic. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 133: 176–187.

Duarte, L. F. A., Moreno, J. B., Catharino, M. G. M., Moreira, E. G., Trombini, C., Pereira, C. D. S. (2019). Mangrove metal pollution induces biological tolerance to Cd on a crab sentinel species subpopulation. *Science of the Total Environment*, 687, 768–779.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of the total environment*, 407, 3972-3985.

Eça, G. F., Albergaria-Barbosa, A. C. R., Souza, M. M., Costa, P. G., Leite, A. S., Fillmann, G., Hatje, V. (2021). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and shellfish from Todos os Santos bay, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 173, 112944.

Espinosa, L. F., Parra, J. P., Villamil, C. (2011). Determinación del contenido de metales pesados en las fracciones geoquímicas del sedimento superficial asociado a los manglares de la Ciénaga Grande de Santa Marta, Colombia. *Bol. Invest. Mar. Cost.*, 40 1, 7-23.

Fakayode, S. O., Onianwa, P. C. (2002). Heavy metal contamination of soil, and bioaccumulation in Guinea grass (*Panicum maximum*) around Ikeja Industrial Estate, Lagos, Nigeria. *Environmental Geology*, 43:145–150.

Farias, C. O., Hamacher, C., Wagener, A. L., Scofield, A. L. (2008). Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry*, 39, 289–307.

Ferreira, T. O., Otero, X. L., Vidal-Torrado, P., Macías, F. (2007a). Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. *Geoderma* 142, 36–46.

Ferreira, T. O., Otero, X. L., Vidal-Torrado, P., Macías, F. (2007b). Redox Processes in Mangrove Soils under *Rhizophora mangle* in Relation to Different Environmental Conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 71:484-491.

Ferreira, T. O., Vidal-Torrado, P., Otero, X. L., Macías, F. (2007b). Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena* 70, 79–91. *Geoderma* 142, 36–46.

Ferreira, T. O., Otero, X. L., Souza-Júnior, V. S., Vidal-Torrado, P., Macías, F., Firme, L. P. (2010). Spatial patterns of soil attributes and componentes in a mangrove system in Southeast Brazil (São Paulo). *J Soils Sediments*, 10:995–1006.

Ferreira, A. N., Beretta, M., & Mafalda Jr., P. O. (2012). Assessing the impact of dredging on phytoplankton association of Aratu harbor, in Todos os Santos Bay, Bahia state. *Arquivos de Ciências do Mar*, 45, 1, 30–46.

Ferreira, T. O., Nóbrega, G. N., Queiroz, H. M., Souza-Júnior, V. S., Barcellos, D., Ferreira, A. D., Otero, X. L. (2021). Windsock behavior: climatic control on iron biogeochemistry in tropical mangroves. *Biogeochemistry*, 156, 437–452.

Ferreira, T. O., Queiroz, H. M., Nóbrega, G. N., Souza Júnior, V. S., Barcellos, D., Ferreira, A. D., Otero, X. L. (2022). Litho-climatic characteristics and its control over mangrove soil geochemistry: A macro-scale approach. *Science of the Total Environment* 811, 152152.

Firat, Ö.; Gök, G.; Çoğun, H.Y.; Yüzereroğlu, T.A. & Kargin, F. (2008). Concentrations of Cr, Cd, Cu, Zn and Fe in crab *Charybdis longicollis* and shrimp *Penaeus semisulcatus* from the Iskenderun Bay, Turkey. *Environmental Monitoring Assessment*, 147, 117–123.

Freitas, M. C. S., Minayo, M. C. S., Pena, P. G. L., Santos, N. M. M. (2012). Un ambiente enfermo: significados de la contaminación industrial en Isla de Maré, Bahía, Brasil. *Desacatos*, 39, 73-88.

Gaetke, L. M., Chow, C. K. (2003). Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology*, 189: 147-163.

Garcia, K. S., Oliveira, O. M. C., Maddock, J. E. L., Soares, S. A. R., Celino, J. J. (2014). Variação espacial de Sulfetos Voláteis Acidificados e biodisponibilidade de metais extraídos simultaneamente em sedimentos ao norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Cadernos de Geociências*, 11, 1-2, 36-48.

Garcias-Bonet, N., Delgado-Huertas, A., Carrillo-de-Albornoz, P., Anton, A., Almahasheer, H. Marbà, N., Hendriks, I. E., Krause-Jensen, D., Duarte, C.Mn. (2019). Carbon and Nitrogen Concentrations, Stocks, and Isotopic Compositions in Red Sea Seagrass and Mangrove Sediments. *Front. Mar. Sci.* 6:267.doi: 10.3389/fmars.2019.00267

Giri, C. Ochieng, E., Tieszen, L. L., Zhu, Z., Singh, A., Loveland, T., Masek, J. Duke, N. (2011). Status and distribution of mangrove forests of the world using Earth observation satellite data. *Global Ecology and Biogeography*, 20, 154–159.

Gloaguen, T. V., Motta, P. N. S. D., Couto, C. F. (2021). A grain-size correction for metal pollution indexes in river sediments. *International Journal of Sediment Research*, 36, 362-372.

Goldberg, E.D., Bowen, V.T., Farrington, J.W., Harvey, G., Martin, J.H., Parker, P.L., Risebrough, W., Schneider, E., Gamble, E. (1978). The mussel watch. *Environ.Conserv.* 5, 1–25.

Grossel, M., Blanchard, J., Brix, K.V. Gerdes, R. (2007). Physiology is pivotal for interactions between salinity and acute copper toxicity to fish and invertebrates. *Aquatic Toxicology* 84: 162– 172. doi:10.1016/j.aquatox.2007.03.026.

Guerardi, F., Barbaresi, S., Vaselli, O., Bencini, A. (2002). A Comparison of Trace Metal Accumulation in Indigenous and Alien Freshwater Macro-Decapods, Marine and Freshwater Behaviour and Physiology, 35:3, 179-188.

Hadlich, G.M.; Ucha, J.M.; Celino, J.J. (2008). Apicuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química. In: Queiroz, A.F.S. Celino,

J.J. (Coords.), Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. Salvador: UFBA, 59-72.

Hajabbasi, M. A. (2016). Importance of soil physical characteristics for petroleum hydrocarbons phytoremediation: A review. *Afr. J. Environ. Sci. Technol.*, 10(11), 394-405.

Harbison, P. (1986). Mangrove Muds-A Sink and a Source for Trace Metals. *Marine Pollution Bulletin*, 17, 246-250.

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*, 137, 691-703.

Hassink, J. (1997). The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. *Plant and Soil* 191: 77–87.

Hatje, V., Barros, F., Figueiredo, D. G., Santos, V. L. C. S., Peso-Aguiar, M. C., (2006). Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 52, 969–987.

Hatje, V. Andrade, J. B. (2009). Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA.

Hatje, V.; Bicego, M. C.; Carvalho, G. C.; Andrade, J. B. (2009). Contaminação química. In: Hatje, V. Andrade, J. B. (Org.). Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA.

Hossain, M. B., Marshall, D. J., Venkatramanan, S. (2014). Sediment granulometry and organic matter content in the intertidal zone of the sungai brunei estuarine system, northwest coast of borneo. *Journal of Earth and Environmental Sciences*, 9 (2), p. 231 – 239.

Huang, Q., Zhu, Y., Wu, F., Zhang, Y. (2021). Parent and alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove wetlands across Taiwan Strait, China: Characteristics, sources and ecological risk assessment. *Chemosphere* 265: 129168.

Huerta-Díaz, M. A., Morse, J. W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica*, 56, 2681-2702.

Huerta-Díaz, M.A., Reimer, J.J. (2010). Biogeochemistry of sediments. In: Pérez, X.L.O., Vázquez, F.M. (Eds.), *Biogeochemistry and Pedogenetic Process in Saltmarsh and Mangrove Systems*. Nova Science Publishers Inc., New York, pp. 1–24.

Huerta-Díaz, M. A., Barbosa, A. M., Otero, X. L., Valdivieso-Ojeda, J., Amaro-Franco, E. C. (2014). High variability in geochemical partitioning of iron, manganese and harmful trace metals in sediments of the mining port of Santa Rosalia, Baja California Sur, Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, 145, 51–63.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades e Estados: Salvador. IBGE, 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/ba/salvador.html>. Acesso em: 26 jan. 2023.

Idrisova, E., Gabitov, R., Karamov, T., Voropaev, A., Liu, M.-C., Bogdanovich, N.; Spasennykh, M. (2021). Pyrite Morphology and $\delta^{34}\text{S}$ as Indicators of Deposition Environment in Organic-Rich Shales. *Geosciences*, 11, 355.

Jia, H., Lu, H., Liu, J., Li, J., Dai, M., Yan, C. (2016). Effects of root exudates on the leachability, distribution, and bioavailability of phenanthrene and pyrene from mangrove sediments. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23:5566–5576.

Jebali, J., Banni, M., Almeida, E. A., Boussetta, H. (2007). Oxidative DNA damage levels and catalase activity in the clam *Ruditapes decussatus* as pollution biomarkers of Tunisian marine environment. *Environ. Monit. Assess.*, 124, 195–200.

Jesus, W. B., Andrade, T. S. O. M., Soares, S. H., Pinheiro-Souza, D. B., Oliveira, S. R. S., Torres, H. S., Protazio, G. S., Silva, D. S., Santos, D. M. S., Carvalho-Neta, A. V., Benjamin, L. A., Carvalho-Neta, R. N. F. (2021). Biomarkers and occurrences of heavy metals in sediment and the bioaccumulation of metals in crabs (*Ucides cordatus*) in impacted mangroves on the Amazon coast, Brazil. *Chemosphere*, 271, 129444.

Jewet, S. C., Naidu, A. S. (2000). Assessment of Heavy Metals in Red King Crabs Following Offshore Placer Gold Mining. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 6, 478-490.

Keen, J. H., Habig, W. H., Jakoby, W. B. (1976). Mechanism for the Several Activities of the Glutathione S-Transferases. *Journal of Biological Chemistry*, 251, 20. 6183-6168.

Kilercioglu, B., Cengizler, I., Daglioglu, N., & Kilercioglu, S. (2018). Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Blue Crabs *Callinectes sapidus* (Rathbun, 1896) from Akyatan Lagoon in the Eastern Mediterranean Region of Turkey. *Mediterranean Marine Science*, 19, 2, 376-382.

Kristensen, E., Bouillon, S., Dittmar, T., Marchand, C. (2008). Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: A review. *Aquatic Botany* 89, 201–219.

Leng, M.J., Lewis, J.P. (2017). C/N ratios and carbon isotope composition of organic matter in estuarine environments. *Applications of Paleoenvironmental Techniques in Estuarine Studies Developments in Paleoenvironmental Research* 213-237.

Lessa, G. C., Bittencourt, A.C.S.P., Brichta, A., Dominguez, J. M. L. (2000). A Reevaluation of the Late Quaternary Sedimentation in Todos os Santos Bay (BA), Brazil. *An. Acad. Bras. Ci.*, 72, 4, 573-589.

Lessa, G. C., Dominguez, J. M. L., Bittencourt, A. C. S. P., Brichta, A. (2001). The Tides and Tidal Circulation of Todos os Santos Bay, Northeast Brazil: a general characterization. *An. Acad. Bras. Cienc.*, 73 (2), 245-261.

Lessa, G. C., Cirano, M., Genz, F., Tanajura, C. A. S., Silva, R. R. (2009). Oceanografia física. In: Hatje, V. Andrade, J. B. (Org.). *Baia de Todos os Santos: aspectos oceanográficos*. Salvador: EDUFBA, 306p.

Luther, G. W. (2005). Acid volatile sulfide — A comment. *Marine Chemistry* 97, 198–205.

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*, 69: 1454–1464.

Machado, W., Gueiros, B. B., Lisboa-Filho, S. D., Lacerda, L. D. (2005). Trace metals in mangrove seedlings: role of iron plaque formation. *Wetlands Ecology and Management*, 13: 199–206.

