



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE OCEANOGRAFIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR**

**RICHELLE GOMES MARREIRO SOARES**

**BIOACUMULAÇÃO DOS METAIS MERCÚRIO E COBRE NA OSTRAS DO  
MANGUE *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) NA BACIA INFERIOR DO RIO  
JAGUARIBE (CE)**

**FORTALEZA**

**2017**

RICHELLE GOMES MARREIRO SOARES

**BIOACUMULAÇÃO DOS METAIS MERCÚRIO E COBRE NA OSTRAS DO  
MANGUE *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) NA BACIA INFERIOR DO RIO  
JAGUARIBE (CE)**

Monografia apresentada ao Curso de graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rozane Valente Marins.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S656b Soares, Richelle Gomes Marreiro.  
Bioacumulação dos metais mercúrio e cobre na ostra do mangue *Crassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) no estuário do rio Jaguaribe (CE) / Richelle Gomes Marreiro Soares. – 2017.  
46 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.
1. Metais - Concentração. 2. Atividades antropogênicas. 3. Estuário. I. Título.

CDD 551.46

---

*Aos meus pais, Rita e Jairo e a toda  
comunidade científica.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me gratificado com força e saúde física e emocional para superar as dificuldades.

A minha mãe Rita de Cassia e ao meu pai Jairo Gomes, pela dedicação, atenção, carinho, amor, confiança e paciência principalmente nos momentos mais difíceis. Aos meus avôs e avós pelo amor, carinho e cuidado que recebo mesmo apesar da distância.

A Professora Dr<sup>a</sup>. Rozane Valente Marins pela recepção no laboratório, pela confiança e pelo esforço e dedicação à ciência.

Ao Professor Dr. Luiz Drude Lacerda pela orientação, confiança e conhecimentos compartilhados.

Ao Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC), por ter cedido espaço e recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho, e ao apoio, confiança e conhecimentos compartilhados por todos e todas: Isabelle, Mariany, Ana Paula, César Barrios, Ingra, Raísa, Thays, Camena, Agda, Carla, Leonardo e Bruno. Em especial ao Victor, pela ajuda com as análises estatísticas, e à Jessyca por me auxiliar durante o procedimento das análises em laboratório.

Ao corpo docente e técnico do LABOMAR que compartilharam ensinamentos relevantes ao longo da minha formação acadêmica, em especial à Monica Pimenta e ao Francisco Gleidson pelo apoio e conhecimentos compartilhados desde o início da graduação.

Ao PET Oceanografia pelo fornecimento da bolsa de ensino, pesquisa e extensão. Aos petianos e aos tutores Dr<sup>a</sup>. Maria Ozilea e Dr. Carlos Teixeira pelo suporte para a concretização deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos e amigas pelo amor e dedicação pela nossa amizade. Em especial àqueles que me acompanham desde muito tempo e continuam por perto até hoje em todos os momentos: Ana Beatriz Câmara, Débora Rodrigues, Juliana Lima, Lara Moreno, Lara Câmara, Levi Nogueira, Maria Gabrielle, Thaís Marinho, Thaís Moreno, Thaís Vieira.

Aos amigos e amigas que a Oceanografia me trouxe: Igor Cassiano, Jamille Rabelo, José Victor, Jorge Felipe, Karina Gurgel, Liz Bahia, Luana Castelo, Madson Filho, Maria Cecília, Rafael Duarte, Regimário Filho e Virgínia Barros. Em especial ao Camilo Ribeiro, Lívia de Melo, Ricarda Sobral e Monique Vinhas, por todo o apoio em forma de amor, amizade e companheirismo, principalmente nas situações mais difíceis.

A todas e todos que contribuíram direta ou indiretamente para este feito.

*“Isso de querer ser exatamente aquilo que a gente é ainda vai nos levar além.”*

Paulo Leminski

## RESUMO

A bioacumulação consiste na absorção de contaminantes pelos organismos a uma taxa mais elevada em relação à dessorção. No estuário do Rio Jaguaribe, atividades contaminantes como aquicultura intensiva de camarão, agricultura, pecuária e urbanização, pode contribuir para a degradação da região estuarina por meio da descarga de efluentes sem o devido tratamento, contendo metais como o cobre (Cu) e o mercúrio (Hg). O presente estudo visou utilizar a ostra do mangue, *Crassostrea rhizophorae*, como biomonitor desses metais ao longo da bacia inferior do Rio Jaguaribe em três pontos potencialmente sob diferentes níveis de exposição a ações antrópicas. O material analisado foi digerido em forno micro-ondas (MARS XPRESS – CEM) e a quantificação de Hg foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica por vapor frio – CVAAS, modelo NIC RA-3 da NIPPON, enquanto que a quantificação do Cu ocorreu por espectrofotometria de absorção atômica de chama convencional, utilizando um espectrofotômetro modelo AA-6200 – Shimadzu. Os resultados mostraram as maiores médias de concentração para o Hg no Canal do Amor ( $51,9 \pm 8,9 \text{ ng.g}^{-1}$ ) e para o Cu no Ponto Ilha ( $67,0 \pm 4,3 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ ). As menores concentrações para Hg e Cu ocorreram no Canal do Cumbe:  $21,3 \pm 2,3 \text{ ng.g}^{-1}$  e  $33,9 \pm 1,9 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ , respectivamente, apesar de ser o local que recebe diretamente os efluentes da carcinicultura. Em comparação com resultados obtidos anteriormente para o Hg no estuário do Rio Jaguaribe, houve uma leve diminuição dos níveis de Hg enquanto que para o Cu foi observado um aumento significativo no decorrer do tempo. Os maiores valores reportados para o Cu apresentaram-se acima do permitido para consumo humano, enquanto para o Hg as concentrações foram menores, embora seja preciso continuar mantendo o monitoramento tendo em vista o consumo humano do molusco.

**Palavras-chave:** Concentração de Hg e Cu. *Crassostrea rhizophorae*. Estuário.

## ABSTRACT

The bioaccumulation consists in absorption rates of contaminants by organisms faster than desorption rates. In the Jaguaribe River estuary, contagious activities such as intensive shrimp aquaculture, agriculture, husbandry, and urbanization, contribute for the degradation of the estuarine region by means of discharge of effluents without proper treatment, containing metals such as copper (Cu) and mercury (Hg). The present study aimed to use the mangrove oyster, *Crassostrea rhizophorae*, as biomonitor of these metals along the lower basin of Jaguaribe Rivers in three sites under different levels of exposure to anthropogenic actions. Samples were collected from three sites potentially under different levels of exposure to anthropogenic actions. Samples were digested in a microwave (MARS XPRESS – CEM) and the quantification of Hg was done by cold vapor atomic absorption spectrophotometry in a CVAAS, NIC RA-3 model of NIPPON, whereas the quantification of Cu occurred by conventional flame atomic absorption spectrophotometry in a Shimadzu AA-6200 model spectrophotometry. The results showed the highest average Hg concentrations in the Amor channel station ( $51,9 \pm 8,9 \text{ ng.g}^{-1}$ ) and for Cu in the Ilha station ( $67,0 \pm 4,3 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ ). Lowest Hg and Cu were observed in the Cumbe channel station:  $21,3 \pm 2,3 \text{ ng.g}^{-1}$  and  $33,9 \pm 1,9 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ , respectively, despite being the station that receives directly the effluents of a large extension of shrimp farms. In comparison with results obtained previously in oyster from the Jaguaribe river estuary, there was a light decrease of concentrations of Hg, while for Cu there was a significant increase in over time. The maximum values reported for Cu concentrations were higher than the legal limits for human, while Hg presented lower concentrations although it is necessary to continue maintaining monitoring for the human consumption of mollusc.

**Keywords:** Hg and Cu concentration. *Crassostrea rhizophorae*. Estuary.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Perfil unifilar do estuário do Rio Jaguaribe .....	13
Figura 2	– O ciclo biogeoquímico do mercúrio (Hg) .....	16
Figura 3	– Localização geográfica do estuário inferior do Rio Jaguaribe .....	22
Figura 4	– Ostra do mangue <i>Crassostrea rhizophorae</i> .....	23
Figura 5	– Demarcação de comprimento, altura e largura da concha da ostra conforme Galtsoff (1964) .....	25
Figura 6	– Etapas da quantificação de Hg total em amostras biológicas .....	26
Figura 7	– Número de ostras de cada tamanho da <i>Crassostrea rhizophorae</i> nos três pontos amostrados .....	30
Figura 8	– Concentração média de Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em cada categoria de tamanho nos três locais amostrados no estuário do Rio Jaguaribe .....	31
Figura 9	– Concentração média de Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em cada categoria de tamanho nos três locais amostrados no Rio Jaguaribe .....	32
Figura 10	– Concentração de mercúrio ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em ostras nos três locais analisados no estuário do Rio Jaguaribe .....	34
Figura 11	– Concentração de cobre ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em ostras nos três locais analisados no estuário do Rio Jaguaribe .....	35

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre a emissão anual total de Cu e de Hg (de Lacerda et al., 2011) de diferentes atividades antropogênicas e processos (de Lacerda et al., 2005), e de cultivo de camarão (de Lacerda et al., 2006) no estuário do Rio Jaguaribe .....	14
Tabela 2 – Pontos da coleta .....	24
Tabela 3 – Materiais de Referência Certificado utilizados e os valores obtidos no presente estudo, para mercúrio. Os valores apresentados referem-se às médias com seus respectivos desvios .....	28
Tabela 4 – Materiais de Referência Certificado utilizados e os valores obtidos no presente estudo, para cobre. Os valores apresentados referem-se às médias com seus respectivos desvios .....	28
Tabela 5 – Classificação por tamanho da ostra <i>Crassostrea rhizophorae</i> .....	29
Tabela 6 – Concentração de Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ – peso seco) e Cu ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ - peso seco) em diferentes tamanhos da ostra <i>Crassostrea rhizophorae</i> nos três pontos amostrados no estuário inferior do Rio Jaguaribe .....	30

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1</b>	<b>As fontes poluidoras de Cobre (Cu) e Mercúrio (Hg) na bacia inferior do Rio Jaguaribe, Ceará</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2</b>	<b>O Mercúrio (Hg)</b> .....	<b>14</b>
<b>1.3</b>	<b>O Cobre (Cu)</b> .....	<b>17</b>
<b>1.4</b>	<b>A aplicação de organismos filtradores como monitores de poluição</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>HIPÓTESE</b> .....	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>20</b>
<b>4</b>	<b>ÁREA DE ESTUDO</b> .....	<b>21</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização geoambiental</b> .....	<b>21</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização socioeconômica da bacia do Rio Jaguaribe</b> .....	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>5.1</b>	<b>Ostra (<i>Crassostrea rhizophorae</i>)</b> .....	<b>23</b>
<b>5.2</b>	<b>Descontaminação do material utilizado</b> .....	<b>23</b>
<b>5.3</b>	<b>Preparação das amostras</b> .....	<b>24</b>
<b>5.4</b>	<b>Digestão e quantificação das amostras</b> .....	<b>25</b>
<b>5.5</b>	<b>Análise Estatística</b> .....	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>28</b>
<b>6.1</b>	<b>Materiais de Referência Certificado</b> .....	<b>28</b>
<b>6.2</b>	<b>Limite de detecção</b> .....	<b>29</b>
<b>6.3</b>	<b>Teores de Hg e Cu nas ostras</b> .....	<b>29</b>
<b>6.4</b>	<b>O efeito do tamanho do organismo sobre a concentração de Hg e Cu nos tecidos moles da ostra do mangue (<i>Crassostrea rhizophorae</i>)</b> .....	<b>31</b>
<b>6.5</b>	<b>A biodisponibilidade e a distribuição de Hg e Cu no estuário do Rio Jaguaribe</b> .....	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>DISCUSSÃO</b> .....	<b>36</b>
<b>7.1</b>	<b>A legislação brasileira e os níveis de mercúrio (Hg) e cobre (Cu)</b> .....	<b>37</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>38</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>39</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As regiões costeiras são zonas litorâneas de interface entre o continente e o mar, abrangendo os estuários, as baías e as lagoas. Esses ambientes são regiões de deposição, retendo os materiais provenientes dos rios, da atmosfera e do oceano, por um período de tempo significativamente longo (DYER, 1997; KJERFVE; MAGILL, 1989). A importância ecológica dos estuários se expande à plataforma continental, fornecendo nutrientes para comunidades biológicas e proporcionando áreas de berçários para espécies migratórias (LACERDA, 1998).

Devido à elevada importância ecológica, as regiões costeiras tornaram-se relevantes economicamente para os pescadores, à indústria da carcinicultura e ao turismo, desencadeando uma expressiva urbanização e, conseqüentemente, um incremento na magnitude dos fluxos de materiais de origem antropogênica para os oceanos (CROSSLAND, 2005; LACERDA, 1998). No estuário do Rio Jaguaribe, devido à construção de barragens e açudes, o aporte médio de água continental reduziu significativamente e, por consequência, os efeitos da poluição de substâncias de origem antrópica se intensificam devido à baixa capacidade de diluição do fluxo fluvial e menor efetividade na exportação de materiais ao oceano (MARINS; LACERDA; ABREU; DIAS, 2003).

