

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

JULYANNE TORRES BEZERRA DE MÉLO

ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS POR GASTRÓPODES DE MANGUEZAIS DA COSTA BRASILEIRA

JULYANNE TORRES BEZERRA DE MÉLO

ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS POR GASTRÓPODES DE MANGUEZAIS DA COSTABRASILEIRA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Maria Mendonça de Albuquerque Melo

Catalogação na fonte Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

M528a Mélo, Julyanne Torres Bezerra de.

Acumulação de elementos químicos por gastrópodes de manguezais da Costa Brasileira. / Julyanne Torres Bezerra de Melo. - Recife, 2019.

110 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Maria Mendonça de Albuquerque Melo.

Tese (doutorado) — Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2019.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia nuclear. 2. Contaminantes químicos. 3. Ecotoxicologia. 4. Toxicologia ambiental. I. França, Elvis Joacir de, orientador. II. Melo, Ana Maria Mendonça de Albuquerque, coorientadora. III. Título.

621.48 CDD (22. ed.)

UFPE/BDEN-2019/29

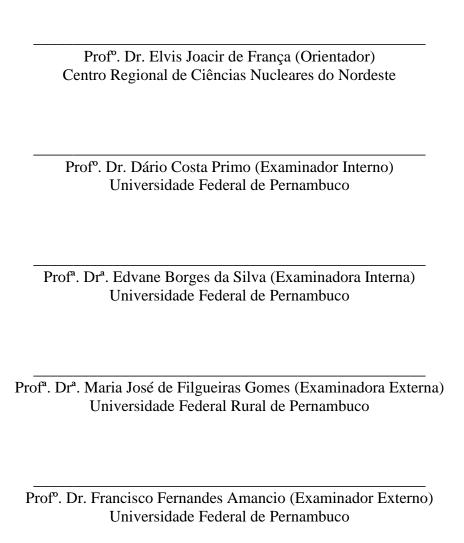
JULYANNE TORRES BEZERRA DE MÉLO

ACUMULAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS POR GASTRÓPODES DE MANGUEZAIS DA COSTA BRASILEIRA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Aprovada em: 05/07/2019.

BANCA EXAMINADORA



A meus pais, Juarez e Livanete, e meu irmão, Miguel Neto.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos e permitir que meus sonhos sejam concretizados.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elvis Joacir De França, pela paciência, cumplicidade, amizade, acreditar em meu potencial e por desempenhar o papel de orientador com bastante competência.

À minha coorientadora, Profa. Ana Maria Mendonça de Albuquerque Melo, pela amizade, paciência e confiança desde a graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE) por tornarem possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Serviço de Análises Ambientais do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), por receberem-me no desenvolvimento e realização deste trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) e ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN-UFPE).

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) pelo aprendizado propiciado.

Aos professores componentes do comitê de acompanhamento e banca avaliadora, pela disponibilidade e contribuição para enriquecimento de meu trabalho.

Aos servidores do CRCN-NE pelo auxílio e contribuição no desenvolvimento das atividades laboratoriais.

Aos servidores do Departamento de Energia Nuclear pela disponibilidade sempre que solicitados.

Às secretárias Kalydja e Nilvânia pelo apoio e cordialidade sempre que solicitadas.

Aos meus colegas e companheiros do doutorado pela amizade, companheirismo e horas de estudo compartilhadas.

A todos meus amigos do SEAMB, pelo auxílio nas coletas, nas atividades de laboratório, pela companhia na hora do café e todos os momentos compartilhados. Sem vocês, a batalha seria mais difícil.

A todos os meus amigos e familiares, em especial, pelo apoio e pela compreensão nos momentos de renúncia.

À minha avó Gasparina (*In memoriam*), pelo amor, carinho e exemplo de vida, sei que estaria feliz e orgulhosa desta conquista.

À minha mãe, Livanete, pelo apoio incondicional ao longo deste processo de tese e de muitos outros. Obrigada por acreditar em mim, mesmo quando eu não acreditava. Você é minha fortaleza.

Ao meu pai, por tudo que me ensinou. Obrigada pela sua generosidade e simplicidade. Pelo amor incondicional, pelo carinho e afeto.

Obrigada, Miguel, pelo amor e cumplicidade. Obrigada por estar ao meu lado, sempre. Você é o melhor irmão que Deus poderia me presentear!

À minha cunhada, Manuela, pela amizade e compreensão nos momentos de ausência.

Ao meu sobrinho, Tomé, por todo amor que fez brotar em mim.

À Gisele e Pepê pela alegria e companheirismo no silêncio das horas de estudo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior por meio da Bolsa de Doutoramento concedida.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

Muito obrigada!!!