Machado, W., Borrelli, N.L., Ferreira, T.O., Marques, A.G.B., Osterrieth, M., Guizan, C. (2014). Trace metal pyritization variability in response to mangrove soil aerobic and anaerobic oxidation processes. *Marine Pollution Bulletin* 79, 365–370.

Madgett, A. S., Yates, K., Webster, L., McKenzie, C., Brownlow, A., Moffat, C. F. (2022). The concentration and biomagnification of PCBs and PBDEs across four trophic levels in a marine food web. *Environmental Pollution*, 309, 119752.

Mano-Clara, M., Schmiegelow, J. M. M. (2015). Fitossociologia de uma área do Manguezal do Portinho (Praia Grande, SP). *BioScience*, 4, 2, 119 – 124.

Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F. (2003). The composition of sedimentary organic matter in relation to the dynamic features of a mangrove-fringed coast in French Guiana. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56, 119–130.

Marchand, C., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., Albéric, P., Cossa, D., Baillif, P. (2006). Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*, 98, 1 – 17.

Marchand, C., Fernandez, J.-M., Moreton, B., Landi, L., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F. (2012). The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferralitized ultramafic watershed (New Caledonia). *Chemical Geology* 300-301, 70–80.

Marsden, I. D., Rainbow, P. S. (2004). Does the accumulation of trace metals in crustaceans affect their ecology—the amphipod example? *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 300, 373– 408.

Martins, C. M. G., Barcarolli, I. F., Menezes, E. J., Giacomini, M. M., Wood, C. M., Bianchini, A. (2011). Acute toxicity, accumulation and tissue distribution of copper in the blue crab *Callinectes sapidus* acclimated to different salinities: In vivo and in vitro studies. *Aquatic Toxicology*, 101: 88–99.

Mckee, L. (1993). Determinants of mangrove species distribution in neotropical forests: biotic and abiotic factors affecting seedling survival and growth. Dissertation. Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana, USA.

McLeod, E., Salm, R.V. (2006). *Managing Mangroves for Resilience to Climate Change*. IUCN, Gland, Switzerland, 64 pp.

McLeod, E., Chmura, G. L., Bouillon, S., Salm, R., Björk, M., Duarte, C. M., Lovelock, C. E., Schlesinger, W. H., Silliman, B. R. (2011). A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal habitats in sequestering CO₂. *Front. Ecol. Environ.*, 9, 10, 552–560, doi:10.1890/110004.

Meadows, J. C., Echols, K. R., Huckins, J. N., Borsuk, F. A., Carline, R. F., Tillitt, D. E. (1998). Estimation of Uptake Rate Constants for PCB Congeners Accumulated by Semipermeable Membrane Devices and Brown Trout (*Salmo trutta*). *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1847-1852.

Menezes, M. P. M., Berger, U. Mehlig, U. (2008). Mangrove vegetation in Amazonia: a review of studies from the coast of Pará and Maranhão States, north Brazil. *Acta Amazonica*, 38, 3, 403 – 420.

Meyers, P. A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27, n. 5/6, 213-250.

Mihale, M. J., Tungaraza, C., Baeyens, W., Brion, N. (2021). Distribution and Sources of Carbon, Nitrogen and Their Isotopic Compositions in Tropical Estuarine Sediments of Mtoni, Tanzania. *Ocean Science Journal*, 56:241–255. <https://doi.org/10.1007/s12601-021-00029-9>.

Moroyoqui-Rojo, L., Flores-Verdugo, F., Escobedo-Urias, D. C., Flores-de-Santiago, F., González-Farías, F. (2015). Potential use of two subtropical mangrove species (*Laguncularia racemosa* and *Rhizophora mangle*) for nutrient removal in closed recirculating systems. *Ciencias Marinas*, 41, 4, 255–268.

Morse, J. W., Luther, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3373–3378.

Mota, T. A., Pinheiro, M. A. A., Evangelista-Barreto, N. S., Rocha, S. S. (2023). Density and extractive potential of “uçá”-crab, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763), in mangroves of the “Todos os Santos” Bay, Bahia, Brazil. *Fisheries Research* 265, 106733.

Moushmi, K.S., Cheriyan, A. S., Cheriyan, E., Mohan, M., Chandramohanakumar, N. (2022). Trace metal distribution and ecological risk assessment in the core sediments of a highly urbanized tropical mangrove ecosystem, Southwest coast of India. *Marine Pollution Bulletin*, 175, 113163.

National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA. (1999). *Screening Quick Reference Tables*, National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, USA, 12p.

Nellemann, C., Corcoran, E., Duarte, C.M., Valdes, L., DeYoung, C., Fonseca, L., Grimsditch, G. (eds). (2009). *Blue Carbon. The role of healthy oceans in binding carbon. A rapid response assessment*. Arendal, Norway: United Nations Environment Programme, GRID-Arendal. See www.grida.no.

Neto, B. M. T. S., Combi, T., Taniguchi, S., Albergaria-Barbosa, A. C. R., Ramos, R. B., Figueira, R. C. L., Montone, R. C. (2020). Persistent organic pollutants (POPs) and personal care products (PCPs) in the surface sediments of a large tropical bay (Todos os Santos Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 161, 111818.

Nóbrega, G. N., Ferreira, T. O., Romero, R. E., Marques, A. G. B., Otero, X. L. (2013). Iron and sulfur geochemistry in semi-arid mangrove soils (Ceará, Brazil) in relation to seasonal changes and shrimp farming effluents. *Environ. Monit. Assess.*, 185:7393–7407.

Noel, V., Marchand, C., Juillot, F., Ona-Nguema, G., Viollier, E., Marakovic, G., Olivi, L., Delbes, L. Gelebart, F., Morin, G. (2014). EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 136, 211–228.

Nordhaus, I., Wolff, M., Diele, K. (2006). Litter processing and population food intake of the mangrove crab *Ucides cordatus* in a high intertidal forest in northern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 67, 239 - 250.

Nordhaus, I., Diele, K., Wolff, M. (2009). Activity patterns, feeding and burrowing behaviour of the crab *Ucides cordatus* (Ucididae) in a high intertidal mangrove forest in North Brazil. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 374, 104–112.

Nudi, A. H., Wagener, A. L. R., Francioni, E., Scofield, A. L., Sette, C. B., Veiga, A. (2007). Validation of *Ucides cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records. *Environment International*, 33, 315–327.

Nudi, A. H., Wagener, A. L. R., Francioni, 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*, 110: 137–145.

Nuño, C. S. (2008): *Caracterización de la materia orgánica en suelos y sedimentos de ambientes estuarinos*. Universidad de Oviedo. Oviedo. Tesis doctoral.

Oliveira, S. R. S., Batista, W. S., Souza, J. B. M., Noleto, K. S., Lima, I. M. A., Andrade, T. S. O. M., Cardoso, W. S., Carvalho-Neta, R. N. F. (2019). Enzymatic and Histological Biomarkers in *Ucides cordatus* (Crustacea, Decapoda) in an Industrial Port on the North Coast of Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102, 802–810, <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02594-1>.

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*, 7, 2, 65-82.

Otero X.L., Huerta-Díaz M.A. Macías F. (2000a). Heavy metal geochemistry of saltmarsh soils from the ría of Ortigueira (Mafic and ultramafic area, NW Iberian Peninsula). *Environm. Pollut.*, 110, 285–296.

Otero, X. L., Sánchez, J. M., Macías, F. (2000b). Bioaccumulation of heavy metals in thionic fluvisols by a marine polychaete: the role of metal sulfides. *J. Environ. Qual.*, 29, 1133-1141.

Otero, X. L., Macías, F. (2002). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry*, 61, 247–268.

Otero, X. L., Macías, F. (2003). Spatial variation in pyritization of trace metals in salt-marsh soils. *Biogeochemistry* 62: 59–86.

Otero, O. M. F., Barbosa, R. M., Queiroz, A. F. S., Castro, A. M., Macêdo, B. L. F. (2008). Valores de referência para metais traço nos sedimentos de manguezais da Baía de Todos os Santos. In: Queiroz, A.F. S. & Celino, J.J. (Coords.), *Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos*. Salvador: UFBA, p. 59-72.

Otero a, X.L., Ferreira, T.O., Huerta-Díaz, M.A., Partiti, C.S.M., Souza Jr., V., Vidal-Torrado, P., Macías, F. (2009a). Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia — SP, Brazil). *Geoderma*, 148, 318–335.

Otero, X. L., Calvo de Anta, R. M., Macías, F. (2009b). Iron geochemistry under mussel rafts in the Galician ria system (Galicia-NW Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 81, 83–93.

Otero, X. L., Souza, M. L., Macías, F. (2010). Iron and trace metal geochemistry in mangrove soils. In: Pérez, X.L.O., Vázquez, F.M. (Eds.), *Biogeochemistry and Pedogenetic Process in Saltmarsh and Mangrove Systems*. Nova Science Publishers Inc., New York, pp. 1–24.

Otero, X. L., Méndez, A., Nóbrega, G. N., Ferreira, T. O., Meléndez, W., Macías, F. (2017). High heterogeneity in soil composition and quality in diferente mangrove forests of Venezuela. *Environ Monit Assess*, 189: 511.

Otero, X. L., Guevara, P., Sánchez, M., López, I., Queiroz, H. M., Ferreira, A., Ferreira, T. O., Nóbrega, G. N., Carballo, R. (2023). Pyrites in a salt marsh-ria system: Quantification, morphology, and mobilization. *Marine Geology* 455, 106954.

Paes, E. S., Gloaguen, T. V., Silva, H. A. C., Duarte, T. S., Almeida, M. C., Costa, O. D. V., Bomfim, M. R., Santos, J. A. G. (2022). Widespread microplastic pollution in mangrove soils of Todos os Santos Bay, northern Brazil *Environmental Research*, 210, 112952.

Penteado, J. C. P., Vaz, J. M. (2001). O legado das Bifenilas Policloradas (PCB's). *Rev. Quim. Nova*, 24, 3, 390-398.

Pereira, P., Pablo, H., Subida, M. D., Vale, C., Pachego, M. (2009). Biochemical responses of the shore crab (*Carcinus maenas*) in a eutrophic and metal-contaminated coastal system (Óbidos lagoon, Portugal). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 1471–1480.

Pereira, T. S., Moreira, I. T. A., Oliveira, O. M. C., Rios, M. C., Filho, W. A. C. S., Almeida, M., Carvalho, G. C. (2015). Distribution and ecotoxicology of bioavailable metals and As in surface sediments of Paraguaçu estuary, Todos os Santos Bay, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, 99, 166-177.

Pérez, A., Libardoni, B.G., Sanders, C.J. (2018). Factors influencing organic carbon accumulation in mangrove ecosystems. *Biol. Lett.* 14: 20180237. <http://dx.doi.org/10.1098/rsbl.2018.0237>

Pi, N., Tam, N.F.Y., Wu, Y., Wong, M.H. (2009). Root anatomy and spatial pattern of radial oxygen loss of eight true mangrove species. *Aquatic Botany*, 90, 222–230.

Pinheiro, M. A. A., Silva, P. P. G., Duarte, L. F. A., Almeida, A. A., Zanotto, P. P. (2012). Accumulation of six metals in the mangrove crab *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae) and its food source, the red mangrove *Rhizophora mangle* (Angiosperma: Rhizophoraceae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 81, 114–121.

Pinheiro, M.A.A., Duarte, L.F.A., Toledo, T. R., Adam, M.L., Torres, R. A. (2013). Habitat monitoring and genotoxicity in *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae), as tools to manage a mangrove reserve in southeastern Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, 185:8273–8285.

Pinheiro, M.A.A., Santos, L.C.M., Souza, C.A., João, M.C.A., Neto, J.D., Ivo, C.T.C. (2016). Avaliação do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) (Linnaeus, 1763) (Decapoda: Ucididae), in: Pinheiro, M.A.A., Boos, H. (Eds.) Livro vermelho dos crustáceos do Brasil. Avaliação 2010–2014. Sociedade Brasileira de Carcinologia, Porto Alegre, pp. 441–456.