A deterioração dos ecossistemas marinhos permanece e ocorre de forma exacerbada em vários locais. Portanto, para garantir a manutenção dos recursos das regiões costeiras à posterioridade, o principal desafio da humanidade torna-se realizar o efetivo manejo desses ambientes (GESAMP, 2001 apud CROSSLAND, 2005).

### **1.1 As fontes poluidoras de Cobre (Cu) e Mercúrio (Hg) na bacia inferior do Rio Jaguaribe, Ceará**

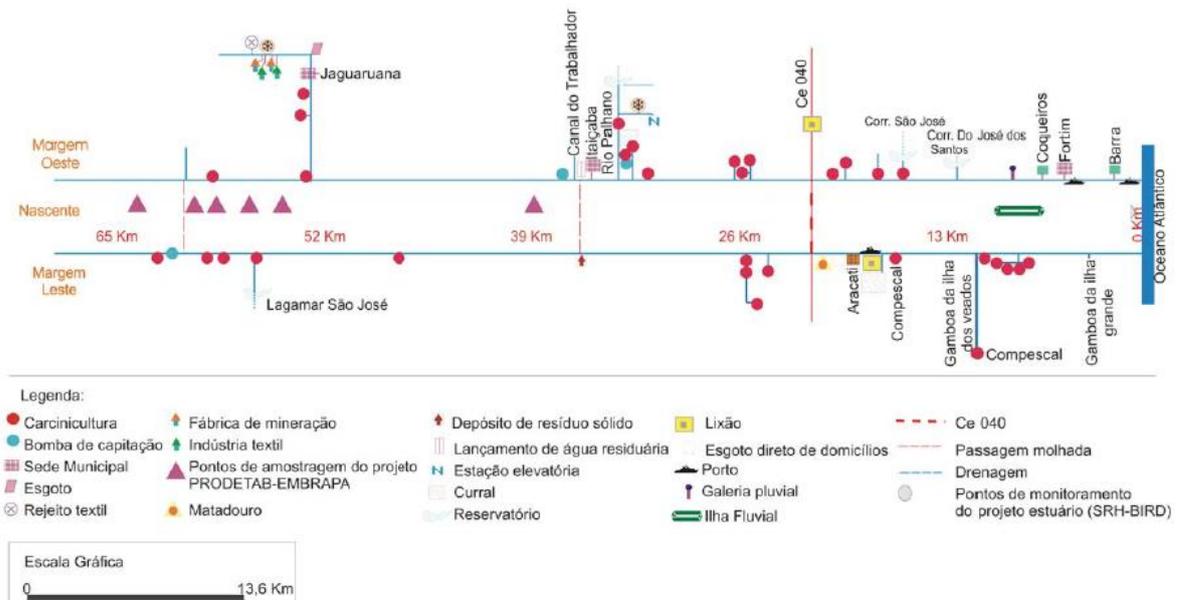
O estuário do Rio Jaguaribe vem sofrendo intensa intervenção antropogênica, resultando em alterações significativas no fluxo de substâncias, particularmente contaminantes ambientais. Na figura 1, Paula et al., (2006) mostraram que além da aquicultura intensiva de camarão, existem outras atividades poluidoras como a agricultura, pecuária, e urbanização, contribuindo para a poluição e degradação da região estuarina por meio da descarga de efluentes sem o devido tratamento.

A carcinicultura é uma atividade poluidora que vem aumentando em torno de 20% por ano durante a última década, sobretudo por toda a extensão da costa semiárida nordestina

brasileira, que concentra cerca de 11.050 hectares de um total de 14.000 hectares de fazendas de camarão. Cerca de 3.000 ha estão localizados no estuário do Rio Jaguaribe, produzindo em média cerca de 66.000 toneladas anualmente (ABCC, 2005).

Dentre os principais poluentes estão o cobre (Cu) e o mercúrio (Hg). Ambos os metais traço estão presentes nos efluentes das atividades localizadas na bacia inferior do Rio Jaguaribe, originados em efluentes urbanos e industriais, rações, impurezas, fertilizantes e outros compostos químicos (BERNTSSEN et al. 2004; BOYD; MASSAUT, 1999; CHOUC et al. 2002; TACON; FORSTER, 2003). Cerca de 9 toneladas de Cu e 225 kg de Hg proveniente de atividades antropogênicas adentram anualmente na bacia inferior do Rio Jaguaribe (LACERDA; SENA, 2005; LACERDA et al. 2011).

Figura 1. Perfil unifilar do estuário do Rio Jaguaribe.



Fonte: Adaptado de PAULA ET AL., 2006. Análise Geoambiental do estuário do Rio Jaguaribe-CE: Tensores naturais e antrópicos.

Os efluentes antropogênicos contendo Hg incluem descargas de efluentes e resíduos sólidos urbanos, além das fontes difusas oriundas da combustão de biomassa, carvão e derivados de petróleo, e da queima de lixo, principalmente hospitalar (MARINS; PAULA FILHO; MAIA, 2004).

Em relação à contaminação por Hg, a atmosfera desempenha uma relevante função quanto ao destino das emissões naturais e antrópicas, atuando também como uma importante fonte difusa do Hg para os solos e drenagens (LACERDA; SANTOS; MARINS, 2006). As fontes difusas crescem juntamente com a expansão da população urbana nas regiões costeiras brasileiras e, dentre essas fontes, principalmente os lixões e os efluentes domésticos e urbanos

carecem de ordenamento ambiental (MARINS et al., 2004). Foi estimado por Lacerda et al., (2011), Lacerda et al., (2006) e Lacerda & Sena (2005) a emissão de Cu ( $t \text{ ano}^{-1}$ ) e Hg ( $kg \text{ ano}^{-1}$ ) para a bacia do Jaguaribe (tabela 1). Lacerda & Sena (2005) estimaram para a bacia inferior do Rio Jaguaribe, quantidades elevadas de mercúrio presentes nas águas residuais e nos resíduos sólidos ( $75 \text{ kg ano}^{-1}$  e  $150 \text{ kg ano}^{-1}$ , respectivamente).

Posteriormente, Lacerda et al., (2006, 2011) relataram a emissão anual de Hg ( $0,35 \text{ kg ano}^{-1}$ ) e Cu ( $0,49 \text{ t ano}^{-1}$ ) oriundos da carcinicultura, que nesta região possui uma taxa de expansão de cerca de 10% por ano, um valor bem mais alto em relação a expansão das áreas urbanas, cerca de 0,2% por ano (LACERDA et al., 2011). Para regiões mais à montante do estuário, as principais atividades antropogênicas atuantes são o despejo de efluentes urbanos, córregos e lixão, sofrendo elevada influência devido a sua proximidade a elas (PAULA et al., 2006).

Tabela 1. Comparação entre a emissão anual total de Cu e de Hg (de Lacerda et al., 2011) de diferentes atividades antropogênicas e processos (de Lacerda et al., 2005), e de cultivo de camarão (de Lacerda et al., 2006) no estuário do Rio Jaguaribe.

Atividade	Emissão anual de Cu ( $t \text{ ano}^{-1}$ )	Emissão anual de Hg ( $kg \text{ ano}^{-1}$ )
Agricultura	7.89	-
Eliminação de águas residuais	0.43	75
Escoamento urbano	0.02	-
Descarte de resíduos sólidos	0.55	150
Pecuária	0.25	-
Cultivo de Camarão	0.49	0.35

Fonte: Adaptado de Lacerda et al., 2006.

## 1.2 Mercúrio (Hg)

As principais fontes de exposição à população humana ao mercúrio são: vacinas para utilidade infantil; amálgamas dentárias; medicamentos e o consumo de frutos do mar contaminados. Os níveis e os efeitos da contaminação variam com a espécie química do mercúrio, sendo a forma volátil ( $\text{Hg}^0$ ) retida por um maior período de tempo no cérebro humano, apesar da atenuação dos efeitos tóxicos devido a mecanismos fisiológicos

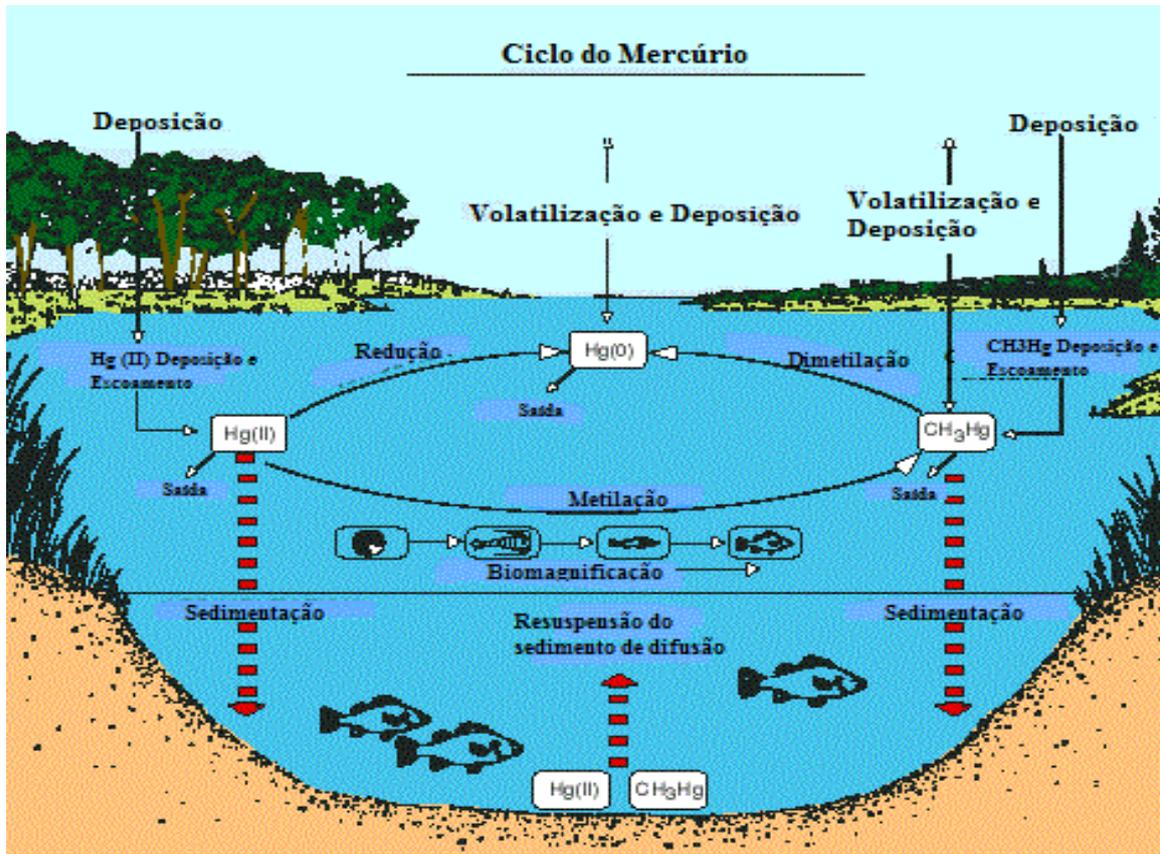
(BROUSSARD; STABLER; WINECKER; MILLER, 2002). Enquanto que o metilmercúrio ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) cuja principal via de exposição humana é por meio da ingestão de peixes, é potencialmente tóxico ao sistema nervoso, podendo ocasionar danos irreversíveis ao cérebro (BROUSSARD et al., 2002). Importantes casos de toxicidade do metilmercúrio (MeHg) foram registrados ao redor do mundo: na Baía de Minamata no Japão em 1956, por meio da disponibilização de efluente industrial, e no Iraque em 1971, devido à ingestão de trigo contaminado, ocasionando a morte de centenas de pessoas. Em casos mais leves de contaminação, ocorre redução de habilidades motoras, perda da sensibilidade do tato, paladar e visão (KRABBENHOFT; RICKERT, 1996).

Mesmo quando a entrada do mercúrio é significativamente baixa para os ecossistemas aquáticos, o processo de biomagnificação pode ocasionar em uma forte exposição, ao elevar os níveis de mercúrio que se acumulam nos organismos, aumentando a concentração do elemento na medida em que o consumidor se aproxima dos níveis tróficos mais elevados. (KRABBENHOFT; RICKERT, 1996; UNEP, 2002). O processo de biomagnificação é decorrente do processo de bioacumulação que consiste na absorção de contaminantes pelos organismos a uma taxa mais elevada que a dessorção desses elementos, permitindo a concentração do Hg a níveis tóxicos nos indivíduos contaminados (KRABBENHOFT; RICKERT, 1996).

O mercúrio pode ser encontrado em diversas espécies químicas nos ambientes aquáticos: elementar ( $\text{Hg}^0$ ), iônico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) e o mercúrio orgânico, que se apresenta especialmente sob a forma de metilmercúrio (MeHg) e dimetilmercúrio (Di-MeHg) (MOREL et al., 1998). O mercúrio em estado elementar ( $\text{Hg}^0$ ) possui tendência a se depositar via atmosfera e, conseqüentemente, pode impactar regiões distantes da fonte. Enquanto o mercúrio inorgânico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) tende a se depositar em escala regional. (AZEVEDO; KRABBENHOFT; RICKERT, 1995; CHASIN, 2003; MIRANDA et al., 2007; SELIN, 2009).