RESUMO

Os gastrópodes terrestres de manguezais podem ser empregados como biomonitores, devido à adaptabilidade às condições ambientais, ocupação dos mais variados nichos ecológicos, à baixa mobilidade, se comparados com os demais animais, e capacidade de acumulação de substâncias químicas. No entanto, não foi encontrado na literatura especializada, nenhuma espécie de molusco terrestre utilizada em programas de biomonitoramento para a avaliação de qualidade ambiental de manguezais. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar a acumulação de As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Th, U e Zn nos tecidos moles de moluscos das espécies Littoraria angulifera, Melampus coffea e Neritina virginea, nativas de manguezais da Costa Brasileira. Indivíduos das três espécies foram coletados em 27 manguezais dos Estados do Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco e Rio de Janeiro. Após a separação do tecido mole, liofilização e cominuição, porções analíticas das amostras e dos materiais de referência foram solubilizadas com ácido nítrico, seguindo-se pela determinação dos analitos por técnicas de quantificação química. Os moluscos da espécie L. angulifera, M. coffea e N. virginea apresentaram similaridade de acordo com as concentrações medianas de Fe, K, Mn e Mo, entretanto, moluscos da espécie L. angulifera destacaram-se pelas altas concentrações de Cd, Cu, Sb e Zn. Os animais da espécie M. coffea apresentaram concentrações elevadas de As, Fe, Mo, Pb e Zn nos tecidos. Os moluscos N. virginea apresentaram elevadas concentrações de Ca, Ni e Sr nos manguezais avaliados. Dentre as espécies estudadas, L. angulifera apresentou maior capacidade de acumulação de elementos químicos tóxicos. A partir da análise de agrupamento dos dados de L. angulifera, os manguezais mais impactados foram Maria Farinha – PE, Espaço Ciência - PE, Rio Formoso - PE e Barra de Guaratiba - RJ. Desse modo, é sugerido o emprego de L. angulifera como biomonitor da qualidade ambiental de manguezais.

Palavras-chave: Contaminantes químicos. Ecotoxicologia. Toxicologia ambiental

ABSTRACT

Mangrove terrestrial gastropods can be used as biomonitors, due to their adaptability to environmental conditions, to the most varied ecological niches occupied, their low mobility, when compared to other animals, and to the accumulation capability of chemical substances. However, there is no clearly defined terrestrial mollusk species for the environmental evaluation quality of mangroves. Therefore, this work aimed atthe evaluation the accumulation of As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Th, U and Zn in the soft tissues of mollusk species *Littoraria angulifera*, *Melampus* coffea and Neritina virginea, from several Brazilian coastal mangroves. Individuals of each specie were collected in mangroves from Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco and Rio de Janeiro States, Brazil. After separation of the soft tissue, lyophilization and comminution, analytical portions of the samples and reference materials were solubilized with nitric acid, followed by analyte determination by analytical techniques available at CRCN-NE. Mollusks of the species L. angulifera, M. coffea and N. virginea presented similarity according to the median concentrations of Fe, K, Mn and Mo; however, L. angulifera mollusks were highlighted by the high concentrations of Cd, Cu, Sb and Zn. M. coffea showed high concentrations of As, Fe, Mo, Pb and Zn in the tissues. Even though the low number of samples analyzed, N. virginea presented high concentrations of Ca, Ni and Sr in the evaluated mangroves. Among studied species, L. angulifera presented greater capacity of accumulation of toxic chemical elements. From cluster analysis of L. angulifera data, the most impacted mangroves were Maria Farinha - PE, Espaço Ciência -PE, Rio Formoso - PE and Barra de Guaratiba - RJ. Therefore, L. angulifera is suggested as biomonitor of the environmental quality mangroves.

Keywords: Contaminants. Ecotoxicology. Environmental toxicology.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa mundial das zonas de distribuição de manguezais e o número de	
espécies de mangue ao longo de cada região	18
Figura 2 – Distribuição da biodiversidade no ecossistema manguezal	19
Figura 3 – Anatomia de um gastrópode típico	23
Figura 4 – Indivíduo de <i>Littoraria angulifera</i> em raiz de <i>Rhizophora mangle</i>	24
Figura 5- Indivíduos de Melampus coffea na raiz de Rhizophora mangle	25
Figura 6 – Indivíduo de <i>Neritina virginea</i> em raiz de <i>R. mangle</i>	27
Figura 7 – Sistema Biológico dos Elementos – SBE*.	32
Figura 8 – Esquema representativo do funcionamento do EDXRF	34
Figura 9 – Esquema de uma lâmpada de cátodo oco	36
Figura 10 – Funcionamento do espectrômetro de absorção atômica	36
Figura 11 – Esquema do funcionamento do ICP-MS	39
Figura 12 – Localização das unidades amostrais para a coleta de gastrópodes terrestres	41
Figura 13 – Ilustração da biometria dos moluscos com paquímetro digital	43
Figura 14 – Liofilizador Savant MicroModulyo	43
Figura 15 - Moinho planetário de bolas modelo PM200 (à esquerda) e amostra	
cominuída armazenada em sacos descontaminados (à direita)	44
Figura 16 – Equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia –	
EDXRF	45
Figura 17 – Espectrômetro de Absorção Atômica por chama VARIAN AAS 220 FS	47
Figura 18 - Equipamento GFAAS, modelo 240 ZEEMAN com forno de grafite	
GTA120	48
Figura 19 – Equipamento ICP-MS, modelo NexION300D da Perkin Elmer	49
Figura 20 – Comparação entre concentrações (mg kg ⁻¹) de As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K,	
Mg, Mn e Mo obtidas nas espécies L. angulifera (L), M. coffea (M) e N.	
virginea (N)	58
Figura 21 – Comparação das concentrações de Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Th, U e Zn	
obtidas em moluscos das espécies L. angulifera (L), M. coffea (M) e N.	
virginea (N)	59
Figura 22 – Gráficos radar para as concentrações médias de Fe, Th e U para a espécie	
Littoraria angulifera nos locais estudados.	67