Pittarello, M., Busato, J. G., Carletti, P., Sodré, F. F., Dobbss, L. B. (2019). Dissolved humic substances supplied as potential enhancers of Cu, Cd, and Pb adsorption by two different mangrove sediments. *Journal of Soils and Sediments*, 19, 1554–1565.

Pu, X., Lee, L. S., Galinsky, R. E., Carlson, G. P. (2006). Bioavailability of 2,3,4,4,5-pentachlorobiphenyl (PCB118) and 2,2,5,5-tetrachlorobiphenyl (PCB52) from soils using a rat model and a physiologically based extraction test. *Toxicology*, 217, 14–21.

Queiroz, A. F. S., Celino, J. J. (2008). Manguezais e ecossistemas marinhos da Baía de Todos os Santos. In: Queiroz, A.F. S. & Celino, J.J. (Coords.), *Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos*. Salvador: UFBA, p. 59-72.

Queiroz, H. M., Nóbrega, G. N., Otero, X. L., Ferreira, T. O. (2018a). Are acid volatile sulfides (AVS) important trace metals sinks in semi-arid mangroves? *Marine Pollution Bulletin*, 126: 318–322.

Queiroz, H. M., Nóbrega, G. N., Ferreira, T. O., Almeida, L. S., Romero, T. B., Santaella, S. T., Bernardino, A. F., Otero, X. L. (2018b). The Samarco mine tailing disaster: A possible time-bomb for heavy metals contamination? *Science of the Total Environment*, 637–638: 498–506.

Rai, D., Eary, L.E., Zachara, J. M. (1989). Environmental chemistry of chromium. *Sci. Total Environ.* 86, 15-23.

Rainbow, P. S., White, S. L. (1989). Comparative strategies of heavy metal accumulation by crustaceans: zinc, copper and cadmium in a decapod, an amphipod and a barnacle. *Hydrobiologia*, 174, 245-262.

Rainbow, P.S. (1998). Phylogeny of trace metal accumulation in crustaceans. In: Langston, W.J., Bebianno, M. (Eds.), *Metal Metabolism in Aquatic Environments*. Chapman and Hall, London, pp. 285–319.

Rainbow, P. S. (2002). Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environmental Pollution*, 120, 497–507.

Rainbow, P. S. (2006). Biomonitoring of trace metals in estuarine and marine environments. *Australasian Journal of Ecotoxicology*, 12, 107-122.

Rainbow, P. S. (2007). Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environment International*, 33: 576–582.

Rainbow, P. S., Smith, B. D., Luoma, S. N. (2009). Biodynamic modelling and the prediction of Ag, Cd and Zn accumulation from solution and sediment by the polychaete *Nereis diversicolor*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 390, 145–155.

Rainbow, P. S., Luoma, S. N. (2011). Metal toxicity, uptake and bioaccumulation in aquatic invertebrates—Modelling zinc in crustaceans. *Aquatic Toxicology*, 105: 455– 465.

Ramos, M. G. M., Geraldo, L. P. (2007). Avaliação das espécies de plantas *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* como bioindicadoras de poluição por metais pesados em ambientes de mangues. Eng. sanit. Ambient., 12, 4, 440-445.

Ramos, R. J., Leite, G. R. (2022). Disposition of trace elements in the mangrove ecosystem and their effects on *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Decapoda). Biometals, 35:853–873.

Ramos, M. A. V., Otero, X. L., (2022). Bioacumulação de Cu em tecidos de *Ucides cordatus* em manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. XXVI Encontro Galego-Português de Química. Santiago de Compostela. 16-18 de novembro de 2022.

Ramos, M. A. V., Otero, X. L., (2022). Geoquímica e biodisponibilidade do Cu em solos de manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. XXVI Encontro Galego-Português de Química. Santiago de Compostela. 16-18 de novembro de 2022.

Ramos, M. A. R., Sepúlveda, L., Otero, X. L., (2022). Variabilidade espacial no conteúdo de Elementos traço em *Ucides cordatus* na Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil). I Seminário Manguezais da Baía de Todos os Santos. Cruz das Almas. 5-30 de novembro.

Ranjan, R. K., Routh, J., Ramanathan, A. L., Kump, J. V. (2011). Elemental and stable isotope records of organic matter input and its fate in the Pichavaram mangrove–estuarine sediments (Tamil Nadu, India). Marine Chemistry, 126, 163–172.

Rauret, G, López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ureb, A., Quevauvillerc, P. H. (1998). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. J. Environ. Monit., 1, 57–61.

Ray, R., Rixen, T., Baum, A., Malik, A., Gleixner, G., Jana, T. K. (2015). Distribution, sources and biogeochemistry of organic matter in a mangrove dominated estuarine system (Indian Sundarbans) during the pre-monsoon. Estuarine, Coastal and Shelf Science 167, 404-413.

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., Dutter, R. (2008). Statistical Data Analysis Explained, Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.

Ribeiro, L., F., Eça, G. F., Barros, F., Hatje, V. (2016). Impacts of shrimp farming cultivation cycles on macrobenthic assemblages and chemistry of sediments. Environmental Pollution, 211, 307-315

Righi, B. D. P., Abujamara, L. D., Barcarolli, I. F., Jorge, M. B., Zebal, Y. D., Costa, P. G., Martinez, C. B. R., Bianchini, A. (2022). Response of biomarkers to metals, hydrocarbons and organochlorine pesticides contamination in crabs (*Callinectes ornatus* and *C. bocourti*)

from two tropical estuaries (São José and São Marcos bays) of the Maranhão State (northeastern Brazil). *Chemosphere* 288, 132649.

Rios, R. B. (2009). O porto de aratu no contexto industrial baiano: indicadores de desempenho e os operadores portuários. *Sociedade & Natureza*, 21, 3, 341-350.

Rocha, G. O., Guarieiro, A. L. N., Andrade, J. B., Eça, G. F., Aragão, N. M., Aguiar, R. M., Korn, M. G. A., Brito, G. B., Moura, C. W. N., Hatje, V. (2012). Contaminação na Baía de Todos os Santos. *Rev. Virtual de Química*, 5, 583-610.

Rocha, T. S., Sales, E. A., Beretta, M., Oliveira, I. B. (2016). Effects of dredging at Aratu port in All Saints Bay, Brazil: monitoring the metal content in water and sediments. *Environ Monit Assess*, 188: 394. DOI 10.1007/s10661-016-5396-y

Robin, S. L., Marchand, C. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mangrove ecosystems: A review. *Environmental Pollution* 311, 119959.

Santos, I. R., Friedrich, A. C., Sul, J. A. I. (2009). Marine debris contamination along undeveloped tropical beaches from northeast Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, 148, 455–462.

Santos, L. F. P., Trigueiro, I. N. S., Lemos, V. A., Furtunato, D. M. N., Cardoso, R. C. V. (2013). Assessment of cadmium and lead in commercially important seafood from São Francisco do Conde, Bahia, Brazil. *Food Control*, 33, 193-199.

Santos, C. C. M., Costa, J. F. M., Santos, C. R. M., Amado, L. L. (2019). Influence of seasonality on the natural modulation of oxidative stress biomarkers in mangrove crab *Ucides cordatus* (Brachyura, Ucididae). *Comparative Biochemistry and Physiology, Part A* 227, 146–153.

Santos, L. L., Miranda, D., Hatje, V., Alberfaria-Barbosa, A. C. R., Leonel, J. (2020). PCBs occurrence in marine bivalves and fish from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 154, 111070.

Santos, M. V. S., Silva Júnior, J. B., Melo, V. M. M., Souza, D. S., Hadlich, G. M., Oliveira, O. M. C. (2021). Evaluation of metal contamination in mangrove ecosystems near oil refining areas using chemometric tools and geochemical indexes. *Marine Pollution Bulletin* 166, 112179.

Sasmito, S. D., Kuzyakov, Y., Lubis, A. A., Murdiyarso, D., Hutley, L. B., Bachri, S., Friess, D. A., Martius, C., Borchard, N. (2020). Organic carbon burial and sources in soils of coastal mudflat and mangrove ecosystems. *Catena* 187, 104414.

Schumacher, B.A., 2002. Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments. Ecological Risk Assessment Support Center, U.S. EPA, Washington, DC.

Schaeffer-Novelli Y. (1989). Perfil dos ecossistemas litorâneos brasileiros, com especial ênfase sobre o ecossistema manguezal. Pub. Esp. do Instituto Oceanográfico, 7, 1–16.

Schaeffer-Novelli, Y. (2018). Manguê e manguezal. In: ICMBIO – Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Atlas dos manguezais do Brasil. Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, 1, 15-20.

Silva, M. A. B., Bernini, E., Carmo, T. M. S. (2005). Características estruturais de bosques de manguê do estuário do rio São Mateus, ES, Brasil. Acta bot. bras. 19(3): 465-471.

Silva, G. S., Gloaguen, T. V., Couto, C. F., Motta, P. N. S. D. (2017). Persistence and mobility of metals in an estuarine environment 25 years after closure of a lead smelter, Bahia State, Brazil. Environ. Earth Sci., 76, 548.

Silva, B. M. S., Morales, G. P., Gutjahr, A. L. N., Faial, K. C. F., Carneiro, B. S. (2018). Bioaccumulation of trace elements in the crab *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) from the macrotidal mangrove coast region of the Brazilian Amazon. Environ. Monit. Assess., 190: 214. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6570-1>.

Silva-Júnior, J. B., Nascimento, R. A., Oliva, S. T., Oliveira, O. M. C., Ferreira, S. L. C. (2016). Bioavailability assessment of toxic metals using the technique “acid-volatile sulfide (AVS)-simultaneously extracted metals (SEM)” in marine sediments collected in Todos os Santos Bay, Brazil. Environ Monit Assess, 188: 554.

Silva-Júnior, J. B., Abreu, I. M., Oliveira, D. A. F., Hadlich, G. M., Barbosa, A. C. R. A. (2020). Combining geochemical and chemometric tools to assess the environmental impact of potentially toxic elements in surface sediment samples from an urban river. Marine Pollution Bulletin, 155, 111146.

Singh, K. T., Nayak, G. N., Fernandes, L. L., Borole, D. V., Basavaiah, N. (2014). Changing environmental conditions in recent past — Reading through the study of geochemical characteristics, magnetic parameters and sedimentation rate of mudflats, central west coast of India. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 397, 61–74.

Soares, L. S. H., Salles, A. C. R., Lopez, J. P., Muto, E., Y., Giannini, R. (2009). Pesca e produção pesqueira. In: Hatje, V. Andrade, J. B. (Org.). Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA.

Song, S., Ding, Y., Li, W., Meng, Y., Zhou, J., Gou, R., Zhang, C., Ye, S., Saintilan, N., Krauss, K. W., Crooks, S., Lv, S., Lin, G. (2023). Mangrove reforestation provides greater blue carbon benefit than afforestation for mitigating global climate change. Nature Communications, 14:756.

Soto-Jimézes, M. F., Páez-Osuna, F. (2001). Distribution and Normalization of Heavy Metal Concentrations in Mangrove and Lagoonal Sediments from Mazatlán Harbor (SE Gulf of California). Estuarine, Coastal and Shelf Science, 53, 259–274.

Souto, F. J. B. (2008). Bosque de mangues e a pesca artesanal no Distrito de Acupe (Santo Amaro, Bahia): uma abordagem etnoecológica. *Acta Sci. Biol. Sci.*, 30, 3, 275-282.

Souza-Júnior et al., V. S., Vidal-Torrado, P., Tessler, M. G., Pessenda, L. C. R., Ferreira, T. O., Otero, X. L., Macías, F. (2007). Evolução quaternária, distribuição de partículas nos solos e ambientes de sedimentação em manguezais do estado de São Paulo. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:753-769.