A atmosfera é a principal fonte de mercúrio para grande parte dos ecossistemas aquáticos, sendo o mercúrio elementar ( $\text{Hg}^0$ ) a forma dominante nesse compartimento ambiental. Pode ser oxidado para  $\text{Hg}^{2+}$  e transportado para a superfície terrestre por meio da precipitação. O mercúrio iônico é a forma predominante em águas naturais. Ao atingir o corpo hídrico, o mercúrio, de maneira geral, pode: imobilizar-se nos sedimentos, se acumular em organismos vivos ou regressar para a atmosfera, por meio da volatilização (KRABBENHOFT; RICKERT, 1995; LACERDA; SANTOS; MARINS, 2007; MOREL, 1998; SELIN, 2009) (figura 2).

Figura 2. O ciclo biogeoquímico do mercúrio (Hg)



Fonte: Adaptado de Watras, Carl J. *Mercury Pollution Integration and Synthesis*. Impressão: Lewis Publishers. 1995.

A acumulação do mercúrio nos organismos vivos ocorre por meio da ingestão de alimentos contaminados e por inalação. A conversão do mercúrio inorgânico ( $\text{Hg}^{2+}$ ) para o metilmercúrio ( $\text{CH}_2\text{Hg}^+$ ), a forma mais tóxica desse elemento e que acumula-se na cadeia trófica, acontece por meio da ação de bactérias (BISINOTI; JARDIM, 2004; KEHRIG et al., 2006; SELIN, 2009).

O processo de metilação auxilia a entrada do mercúrio na cadeia alimentar, facilitando a contaminação dos organismos vivos e, conseqüentemente, tornando esse processo perigoso em ambientes aquáticos. O fato de o metilmercúrio (MeHg) ser lipossolúvel permite sua absorção direta por meio do sedimento, da água e de outros organismos, sendo mais facilmente acumulado pela biota, em relação ao mercúrio inorgânico (APETI, 2012; COSTA, 2012; KEHRIG et al., 2011; MASON et al., 1995).

### 1.3 O Cobre (Cu)

O cobre (Cu) é um elemento essencial ao metabolismo de praticamente todos os organismos, possuindo um importante papel aos seres humanos na prevenção de doenças como a anemia, doenças ósseas e danos celulares (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012). Além da efetiva importância aos seres humanos, o cobre é fundamental ao meio ambiente e aos demais organismos, podendo atuar no transporte de elétrons e oxidação dos substratos, assim como na função respiratória de alguns animais, principalmente nos crustáceos (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984; RAINBOW et al., 1999; RODRIGUES, et al. 2012).

Naturalmente, esse elemento é encontrado em depósitos internos da Terra, sendo os combustíveis fósseis, principalmente petróleo e carvão, fontes potencialmente perigosas devido sua elevada importância e utilidade como recurso econômico. Em fontes exógenas, o cobre está presente na atmosfera, na biomassa, em sedimentos não consolidados e na água doce (CLARKE; SLOSS, 1992; GEORGOPOULOS et al., 2001; MCDONOUGH et al., 1998; STIGER et al., 2000).

O cobre é amplamente utilizado em atividades que geram impactos antropogênicos, tais como na indústria eletroeletrônica, naval, automobilística, aeronáutica e química, assim como na confecção de equipamentos hidráulicos, como agente anti-incrustante, na agricultura e pecuária, sendo conseqüentemente encontrado nos efluentes dessas fontes (DNPM, 1988 apud TORRES, 2009; MAANAN, 2008). Os efluentes domésticos, o escoamento superficial urbano e o despejo inadequado dos resíduos sólidos também atuam como fontes desse elemento (LACERDA et al., 2005).

A agricultura e a pecuária contribuem com concentrações de cobre para os ecossistemas aquáticos por meio da presença desse elemento como princípio ativo e impureza nos fertilizantes e agrotóxicos utilizados nessas atividades (GUNTHER, 1998). As atividades de aquicultura e carcinicultura também atuam como importantes fontes desse elemento, onde o sulfato de cobre é encontrado em algicidas e inibidores do crescimento de bactérias e protozoários (BOYD; MASSAUT, 1999; GIMENO-GARCIA et al., 1996), e o cobre elementar (Cu) em rações e aditivos químicos, respectivamente (LACERDA et al., 2006).

O cobre é considerado um elemento tóxico quando em elevadas concentrações, pois foram relatados efeitos prejudiciais aos organismos vivos quando expostos a níveis excessivos (GEORGOPOULOS et al., 2001; RAINBOW et al., 1999). Foram registradas alterações celulares em peixes e crustáceos, assim como em bivalves, prejudicando o seu desenvolvimento larval (BENEDETTI, et al., 1989; FRIAS-ESPERICUETA et al., 2008). Em

seres humanos, a exposição pode ocorrer por meio da inalação, ingestão e absorção por meio do contato com a pele. Dentre os efeitos estão inclusos dores de cabeça, dores epigástricas, vômitos, febre e destruição das hemácias do sangue. Em Portugal, há registros de agricultores locais que desenvolveram uma síndrome ao utilizarem misturas à base do cobre em suas plantações de videiras, utilizadas na produção de vinho e uvas, onde os efeitos relatados dessa contaminação foram: inibição do apetite, debilitações musculares e distúrbios pulmonares e hepáticos (TORRES, 2009).

O cobre é encontrado entre os compartimentos ambientais: água, material particulado em suspensão, sedimento e biota. Esse elemento está presente na forma iônica ( $\text{Cu}^{2+}$ ), nos corpos d'água, adsorvidos ao material particulado em suspensão ou complexado a ligantes como, por exemplo, aos hidróxidos, carbonatos e cloretos (CALLAHAN et al., 1979 apud TORRES, 2009). Modificações físico-químicas do ambiente (pH, salinidade e temperatura) influenciam a especiação e a biodisponibilidade do elemento, onde os íons livres em solução atuam como a forma mais tóxicas aos organismos (BLASCO et al., 1999). Esse elemento é também encontrado em fases minerais, como na Calcopirita ( $\text{CuCeS}_2$ ) e na Calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), além de estar presente na crosta terrestre em cerca de  $60 \text{ mg kg}^{-1}$  (FLEMING; TREVORS, 1989; PEDROZO, 2001; WHO, 1998).

#### **1.4 A aplicação de organismos filtradores como monitores de poluição**

O monitoramento da absorção e acumulação de elementos químicos nos organismos ocorre por meio de estudos de bioacumulação. Dessa forma, o monitoramento biológico (biomonitoramento) atua como um importante instrumento de avaliação da qualidade ambiental, podendo ser utilizado em análises ambientais de corpos hídricos (DWA; STOKSTAD, 2004; MAANAM, 2008; SILVA et al., 2001). Os organismos utilizados para esses fins são chamados de biomonitoradores e fazem parte de espécies acumuladoras de metais traço em seus tecidos, apresentando mudanças fisiológicas, bioquímicas e comportamentais ao entrarem em contato com ambientes poluídos. Dessa forma, podem ser utilizados na avaliação da biodisponibilidade de metais no ambiente (DEPLEDGE; FOSSI, 1994; PHILLIPS; RAINBOW, 1994; RAINBOW, 1995).

Os organismos biomonitoradores também são utilizados para estabelecer variações geográficas e temporais quanto à biodisponibilidade dos metais nos ecossistemas aquáticos (PERIN et al., 1997). A eficiência dos biomonitoradores em concentrar a fração significativamente tóxica e ecologicamente importante (forma biodisponível) permite que eles sejam preferidos

em estudos de avaliação da presença dos metais poluentes no meio aquático (BLACKMORE et al., 1998; PHILLIPS, 1994; RAINBOW, 1995).

De acordo com Rainbow (1995), a espécie escolhida para o biomonitoramento deve seguir alguns requisitos, tais como: fácil identificação, elevada abundância e disponibilidade ao longo do ano, hábito sedentário, tamanho suficiente para o fornecimento de análises, resistência às variações físico-químicas da água e ao manuseio, além de ser acumuladora da substância poluidora em estudo.

Os organismos bivalves se encaixam dentro de todas as características descritas por Rainbow (1995) e, portanto, são amplamente utilizados no biomonitoramento de metais (FRIAS-ESPERICUETA, 1999; LACERDA et al., 1983; LACERDA; REZENDE, 1986; LIU; DENG, 2007; RIOS et al., 2015; SILVA et al., 2001; TORRES et al., 2009; VAISMAN et al., 2005). O *Mussel Watch Program* (Programa de Observação de Mexilhões) utiliza os bivalves desde 1986, nos Estados Unidos, com o propósito de relatar a distribuição existente de contaminantes, entre eles o mercúrio (Hg) e o cobre (Cu) (RIOS et al., 2016).

A ostra de mangue (*Crassostrea rhizophorae*) é uma espécie de bivalve particularmente estuarina e detém um elevado potencial de tolerância às variações decorrentes no meio, além de estar presente em abundância ao longo da costa brasileira, apresentando elevado teor de biomassa durante o ano (FERNANDES, 1981). Desta forma, a ostra do mangue foi indicada por Carvalho et al. (2000); Silva et al. (2001); Vaisman et al. (2004); Gonçalves et al. (2007) e Rios et al. (2015) como um exemplo de biomonitor confiável para acompanhar a variação das concentrações de metais traço em estuários brasileiros, incluído o litoral do NE.

## 2 HIPÓTESE

Dentre os mecanismos utilizados para a determinação dos possíveis impactos provenientes da atividade antropogênica, encontra-se a aplicação de espécies de bivalves que atuam como biomonitores, ou seja, espécies capazes de indicar a qualidade do ambiente e que, diferente da análise por meio de outros compartimentos ambientais, pode oferecer uma concepção mais contínua sobre os impactos, além de facilitar a amostragem devido à abundância populacional desses animais em manguezais ao longo da costa brasileira. Portanto, pode-se sugerir que o uso de biomonitores para avaliar variações espaciais é capaz de contribuir com a identificação de fontes de metais biodisponíveis em estuário do semiárido do NE.

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo Geral

O presente estudo possui o objetivo principal utilizar ostras do mangue (*Crassostrea rhizophorae*) como biomonitor de mercúrio (Hg) e cobre (Cu) no estuário do Rio Jaguaribe.

### 3.2 Objetivos Específicos

- a) Avaliar os teores de Hg e Cu em ostras do estuário do Rio Jaguaribe;
- b) Avaliar o efeito do tamanho das ostras na concentração de Hg e Cu;
- c) Avaliar se as ostras refletem a distribuição do Hg e Cu no estuário do Rio Jaguaribe;

#### **4) ÁREA DE ESTUDO**

##### **4.1 Caracterização geoambiental**

O estuário do Rio Jaguaribe está localizado no estado do Ceará, Nordeste do Brasil, entre as coordenadas de 4°30' e 7°45' de latitude sul e 37°30' e 41°00' de longitude oeste (IBGE, 1999), possuindo uma extensão de 36 km e ocupando uma área de aproximadamente 641.216 ha (SRH, 1992). A bacia do Rio Jaguaribe abrange aproximadamente 72.000 km<sup>2</sup>, caracterizando-se por ser o maior curso d'água do Ceará, com 610 km de extensão (GATTO, 1999). Esse estuário está mais precisamente localizado no litoral leste do estado do Ceará, entre os municípios de Aracati, Fortim e Itaiçaba, compreendendo a parte do baixo-curso do Rio Jaguaribe (PAULA, et al., 2006) (figura 3). Aracati é o município de maior extensão territorial e possui 1.228,058 km<sup>2</sup>, 73.188 habitantes e 4,5% dos domicílios com esgotamento sanitário adequado (IBGE, 2016).