Figura 23 – Gráficos radar indicando as concentrações médias de Cl, K e Na para a	
espécie Littoraria angulifera nos locais estudados.	.69
Figura 24 - Dendrograma sintetizando agrupamento dos manguezais de acordo com	
suas semelhanças.	.70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites de detecção para a quantificação de elementos químicos por ICP-	
MS	.38
Tabela 2 - Espécies de moluscos coletadas em cada local de amostragem	.42
Tabela 3 – Condições analíticas para determinação de elementos químicos por	
EDXRF. Analitos ordenados pelo número atômico	.46
Tabela 4 – Condições analíticas para a determinação de Cu e Mn por FAAS	. 47
Tabela 5 – Parâmetros utilizados nas análises químicas por GFAAS	.48
Tabela 6 – Condições operacionais do ICP-MS	. 50
Tabela 7 – Analitos analisados por ICP-MS	. 50
Tabela 8 – Valores obtidos e certificados (mg kg ⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para os materiais de referência SRM 2976 <i>Mussel tissue</i> , SRM 1547 <i>Peach leaves</i> e RM 8415 <i>Egg Powder</i> analisados por EDXRF	55
Tabela 9 – Frações de massa dos valores obtidos e certificados (mg kg ⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 1577b <i>Bovine Liver</i> analisado por FAAS.	56
Tabela 10 – Concentrações dos valores obtidos e certificados (mg kg ⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para os materiais de referência SRM 1577b <i>Bovine Liver</i> e IAEA 155 <i>Trace Elements in Whey Powder</i> , analisados por GFAAS	57
Tabela 11 – Frações de massa dos valores obtidos e certificados (mg kg ⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 1577b <i>Bovine Liver</i> analisado por ICP-MS.	57
Tabela 12 – Índices de acumulação definidos a partir das concentrações de elementos químicos em cada espécie para o cenário considerando as três espécies	

estudadas (Índice 1) e índices recalculados após exclusão de N. virginea	
(Índice 2)60)
Tabela 13 – Estatística descritiva com os valores médios, mínimos e máximos	2
Tabela 14 - Matriz de correlação de Pearson para as concentrações de elementos	
químicos determinados em L. angulifera63	}

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1	Distribuição de manguezais	17
2.2	Filo Mollusca	20
2.2.1	GASTRÓPODES	20
2.2.1.1	Littoraria angulifera	22
2.2.1.2	Melampus coffea	25
2.2.1.3	Neritina virginea	26
2.3	Bioacumulação de elementos químicos em espécies de moluscos para a	
	monitoração ambiental	28
2.4	Influências ambientais sobre a acumulação de elementos químicos em	
	gastrópodesgastrópodes	29
2.5	Elementos químicos em ecossistemas	31
2.6	Técnicas analíticas	33
2.6.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDX	KRF) 33
2.6.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	35
2.6.3	ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE	
	ACOPLADO	37
3	MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1	Áreas de estudo	40
3.2	Amostragem	41
3.3	Preparação das amostras para análise	44
3.3.1	PREPARO QUÍMICO DAS AMOSTRAS	44
3.4	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)	45
3.5	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS)	46
3.6	Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite (GFAAS)	47
3.7	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-M	(S) 48
3.8	Incerteza analítica	50
3.9	Qualidade do procedimento analítico	51
3 10	Análise estatística	51