Souza, A. S., Torres, J. P. M., Meire, R. O., Neves, R. C., Couri, M. S., Serejo, C. S. (2008). Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*, 73, 186–192.

Souza, V. L. B., Santos, S. O., Fonseca, C. K. L., Paiva, A. C., Silva, W. A. (2015). Mangrove leaves (*Rhizophora mangle*) as environmental contamination biomonitors. *International Nuclear Atlantic Conference*, 4-9.

Souza, A. C., Taniguchi, S., Figueira, R. C. L., Montone, R. C., Bicego, M. C., Martins, C. C. (2018). Historical records and spatial distribution of high hazard PCBs levels in sediments around a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Brazil). *Journal of Hazardous Materials*, 360, 428–435.

Sun, Y.-X., Zhang, Z.-W., Xu, X.-R., Hu, Y.-X., Luo, X.-J., Cai, M.-G., Mai, B.-X. (2015). Bioaccumulation and biomagnification of halogenated organic pollutants in mangrove biota from the Pearl River Estuary, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 99: 150–156.

Szolnoki, Z., Farsang, A. (2013). Evaluation of Metal Mobility and Bioaccessibility in Soils of Urban Vegetable Gardens Using Sequential Extraction. *Water Air Soil Pollut.*, 224:1737, DOI 10.1007/s11270-013-1737-4

Teixeira, S. G., Souza Filho, P. W. M. (2009). Mapeamento de ambientes costeiros tropicais (golfo maranhense, Brasil) utilizando imagens de sensores remotos orbitais. *Revista Brasileira de Geofísica*, 27(Supl. 1): 69-82.

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical chemistry*, 51, 7, 844-851.

Thinh, N. V., Osanai, Y., Adachi, T., Thai, P. K., Nakano, N., Ozaki, A., Kuwahara, Y., Kato, R., Makio, M., Kurosawa, K. (2018). Chemical speciation and bioavailability concentration of arsenic and heavymetals in sediment and soil cores in estuarine ecosystem, Vietnam *Microchemical Journal*, 139, 268–277.

Trégarot, E., Cailland, A., Cornet, C. C., Taureau, F., Catry, T., Cragg, S. M., Failler, P. (2021). Mangrove ecological services at the forefront of coastal change in the French overseas territories. *Science of the Total Environment*, 763, 143004.

UNESCO (2020). UNESCO Marine World Heritage: Custodians of the Globe's Blue Carbon assets. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.

União Europeia. 2011. Regulamento (UE) n° 835/2011 da Comissão, de 19 de agosto de 2011, que modifica o Regulamento (CE) n° 1881/2006 que diz respeito aos teores máximos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes nos gêneros alimentícios. Diário Oficial da União Europeia, 20 de agosto de 2011, 215: 4-8.

Walker, T. R., MacAskill, D., Weaver, P. (2013). Legacy contaminant bioaccumulation in rock crabs in Sydney Harbour during remediation of the Sydney Tar Ponds, Nova Scotia, Canada. *Marine Pollution Bulletin*, 77, 412–417.

Wilkin, R. T., Barnes, H. L., Brantley, S. L. (1996). The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 20, 3897-3912.

World Health Organization – WHO. (1989). Heavy Metals-Environmental Aspects, Environment Health Criteria. WHO, Geneva, Switzerland.

Yang, X. Xiong, B., Yang, M. (2010). Relationships among Heavy Metals and Organic Matter in Sediment Cores from Lake Nanhu, an Urban Lake in Wuhan, China, *Journal of Freshwater Ecology*, 25, 2, 243-249, DOI: 10.1080/02705060.2010.9665074

Yin, H., Tan, N., Liu, C., Wang, J., Liang, X., Qu, M., Feng, X., Qiu, G., Tan, W., Liu, D. (2016). The associations of heavy metals with crystalline iron oxides in the polluted soils around the mining areas in Guangdong Province, China. *Chemosphere* 161, 181-189.

Yu, C., Xie, S., Song, Z., Xia, S., Astrom, M. E. (2021). Biogeochemical cycling of iron (hydr-)oxides and its impact on organic carbon turnover in coastal wetlands: A global synthesis and perspective. *Earth-Science Reviews* 218, 103658.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489–515.

Zhang, L., Zhang, R. (2017). Effect of Soil Moisture and Particle Size on Soil Total Phosphorus Estimation by Near-Infrared Spectroscopy. *Pol. J. Environ. Stud*, v.26, n. 1, 395-401.

Zhang, J., Zhang, X., Hu, T., Xu, X., Zhao, D., Wang, X., Li, L., Yuan, X., Song, C., Zhao, S. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and antibiotics in oil-contaminated aquaculture areas: Bioaccumulation, influencing factors, and human health risks. *Journal of Hazardous Materials*, 437, 129365.

Zhou, Y., Zhao, B., Peng, Y., Chen, G. (2010). Influence of mangrove reforestation on heavy metal accumulation and speciation in intertidal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 60, 1319–1324.

ANEXO

ÍNDICE DE ANEXOS

A1 – Autorização para uso de imagens (Fotografia digital Roque Boa Morte)....	148
A2 – Atributos físico-químicos dos solos nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Cacha Pregó (CP) e Ponta Grossa (PG) na Baía de Todos os Santos.....	149
A3 – Concentrações de Fe total e teores nas frações geoquímicas (mg.kg^{-1}) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	150
A4 – Concentrações de Cu total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).....	151
A5 – Concentrações de Zn total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).	152
A6 – Concentrações de Cr total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).	153

A7 – Concentrações de Pb total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS). 154

A8 – Concentrações de Ni total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS). 155

A9 – Concentrações de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (brânquia, hepatopâncreas e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2019; 2020/2021) e chuvosa (WS:2021). 156

A10 – Concentrações de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (brânquia, hepatopâncreas e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2019; 2020/2021) e chuvosa (WS:2021). 157

A11 – Concentrações de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (brânquia, hepatopâncreas e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2019; 2020/2021) e chuvosa (WS:2021). 158

A12 – Concentrações de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (brânquia, hepatopâncreas e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2019; 2020/2021) e chuvosa (WS:2021). 159

A13 – Concentrações de Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (brânquia, hepatopâncreas e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2019; 2020/2021) e chuvosa (WS:2021). 160

A14 – Concentrações de Cu e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecido foliar de *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa* nos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha

de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2020/2021) e chuvosa (WS:2021).....	161
A15 – Composição química superficial de minerais de pirita de solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. Aglomerado de cristais eudétricos em solo do manguezais de Ilha de Maré.....	162
A16 – Composição química superficial de minerais de pirita de solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. Frambóide constituído por cristais octaédricos em solo do manguezal de Ilha de Maré.....	163
A17 – Composição química superficial de minerais de pirita de solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. Cristal isolado octaédrico em solo do manguezal de Ilha de Maré.....	164
A18 – Informação sobre autorização do uso das informações e imagens referentes à publicação do trabalho “Spatiotemporal Variability in Soil Properties and composition in Mangrove Forests in Baía de Todos os Santos (NE Brazil)” associado aos resultados apresentados no capítulo 3 desta tese.....	165
A19 – Informação sobre autorização do uso das informações e imagens referentes à publicação do trabalho “Impact of seasonality on copper bioavailability to crabs (<i>Ucides cordatus</i> , Linnaeus, 1763) in mangrove soils of Todos os Santos Bay (Bahia, NE Brazil)” associado aos resultados apresentados no capítulo 5 desta tese.....	166
A20 – Concentração de HPAs em ng g^{-1} (n=03) em solos nos manguezais de Cacha Preggo, Ponta Grossa, Ilha de Maré e Pitinga, na Baía de Todos os Santos.	167
A21 – Concentração de HPAs em ng g^{-1} (n=03) em <i>Ucides cordatus</i> (hepatopâncreas) (n=03) nos manguezais de Cacha Preggo, Ponta Grossa, Ilha de Maré e Pitinga, na Baía de Todos os Santos.	168
A23 – Concentração de HPAs em ng g^{-1} (n=03) em <i>Ucides cordatus</i> (músculo) (n=03) nos manguezais de Cacha Preggo, Ponta Grossa, Ilha de Maré e Pitinga, na Baía de Todos os Santos.	169

A 1 – Autorização para uso de imagens.

A 1 – Autorização para uso de imagens.

Eu, Jurandy Roque Boa Morte de Freitas, brasileiro, fotógrafo, portador do RG nº 09.480.751-55, na qualidade de autor, autorizo para os devidos fins de direito, Mônica Arlinda Vasconcelos Ramos a utilizar as imagens, detalhadas abaixo, para uso na tese “Variação sazonal e espacial da biodisponibilidade de elementos traço em manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil”, vinculada ao programa de doutorado em Meio Ambiente e Recursos Naturais da Universidade de Santiago de Compostela, Galicia, Espanha.

- Imagem 1: Embarcações de instrumentos de captura da pesca artesanal na Baía de Todos os Santos (capa Capítulo 1).
- Imagem 2: Área de pesca artesanal em manguezal da Baía de Todos os Santos (Figura 1A, Capítulo 1 e capa Capítulo 7).
- Imagem 3: Caranguejo *Ucides cordatus* no mercado da cidade de Santo Amaro, recôncavo baiano (capa Capítulo 6).

Salvador, 06 de abril de 2022.


Jurandy Roque Boa Morte de Freitas

A2– Atributos físico-químicos dos solos (em solos (0-5 cm; 15-30 cm) nos manguezais de Ilha de Maré (IM), Pitinga (PT), Cacha Preggo (CP) e Ponta Grossa (PG) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).

Local		pH		Eh (mV)		COT (%)		NT (%)		C/N		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		$\delta^{15}\text{N}$ (‰)		Fe Total (%)		Areia (%)
		DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS	DS	WS	
IM	S	6.9 (0.1)	6.7 (0.1)	161 (13)	111 (6)	6.0 (0.6)	5.9 (1.0)	0.3 (0.0)	0.3 (0.1)	19.2 (1.3)	19.6 (1.3)	-27.0 (0.2)	-26.9 (0.2)	2.8 (0.5)	2.6 (0.3)	2.3 (0.3)	2.3 (0.5)	43.7 (6.7)
	D	7.2 (0.1)	7.2 (0.1)	97 (6)	74 ^b (13)	4.8 (0.3)	4.8 (0.4)	0.2 (0.0)	0.2 (0.0)	22.9 (1.1)	21.2 (1.7)	-26.6 (0.1)	-26.4 (0.2)	2.2 (0.5)	2.3 (0.7)	2.1 (0.0)	2.6 (0.1)	51.4 (9.0)
PT	D	4.8 ^b (0.4)	6.8 (0.2)	164 (14)	146 (8)	1.3 (0.4)	1.5 (0.4)	0.1 (0.0)	0.1 (0.0)	19.9 (3.7)	23.2 (4.3)	-27.4 (0.2)	-27.8 (0.3)	1.7 (0.0)	3.1 (0.6)	0.5 (0.3)	0.4 (0.1)	89.8 (2.0)
	D	5.9 (0.4)	7.2 (0.1)	187 (1.0)	140 (13)	1.1 (0.4)	2.1 (0.7)	0.1 (0.0)	0.1 (0.0)	20.2 (3.2)	25.8 (1.6)	-27.4 (0.5)	-28.0 (0.3)	2.4 (0.4)	2.4 (0.3)	0.5 (0.1)	0.6 (0.2)	89.4 (2.4)
CP	D	7.1 (0.2)	7.1 (0.2)	144 (18)	102 (13)	2.5 (0.5)	3.4 (0.8)	0.1 (0.0)	0.2 (0.0)	24.7 (2.9)	22.4 (2.4)	-27.2 (0.3)	-27.0 (0.3)	2.1 (0.4)	2.6 (0.0)	0.8 (0.2)	1.3 (0.3)	84.9 (3.3)
	D	7.0 (0.0)	7.3 (0.3)	111 (17)	77 (41)	3.2 (0.5)	2.5 (0.4)	0.1 (0.0)	0.1 (0.0)	26.7 (4.2)	23.0 (1.7)	-26.8 (0.3)	-26.5 (0.2)	2.2 (0.5)	2.7 (0.2)	1.1 (0.3)	1.2 (0.2)	77.4 (3.1)
PG	S	7.0 (0.0)	7.0 (0.0)	134 (3.5)	112 (3.5)	1.3 (0.8)	1.0 (0.3)	0.1 (0.0)	0.1 (0.0)	23.5 (3.2)	21.0 (4.4)	-26.4 (0.5)	-26.1 (0.7)	1.3 (0.3)	1.4 (0.8)	0.5 (0.5)	0.4 (0.3)	87.3 (8.4)
	D	7.3 (0.1)	7.3 (0.1)	111 (2.1)	96 (15)	1.4 (0.0)	1.9 (1.2)	0.1 (0.0)	0.1 (0.0)	25.0 (0.7)	26.9 (2.3)	-26.2 (0.2)	-26.5 (0.1)	1.1 (0.3)	0.5 (0.3)	0.5 (0.2)	0.3 (0.1)	88.1 (3.6)

A3 – Concentrações de Fe total e teores nas frações geoquímicas (mg.kg^{-1}) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).