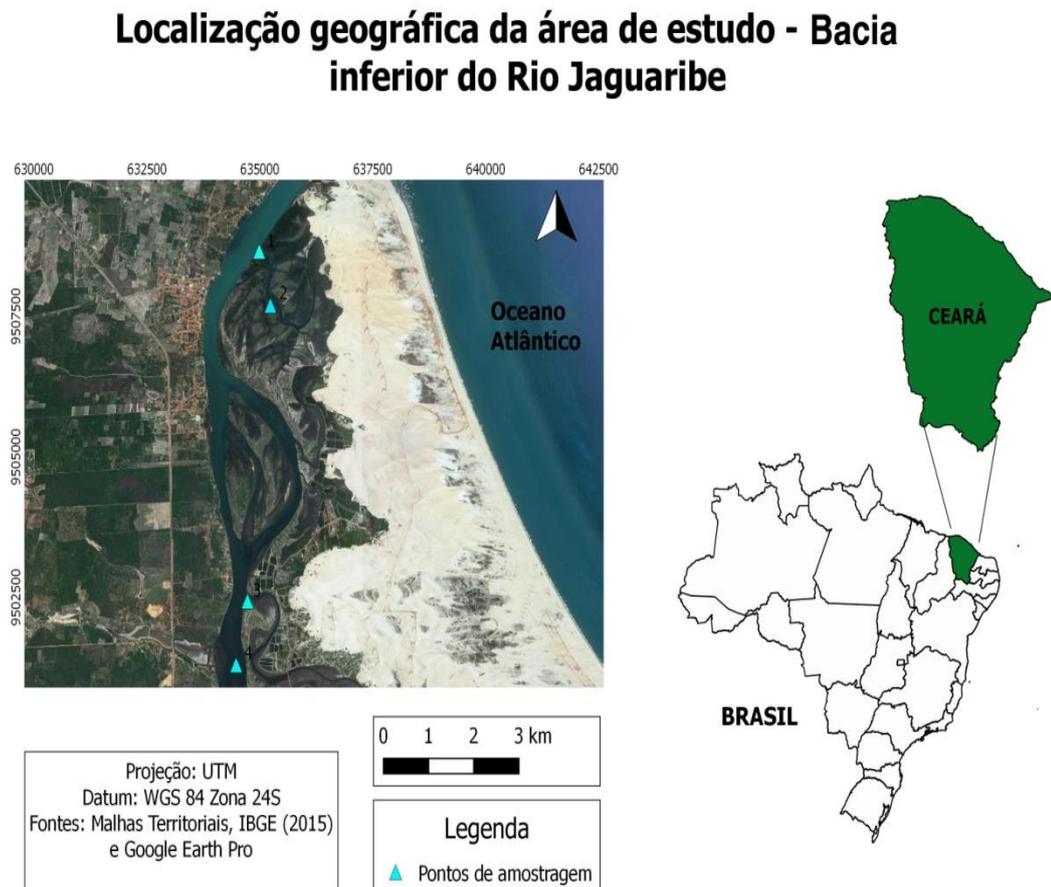
A região estuarina do Rio Jaguaribe desemboca no Oceano Atlântico equatorial, em uma área onde há predominância de praias arenosas, falésias marinhas e dunas. A planície flúvio-marinha do Estuário é composta, sobretudo por manguezais predominando na margem leste do Estuário do Rio Jaguaribe (PAULA, et al., 2006). Os principais rios afluentes são: Banabuiú, Palhano e Riacho do Sangue na margem esquerda e os rios Salgado e Cariús na margem direita. O clima da região é predominantemente semiárido, ocorrendo desde próximo ao litoral até o extremo sudoeste da região, com pluviosidade média anual variando entre 700 mm a 800 mm e com períodos de oito a nove meses de déficit hídrico (GATTO, 1999).

##### **4.2 Caracterização socioeconômica da bacia do Rio Jaguaribe**

A planície flúvio-marinha do estuário do Rio Jaguaribe, no decorrer dos últimos anos, vem sendo fortemente impactada por transformações provenientes de atividades antrópicas, sendo a carcinicultura uma atividade de destaque devido à sua elevada importância econômica e à intensa ocupação das áreas do estuário. O litoral leste é a maior região produtora de camarão do estado do Ceará. A atividade está ampliando-se rapidamente, por volta de 700 hectares entre o ano de 2001 e 2004, alcançando uma produção de 11.370 toneladas no ano de 2003. Os efluentes originados por fazendas de carcinicultura acessam diretamente o estuário por meio de pequenos braços de rio chamados de gamboas (ABCC, 2005; MAPA, 2001; SEMACE).

A agricultura é a principal utilização do solo na bacia do Rio Jaguaribe. A pecuária possui uma distribuição difusa e se encaixa como atividade paralela à agricultura. A região do baixo curso e foz do Rio Jaguaribe é caracterizada pela atividade extrativista, importante fonte de renda para a região, e pela captura de mariscos, crustáceos e caranguejo (PAULA et al., 2006).

Figura 3: Localização geográfica do estuário inferior do Rio Jaguaribe



Fonte: Elaborado pela autora.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 Descontaminação do material utilizado

Todos os materiais utilizados durante a coleta, para a preparação das amostras e quantificação dos metais foram submersos por um dia em uma solução de 10% (v/v) de extran, lavados com água destilada e em seguida foram submersos em uma solução de HCl diluído 10% (v/v), também por um dia. Por último, o material foi novamente enxaguado com água destilada.

### 5.2 Ostras (*Crassostrea rhizophorae*)

As ostras (figura 4) foram coletadas em quatro pontos na extensão do estuário do Rio Jaguaribe. Os pontos P1 e P2 foram agrupados e nomeados de Canal do Amor. O P3 de Canal do Cumbe e o P4 de Ilha. A nomeação dos pontos foi atribuída de acordo com o conhecimento dos moradores da região sobre aqueles locais, e teve como objetivo facilitar a discussão e a localização dos pontos (tabela 2).

Figura 4. Ostra do mangue *Crassostrea rhizophorae*



Fonte: Adaptado de Torres (2009).

Tabela 2. Pontos da coleta.

Pontos	P1 Canal do Amor	P2 Canal do Amor	P3 Canal do Cumbe	P4 Ilha
Latitude	S 4° 26.656'	S 4° 27.178'	S 4° 30.032'	S 4° 30.648'
Longitude	O 37° 47.005'	O 37° 46.870'	O 37° 47.139'	O 37° 47.274'

Fonte: Elaborado pela autora.

As ostras foram coletadas ao azar diretamente das raízes do mangue vermelho (*Rhizophora mangle*), com o auxílio de uma luva, para proteção, e uma faca de aço inoxidável. Os organismos, ainda fechados, foram lavados com água do local e escovados para retirada do excesso do material sedimentar. Em seguida, as ostras foram armazenadas e lacradas em sacos plásticos, devidamente identificados e acondicionados em isopor com gelo, até a chegada ao Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC), onde as ostras foram mantidas à -20°C até o momento da análise.

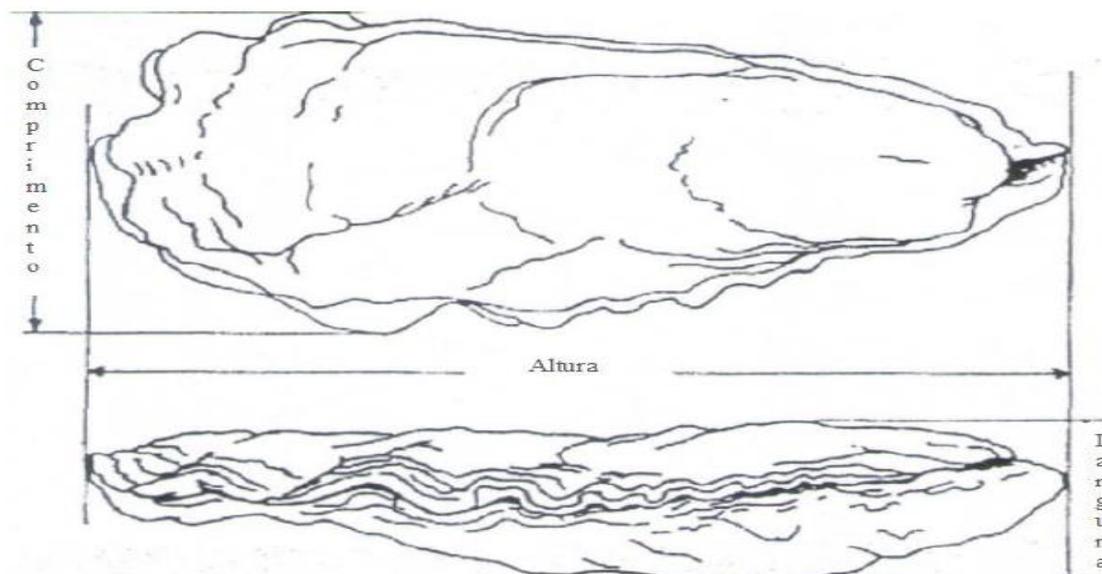
### 5.3 Preparação das amostras

Em laboratório, as ostras foram descongeladas à temperatura ambiente, lavadas com água destilada para a retirada total do material sedimentar, colocadas para secar sobre papel toalha e medidas com o auxílio de um paquímetro, para classificação de tamanho. Após o descongelamento total, as ostras tiveram suas conchas abertas com o auxílio de um bisturi de aço cirúrgico e tiveram o tecido mole pesado sobre papel alumínio.

O peso do material interno de cada ostra foi registrado e disposto em amostras compostas classificadas por tamanho. Após a separação e pesagem, as amostras foram envoltas por isofilme e congeladas à -20°C. No dia seguinte, as amostras foram retiradas do refrigerador e liofilizadas (L101-LIOTOP) por três dias para remoção da umidade.

As amostras liofilizadas foram pesadas com o intuito de determinar o teor de umidade. Após a pesagem foram maceradas com o uso de um almofariz e pistilo, sendo logo em seguida armazenadas em frascos de vidros devidamente vedados com *parafilm* e tampa apropriada. Para a classificação por altura e tamanho, foram utilizadas as definições de Galtsoff (1964) *apud* Rios (2016), onde foi definida como altura a região que vai do umbo até a região posterior, e o comprimento a área da largura da valva (figura 5).

Figura 5. Demarcação de comprimento, altura e largura da concha da ostra conforme Galtsoff (1964).



Fonte: Rios, 2016.

#### 5.4 Digestão e quantificação das amostras

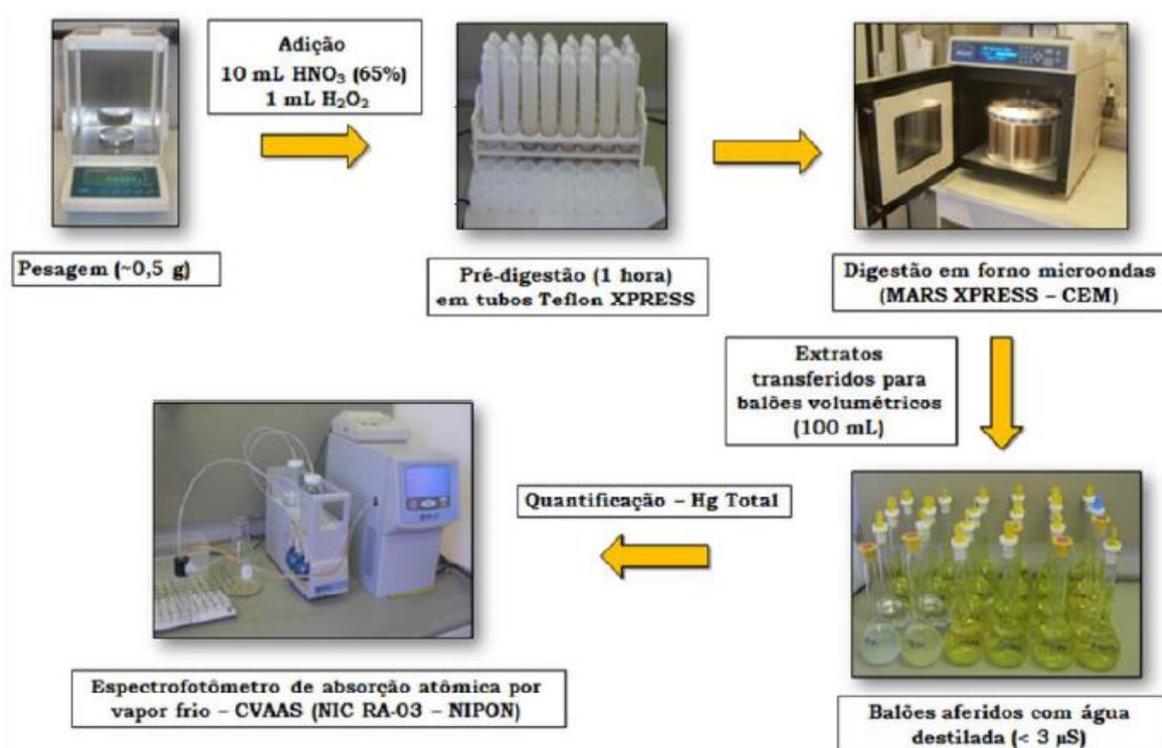
Para o mercúrio (Hg), foi utilizada a metodologia aplicada por Bezerra (2011), onde foi pesado 0,5g de amostra em duplicata em tubos de teflon. Além das amostras, também foi pesado 0,5g de Material de Referência Certificado (MRC) em duplicata para validação da metodologia. Foi utilizado o ERM – CE278K (Tecido de mexilhão) e o TORT-2 (Hepatopâncreas de lagosta), certificados pelo *National Research Council Canada*.

Às amostras pesadas foram adicionados 10 ml de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 65%, utilizando um pipetador automático, em cada tubo de teflon, incluindo dois brancos (amostra que contém todos os constituintes exceto o analito), e esperou-se uma hora de pré-digestão. As amostras brancas mostram se há interferência de contaminantes na amostra. Logo em seguida, as amostras foram levadas para a digestão efetiva no forno microondas (MARS XPRESS-CEM) com potência de 800 W e temperatura de 200°C.

A digestão ocorreu por 30 minutos e em seguida foi adicionado 1,0 ml de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) em todas as amostras para evitar a recomplexação do mercúrio à matéria orgânica. O extrato digerido foi transferido para balões volumétricos de 100 ml os quais foram aferidos com água destilada.

Para a quantificação final de Hg foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica por geração de vapor frio (CVAAS), modelo NIC RA-3 da NIPON, o qual lê apenas o mercúrio total em sua forma volátil (figura 6). A redução do  $\text{Hg}^{2+}$  para  $\text{Hg}^0$  ocorreu por meio da solução de cloreto estanhoso dihidratado ( $\text{SnCl}_2$ ) diluído em ácido sulfúrico 20% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), preparada no momento da análise. Para a obtenção da curva de calibração de Hg em  $\text{ng g}^{-1}$  foi utilizado o padrão MERCK com 1000 ppm, o qual foi diluído para determinação dos pontos de massa de Hg e suas absorbâncias.