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO53
4.1	Qualidade dos procedimentos analíticos53
4.1.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF) 54
4.1.2	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS)55
4.1.3	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR FORNO DE
	GRAFITE (GFAAS)56
4.1.4	ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE
	ACOPLADO (ICP-MS)56
4.2	Seleção da espécie de gastrópode acumuladora de elementos químicos em
	manguezais58
4.3	Biomonitoração de elementos químicos utilizando L. angulifera61
5	CONCLUSÕES
6	PERSPECTIVAS FUTURAS73
	REFERÊNCIAS74
	APÊNDICE A – MÉDIAS E DESVIO PADRÃO (DP) DAS
	CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS NOS LOCAIS
	ESTUDADOS87
	APÊNDICE B – COMPARAÇÃO ENTRE AS FRAÇÕES DE MASSA
	DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DETERMINADAS EM TODAS AS
	LOCALIDADES ESTUDADAS PARA MOLUSCOS DA ESPÉCIE
	LITTORARIA ANGULIFERA89
	APÊNDICE C – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE ELEMENTOS
	QUÍMICOS99
	APÊNDICE D – GRÁFICOS RADAR INDICANDO AS
	CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PARA A
	ESPÉCIE LITTORARIA ANGULIFERA NOS LOCAIS ESTUDADOS 100

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento dos impactos ambientais causados pelo desenvolvimento de grandes centros urbanos e industriais na Zona Costeira é necessário para a promoção de políticas de proteção ambiental e preservação dos recursos naturais, minimizando as consequências desses impactos para a população. Sendo assim, a identificação dos elementos químicos acumulados nos ecossistemas costeiros pode ser uma ferramenta eficaz de controle da qualidade ambiental ao mesmo tempo que possibilita a definição de valores de referência para estudos de impactos ambientais.

Principalmente por sua riqueza em matéria orgânica e biodiversidade, bem como por sofrerem influências das bacias hidrográficas e da ação de marés, os manguezais devem ser monitorados quanto à qualidade ambiental por meio das análises químicas nas mais diversas matrizes como solo, folhas e animais invertebrados. (FUGE et al., 1993; MÉLO, 2014; PAIVA, 2014; SANTOS, 2016a; SANTOS, 2016b; ALHEJOJ et al., 2017).

Dentre os invertebrados encontrados nos manguezais brasileiros, moluscos apresentam uma ampla variedade de espécies, muitas delas ainda pouco estudadas, como por exemplo, gastrópodes das espécies *Littoraria angulifera* (Lamark, 1822), *Melampus coffea* (Linnaeus, 1758) e *Neritina virginea* (Linnaeus, 1758). Para as duas primeiras espécies, foram identificadas altas concentrações de elementos químicos como Cu (259 mg kg⁻¹) e Zn (10.000 mg kg⁻¹), consideradas tóxicas e, até mesmo, letais para outras espécies de moluscos (MÉLO, 2014).

Com isso, essa condição aguçou a curiosidade e o interesse de se aprofundar o conhecimento sobre a capacidade de acumulação destes e de outros elementos químicos nestas espécies visando expandir sua aplicabilidade como monitores da qualidade ambiental, visto que por apresentar ciclos de desenvolvimento em diferentes compartimentos do manguezal, o gastrópode pode representar um retrato mais abrangente da situação do ambiente avaliado (LEME, 1995; RUPERT et al., 2005; MÉLO, 2014; SANTOS, 2016b).

Esta tarefa é facilitada pela abundância desses animais nativos em muitos manguezaise pela fácil coleta, pois apresentam baixa mobilidade. Porém, há uma escassez de dados quanto à caracterização química de espécies de gastrópodes nativos deste ecossistema. Diante da importância de projetos que valorizam a utilização da biodiversidade local e assumindo-se a hipótese de que a proximidade dos rios e oceanos pode aumentar o aporte de elementos químicos provenientes dos grandes centros urbanos no habitat e influenciar a absorção destes elementos pelos animais nativos dos manguezais, o presente trabalho tem como objetivo

avaliar a acumulaçãode As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Th, U e Zn nos tecidos moles de espécies de gastrópodes terrestres das espécies *Litoraria* angulifera, *Melampus coffea* e *Neritina virginea*,nativas de manguezais da Costa Brasileira, mais precisamente dos mangues dos Estados da Paraíba, Pernambuco, Rio de Janeiro e Rio Grande do Norte.

Objetivando qualificar o potencial de uso em biominotaração ambiental de moluscos de ocorrência natural em manguezais brasileiros, desenvolveu-se este trabalho que contempla como objetivos secundários:

- ✓ Comparar a acumulação de elementos químicos nas diferentes espécies de moluscos estudadas.
- ✓ Identificar os manguezais mais impactados pelas atividades antrópicas.
- ✓ Verificar se há correlação entre os elementos químicos estudados.
- ✓ Classificar os manguezais de acordo com a influência antrópica.
- ✓ Verificar se há similaridade entre os manguezais estudados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O manguezal é um ecossistema característico de regiões tropicais e subtropicais, localizado em regiões de contato entre rios e oceanos, em terrenos baixos e planos às margens das lagunas, com solos inundados pelas marés, ricos em matéria orgânica e com grande variação de salinidade.