Prof. (cm)	LOCAL	Fe T	Fe _{Exca}	Fe _{Am}	Fe _{Cri}	Fe _{Red}
0-5	CP - DS	8048.0 (1991.0)	55.2 (10.3)	223.2 (30.4)	576.6 (73.1)	2487.9 (1043.8)
15-30	CP - DS	11193.3 (2982.6)	73.8 (4.1)	224.4 (107.9)	574.7 (63.3)	3782.2 (1828.4)
0-5	CP - WS	12603.9 (3428.0)	85.1 (41.9)	512.6 (381.2)	1255.1 (772.5)	3621.1 (689.0)
15-30	CP - WS	12099.2 (1535.7)	55.1 (5.1)	325.1 (151.5)	630.1 (125.6)	4320.6 (850.8)
0-5	PG - DS	4811.0 (5034.1)	32.8 (27.5)	111.7 (157.6)	562.2 (632.8)	1163.0 (1348.1)
15-30	PG - DS	4559.3 (2298.8)	35.0 (25.2)	46.5 (65.5)	395.4 (206.4)	881.4 (245.6)
0-5	PG - WS	4103.5 (3438.2)	33.8 (8.9)	54.5 (38.8)	628.7 (572.9)	467.3 (470.6)
15-30	PG - WS	3222.6 (805.2)	30.9 (15.1)	29.1 (26.5)	316.6 (43.3)	1082.1 (417.0)
0-5	IM - DS	22602.8 (3348.2)	77.9 (21.3)	355.1 (163.2)	1828.1 (180.9)	5074.1 (3329.0)
15-30	IM - DS	20720.0 (391.6)	63.3 (17.5)	196.5 (68.0)	1154.4 (76.8)	7200.0 (2661.7)
0-5	IM - WS	22650.2 (4883.8)	68.0 (22.9)	356.4 (90.1)	2153.5 (816.2)	5854.8 (1579.6)
15-30	IM - WS	25613.1 (742.1)	69.5 (8.9)	107.4 (53.2)	1242.5 (65.5)	6819.0 (1436.8)
0-5	PT - DS	5080.8 (2587.7)	39.6 (18.0)	613.4 (335.1)	567.8 (368.6)	140.0 (7.9)
15-30	PT - DS	4817.5 (502.0)	22.1 (5.8)	226.4 (114.3)	278.8 (137.7)	160.2 (106.4)
0-5	PT - WS	4261.8 (1352.2)	40.3 (11.3)	136.2 (167.4)	345.6 (169.8)	313.2 (184.3)
15-30	PT - WS	6351.0 (2193.0)	14.9 (2.4)	12.3 (5.7)	195.7 (50.1)	1721.5 (852.7)

A4 – Concentrações de Cu total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos, na estação seca (DS) e chuvosa (WS).

Local	Prof.		Cu T	Cu _{Exca}	Cu _{Am}	Cu _{Cri}	Cu _{Red}	Cu _{Reat}	Cu _{Bio}	Cu _{Resid}
	cm		mg kg ⁻¹							%
IM DS	0-5	Média	61.0	0.8	<LD	0.2	24.1	1.1	25.1	57.3
		DP	5.3	0.2		0.4	13.8	0.6	13.4	26.5
IM DS	15-30	Média	36.5	0.2	<LD	<LD	19.7	0.2	19.9	48.3
		DP	7.3	0.4			10.3	0.4	10.5	20.9
IM WS	0-5	Média	66.7	0.7	<LD	0.3	30.3	1.0	31.3	53.2
		DP	23.7	0.6		0.5	11.9	0.9	12.6	11.5
IM WS	15-30	Média	46.0	<LD	<LD	<LD	26.1	<LD	26.1	41.7
		DP	6.1				8.5		8.5	23.5
CP DS	0-5	Média	3.5	<LD	<LD	<LD	1.4	<LD	1.4	60.7
		DP	0.6				0.6		0.6	10.0
CP DS	15-30	Média	4.1	<LD	<LD	<LD	1.7	<LD	1.7	56.2
		DP	1.2				0.5	<LD	0.5	8.8
CP WS	0-5	Média	5.4	<LD	<LD	<LD	2.4	<LD	2.4	53.9
		DP	1.5				0.5		0.5	5.7
CP WS	15-30	Média	4.3	<LD	<LD	<LD	1.8	<LD	1.8	59.2
		DP	0.6				0.3		0.3	2.9
PG DS	0-5	Média	3.2	<LD	<LD	<LD	0.7	<LD	0.7	81.8
		DP	0.7				1.0		1.0	25.7
PG DS	15-30	Média	2.6	<LD	<LD	<LD	0.5	<LD	0.5	82.4
		DP					0.7		0.7	24.9
PG WS	0-5	Média	3.1	<LD	<LD	<LD	0.8	<LD	0.8	75.1
		DP					0.1		0.1	2.3
PG WS	15-30	Média	2.6	0.2	<LD	<LD	1.0	0.2	1.2	53.2
		DP	0.1	0.3			0.3	0.3	0.7	24.0
PT DS	0-5	Média	4.6	0.2	<LD	0.1	<LD	0.4	0.4	93.8
		DP	4.8	0.3		0.2		0.5	0.5	4.3
PT DS	15-30	Média	5.0	<LD	<LD	0.4	0.1	0.4	0.6	89.0
		DP	1.1			0.6	0.2	0.6	0.4	5.5
PT WS	0-5	Média	4.6	<LD	<LD	<LD	1.8	<LD	1.8	63.6
		DP	1.4				0.9		0.9	12.1
PT WS	15-30	Média	7.1	<LD	<LD	<LD	2.4	<LD	2.4	63.0
		DP	1.8				0.5		0.5	18.6

LD = Limite de detecção; DP=Desvio padrão.

A5 – Concentrações de Zn total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS) e chuvosa (WS).

LOCAL	Prof. cm		Zn T	Zn _{Exca}	Zn _{Am}	Zn _{Cri}	Zn _{Red}	Zn _{Reat}	Zn _{Bio}	Zn _{Resid}
			mg kg ⁻¹							%
IM DS	0-5	Média	51.8	5.4	5.5	5.0	8.3	15.9	24.2	52.3
		DP	3.8	0.8	5.2	1.3	7.1	5.8	12.3	27.2
IM DS	15-30	Média	43.3	4.3	4.0	9.5	7.2	17.8	25.0	42.4
		DP	2.9	0.1	1.6	5.2	3.4	3.6	5.6	11.1
IM WS	0-5	Média	54.5	9.0	2.9	19.2	8.1	31.0	39.2	29.9
		DP	11.7	7.0	0.6	14.0	1.4	21.3	22.1	36.0
IM WS	15-30	Média	48.7	3.7	2.8	6.5	7.5	13.0	20.5	57.4
		DP	4.2	0.4	0.6	0.3	1.9	0.9	2.1	7.6
CP DS	0-5	Média	13.3	2.0	<LD	0.6	1.6*	2.6	3.1	77.8
		DP	3.9	0.4		1.1		1.3	2.2	9.6
CP DS	15-30	Média	18.4	2.1	<LD	1.2	0.9	3.3	4.1	78.7
		DP	3.4	0.1		2.1	0.8	2.1	2.9	11.8
CP WS	0-5	Média	21.7	2.5	1.4	2.3	1.7	6.3	7.9	64.3
		DP	5.7	0.6	2.5	0.3	0.7	3.3	3.9	10.7
CP WS	15-30	Média	20.4	2.3	<LD	4.9	1.3	7.2	8.4	57.6
		DP	2.5	0.7		3.1	1.1	2.5	2.7	17.4
PG DS	0-5	Média	12.9	2.2	<LD	1.0	<LD	3.2	3.2	75.2
		DP	5.4	0.2		1.4		1.2	1.2	0.7
PG DS	15-30	Média	4.1	0.5	<LD	<LD	<LD	0.5	0.5	92.4
		DP	3.9	0.7				0.7	0.7	10.7
PG WS	0-5	Média	9.0	1.5	<LD	1.0	<LD	2.4	2.4	72.1
		DP	6.2	0.2		1.3		1.5	1.5	2.4
PG WS	15-30	Média	5.3	1.0	<LD	<LD	<LD	1.0	1.0	80.8
		DP	1.3	0.1				0.1	0.1	2.8
PT DS	0-5	Média	6.4	1.3	1.0	0.8	<LD	3.1	3.1	55.4
		DP	4.8	0.2	1.5	1.1		2.8	2.8	10.1
PT DS	15-30	Média	5.8	1.0	0.6	0.8	<LD	2.4	2.4	56.8
		DP	2.0	0.1	0.9	1.1		0.3	0.3	9.7
PT WS	0-5	Média	7.2	1.0	2.1	0.6	<LD	3.7	3.7	57.8
		DP	6.5	0.9	2.1	1.0		3.2	3.2	43.5
PT WS	15-30	Média	9.6	1.1	1.7	1.5	0.3	4.3	4.6	58.2
		DP	3.3	0.1	3.0	1.3	0.5	3.8	4.3	28.3

LD = Limite de detecção; DP=Desvio padrão; *n=01.

A6 – Concentrações de Cr total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS) e chuvosa (WS).

LOCAL	Prof. cm		Cr T	Cr _{Exca}	Cr _{Am}	Cr _{Cri}	Cr _{Red}	Cr _{Reat}	Cr _{Bio}	Cr _{Resid}
			mg kg ⁻¹							%
IM DS	0-5	Média	49.4	<LD	<LD	4.7	4.5	4.7	9.2	81.0
		DP	4.3			5.4	3.9	5.4	2.4	5.8
IM DS	15-30	Média	43.0	<LD	<LD	3.2	5.0	3.2	8.2	81.1
		DP	1.7			2.9	4.3	2.9	4.4	10.2
IM WS	0-5	Média	52.9	<LD	<LD	3.9	7.8	3.9	11.7	78.7
		DP	11.1			4.2	1.3	4.2	5.2	5.7
IM WS	15-30	Média	47.2	<LD	<LD	<LD	6.5	<LD	6.5	86.2
		DP	2.0				0.7	<LD	0.7	1.8
CP DS	0-5 *	Média	19.5	<LD	<LD	<LD	3.88	<LD	<LD	80.1
		DP								
CP DS	15-30	Média	20.3	<LD	<LD	<LD	5.2	<LD	5.2	74.6
		DP	1.3				1.4		1.4	5.2
CP WS	0-5	Média	24.8	<LD	<LD	<LD	5.5	<LD	5.5	77.4
		DP	5.1				0.8		0.8	3.0
CP WS	15-30	Média	26.7	<LD	<LD	<LD	5.5	<LD	5.5	79.1
		DP	3.8				1.0		1.0	4.1
PG DS	0-5 *	Média	15.7	<LD	0.7	<LD	<LD	0.7	0.7	95.5
		DP								
PG DS	15-30	Média	15.9	<LD	1.0	<LD	<LD	1.0	1.0	93.9
		DP	3.4		0.1			0.1	0.1	0.4
PG WS	0-5	Média	15.0	<LD	0.7	<LD	<LD	0.7	0.7	95.9
		DP	3.2		0.7			0.7	0.7	3.8
PG WS	15-30	Média	14.1	<LD	0.9	<LD	<LD	0.9	0.9	92.8
		DP	2.6		0.9			0.9	0.9	8.0
PT DS	0-5 *	Média	15.6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	100.0
		DP								
PT DS	15-30	Média	11.3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	100.0
		DP	1.4							0.0
PT WS	0-5 *	Média	14.2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	100.0
		DP								
PT WS	15-30	Média	16.2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	100.0
		DP	2.6							0.0

LD = Limite de detecção; DP=Desvio padrão; * (n=01).