Figura 6. Etapas da quantificação de Hg total em amostras biológicas.



Fonte: Bezerra (2011) apud Rios (2015)

Para o cobre (Cu), foi pesado 0,5g de amostra biológica e do Material de Referência Certificado (MRC), em duplicata e em tubos de teflon. Foi utilizado o ERM – CE278K e o TORT-2 como padrão. Em seguida, adicionaram-se 10 ml de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 65% em todos os tubos de teflon, inclusive os brancos, deixando por uma hora de pré-digestão antes da digestão efetiva no forno microondas (MAR Xpress-CEM) à potência de 800 W e temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos. Após a digestão, as amostras foram transferidas para tubos de ensaio que foram fechados até o momento da quantificação (adaptado de BEZERRA, 2011).

A quantificação final ocorreu por meio da espectrofotometria de absorção atômica de chama convencional, utilizando um espectrofotômetro modelo AA-6200 – Shimadzu, primeiramente calibrado com uma solução padrão com 1000 mg l<sup>-1</sup> de Cu, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em HNO<sub>3</sub> 0.5 mol l<sup>-1</sup>, diluída para a obtenção da curva na faixa de 0,1 a 4 mg.l<sup>-1</sup>.

## **5.5 Análise Estatística**

O *software* PAST, programa utilizado para análise de dados científicos, testou a significância da concentração dos metais entre os tamanhos e entre os locais. Foi utilizado *Shapiro Wilk* como teste de normalidade. Para observar a diferença entre grupos amostrais foi utilizado o teste estatístico ANOVA, para testes paramétricos, e para testes não paramétricos foi empregado o *Kruskal-Wallis*, atribuindo um nível de significância de 95% ( $p < 0,05$ ).

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Materiais de Referência Certificado

O valor certificado de cada material de referência, assim como o valor obtido na análise estão organizados na tabela 3 e na tabela 4, para mercúrio e cobre, respectivamente. Todos os valores da recuperação apresentaram-se acima de 80%.

Tabela 3. Materiais de Referência Certificado utilizados e os valores obtidos no presente estudo, para mercúrio. Os valores apresentados referem-se às médias com seus respectivos desvios.

<b>Material de Referência Certificado</b>	<b>Valor certificado (ng.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor obtido (ng.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>ERM- CE278K</b>	71 ± 7	58,6 ± 7,4	91,5 ± 11,5
<b>TORT-2</b>	271 ± 60	273,3 ± 18,8	100,8 ± 6,9

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 4. Materiais de Referência Certificado utilizados e os valores obtidos no presente estudo, para cobre. Os valores apresentados referem-se às médias com seus respectivos desvios.

<b>Material de Referência Certificado</b>	<b>Valor certificado (µg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Valor obtido (µg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>ERM- CE278K</b>	5,98 ± 0,27	6,3 ± 1,8	100,7 ± 27,6
<b>TORT-2</b>	106 ± 10	82,3 ± 0,6	85,7 ± 0,7

Fonte: Elaborado pela autora.

## 6.2 Limite de detecção

As amostras quantificadas para Hg e Cu obtiveram suas absorvâncias sempre acima do limite de detecção (LOD), o qual é definido segundo Buick *et al.*, 1990 como a menor massa de analito de uma amostra que pode ser verificada pelo equipamento. Para o mercúrio, foi obtida uma média de valor de  $0,0002 \text{ ng.g}^{-1}$  de Hg e para o cobre foi encontrado um valor médio de  $0,0027 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ . A obtenção do limite de detecção do Hg ocorreu por meio do cálculo do desvio padrão da leitura de sete amostras de branco multiplicado por 3,14 (USEPA, 2000). Para o cobre, o cálculo foi igual ao desvio padrão da leitura dos pontos da curva de calibração multiplicado por 3 e dividido pelo coeficiente angular da equação da reta. Os brancos não foram aplicados para este cálculo, pois o equipamento utilizado abate os valores das absorvâncias do branco de forma automática (PAULA; GIODA, 2013).

## 6.3 Teores de Hg e Cu nas ostras

Foram coletadas, no total, 1856 ostras nos quatro pontos amostrados no estuário do Rio Jaguaribe. As ostras foram agrupadas em três tamanhos (tabela 5), e as respectivas concentrações medidas para Hg e Cu foram, inicialmente, relacionadas com o tamanho (comprimento/altura em mm), organizados do menor ao maior, e ao “n” foi atribuído à quantidade de amostras analisadas.

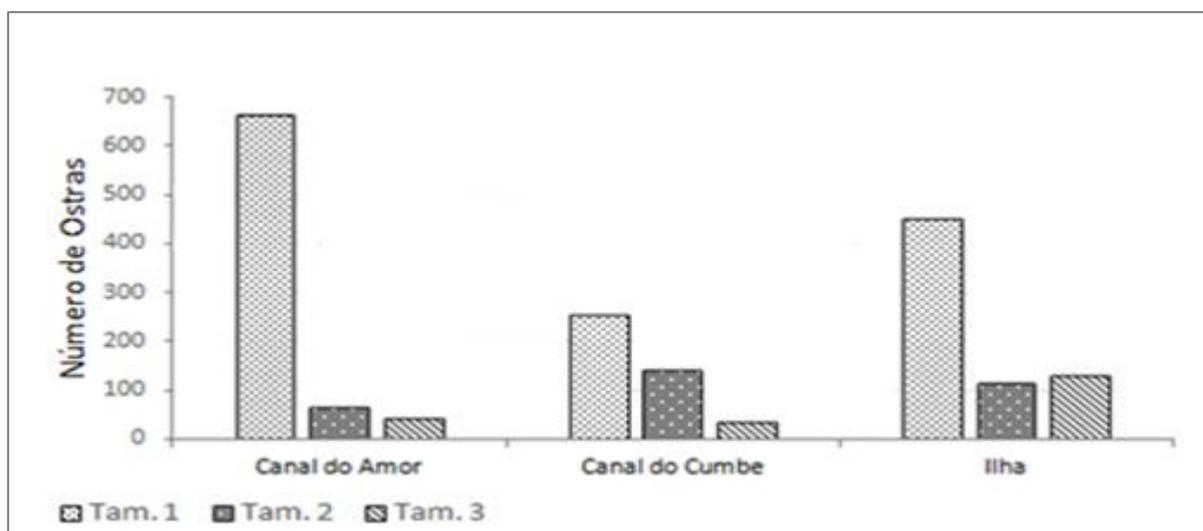
Tabela 5. Classificação por tamanho da ostra *Crassostrea rhizophorae*.

Tamanho	Altura/Comprimento (mm)
1	20-40/<30
2	40-60/<30
3	40-60/>30

Fonte: Elaborado pela autora.

A quantidade de ostras obtidas para cada tamanho e a variação das categorias de tamanho ocorreu de acordo com a disponibilidade dos organismos no ambiente. As ostras com tamanho 1 foram predominantes entre todos os pontos de coleta, seguido do tamanho 2, exceto o tamanho 3 que foi o segundo tamanho mais representativo no Ponto Ilha (figura 7).

Figura 7. Número de ostras de cada tamanho da *Crassostrea rhizophorae* nos três pontos amostrados



Fonte: Elaborado pela autora.

As maiores concentrações de Hg foram encontradas no Ponto Canal do Amor, no tamanho 1 ( $51.9 \pm 8.9$ ) e para o Cu, no tamanho 2, na Ilha ( $67.0 \pm 4.3$ ). Os menores valores para o Hg e o Cu foram encontrados no Canal do Cumbe, no tamanho 2 ( $21.3 \pm 2.3$ ) e no tamanho 3 ( $33.9 \pm 1.9$ ), respectivamente (tabela 6).

Tabela 6: Concentração de Hg ( $\text{ng g}^{-1}$  – peso seco) e Cu ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ – peso seco) em diferentes tamanhos da ostra *Crassostrea rhizophorae* nos três pontos amostrados no estuário inferior do Rio Jaguaribe

Ponto	Tamanho	[Hg] n	[Hg] $\pm$ DP	Min-Max	[Cu] n	[Cu] $\pm$ DP	Min-Max
Canal do Amor	1	8	$51.9 \pm 8.9$	39.2 - 64.5	8	$42.7 \pm 3.5$	34.2 - 45.8
	2	6	$41.6 \pm 9.5$	35.2 - 62.9	6	$41.5 \pm 4.3$	36.8 - 48.7
	3	8	$41.3 \pm 9.7$	29.6 - 63.5	8	$42.3 \pm 4.7$	40.0 - 51.0
Canal do Cumbe	1	4	$29.2 \pm 7.5$	21.0 - 39.3	4	$41.4 \pm 4.6$	36.3 - 45.6
	2	4	$21.3 \pm 2.3$	18.4 - 24.9	4	$39.6 \pm 2.1$	37.5 - 42.5
	3	2	$26.2 \pm 4.5$	21.2 - 29.9	4	$33.9 \pm 1.9$	32.6 - 35.3
Ilha	1	4	$48.3 \pm 7.3$	42.9 - 61.5	4	$58.4 \pm 4.4$	54.2 - 62.5
	2	4	$49.1 \pm 8.3$	40.4 - 62.1	4	$67.0 \pm 4.3$	63.5 - 72.4
	3	4	$37.6 \pm 4.4$	31.9 - 47.9	4	$63.9 \pm 6.0$	56.4 - 69.4

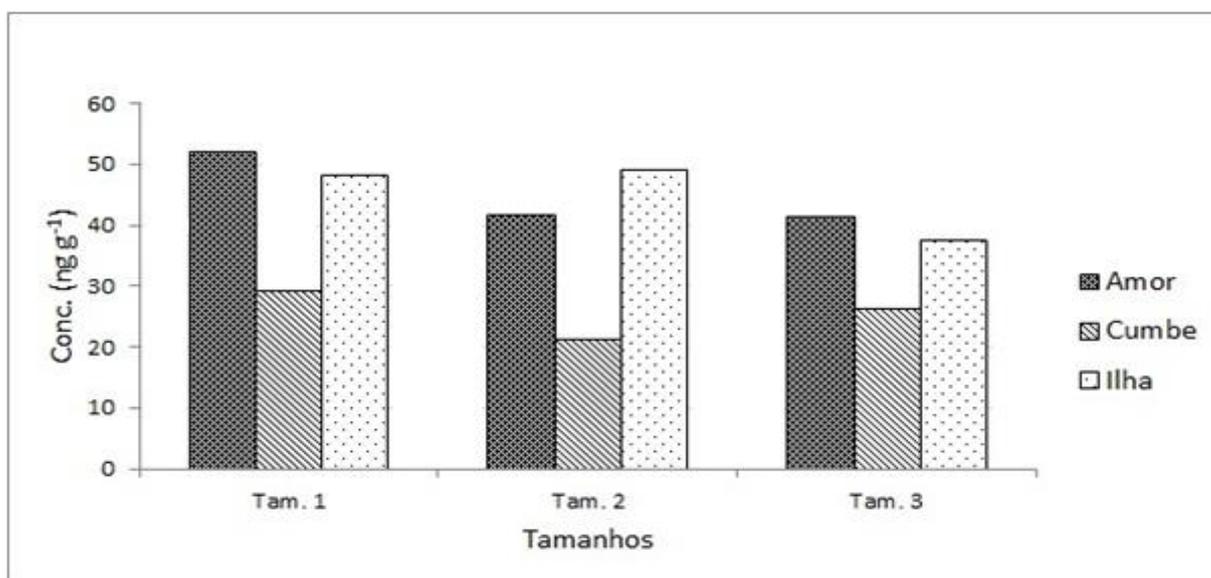
Fonte: Elaborado pela autora.

#### 6.4 O efeito do tamanho do organismo sobre a concentração de Hg e Cu nos tecidos moles da ostra de mangue (*Crassostrea rhizophorae*)

Foi analisado o efeito do tamanho nas ostras em relação às concentrações de metais (VAISMAN, 2003), considerando o tamanho da concha utilizado por autores como Meyer & Hagen & Medeiros (1998), Olivares-Rieumont et al. (2012), Vaisman & Marins & Lacerda (2005) e Rios et al. (2015).

Para o Hg, segundo aos cálculos estatísticos e atribuindo um nível de significância de  $p < 0,05$ , é possível observar diferenças entre os tamanhos 1 e 2 no Canal do Amor e no Canal do Cumbe, os quais apresentam o valor para o p de 0,01477 e 0,03637, respectivamente, e entre os tamanhos 1 e 3 no Canal do Amor e na Ilha (0,02741 e 0,002762). Na Ilha também houve diferença entre os tamanhos 2 e 3 (0,003876) (figura 8).