Dentre os ecossistemas da Costa Brasileira, os manguezais são considerados indicadores ambientais relevantes de integridade da Zona Costeira por sofrerem influência das bacias hidrográficas ao mesmo tempo em que sofrem ação das marés, recebendo o aporte marinho e grande carga de substâncias químicas do continente, que permanecem retidos nesse ecossistema. Esta é uma das características dos manguezais, ou seja, a retenção de sedimentos pela vegetação. Sua vegetação característica e variedade de nichos ecológicos, proporcionam o habitat e berçário para muitas espécies. Além disso, desempenham diversas funções econômicas e ambientais, destacando-se a proteção da costa e a participação na ciclagem de elementos químicos a partir da decomposição de matéria orgânica por bactérias e fixação destas substâncias (ALVES, 2001).

Segundo a Lei Federal nº 12.651/2012 (BRASIL, 2012a), os manguezais, em toda a sua extensão são caracterizados como Área de Preservação Permanente (APP). No entanto, ainda há poucos trabalhos NA LITERATURA QUE REPORTEM dados sobre a caracterização química desses ecossistemas, principalmente com relação às concentrações de elementos químicos dos principais compartimentos ecológicos.

O aporte marítimo e fluvial de resíduos industriais e domésticos ficam retidos, INICIALMENTE, nos solos dos manguezais que fornecem estes elementos químicos para plantas e animais (MILLER, 1984). Estudando esses compartimentos, os processos de entrada de elementos químicos são avaliados, permitindo realizar inferências no grau de conservação dos manguezais.

2.1 Distribuição de manguezais

Manguezais estão distribuídos mundialmente em 112 países, com área total estimada de 170.000 km², representando 0,7% das florestas tropicais no mundo conforme ilustrado na Figura 1 (IBGE, 1991; ALVES, 2001; CORREIA; SOVIERZOSKI, 2005; GIRI et al., 2011; BASHA, 2018; ICMBio, 2018). No Brasil, pode ser encontrado desde o Cabo Orange, no

Amapá, ao litoral de Laguna, no Estado de Santa Catarina. Os manguezais brasileiros perfazem cerca de 7% dosmanguezaisno mundo distribuídos em mais de 12.000 km², tornando-se o Brasil, o terceiro país em área total de manguezais (LACERDA, 2009; GIRI et al., 2011).

NORTH
AMERICA

PACIFIC

SOUTH
AMERICA

OCEAN

OCEAN

OCEAN

ALSTRALIA

Figura 1 – Mapa mundial das zonas de distribuição de manguezais e o número de espéciesde mangue ao longo de cada região

Fonte: GIRI et al., 2011.

O habitat típico criado pela vegetação densa e águas rasas e calmas também são fundamentais para a reprodução de várias espécies, principalmente de crustáceos e peixes, além de servirem como área de alimentação e abrigo de aves tanto nativas quanto migratórias (ALVES, 2001; PRATES et al., 2010). Contudo, o aspecto lamoso dos manguezais, suas características químicas e o desconhecimento de sua relevância podem dificultar ações conservacionistas desses ecossistemas estuarinos (PAIVA, 2014).

Apesar da pouca diversidade quanto ao número de espécies, a vegetação dos manguezais é considerada exuberante. Em Pernambuco, as espécies mais frequentes são *Rhizophora mangle, Conocarpus erectus, Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaueriana*. Devido ao desmatamento ocasionado pelo emprego dessas espécies como lenha e uso na construção civil, exemplares de porte arbóreo (8 m a 10 m) são menos frequentes. Rica em tanino, o córtex da *Rhizophora mangle* é usada para tingir linhas, redes de pesca epeças artesanais em cerâmica, bem como suas substâncias podem ser empregadas na indústria farmacêutica devido a sua ação cicatrizante e antioxidante (GODOY, 1997; MELCHOR et al., 2001; BERENGHER et al., 2006; LIMA, 2007).

Devido à adaptabilidade dessa vegetação característica, os manguezais possuem uma variedade de nichos ecológicos que resultam em fauna diversa com representantes

depraticamente todos os filos (ALVES, 2001). A ilustração desta biodiversidade pode ser observada na Figura 2.

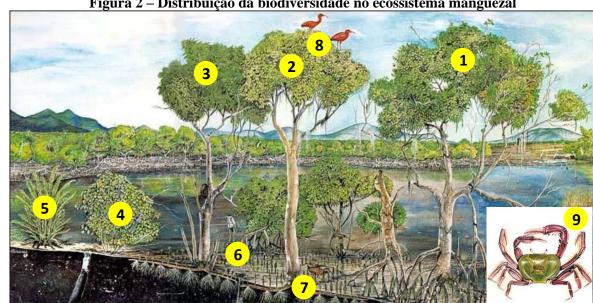


Figura 2 – Distribuição da biodiversidade no ecossistema manguezal

- (1) Rhizophora mangle (Mangue-vermelho ou Bravo), (2) Avicenia schauerinana (Mangue-seríba ou Seríuba), (3) Laguncularia racemosa (Mangue-branco), (4) Hibiscus tiliaceus (Hibisco ou Algodãozinho-da-praia),
- (5) Acrosticum aureum (Samambaia-do-mangue), (6) Ardea cocoi (Garça-cinzenta), (7) Aramides mangle (Saracura-do-mangue), (8) Eudocimus ruber (Guará) e (9) Ucides cordatus (Carangueijo-uçá).