A7 – Concentrações de Pb total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS) e chuvosa (WS).

LOCAL	Prof. cm		Pb T	Pb _{Exca}	Pb _{Am}	Pb _{Cri}	Pb _{Red}	Pb _{Reat}	Pb _{Bio}	Pb _{Resid}
			mg kg ⁻¹							%
IM DS	0-5	Média	20.0	<LD	<LD	0.2	<LD	0.2	0.2	99.1
		DP	2.1			0.1		0.1	0.1	0.4
IM DS	15-30	Média	16.7	<LD	<LD	0.1	<LD	0.1	0.1	99.2
		DP	1.2			0.1		0.1	0.1	0.5
IM WS	0-5	Média	20.4	<LD	<LD	0.3	<LD	0.3	0.3	98.5
		DP	6.2			0.3		0.3	0.3	1.2
IM WS	15-30	Média	19.2	<LD	<LD	0.3	<LD	0.3	0.3	98.4
		DP	4.2			0.3		0.3	0.3	1.9
CP DS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	0.2	<LD	0.2	0.2	
		DP				0.3		0.3	0.3	
CP DS	15-30	Média	<LD	<LD	<LD	0.03	<LD	0.03	<LD	
		DP				0.03		0.03		
CP WS	0-5	Média	10.7	<LD	<LD	0.3*	<LD	0.3*	0.3*	97.1
		DP	0.6							0.5
CP WS	15-30	Média	11.2	<LD	<LD	0.1	<LD	0.1	0.1	98.7
		DP	1.0			0.2		0.2	0.2	2.3
PG DS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	0.3	<LD	0.3	0.3	
		DP				0.3		0.3	0.3	
PG DS	15-30	Média	<LD	<LD	<LD	0.6	<LD	0.6	0.6	
		DP				0.6		0.6	0.6	
PG WS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	0.6	<LD	0.6	0.6	
		DP				0.5		0.5	0.5	
PG WS	15-30	Média	12.8*	<LD	<LD	0.3	<LD	0.3	0.3	97.8
		DP				0.3		0.3	0.3	
PT DS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	0.2	<LD	0.2	0.2	
		DP				0.2		0.2	0.2	
PT DS	15-30	Média	<LD	<LD	<LD	0.3	<LD	0.3	0.3	
		DP				0.3		0.3	0.3	
PT WS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	0.1	<LD	0.1	0.1	
		DP				0.0		0.0	0.1	
PT WS	15-30	Média	11.5	<LD	<LD	0.4	<LD	0.4	0.4	96.6
		DP	1.5			0.2		0.2	0.2	1.8

LD = Limite de detecção; DP=Desvio padrão; *(n=01).

A8 – Concentrações de Ni total e teores nas frações geoquímicas (Exca – fração trocável e associada aos carbonatos; Am – fração associada aos oxihidróxidos de Fe amorfos; Cri – fração associada aos oxihidróxidos de Fe cristalinos; Red – fração associada aos sulfetos e à matéria orgânica; Reat – fração reativa; Bio – fração potencialmente biodisponível; Resid – fração residual) em solos (0-5 cm; 15-30 cm) dos manguezais de Cacha Pregro (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS) e chuvosa (WS).

LOCAL	Prof.		Ni T	Ni _{Exca}	Ni _{Am}	Ni _{Cri}	Ni _{Red}	Ni _{Reat}	Ni _{Bio}	Ni _{Resid}
	cm									
							mg kg ⁻¹			%
IM DS	0-5*	Média	17.6	<LD	<LD	<LD	3.7	<LD	3.7	79.2
		DP								
IM DS	15-30	Média	16.2	<LD	<LD	<LD	3.4	<LD	3.4	79.1
		DP	1.5				0.1		0.1	2.4
IM WS	0-5	Média	18.6	<LD	<LD	<LD	3.8	<LD	3.8	79.5
		DP	1.3				0.5		0.7	2.8
IM WS	15-30	Média	16.5	<LD	<LD	<LD	3.3	<LD	3.3	80.0
		DP	1.3				0.7		0.7	2.8
CP DS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
CP DS	15-30	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
CP WS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
CP WS	15-30	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
PG DS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
PG DS	15-30	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
PG WS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
PG WS	15-30	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
PT DS	0-5	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
PT DS	15-30	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
PT WS	0-5 *	Média	5.21	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								
PT WS	15-30*	Média	5.45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP								

LD = Limite de detecção; DP=Desvio padrão; *n=01.

A9 – Concentrações de Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (branquia, hepatopâncrea e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2019; 2020/2021) e chuvosa (WS:2021).

LOCAL	ANO	BRÂNQUIA	HEPATOPÂNCREA	MÚSCULO
IM	2019 (DS)	1188±405	988±350	68.6±8.8
IM	2020/2021 (DS)	918±315	485±137	93.2±8.7
IM	2021 (WS)	463±105	195±74.7	79.3±11.8
PT	2019 (DS)	345±77.4	463±123	81.4±20.1
PT	2020/2021 (DS)	296±141	641±390	75.1±4.9
PT	2021 (WS)	367±27.6	159±47.5	90.8±5.3
CP	2019 (DS)	144±18.9	85.1±48.5	42.0±9.4
CP	2020/2021 (DS)	127±53.1	87.5±9.9	55.1±4.4
CP	2021 (WS)	141±14.7	22.3±2.6	35.8±2.0
PG	2019 (DS)	160±25.6	71.2±22.6	40.7±12.4
PG	2020/2021 (DS)	126±32.9	97.3±27.2	54.4± 9.9
PG	2021 (WS)	137±20.4	32.5±5.6	49.2±1.0

A10 – Concentrações de Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (branquia, hepatopâncrea e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Prego (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2019; 2020/2021) e chuvosa (WS:2021).

LOCAL	ANO	BRÂNQUIA	HEPATOPÂNCREA	MÚSCULO
IM	2019 (DS)	129±21.5	212±43.3	313±20.8
IM	2020/2021 (DS)	149± 22.0	242±107	335±18.6
IM	2021 (WS)	124±28.5	94.5±17.4	359±16.0
PT	2019 (DS)	114±13.3	340±60.8	335±19.4
PT	2020/2021 (DS)	81.1±21.6	406±137	377±13.9
PT	2021 (WS)	139±5.1	100±22.6	357±13.0
CP	2019 (DS)	76.0±5.3	270±44.3	297±7.8
CP	2020/2021 (DS)	80.1±27.1	262±74.3	341±10.3
CP	2021 (WS)	104±3.4	76.3±13.8	353±12.5
PG	2019 (DS)	135±105	246±45.5	291±23.4
PG	2020/2021 (DS)	85.9±24.8	281±93.3	337±18.8
PG	2021 (WS)	108±12.4	67.6±10.0	315±10.1

A11 – Concentrações de Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (brânquia, hepatopâncrea e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2020/2021) e chuvosa (WS:2021).

LOCAL	ANO	BRÂNQUIA	HEPATOPÂNCREA	MÚSCULO
IM	2019 (DS)	NA	NA	NA
IM	2020/2021 (DS)	<LD	3.1±0.8	<LD
IM	2021 (WS)	3.2±0.3	4.9±1.4	<LD
PT	2019 (DS)	NA	NA	NA
PT	2020/2021 (DS)	<LD	10.9±4.4	<LD
PT	2021 (WS)	2.65*	2.73*	<LD
CP	2019 (DS)	NA	NA	NA
CP	2020/2021 (DS)	<LD	4.9±1.8	<LD
CP	2021 (WS)	<LD	3.7±0.8	<LD
PG	NA	NA	NA	NA
PG	2020/2021 (DS)	<LD	5.5±1.1	<LD
PG	2021 (WS)	<LD	<LD	<LD

LD= Limite de detecção; NA= não analisado; *n=01.

A12 – Concentrações de Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (branquia, hepatopâncrea e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2020/2021) e chuvosa (WS:2021).

LOCAL	ANO	BRÂNQUIA	HEPATOPÂNCREA	MÚSCULO
IM	2019 (DS)	NA	NA	NA
IM	2020/2021 (DS)	5.8±0.6	<LD	<LD
IM	2021 (WS)	<LD	<LD	<LD
PT	2019 (DS)	NA	NA	NA
PT	2020/2021 (DS)	6.3±0.4	<LD	<LD
PT	2021 (WS)	5.4±0.2	<LD	<LD
CP	2019 (DS)	NA	NA	NA
CP	2020/2021 (DS)	<LD	<LD	<LD
CP	2021 (WS)	<LD	<LD	<LD
PG	2019 (DS)	NA	NA	NA
PG	2020/2021 (DS)	<LD	<LD	<LD
PG	2021 (WS)	<LD	<LD	<LD

LD= Limite de detecção; NA= não analisado.

A13– Concentrações de Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecidos (branquia, hepatopâncrea e músculo) de *Ucides cordatus* nos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2020/2021) e chuvosa (WS:2021).

LOCAL	ANO	BRÂNQUIA	HEPATOPÂNCREA	MÚSCULO
IM	2019 (DS)	NA	NA	NA
IM	2020/2021 (DS)	5.3±0.4	<LD	<LD
IM	2021 (WS)	7.5±0.6	<LD	<LD
PT	2019 (DS)	NA	NA	NA
PT	2020/2021 (DS)	<LD	<LD	<LD
PT	2021 (WS)	<LD	<LD	<LD
CP	2019 (DS)	NA	NA	NA
CP	2020/2021 (DS)	5.1*	<LD	<LD
CP	2021 (WS)	6.4±0.3	<LD	<LD
PG	2019 (DS)	NA	NA	NA
PG	2020/2021 (DS)	5.5±0.6	<LD	<LD
PG	2021 (WS)	7.3±0.6	<LD	<LD

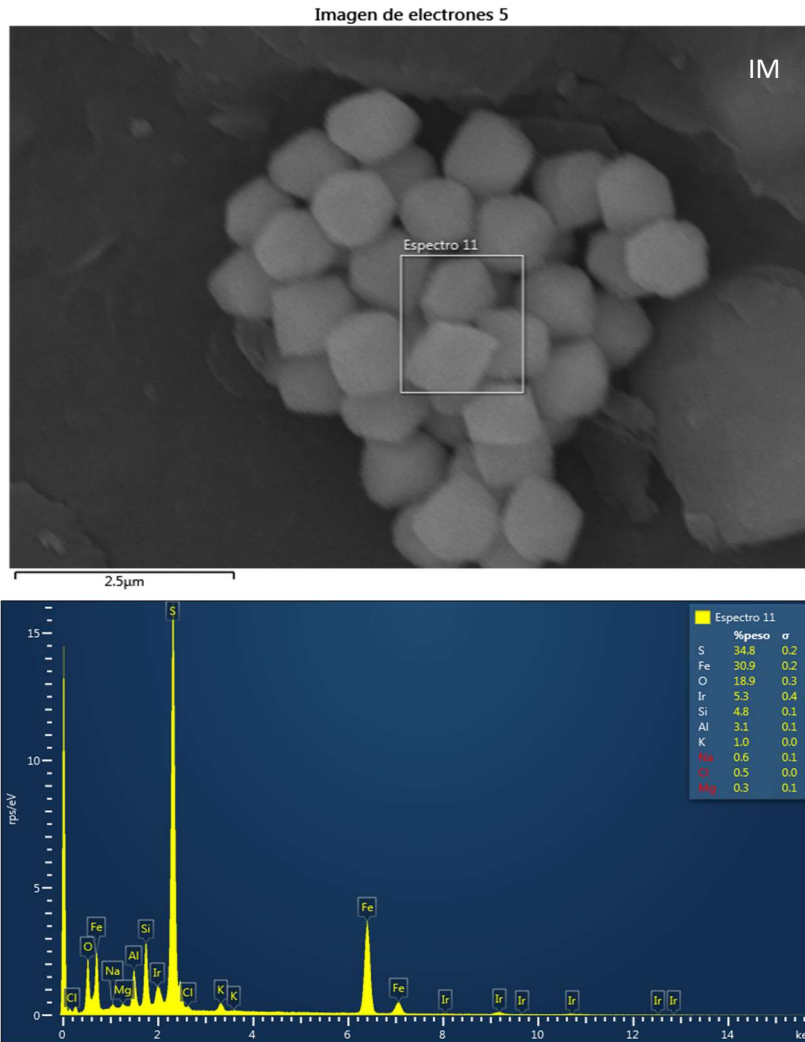
NA* (espécia não analisada; ausente no bosque de mangue); <LD (abaixo do limite de detecção).