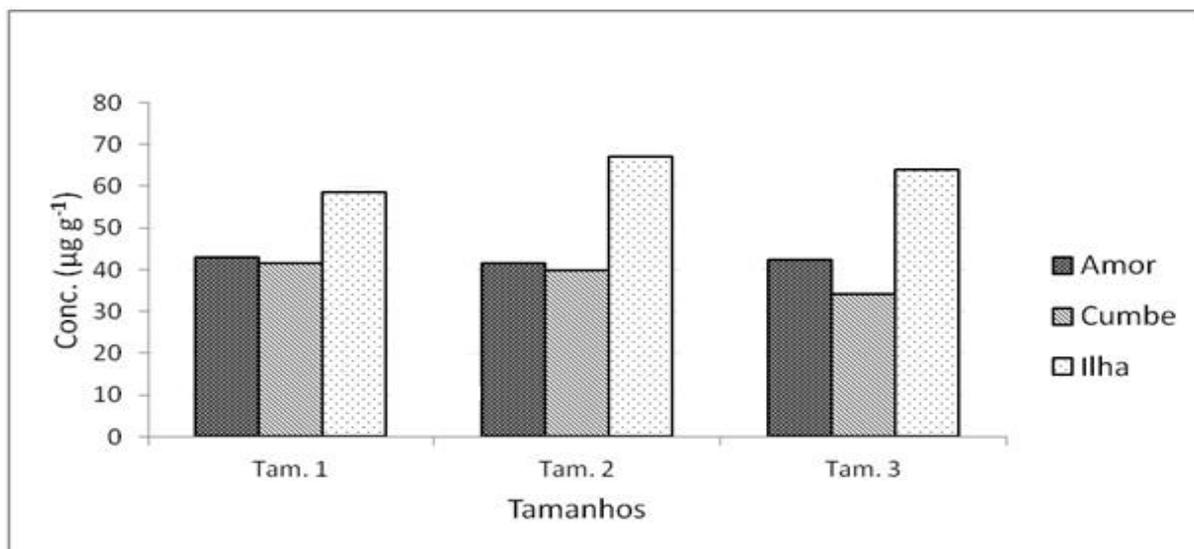
Figura 8. Concentração média de Hg ( $\text{ng g}^{-1}$ ) em cada categoria de tamanho nos três locais amostrados no estuário do Rio Jaguaribe.



Fonte: Elaborado pela autora.

No entanto, para o Cu a diferença entre tamanhos não apresentou variação significativa, segundo a análise estatística ( $p > 0,05$ ), apresentando os valores para o p de 0,5558, 0,1066 e 0,0814 para o Canal do Amor, Canal do Cumbe e Ilha, respectivamente (figura 9).

Figura 9. Concentração média de Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em cada categoria de tamanho nos três locais amostrados no Rio Jaguaribe.



Fonte: Elaborado pela autora.

Rios (2016) relatou o mesmo comportamento da tendência praticamente inexistente entre concentração de Hg e tamanho da ostra para estuários do estado do Ceará. A relação tamanho e concentração de metais é variável por conta de fatores internos (absorção e dessorção do metal, metabolismo, acumulação e excreção do organismo) quanto por fatores externos (temperatura, salinidade, pH, luminosidade, tempo de residência/mistura das águas, competições intra e interespecíficas, coexistência de metais) (MEYER; HAGEN; MEDEIROS, 1998; VAISMAN, 2003; RIOS et al., 2015).

Os bivalves, em diferentes espécies e indivíduos, podem apresentar concentrações diferentes em um mesmo local, devido às habilidades específicas de cada espécie em regular ou bioacumular metais (OTCHERE et al. 2003). Os fatores abióticos também podem estar influenciando a concentração nos organismos, pois segundo Chouvelon et al., (2009) indivíduos distintos em uma mesma população possuem a capacidade de acumular contaminantes de maneira desigual devido às variações nas propriedades físico-química do habitat.

A natureza química dos metais traço, em ecossistemas aquáticos, exerce uma função de grande importância na bioacumulação em bivalves, sendo os íons livres a forma biodisponível e ecologicamente mais reativa na fração solúvel em água (KENNISH, 1997). Cunningham & Trip (1973) relataram que o Hg iônico foi absorvido quatro vezes mais em relação ao Hg orgânico, na *Crassostrea virginica*, em um mesmo ambiente. Portanto,

constata-se que a taxa de bioacumulação depende não apenas dos parâmetros da espécie, mas também da biodisponibilidade do metal no ambiente analisado.

Alguns autores testaram o efeito do tamanho sobre concentrações de metais traço e obtiveram respostas distintas. Liang et al (2003) observou uma tendência negativa do tamanho em relação à concentração em duas espécies de ostras coletadas em um estuário com baixos níveis de contaminação. Yap et al., (2009) encontraram uma relação insignificante estatisticamente ( $p > 0.05$ ), fraca e decrescente com o comprimento da concha ( $r = -0.13$ ). Uma possível explicação sugerida por Boyden (1977) é que as concentrações em indivíduos mais velhos seriam menores em relação aos mais jovens. Williamson (1980), Amiard et al. (1986) e Martincic et al. (1992) também relataram uma correlação negativa entre o tamanho da concha e a acumulação de contaminantes aquáticos em bivalves filtradores.

No entanto, outros autores como Meyer et al. (1998), Vaisman et al. (2003) e Rios et al. (2016), da mesma forma que neste trabalho, não observaram nenhuma correlação significativa entre a concentração de Hg e o tamanho da ostra do mangue no nordeste brasileiro. Sendo assim, propõe-se que a concentração de Hg é independente do tamanho da concha da ostra. Corroborando com os resultados acima mencionados, Olivares-Rieumont et al. (2012), em Cuba, verificaram que não havia relação entre o tamanho da concha e os níveis de concentração de Hg, indicando também a preponderante importância do ambiente sobre a bioacumulação.

Entretanto, independente de muitos estudos mostrarem a ausência de correlação entre o tamanho e a concentração, é preferível por alguns autores agrupar os bivalves por categoria de tamanho, de modo a evitar variações ambientais ou para avaliar variações espaciais (FATTORINI et al., 2008; OCHOA; BARATA; RIVA, 2013; SHIRNESHAN et al., 2012).

Variações nas atividades metabólicas de organismos em diferentes estágios de vida, e o aumento das taxas metabólicas em relação aos diferentes tamanhos podem afetar a absorção e a desorção dos metais concentrados nos organismos vivos (WILLIAMSON, 1980). Comportamentos similares de correlação negativa entre tamanho e concentração também foram detectados em outros estudos com bivalves: Paez-Osuna & Ruiz-Fernandez, 1995, utilizando o *Perna stylirostris*, e Bilos et al. (1998) utilizando o *Corbicula fluminea*.

No Brasil, Rezende & Lacerda (1986) observaram, ao analisar o mexilhão *Perna perna*, uma relação negativa do metal com o tamanho. Lacerda et al. (1983), utilizando o bivalve *Mytella guyanensis*, encontrou uma tendência para o Cu similar ao do presente estudo. A ampla variação de resultados do efeito do tamanho sobre a bioacumulação implica na

importância de se conhecer os fatores que influenciam a concentração dos metais pesados nos bivalves (Rezende & Lacerda, 1986).

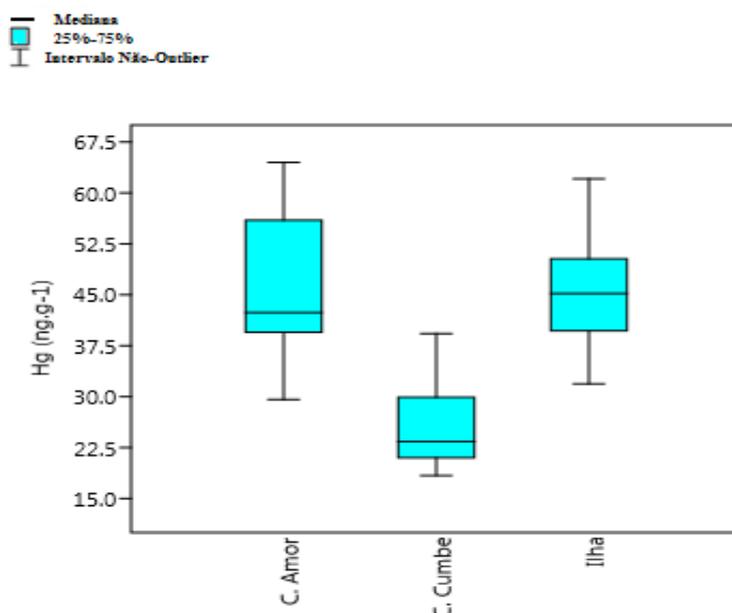
### 6.5 A biodisponibilidade e a distribuição de Hg e Cu no estuário do Rio Jaguaribe

Costa et al. (2013) sugeriram que os efluentes provenientes da carcinicultura exercem uma grande influência na distribuição do Hg, com as concentrações máximas ocorrendo próximo da descarga das fazendas de camarão.

Além disso, foi observado por Costa et al. (2013) concentrações de 87.7 a 147.7 ng g<sup>-1</sup> no material particulado em suspensão (MPS), em um ponto amostrado próximo aos efluentes, sugerindo que os efluentes provenientes das fazendas de carcinicultura exercem uma grande influência na distribuição do Hg particulado, o que é evidenciado ao visualizar as concentrações máximas de Hg ocorrendo próximo da descarga da fazenda de camarão.

No presente estudo, a concentração de Hg no tamanho 1 e no tamanho 3 difere significativamente entre o Canal do Amor e o Canal do Cumbe ( $p= 0,0001461$  e  $0,005278$ ), e entre o Canal do Cumbe e a Ilha ( $p= 0,0009391$  e  $0,008475$ ). Para o tamanho 2, há diferença entre todos os locais: Canal do Amor e Canal do Cumbe ( $p= 0,000245$ ), Canal do Amor e Ilha ( $p= 0,04075$ ) e Canal do Cumbe e Ilha ( $p= 0,0009391$ ) (figura 10).

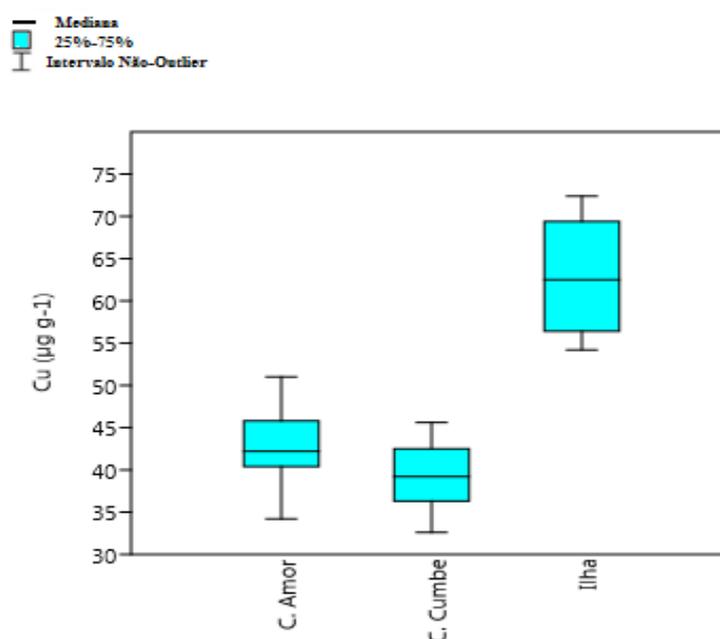
Figura 10. Concentração de Hg (ng g<sup>-1</sup>) em ostras nos três locais analisados no estuário do Rio Jaguaribe.



Fonte: Elaborado pela autora.

A concentração de cobre encontrada no presente estudo foi similar no Canal do Amor e no Canal do Cumbe, em todos os tamanhos e significativamente menor entre a Ilha: 0,0002324 e 0,0002131, respectivamente no tamanho 1; 0,0001988 e 0,0001983 no tamanho 2, e 0,002099 e 0,0002514 no tamanho 3 (figura 11). Apontando um comportamento similar ao encontrado para o Hg nas ostras do Canal do Cumbe e, portanto, indicando fraca biodisponibilidade de ambos os metais, sugerindo a ocorrência de mudanças nos parâmetros físicos químicos que podem estar afetando a biodisponibilidade do Hg e Cu no Canal do Cumbe.

Figura 11. Concentração de Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em ostras nos três locais analisados no estuário do Rio Jaguaribe.



Fonte: Elaborado pela autora.

As menores concentrações de Cu nas gamboas do Canal do Cumbe e do Canal do Amor podem estar associadas a menor biodisponibilidade do Cu, relacionada provavelmente às variadas formas químicas e parâmetros físico-químicos encontrados no ambiente. As formas químicas são o principal vetor de controle da disponibilidade, ao contrário das concentrações totais encontradas no meio (AMIARD et al., 1987; BOWEN, 1979; LACERDA; CARVALHO, 1982; LUOMA, 1983).

Nas gamboas, os metais podem estar submetidos a uma condição mais redutora e, quando são lançados na coluna d'água eles rapidamente reagem com íons de sulfeto, os quais são amplamente encontrados em águas com alta remineralização da matéria orgânica e com

características anóxicas, típicas deste canal. Em seguida, após essa reação, os metais precipitam-se, tornando-se indisponíveis biologicamente devido à elevada estabilidade dos sulfetos metálicos (LACERDA et al., 1992).

## 7 DISCUSSÃO

Inicialmente, Vaisman et al. (2005) testaram a ostra do mangue (*Crassostrea rhizophorae*) como biomonitor de Hg em sistemas estuarinos tropicais, inclusive no Rio Jaguaribe, relatando a sua capacidade como biomonitor regional. As concentrações encontradas por esses autores foram de  $52 \pm 24 \text{ ng.g}^{-1}$ , refletindo concentrações de Hg típicas de áreas não impactadas. Posteriormente, Rios et al. (2016) encontraram níveis superiores de Hg no mesmo organismo, com uma média de  $75,6 \pm 12,2 \text{ ng.g}^{-1}$ , para o maior tamanho e de  $74,5 \pm 7,4 \text{ ng.g}^{-1}$ , para o menor tamanho.