Fonte: Modificado de Centro de Biologia Marinha - Cebimar (2008).

Observa-se abundância de organismos invertebrados no ecossistema manguezal, sendo os representantes dos filos Mollusca e Crustacea os mais representativos (ADAMS, 2000; FARRAPERA et al., 2009). Esta disponibilidade e diversidade de espécies no ambiente ressaltam o fato de que moluscos são os mais recorrentes em pesquisas envolvendo manguezais (OEHLMANN; OEHLMANN, 2003; FERREIRA-JR et al., 2014).

Dentre as espécies representativas da malacofauna dos manguezais brasileiros, estão os gastrópodes Littoraria angulifera, Littoraria flava, Melampus coffea, Nassarius vibex, Neritina virginea e Thais haemastoma (MATTHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006; MILOSLAVICH et al., 2011).

2.2 Filo Mollusca

No reino animal, os moluscos compreendem um dos grupos mais dificilmente definíveis devido a sua variabilidade de forma e às adaptações funcionais e ambientais sofridas pelos seus representantes. Quanto ao número de espécies, é o segundo maior filo de invertebrados e está dividido em sete classes principais classes, correspondendo a mais de 130.000 espécies conhecidas; destas sete classes, a mais predominante é a Gastropoda com 80% das espécies, a classe Bivalve constitui a maior parte restante (15%). As outras cinco classes, em ordem decrescente do número de espécies são Polyplacophora, Cephalopoda e, finalmente, Scaphopoda, Aplacophora eMonoplacophora (LEME, 1995; OEHLMANN; SCHULTE-OEHLMANN, 2003; RUPERT et al., 2005; ROSENBERG et al., 2009).

De maneira geral, os moluscos possuem circulação aberta (exceto a classe Cephalopoda), cujo principal meio de troca de substâncias no corpo é a hemolinfa. Apresentam digestão intracelular, alimentando-se a partir da rádula. A maioria das espécies possuem conchas externas ou internas, exceto algumas espécies de cefalópodes e lesmas. Genericamente, são compostos pelo pé, massa visceral, manto ou pálio e concha (LEME, 1995; RUPERT et al., 2005; MATTHEUS-CASCON; LOTUFO, 2006; BRUSCA; BRUSCA, 2007).

Originários do mar, os moluscos conquistaram outros ambientes naturais e possuem papéis importantes, como na participação da construção de ambientes de recifes por meio da sedimentação de suas conchas; alguns são excelentes indicadores de poluição química (LEME, 1995; CASTRO et al., 2000; MATTHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006; MILOSLAVICH et al., 2011).

2.2.1 GASTRÓPODES

O nome Gastropoda (do grego *Gaster* = Ventre + *podos* = pé) denomina a classe mais evoluída do filo Mollusca enumerosa em espécies, habitando uma vasta gama de habitats aquáticos e terrestres. Além disso, apresenta diversidade morfológica, transcendendo os limites do filo e permanecendo entre os invertebrados de maior adaptabilidade e resistência a variações extremas de temperatura, profundidade no ambiente marinho; altitude no ambiente terrestre; pressão de água ou ar; salinidade no meio aquático e umidade no meio terrestre. Sua presença em diferentes habitats se deve à grande variação morfológica observada nos sistemas

respiratórios, excretor, digestivo e reprodutor dos mais diferentes grupos que constituem a classe (LEME, 995; RUPERT et al., 2005; ROSENBERG et al., 2009).

Seus representantes são popularmente descritos como lesmas, caracóis, e caramujos, dependendo da sua interação com a água. Com exceção das lesmas, apresentam uma concha espiralada ou em forma de capuz com funções de proteção e abrigo (RUPERT et al., 2005; ROSENBERG et al., 2009). Convencionou-se chamar de pé a expansão musculosa de superfície ventral achatada em forma de sola que propicia a locomoção do animal por meio de deslizamento. Essa massa musculosa é fundida com a cabeça, formando uma peça, denominada cefalopódio ou massa cefalopediosa (RUPERT et al., 2005; ROSENBERG et al., 2009).