A14– Concentrações de Cu e Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) em tecido foliar de *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa* nos manguezais de Cacha Pregó (CP), Ponta Grossa (PG), Ilha de Maré (IM) e Pitinga (PT) na Baía de Todos os Santos. na estação seca (DS: 2020/2021) e chuvosa (WS:2021).

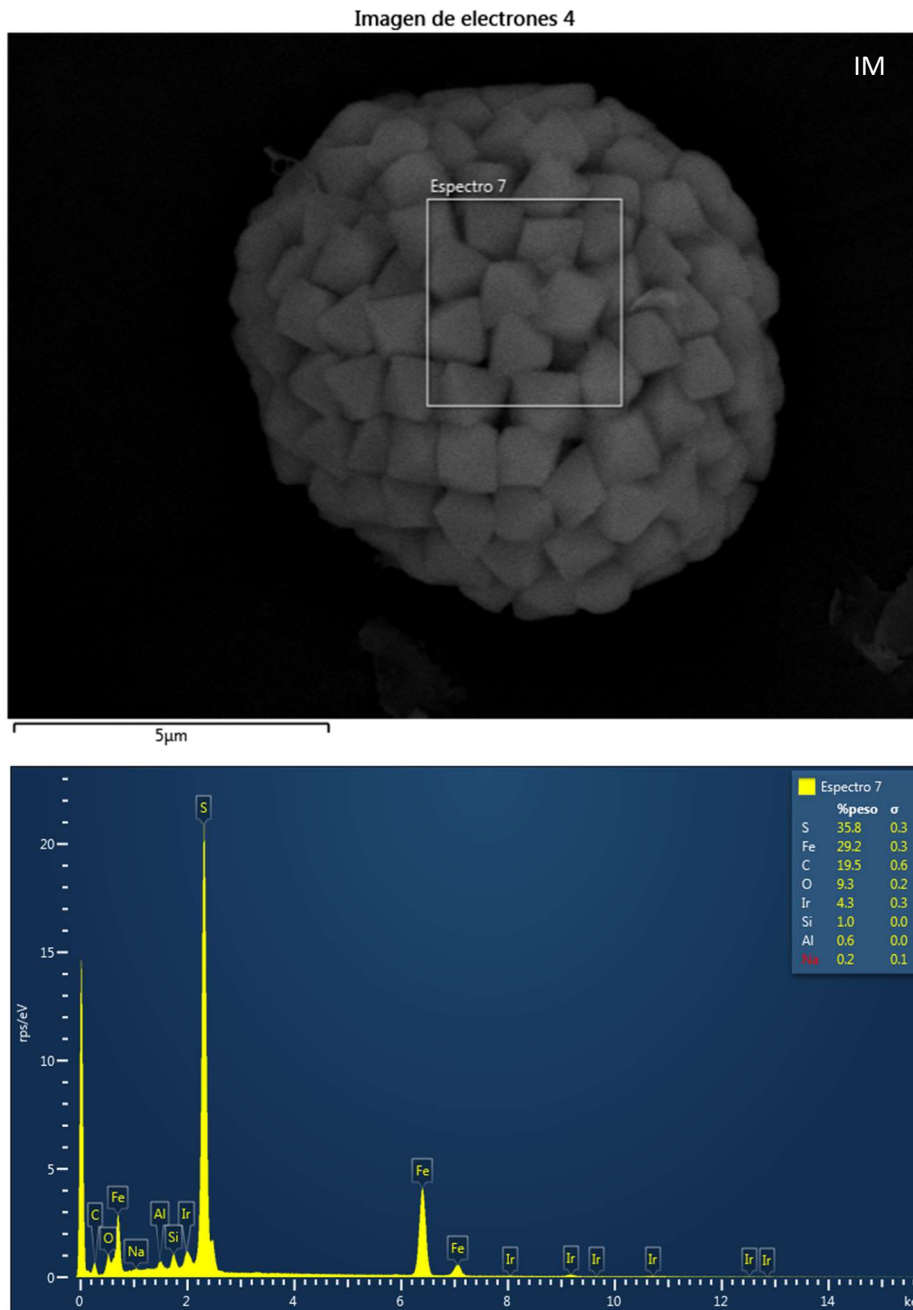
LOCAL	ANO	<i>R. mangle</i>		<i>L. racemosa</i>	
		Cu $\mu\text{g g}^{-1}$		Zn $\mu\text{g g}^{-1}$	
IM	2020/2021 (DS)	7.8±1.1	NA*	4.3±0.9	NA*
IM	2021 (WS)	6.6±2.2	NA*	6.0±2.6	NA*
PT	2020/2021 (DS)	7.2±0.9	6.8±1.2	3.3±0.5	11.3±1.0
PT	2021 (WS)	5.4±0.8	5.3±0.4	4.8±1.7	12.7±1.3
CP	2020/2021 (DS)	<LD	NA*	3.7±0.8	NA*
CP	2021 (WS)	<LD	NA*	4.3±1.1	NA*
PG	2020/2021 (DS)	<LD	<LD	3.9±0.5	8.6±2.0
PG	2021 (WS)	<LD	<LD	4.1±1.5	9.9±2.7

NA* (metal não analisado em razão da ausência desta espécie vegetal no bosque de mangue); <LD (abaixo do limite de detecção).

A15 – Composição química superficial de minerais de pirita de solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. Aglomerado de cristais eudédricos em Ilha de Maré.

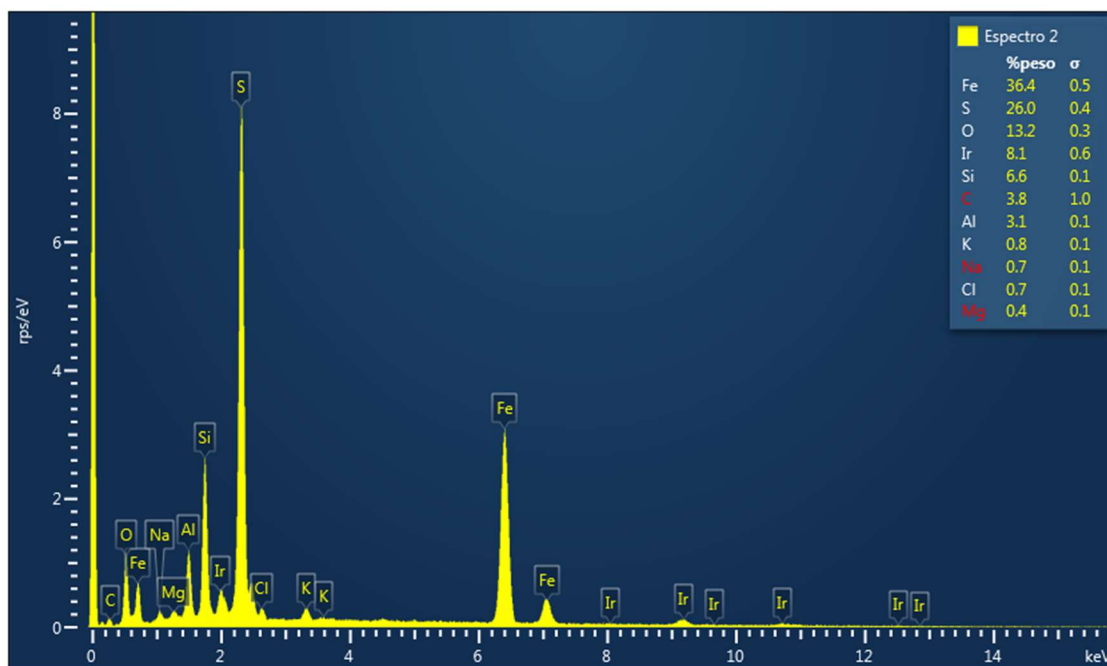
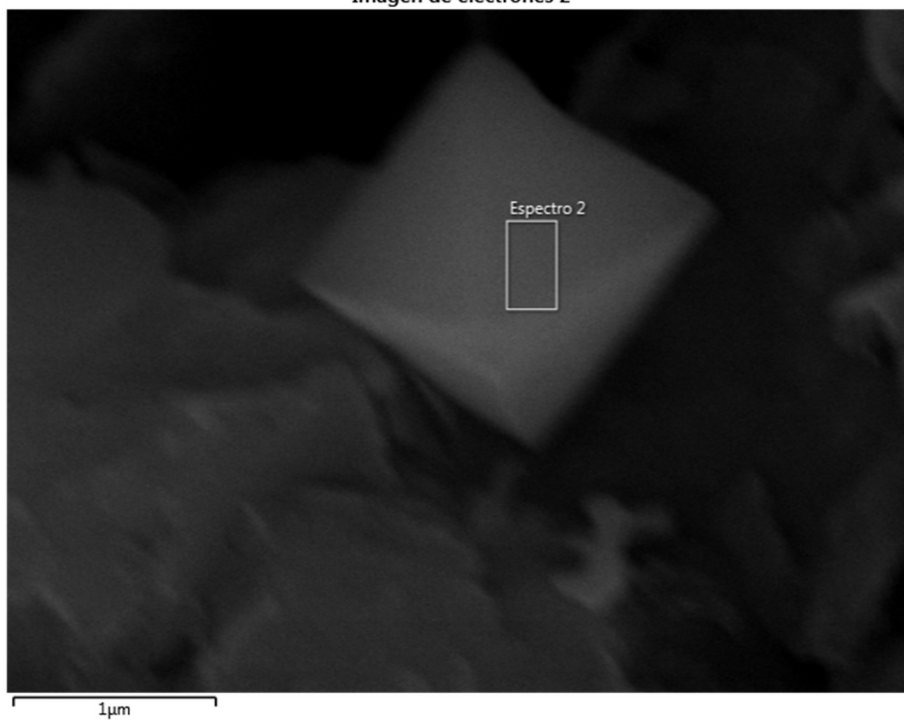


A16 – Composição química superficial de minerais de pirita de solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. Frambóide constituído por cristais octaédricos em solo do manguezal de Ilha de Maré.



A17 – Composição química superficial de minerais de pirita de solos de manguezais da Baía de Todos os Santos. Cristal isolado octaédrico em solo do manguezal de Ilha de Maré.

Imagen de electrones 2



A18 – Publicação do trabalho “Spatiotemporal Variability in Soil Properties and Composition in Mangrove Forests in Baía de Todos os Santos (NE Brazil)” associado aos resultados apresentados no capítulo 3 desta tese.