Por meio de um testemunho obtido na porção média da gamboa do Cumbe, Costa et al. (2013) encontraram maiores concentrações de Hg nos 35 cm superiores da amostra. Essas concentrações estão entre 7,2 a 11,7  $\text{ng.g}^{-1}$ , enquanto que abaixo desses 35 cm variaram entre 0,5 a 3,6  $\text{ng.g}^{-1}$ . Apesar de não haver evidências sobre a taxa de sedimentação da região que foi estudada, Lacerda et al., (2011) estimaram a ocorrência de 0,3  $\text{cm.ano}^{-1}$  em outras porções do estuário em estudo. Dessa forma, foi visualizado que a concentração de Hg começou a aumentar no início dos anos 2000, em consonância com o aumento das áreas das fazendas de camarão (Lacerda et al., 2011).

No entanto, no presente estudo, as concentrações de mercúrio foram significativamente menores em relação às concentrações encontradas por Rios et al. (2016), onde as concentrações máximas foram maiores (máximo de 86  $\text{ng.g}^{-1}$  e mínimo de 40  $\text{ng.g}^{-1}$ ) em relação ao presente estudo (64,5  $\text{ng.g}^{-1}$  - 21  $\text{ng.g}^{-1}$ ). A explicação para esse decréscimo, mesmo com a forte tendência de crescimento das áreas de fazendas de carcinicultura, pode estar relacionada à junção de fatores fisiológicos e ambientais (Boalch et al., 1981; Latouche et al., 1982; Orren et al., 1980).

Os autores Forstner & Salomons (1980 a,b), Calmano & Forstner (1983), Salomons & Forstner (1984), Souza et al., (1986), Salomons et al. (1988) relataram sobre a mobilização dos metais pesado associada com variações nos valores do pH e Eh. Essas variações podem facilitar ou dificultar a mobilização desses metais entre os sedimentos e a coluna d'água, seja por meio da dissolução dos compostos metálicos inconstantes, ou favorecendo a adsorção desses metais à superfície de partículas em suspensão. Além disto, podem facilitar a formação

de sulfetos metálicos, os quais são fortemente estáveis e insolúveis, outro fator que pode afetar a biodisponibilidade.

Quanto ao Cu, em comparação com um estudo anterior feito por Torres (2009), houve um significativo aumento nos níveis desse metal, de uma média de  $7,6 \pm 2,3$  para  $42,3 \pm 13,3$  (presente estudo). Esse resultado pode sugerir que as emissões de Cu provenientes da carcinicultura e dos efluentes urbanos e industriais podem estar aumentando, assim como pode estar ocorrendo variações fisiológicas e abióticas que influenciam a concentração do cobre nesses organismos.

### **7.1 A Legislação Brasileira e os níveis de mercúrio (Hg) e cobre (Cu)**

De acordo com a portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998, os níveis máximos permitido para o Cu são de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para alimentos no geral e para o Hg de  $500 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  para recursos pesqueiros. As concentrações limite constantes da legislação são relativas ao peso úmido. Desta forma, para fins de comparação, os valores obtidos em peso seco foram transformados em peso úmido utilizando um teor de umidade de 75%, de acordo com Vaisman et al. (2005) e Rios et al. (2016). As médias de concentração de Hg transformadas para peso úmido variaram entre  $5,3$  a  $12,9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  e para o Cu variaram entre  $8,4$  e  $16,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Dessa forma, pode-se observar que para o Hg os níveis estão bem abaixo do permitido, no entanto para o Cu os valores máximos encontrados estão acima dos permitidos pela legislação. Portanto, torna-se importante o controle de medidas públicas para conter o avanço da contaminação existente no estuário e que pode torna-se significativamente preocupante para a saúde humana.

## 8 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

As maiores concentrações de Hg em ostras ocorreram no Ponto Canal do Amor e no Ponto Ilha, sem diferença significativa entre eles, e para o Cu ocorreram no Ponto Ilha, diferindo significativamente entre o Ponto Canal do Cumbe e Canal do Amor, onde foram observadas as menores concentrações. Portanto, a ostra do mangue *Crassostrea rhizophorae* respondeu à distribuição do Hg e Cu apenas no Ponto Ilha, apresentando elevadas concentrações desses metais que são justificadas pela proximidade a potenciais fontes antropogênicas. Enquanto que o Ponto Canal do Amor e o Ponto Canal do Cumbe não determinam a distribuição do Hg e Cu no estuário, pois no Canal do Amor a biodisponibilidade ocorre independente da distância da fonte e no Canal do Cumbe, apesar de estar perto de fontes antropogênicas, os metais não estão biodisponíveis.

Em relação ao efeito do tamanho das ostras sobre a concentração de Hg e Cu, foi observada a ocorrência de um efeito negativo apenas para as ostras que apresentaram maiores concentrações para o Hg. E para o cobre (Cu) não foi visualizado efeito do tamanho sobre a concentração de maneira significativa. Ao analisar os estudos relacionados com a utilização da ostra do mangue *Crassostrea rhizophorae* no estuário do Rio Jaguaribe, em uma avaliação temporal, foi observado o incremento dos níveis de Hg entre 2005 à 2015, porém, houve uma diminuição na concentração de 2015 à 2017. Quanto ao cobre (Cu) houve um aumento significativo na concentração entre 2009 e 2017. Tratando-se de uma única amostragem é possível que estas variações observadas neste estudo sejam relativas às condições ambientais distintas das observadas por Rios et al. (2016).

As baixas concentrações de ambos os metais nas gamboas, particularmente na do Cumbe, definida como hipereutrófica por Borges et al. (2017), potencialmente podem estar associadas a menor biodisponibilidade dos metais, ambos calcofílicos, nos sedimentos anóxicos destas gamboas e nas suas águas pobremente oxigenadas. Desta forma, os objetivos do presente estudo foram atingidos, do mesmo modo foi observado que o uso de biomonitores para a avaliação de variações temporais pode contribuir com a identificação de fontes de metais biodisponíveis. No entanto, sugere-se conjuntamente a análise de outros compartimentos ambientais, assim como a ampliação temporal das análises para a melhor avaliação e contextualização dos resultados obtidos sobre as concentrações de Hg e Cu na região do presente estudo.

## REFERÊNCIAS

- AMIARD, J. C. et al. Contribution to the ecotoxicological study of cadmium, lead, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*. *Marine Biology*, v. 90, n. 3, p. 425-431, 1986.
- AMIARD, J. C. et al. Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 106, n. 1, p. 73-89, 1987.
- ABCC. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO. **Censo da produção do camarão marinho cultivado**. Recife, 2005.
- APETI, D. A.; LAUENSTEIN, G. G.; EVANS, D. W. Recent status of total mercury and methyl mercury in the coastal waters of the northern Gulf of Mexico using oysters and sediments from NOAA's mussel watch program. *Marine pollution bulletin*, v. 64, n. 11, p. 2399-2408, 2012.
- BENEDETTI, I.; ALBANO, A. G.; MOLA, L. Histomorphological changes in some organs of the brown bullhead, *Ictalurus nebulosus* LeSueur, following short-and long-term exposure to copper. *Journal of fish biology*, v. 34, n. 2, p. 273-280, 1989.
- BERNTSSEN, M. H. G. et al. Maximum limits of organic and inorganic mercury in fish feed. *Aquaculture Nutrition*, v. 10, n. 2, p. 83-97, 2004.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio METILHg no ambiente. *Química Nova*, Campinas - SP, v. 27, n. 4, p. 593-600, mai.2004
- BILOS, Claudio; COLOMBO, Juan C.; PRESA, María JoséRodríguez. Trace metals in suspended particles, sediments and Asiatic clams (*Corbicula fluminea*) of the Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Pollution*, v. 99, n. 1, p. 1-11, 1998.
- BLACKMORE, Graham; MORTON, Brian; HUANG, Z. G. Heavy metals in *Balanus amphitrite* and *Tetraclita squamosa* (Crustacea: Cirripedia) collected from the coastal waters of Xiamen, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 36, n. 1, p. 32-40, 1998.
- SILVA, C. A. R. et al. Biomonitoring of trace metal contamination in the Potengi estuary, Natal (Brazil), using the oyster *Crassostrea rhizophorae*, a local food source. *Water Research*, v. 35, n. 17, p. 4072-4078, 2001.
- BLASCO, J.; ARIAS, A. M.; SAENZ, V. Heavy metals in organisms of the River Guadalquivir estuary: possible incidence of the Aznalcollar disaster. *Science of the Total Environment*, v. 242, n. 1, p. 249-259, 1999.
- BRANDÃO, R. BRASIL. COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. RESIDÊNCIA DE FORTALEZA;. Diagnóstico geoambiental e os principais problemas de ocupação do meio físico da Região Metropolitana de Fortaleza. CPRM, 1995.

BROUSSARD, L.A. et al. The Toxicology of Mercury. **CE update [generalist]**. North Carolina, Chapel Hill, NC. 2002.

BOALCH, R.; CHAN, S.; TAYLOR, D. Seasonal variation in the trace metal content of *Mytilus edulis*. **Marine pollution bulletin**, v. 12, n. 8, p. 276-280, 1981.

BOYD, C. E.; MASSAUT, L. Risks associated with the use of chemicals in pond aquaculture. **Aquacultural Engineering**, v. 20, n. 2, p. 113-132, 1999.

BOYDEN, C. R. (1977). Effect of size upon metal content of shellfish. *J. mar. biol. Ass. UK*, 57, 675-714.

BOWEN, Humphry John Moule et al. **Environmental chemistry of the elements**. Academic Press., 1979.

CALMANO, W.; FÖRSTNER, U. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. **Science of the total Environment**, v. 28, n. 1-3, p. 77-88, 1983.

CARVALHO, G. P. et al. Preliminary assessment of heavy metal levels in *Mytella falcata* (*Bivalvia*, *Mytilidae*) from Bacanga River estuary, Sao Luis, state of Maranhao, northeastern Brazil. **Revista brasileira de biologia**, v. 60, n. 1, p. 11-16, 2000.

CARVALHO, C. E. V.; LACERDA, L. D. Heavy metals in the Guanabara Bay biota: why such low concentrations?. **Ciência e Cultura**, v. 44, p. 184-184, 1992.

CHOU, C. L. et al. Aquaculture-related trace metals in sediments and lobsters and relevance to environmental monitoring program ratings for near-field effects. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 11, p. 1259-1268, 2002.

CHOUVELON, Tiphaine et al. Hg concentrations and related risk assessment in coral reef crustaceans, molluscs and fish from New Caledonia. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 1, p. 331-340, 2009.

CLARKE, Lee B.; SLOSS, Lesley L. **Trace elements-emissions from coal combustion and gasification**. IEA Coal Research, 1992.

COSTA, B. G. B. et al. Mercury distribution in a mangrove tidal creek affected by intensive shrimp farming. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 90, n. 5, p. 537-541, 2013.

CROSSLAND, C.J.; KREMER, H.J.; LINDEBOOM, J. I.; CROSSLAND & M. D. A. Le Tissier, (eds), 2005. **Coastal fluxes in the Anthropocene**. The IGBP series, Springer, Berlin, 231 p.

CUNNINGHAM, P. A.; TRIPP, M. R. Accumulation and depuration of mercury in the American oyster *Crassostrea virginica*. *Marine Biology*, v. 20, n. 1, p. 14-19, 1973.

DASKALAKIS, Kostas D. Variability of metal concentrations in oyster tissue and implications to biomonitoring. **Marine Pollution Bulletin**, v. 32, n. 11, p. 794-801, 1996.

DEPLEDGE, M. H.; FOSSI, M. C. The role of biomarkers in environmental assessment (2). Invertebrates. **Ecotoxicology**, v. 3, n. 3, p. 161-172, 1994.

DYER, K.R. Estuaries: a physical introduction. 2nd edition. John Wiley and Sons/Wiley & Sons: Chichester. ISBN 0-471-9741-4. xiv, 195 pp, 1997.

DWA. Water & sanitation department: water and sanitation republic of south africa. Disponível em: <<http://www.dwa.gov.za/IWQS/rhp/reports/report1/chapter5.pdf>> Acesso: 6/07/17.

EDWARD, Franklin Berandah et al. Interspecific variation of heavy metal concentrations in the different parts of tropical intertidal bivalves. **Water, air, and soil pollution**, v. 196, n. 1-4, p. 297, 2009.

FATTORINI, D. et al. Seasonal, spatial and inter-annual variations of trace metals in mussels from the Adriatic sea: a regional gradient for arsenic and implications for monitoring the impact of off-shore activities. **Chemosphere**, v. 72, n. 10, p. 1524-1533, 2008.

FLEMMING, C. A.; TREVORS, J. T. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 44, n. 1-2, p. 143-158, 1989.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. Trace metal analysis on polluted sediments: Part I: Assessment of sources and intensities. **Environmental Technology**, v. 1, n. 11, p. 494-505, 1980a.