A concha univalve típica de gastrópode, geralmente é uma espiral cônica, composta de voltas tubulares que contém a massa visceral do animal. O vértice é composto pelas espirais mais a columela. Quimicamente, a concha de gastrópode típica, consiste em camadas mais internas e externas, constituídas de carbonato de cálcio, com deposição mineral, além de material proteico e orgânico. Na maioria dos gastrópodes, a velocidade de crescimento da concha diminui com a idade (LEME, 1995; HICKMAN et al., 2004; RUPPERT et al., 2005).

Quase todos os gastrópodes respiram por meio de cnetídios localizados nos prosobrânquios primitivos da cavidade do manto ou do tegumento. Os prosobrânquios mais evoluídos, caracterizados pela presença de um opérculo calcário ou córneo que permite fechar a cavidade da concha, respiram por meio de brânquias. Os opistobrânquios respiram por meio de uma única brânquia e os pulmonados têm uma porção muito vascularizada no manto que atua como um pulmão. Nesse caso, necessitam subir à superfície para troca gasosa, caso vivam em ambientes aquáticos (LEME, 1995; HICKMAN et al., 2004; RUPPERT et al., 2005; BRUSCA; BRUSCA, 2007).

Existem gastrópodes de, praticamente, todos os tipos de hábitos alimentares, sendo a maioria, herbívora, raspadores de partículas de algas do substrato. Na maioria dos gastrópodes, a rádula trata-se de um órgão de alimentação extremamente desenvolvido, que pode agir como um raspador, uma grosa, uma escova, um cortador, uma pinça ou um transportador. Depois da maceração com a rádula ou algum mecanismo triturador, a digestão é realizada por glândulas digestivas. Nos micrófagos, a maior parte da digestão é intracelular e ocorre nas glândulas digestivas (HICKMAN et al., 2004; RUPPERT et al., 2005; FERREIRA JÚNIOR, 2010).

Quase todos os gastrópodes têm seu aparelho excretor constituído de um único nefrídeo. O aparelho nervoso inclui três pares de gânglios conectados por nervos e órgãos sensoriais como olhos ou fotorreceptores, órgão táteis e quimiorreceptores. O osfrádio, área sensorial localizada no sifão inalante da maior parte dos gastrópodes, atua como quimioreceptor (HICKMAN et al., 2004; RUPPERT et al., 2005).

Com relação à reprodução, há gastrópodes monóicos e dióicos. Durante a cópula nas espécies monóicas, ocorre intercâmbio de espermatozóides ou de espermatóforos. Depois da cópula, cada par deposita seus ovos em galerias superficiais na terra. A maioria das espécies desta classe depositam seus óvulos e espermatozóides na água. Em outras espécies, a fecundação é interna e seus ovos fecundados podem ser depositados no plâncton ou nos substratos (HICKMAN et al., 2004; RUPPERT et al., 2005). A Figura 3 ilustra os principais órgãos de um gastrópode típico. Dentre os organismos colonizadores das árvores do mangue, estão os gastrópodes da família Littorinidae.

2.2.1.1 Littoraria angulifera

Moluscos da espécie *Littoraria angulifera* pertencem à classe Gastropoda, subclasse Caenogastropoda, ordem Littorinimorpha, superfamília Littorinoidea, família Littorinidae, subfamília Littorininae, gênero *Littoraria*. São encontrados em abundância na região costeira do nordeste brasileiro, habitando as raízes e folhas de *Rhizophora mangle, Avicenia* sp. e *Laguncularia racemosa* (ROSENBERG et al., 2009; MATTHEWS; KEMPF, 1970; REID, 1989; MATHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006).



Figura 3 – Anatomia de um gastrópode típico

Fonte: Brusca e Brusca (2007).

Algumas espécies de *Littoraria* eram anteriormente classificadas como *Littorina* (ANTWI; AKUNFI, 1987; PRINCZ, 1981), mas atualmente este gênero restringe-se às espécies do hemisfério norte (REID, 1985; REID, 1989). Sua concha pode atingir até 30 mm de comprimento. De espiral longa cônica e volta corporal lisa, apresenta teleoconcha com seis a oito voltas. A abertura da concha possui formato oval com lábio columelar liso e lábio externo fino. A concha apresenta variação na cor, sendo mais comum, aquelas de coloração bege com manchas irregulares axiais que variam da cor marrom à laranja (Figura 4). Opérculo córneo fino de cor marrom claro está presente nesta espécie (SMS, 2009a; MATHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006).

Trata-se de uma espécie neotropical que ocorre em florestas de mangue em ambos os lados do oceano Atlântico, ocupando zonas de maré alta. No Brasil, tem ocorrência do Ceará até Santa Catarina e em ilhas oceânicas. É o único littorinídeo encontrado exclusivamente em manguezais (MERKT; ELLISON, 1998; MATTHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006).



Figura 4 – Indivíduo de *Littoraria angulifera* em raiz de *Rhizophora mangle*.

Fonte: A Autora.