Mônica A. V. Ramos, Augusto Pérez-Alberti, Gabriel N. Nobrega, Xosé Luis Otero

Land MDPI - publicação *preprints*: 25 de maio de 2023.

DOI: <https://doi.org/10.3390/land12071392>

Fator de impacto: 4.048 (2021).

ISSN: 2073-445X

JCR - Q2 (Estudos Ambientais) / CiteScore - Q2 (Conservação da Natureza e da Paisagem)

Todos os autores contribuíram na realização deste trabalho, incluindo na conceitualização, metodologia, análises e na preparação do artigo.

Segue abaixo informação da revista a respeito do uso e permissões referentes à publicação.



Search:

Title / Keyword

Author / Affiliation / Email

All Journals

All Article Types

Search

Copyrights

Copyright and Licensing

For all articles published in MDPI journals, copyright is retained by the authors. Articles are licensed under an open access Creative Commons CC BY 4.0 license, meaning that anyone may download and read the paper for free. In addition, the article may be reused and quoted provided that the original published version is cited. These conditions allow for maximum use and exposure of the work, while ensuring that the authors receive proper credit.

In exceptional circumstances articles may be licensed differently. If you have specific condition (such as one linked to funding) that does not allow this license, please mention this to the editorial office of the journal at submission. Exceptions will be granted at the discretion of the publisher.



A19 – Publicação do trabalho “Impact of seasonality on copper bioavailability to crabs (*Ucides cordatus*, Linnaeus, 1763) in mangrove soils of Todos os Santos Bay (Bahia, NE Brazil)” associado aos resultados apresentados no capítulo 5 desta tese.

Mônica A. V. Ramos, Gabriel N. Nobrega, Tiago Osório Ferreira, Xosé Luis Otero

Spanish Journal of Soil Science

DOI: 10.3389/sjss.2023.11737

Fator de impacto: 0.268 (2022-2023).

ISSN: 2253-6574

SJR – Q3 (Soil Science)

Todos os autores contribuíram na realização deste trabalho, incluindo na conceitualização, metodologia, análises e na preparação do artigo.

Segue abaixo informação da revista a respeito do uso e permissões referentes à publicação.



Sobre nosotros ▾

Todas las revistas

Todos los artículos

Envía tu investigación

Políticas y ética de publicación

Políticas de fronteras

Acceso abierto y derechos de autor

Todos los artículos de Frontiers desde julio de 2012 en adelante se publican con acceso abierto bajo Creative Commons [Licencia CC-BY](#) (la versión actual es CC-BY, versión 4.0). Esto significa que los autores conservan los derechos de autor, pero el contenido se puede descargar, distribuir y adaptar libremente con fines comerciales o no comerciales, siempre que se le atribuya la atribución correspondiente al artículo original.

Tras el envío, los autores otorgan a Frontiers una licencia para publicar, incluso para mostrar, almacenar, copiar y reutilizar el contenido. La licencia de atribución CC-BY Creative Commons permite que cualquier persona use la publicación libremente, con la atribución adecuada al autor o autores y citando a Frontiers como el editor original. La licencia de atribución CC-BY Creative Commons no se aplica a los materiales de terceros que muestran un aviso de derechos de autor para prohibir la copia. A menos que el contenido de terceros también esté sujeto a una licencia de atribución CC-BY Creative Commons, o una licencia igualmente permisiva, los autores deben cumplir con los avisos de derechos de autor de terceros.



A20 – Concentração de HPAs em ng g-1 (n=03) em solos nos manguezais de Cacha Pregro, Ponta Grossa, Ilha de Maré e Pitinga, na Baía de Todos os Santos.

LOQ	HPA	PG_N 1	PG_N 2	PG_N 3	CP_N 1	CP_N 2	CP_N3	PT_N 1	PT_N2	PT_N 3	IM_N1	IM_N2	IM_N3
0,037	naftaleno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6,80	< LOQ	< LOQ	< LOQ	6,09	2,37	0	0	0
0,093	acenaftileno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	9,27	< LOQ	< LOQ	< LOQ	8,31	1,27	0	0	0
0,03	acenafteno	1,79	< LOQ	< LOQ	5,79	1,37	< LOQ	< LOQ	5,19	0,37	0	0	0
0,044	fluoreno	1,24	3,42	11,27	10,69	3,72	2,44	< LOQ	9,58	3,33	1,91	2,68	3,18
0,04	fenantreno	1,50	21,63	8,05	11,68	22,19	15,44	8,75	10,47	15,72	12,08	16,92	18,96
0,028	antraceno	4,21	0,70	0,44	15,42	0,99	2,85	0,30	13,82	0,54	0,66	0,55	0,84
0,022	fluoranteno	25,37	25,43	19,46	44,68	28,25	18,15	8,12	40,05	14,57	14,19	19,89	24,14
0,023	pireno	3,41	17,87	16,65	9,13	19,48	12,76	5,85	8,18	10,50	9,98	13,98	16,65
0,041	benzo(a)antraceno	12,63	3,65	11,36	31,68	6,79	2,60	1,32	27,39	2,37	2,04	2,85	3,24
0,039	criseno	42,61	14,92	15,55	36,84	16,83	10,65	3,10	33,02	5,57	8,33	11,67	14,38
0,085	benzo(b+j)fluoranteno	22,76	19,12	17,11	10,47	23,16	13,64	3,73	9,39	6,70	10,67	14,95	19,80
0,078	benzo(k)fluoranteno	16,14	6,56	12,44	15,41	8,46	4,68	1,37	13,81	2,47	3,66	5,13	7,23
0,157	benzo(a)pireno	8,25	1,94	6,33	9,87	12,40	11,66	< LOQ	8,85	3,27	0,00	1,52	2,05
0,223	dibenzo(a,h)antraceno	0,94	5,63	2,04	3,31	3,37	10,37	< LOQ	1,96	2,04	0,00	0,00	0,00
0,228	benzo(g,h,i)perileno	3,02	5,94	2,83	3,61	7,12	5,43	< LOQ	3,24	1,27	4,25	4,65	6,09
0,277	indeno(1,2,3-cd)pireno	22,21	5,83	2,78	22,99	7,06	5,33	1,75	19,61	3,14	4,17	4,56	6,04
	somatório	166,0	132,6	126,3	247,6	161,1	116,0	34,29	218,9	75,48	71,9363	99,356	122,614
		8	7	0	3	8	0		7		7	1	7

A21 – Concentração de HPAs em ng g⁻¹ (n=03) em *Ucides cordatus* (hepatopâncreas) (n=03) nos manguezais de Cacha Pregro, Ponta Grossa, Ilha de Maré e Pitinga, na Baía de Todos os Santos.

LOQ	HPA	CP_N1	CP_N2	CP_N3	PT_N1	H 02 PT	H 01 PT	PG_N1	H 02 PG	H 01 PG	IM_N1	IM_N2	IM_N3
0,037	naftaleno	< LOQ	< LOQ	3,33	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5,37	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,093	acenaftileno	< LOQ	< LOQ	4,37	< LOQ	< LOQ	< LOQ	131,93	6,37	< LOQ	55,80	< LOQ	4,93
0,03	acenafteno	2,02	3,11	2,37	1,51	2,37	1,86	1,03	13,40	1,84	1,59	0,92	2,14
0,044	fluoreno	2,53	2,48	7,47	1,39	2,96	1,70	1,53	4,03	2,55	2,15	1,37	2,89
0,04	fenantreno	24,69	52,99	18,87	23,70	28,89	29,07	24,51	35,91	44,66	37,56	21,96	50,43
0,028	antraceno	0,91	1,11	3,43	0,48	1,06	0,59	0,56	1,05	1,34	0,92	0,50	1,24
0,022	fluoranteno	6,89	15,55	26,62	5,95	8,06	7,30	5,17	10,72	10,48	9,12	4,63	12,24
0,023	pireno	6,31	10,91	24,83	5,37	7,38	6,58	6,09	9,48	9,66	8,70	5,46	11,68
0,041	benzo(a)antraceno	4,29	8,63	10,37	3,27	5,02	4,01	1,24	0,89	5,36	5,53	6,11	7,42
0,039	criseno	1,80	1,37	9,33	0,37	2,11	0,45	0,40	11,52	1,55	11,37	0,36	15,27
0,085	benzo(b+j)fluoranteno	18,70	1,19	8,37	0,93	21,88	1,14	0,84	10,88	1,63	1,52	20,75	2,03
0,078	benzo(k)fluoranteno	15,72	2,37	3,33	6,33	18,39	7,76	1,24	10,09	2,89	5,63	11,11	7,56
0,157	benzo(a)pireno	4,83	5,32	6,33	1,90	5,65	2,33	1,26	0,17	0,33	4,37	21,13	5,87
0,223	dibenzo(a,h)antraceno	64,46	6,33	2,37	33,27	75,41	40,80	3,30	6,84	< LOQ	2,14	12,95	2,87
0,228	benzo(g,h,i)perileno	11,73	1,33	3,70	12,40	13,73	15,21	9,37	2,37	< LOQ	0,29	18,39	6,39
0,277	indeno(1,2,3-cd)pireno	9,17	0,67	4,00	10,27	10,73	12,60	9,27	10,32	< LOQ	0,58	8,30	6,78
	somatório	174,06	113,36	139,07	107,13	203,63	131,40	197,72	139,42	82,30	147,26	133,93	139,75

A23 – Concentração de HPAs em ng g⁻¹ (n=03) em *Ucides cordatus* (músculo) (n=03) nos manguezais de Cacha Pregro, Ponta Grossa, Ilha de Maré e Pitinga, na Baía de Todos os Santos.

LOQ	HPA	PG_N1	PG_N2	PG_N3	CP_N1	CP_N2	CP_N3	PT_N1	PT_N2	PT_N3	IM_N1	IM_N2	IM_N3
0,037	naftaleno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,05	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,093	acenaftileno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1,44	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,03	acenafteno	1,30	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,460	0,90	< LOQ	1,45	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,044	fluoreno	1,03	1,77	2,08	2,00	0,32	1,65	1,60	1,15	2,55	1,18	1,32	2,52
0,04	fenantreno	22,09	22,34	22,17	25,23	0,39	1,81	17,07	24,65	37,19	21,24	23,75	40,83
0,028	antraceno	0,46	0,67	0,74	0,75	1,08	2,39	0,57	0,52	1,17	0,56	0,63	1,31
0,022	fluoranteno	6,48	6,41	7,36	7,23	6,52	6,92	5,67	7,24	9,09	5,33	5,96	9,78
0,023	pireno	4,55	4,65	6,15	5,25	0,88	1,41	4,73	5,08	8,48	3,92	4,38	9,11
0,041	benzo(a)antraceno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	3,25	4,91	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,039	criseno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	10,95	5,71	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,085	benzo(b+j)fluoranteno	0,50	< LOQ	0,49	1,19	5,85	1,62	0,38	0,55	< LOQ	1,54	1,72	< LOQ
0,078	benzo(k)fluoranteno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,157	benzo(a)pireno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,223	dibenzo(a,h)antraceno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
0,228	benzo(g,h,i)perileno	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0,43	< LOQ	< LOQ
0,277	indeno(1,2,3-cd)pireno	0,28	< LOQ	< LOQ	0,36	< LOQ	< LOQ	0,38	< LOQ	< LOQ	2,05	2,29	< LOQ
	somatório	36,70	35,83	38,99	42,02	29,69	29,80	30,40	40,64	58,49	36,25	40,05	63,55



Esta tese teve como finalidade investigar o comportamento sazonal e espacial dos componentes e atributos do solo dos manguezais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, bem como o comportamento geoquímico e a biodisponibilidade de elementos tóxicos nestes ambientes. Os solos estudados exibiram uma heterogeneidade espacial nos atributos e componentes físicoquímicos que conferiu aos manguezais estudados graus distintos tanto no enriquecimento como na biodisponibilização de elementos tóxicos.