FÖRSTNER, U.; SALOMONS, W. Trace metal analysis on polluted sediments: Part I: Assessment of sources and intensities. **Environmental Technology**, v. 1, n. 11, p. 494-505, 1980b.

FRÍAS-ESPERICUETA, M. G.; OSUNA-LÓPEZ, J. I. SANDOVAL-SALAZAR, G. LÓPEZ-LÓPEZ, G.: Distribution of trace metals in different tissues in the rock oyster *crassostrea iridescens*: seasonal variation. **Bull. Environ. Contam Toxicol**, Nova Iorque, 4 may. 1999. p. 73-79

FRÍAS-ESPERICUETA, M. G. et al. Histological changes and survival of *Litopenaeus vannamei* juveniles with different copper concentrations. **Aquaculture**, v. 278, n. 1, p. 97-100, 2008.

GALTSOFF, P. S. The american oyster *Crassostrea virginica* Gmelin. **Fish. Bull.**, v. 64, p. 421-425, 1964.

GATTO, L. C. S. Diagnóstico ambiental da bacia do rio Jaguaribe: diretrizes gerais para a ordenação territorial. **Salvador: IBGE**, 1999.

GEORGOPOULOS, G. A.; MJ YONONE-LIOY, R.; OPIEKUN, R. LIOY, P. Environmental copper: its dynamics and human exposure issues. **Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical Reviews**, v. 4, n. 4, p. 341-394, 2001

GIMENO-GARCÍA, Eugenia; ANDREU, Vicente; BOLUDA, Rafael. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. *Environmental pollution*, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Diagnóstico Ambiental da Bacia do Rio Jaguaribe; Diretrizes Gerais para a Ordenação Territorial. Ministério de planejamento e Orçamento. Salvador, 1999.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/v4/brasil/ce/aracati/panorama>> Acesso em, v. 6, 2016.

KENNISH, M. J. Pollution impacts on marine biotic communities. CRC Press, 1997.

KEHRIG, H.A. et al. Total and methyl mercury in different species of molluscs from two estuaries in Rio de Janeiro State. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 7, p. 1409-1418, 2006.

KEHRIG, H. A. et al. Bioconcentração e biomagnificação de metilmercúrio na baía de Guanabara. **Quim. Nova**, v. 34, n. 3, p. S1, 2011.

KJERFVE, Björn; MAGILL, K. Eo. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. **Marine geology**, v. 88, n. 3-4, p. 187-199, 1989.

KLEIN, V. Estudo sobre a composição do plâncton, no estuário do Rio Jaguaribe (Ceará-Brasil). 1976.

KRABBENHOFT, D. P.; RICKERT, D. A. Mercury Contamination of Aquatic Ecosystems. USGS. **US Geological Survey, USGS Fact Sheet FS-216-95**, p. 4, 1996.

GONÇALVES, R. S. L.; FREIRE, G. S. S.; NETO, V.N. Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. *Revista de Geologia*, v. 20, n. 1, p. 57-63, 2007.

LACERDA, L. D. et al. Bioavailability of heavy metals in sediments of two coastal lagoons in Rio de Janeiro, Brazil. **Hydrobiologia**, v. 228, n. 1, p. 65-70, 1992.

LACERDA, L. D. et al. Size and metal concentration in the mangrove mussel *Mytella guyanensis* (Mollusca: Bivalva) from Baía de Sepetiba, Brazil. **Revista de Biologia Tropical**, v. 31, n. 2, p. 333-335, 1983.

LACERDA, L.D. ; ABRAO, J.J. 1987. Metal geochemistry in sediments of a naturally eutrophic coastal lagoon. **Cien.Cult.** 39: 186-188

LACERDA, L. D. **Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangroove Ecosystems**. Japan: ISME, 1998. p. 65 n.2

LACERDA, L. D.; SENA, D. D. Estimativas de cargas de nitrogênio, fósforo e metais pesados de interesse ambiental para as bacias inferiores do litoral do Estado do Ceará. **Estimativas de cargas de nitrogênio, fósforo e metais pesados de interesse ambiental para as bacias inferiores do litoral do Estado do Ceará**, 2005.

LACERDA, L. D. ; SANTOS, A. F.; MARINS, R. V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. **Química Nova**, 30, n.2, p. 366-369, set.2006

LACERDA, L.D; DOS SANTOS, A. F.; MARINS, R.V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 366, 2007.

LACERDA, L.D. et al. Mercury Emission Factors from Intensive Shrimp Aquaculture and Their Relative Importance to the Jaguaribe River Estuary, NE Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, p. 657–661, sep.2011

LATOUCHE, Y. David; MIX, Michael C. The effects of depuration, size and sex on trace metal levels in bay mussels. **Marine Pollution Bulletin**, v. 13, n. 1, p. 27-29, 1982.

LIU, W.; DENG, P. Y. Accumulation of cadmium, copper, lead and zinc in the pacific oyster, *Crassostrea gigas*, collected from the Pearl River estuary, Southern China. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 78, n. 6, p. 535-538, 2007.

LUOMA, Samuel N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—a review. **Science of the total environment**, v. 28, n. 1, p. 1-22, 1983.

MAANAN, Mohamed. Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. **Environmental Pollution**, v. 153, n. 1, p. 176-183, 2008.

MASON, R. P.; REINFELDER, J.R.; MOREL, F.M.M.. Bioaccumulation of Mercury na methylmercury. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s.I], v. 80, n. 1, p. 915-921, fev. 1995.

MARTINČIĆ, D. et al. Distribution of Zn, Pb, Cd and Cu between seawater and transplanted mussels (*Mytilus galloprovincialis*). **Science of the total environment**, v. 119, p. 211-230, 1992.

MARINS, R. V.; LACERDA, L. D.; ABREU, I. M.; DIAS, F. J. S., 2003. **Efeitos da açudagem no rio Jaguaribe**. *Ciência Hoje*, v.33, n. 197, p. 66-70, set. 2003.

MARINS, Rozane V. et al. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. **Química Nova**, v. 27, p. 763-770, 2004.

MEYER, U.; HAGEN, W.; MEDEIROS, C. Mercury in a northeastern Brazilian mangrove area, a case study: potential of the mangrove oyster *Crassostrea rhizophorae* as bioindicator for mercury. **Marine Biology**, v. 131, n. 1, p. 113-121, 1998.

MIRANDA, Marcio Rodrigues et al. Mercúrio em sistemas aquáticos: fatores ambientais que afetam a metilação. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 240-251, 2007.

MOREL, François MM; KRAEPIEL, Anne ML; AMYOT, Marc. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. **Annual review of ecology and systematics**, v. 29, n. 1, p. 543-566, 1998.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. Mercury. In: **Heavy Metals in Natural Waters**. Springer New York, 1984. p. 125-160.

OCHOA, V.; BARATA, C.; RIVA, M. C. Heavy metal content in oysters (*Crassostrea gigas*) cultured in the Ebro Delta in Catalonia, Spain. **Environmental monitoring and assessment**, v. 185, n. 8, p. 6783-6792, 2013.

OLIVARES-RIEUMONT, S. et al. Mercury levels in sediments and mangrove oysters, *Crassostrea rizophorae*, from the North Coast of Villa Clara, Cuba. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 88, n. 4, p. 589-593, 2012.

ORREN, M. J. et al. Variations in trace metal content of the mussel *Choromytilus meridionalis* (Kr.) with season and sex. **Marine Pollution Bulletin**, v. 11, n. 9, p. 253-257, 1980.

OTCHERE, Fred A. Heavy metals concentrations and burden in the bivalves (*Anadara* (*Senilia*) *senilis*, *Crassostrea tulipa* and *Perna perna*) from lagoons in Ghana: Model to describe mechanism of accumulation/excretion. **African Journal of Biotechnology**, v. 2, n. 9, p. 280-287, 2003.

PAEZ-OSUNA, F.; RUIZ-FERNANDEZ, C. Trace metals in the Mexican shrimp *Penaeus vannamei* from estuarine and marine environments. **Environmental Pollution**, v. 87, n. 2, p.

PAULA, D.P.; MORAIS, J.O.; PINHEIRO, L.S. Análise Geoambiental do estuário do Rio Jaguaribe-CE: Tensores naturais e antrópicos In: VI SIMPÓSIO NACIONAL DE GEOMORFOLOGIA; REGIONAL CONFERENCE ON GEOMORPHOLOGY, n. 6, 2006. Goiânia. Anais... Goiânia: International Association of Geomorphology, 2006. 11p.

PAULA; GIODA, 2013. Determinação de metais por ICP-MS e ICP OES em diferentes matrizes ambientais [relatório na internet]. Rio de Janeiro; 2013 [acesso em 13 set 2017]. Disponível em:

[https://www.pucRio.br/ensinopesq/ccpg/pibic/relatorio\\_resumo2013/relatorios\\_pdf/ctc/QUI/QUI-Pedro%20Henrique%20Magacho%20de%20Paula.pdf](https://www.pucRio.br/ensinopesq/ccpg/pibic/relatorio_resumo2013/relatorios_pdf/ctc/QUI/QUI-Pedro%20Henrique%20Magacho%20de%20Paula.pdf)

PATCHINEELAM, S.R., 1987. Release of metals from fluvial sediment suspension during mixing with seawater. Laboratory experiments. In: Ann. Congr. Brazil. Geoquim. 1: 135-142.

PEDROZO, Maria de Fatima Menez et al. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. In: Cadernos de Referencia Ambiental, 002. CRA, 2001.

PERIN, G. et al. A five-year study on the heavy-metal pollution of Guanabara Bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavailability by means of geochemical speciation. *Water Research*, v. 31, n. 12, p. 3017-3028, 1997.

PHILLIPS, D.J.H.; RAINBOW, P.S. Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants. Chapman and Hall, London. 2ed. 1994. 371p.

RAINBOW, P. S.: Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. **Mar. Pol. Bul.**, Great Britain, 1995. p. 183-192

REZENDE, CE de; LACERDA, LD de. Metais pesados em mexilhões *Perna perna* no litoral do estado do Rio de Janeiro. **Rev. Brasil. Biol.**, v. 46, n. 1, p. 239-247, 1986.

- RIOS, J.H.L. Ostras de mangue (*crassostrea rhizophorae*) como biomonitor de poluição por mercúrio em quatro estuários cearenses. 2016. f.49. Tese (Monografia em Oceanografia) – Instituição de Ciências do Mar, Fortaleza, 2016
- RODRIGUES, M.A.; SILVA, P. P; GUERRA, W. Cobre. **Química nova na escola**, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.
- SELIN, N. E. Global biogeochemical cycling of mercury: a review. *Annual Review of Environment and Resources*, v. 34, 2009.
- SALOMONS, W. ; FORSTNER U.,1984. **Metals in the hydrocycle**. Springer Verlag, Berlin, 349pp
- SHIRNESHAN, G. et al. Oyster *Saccostrea cucullata* as a biomonitor for Hg contamination and the risk to humans on the coast of Qeshm Island, Persian Gulf, Iran. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 88, n. 6, p. 962-966, 2012.
- SILVA, C. A. R.; P. S. RAINBOW; B. D. SMITH; Z. L. SANTOS: Biomonitoring of trace metal contamination in the potengi estuary, Natal (Brazil), using the oyster *crassostrea rhizophorae*, a local food source. *Water Research*, Great Britain, 6 Mar. 2001. n. 17, p. 4072–4078
- SOUZA, C.M.M., PESTANA , M.H.D; LACERDA L.D., 1986. Geochemical partitioning of heavy metals in sediments of three along the Rio de Janeiro coast (Brazil). **Sci.Tot. Environm.** 58: 63-72
- SRH. SECRETARIA DOS RECURSOS HÍDRICOS DO CEARÁ. Plano Estadual de Recursos Hídricos, Fortaleza, Ce 1992.
- STOKSTAD, E. "Biomonitoring." Merriam-Webster.com. Merriam-Webster, n.d. Web. 9 July 2017. Disponível em: <<https://www.merriam-webster.com/medical/biomonitorgin>> Acesso: 6/07/17.
- VAISMAN, A.G. Caracterização da ostra de mangue, *Crassostrea rhizophore* (Guilding, 1828), como biomonitor de poluição por mercúrio em estuários cearenses. 2003. 48f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2003.
- VAISMAN, G.; MARINS, R.V.; LACERDA, L.D. Characterization of the Mangrove Oyster, *Crassostrea rhizophorae*, as a Biomonitor for Mercury in Tropical Estuarine Systems, Northeast Brazil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, p. 582–588, dec.2004.
- TACON, Albert GJ; FORSTER, Ian P. Aquafeeds and the environment: policy implications. **Aquaculture**, v. 226, n. 1, p. 181-189, 2003.
- UNEP, Global Mercury Assessment. United Nations Environment Programme. **Chemicals, Geneva, Switzerland**, 2002.

YESUDHASON, Poullose et al. Distribution patterns of toxic metals in the marine oyster *Saccostrea cucullata* from the Arabian Sea in Oman: spatial, temporal, and size variations. **SpringerPlus**, v. 2, n. 1, p. 282, 2013.

WILLIAMSON, P. Variables affecting body burdens of lead, zinc and cadmium in a roadside population of the snail *Cepaea hortensis* Müller. **Oecologia**, v. 44, n. 2, p. 213-220, 1980.

WHO et al. **Copper Geneva 1998**. World Health Organization, 1998.