São terrestres quando adultos, em suas preferências alimentares incluem fungos marinhos, macroalgas e, principalmente, raízes de *R. mangle* (KOHLMEYER; BEBOUT, 1986; WATSON; NORTON, 1987; CHRISTENSEN, 1998; FIELDS; ELLINGTON, 1992). Entre seus predadores, têm-se espécies de peixes, crustáceos, aves e moscas parasitoides (REID, 1985; DUNCAN; SZELISTOWSKI, 1998).

Reid (1989) descreveu as espécies da família Littorinidae com exceção de *L. angulifera*, caracterizando suas estruturas quanto à morfologia, filogenia e evolução destas espécies, simplificando a taxonomia. Boulding e Alstyne (1993) identificaram diferenciações no crescimento e desenvolvimento de espécies do gênero *Littorina*. Estas espécies, quando comparadas a outros caramujos encontrados na região costeira, apresentaram crescimento mais significativo e maior resistência.

Sokolova e Berger (2000) verificaram que caramujos da espécie *Littorina saxatilis* de concha marrom apresentavam melhores níveis de sobrevivência do que os caramujos da mesma espécie de concha púrpura, o que sugere a possibilidade de diferentes níveis de adaptação em caracóis de mesma espécie, podendo proporcionar vantagem seletiva.

Erlandsson e Johannesson (1994) observaram o comportamento sexual de *Littorina littorea*, em que as fêmeas maiores, de acordo com o tamanho da concha, são mais férteis. Entretanto, de acordo com testes de fertilidade e evolução em caramujos de espécies do gênero *Littorina*, verificou-se maior sensibilidade a variações de temperatura para indivíduos desta espécie (CHASE; TOMAS, 1995; JOHANNESSON et al., 2010).

A família Littorinidae tem sido objeto de muitos estudos morfológicos, comportamentais e de variação da composição proteica. Na sua maioria, esses estudos foram realizados para esclarecer questões relacionadas com a estrutura da população ou problemas taxonômicos e sistemáticos. Entretanto, há na literatura, estudos utilizando moluscos da espécie *Littoraria angulifera* como

bioindicador de qualidade ambiental de manguezais (MARTÍNEZ et al., 2013) e biomarcador para tributilestanho, substância utilizada como antiincrustante em cascos de navios e embarcações (COSTA et al., 2013).

2.2.1.2 Melampus coffea

Melampus coffea, molusco pertencente à ordem Archaeopulmonata, subordem Archaeogastropoda, é uma espécie de caracol intertidal de concha ovalada, afinando em direção à base e bastante comum em manguezais brasileiros (Figura 5). A maioria dos caracóis é marrom com três faixas claras horizontais. A cor de fundo em alguns indivíduos pode variar de tons de cinza ou bege para marrom amarelado. A abertura é estreita e longa, com lábio externo e margem interna do rolamento com dois dentes. Ao contrário de muitos outros caracóis, M. coffea prescinde de opérculo (LEME, 1995; MATTHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006; SMS, 2009b; RUPPERT et al., 2005). É bastante comum em manguezais e marismas do oceano Atlântico, distribuindo-se do estado americano da Flórida ao Uruguai, inclusive nos manguezais da Costa Brasileira (MATTHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006).



Figura 5- Indivíduos de Melampus coffea na raiz deRhizophora mangle

Fonte: http://www.sms.si.edu/irlspec/images/Melamp_coffeu.jpg.

Entre os principais fatores determinantes da distribuição desses organismos, estão o tipo de sedimento, a alta salinidade, a umidade relativa, a proporção de submersão durante as marés altas, a composição específica da flora, a densidade de árvores do hábitat e a produção de serapilheira (PRICE, 1980; MCMAHON; RUSSEL-HUNTER, 1981; PROFFITT; DEVLIN, 2005; MAIA; TANAKA, 2007).

Esses caramujos respiram através da cavidade do manto, que funciona como um pulmão, porém ainda dependem da água para reprodução (RUSSEL-HUNTER et al., 1972).

Maia et al. (2012) acompanharam o ciclo reprodutivo e o desenvolvimento embrionário de *M. coffea* e concluíram que esta espécie é hermafrodita simultâneo, apresentando componentes masculinos e femininos distribuídos intercaladamente em seus folículos. Apresenta também um ciclo reprodutivo sincrônico bem definido, evidenciando-se períodos sucessivos de amadurecimento, de liberação dos ovos e de repouso (sem reprodução). Afirmaram também em seus estudos que, nos períodos de estiagem, não há atividade reprodutiva e que, após essa estação – quando os valores de pluviosidade aumentam e a salinidade diminui – as populações são bastante densas e predominam indivíduos de menor tamanho.

A alimentação ocorre diretamente no substrato durante a maré baixa, contribuindo para a degradação da serapilheira. Realizam um processo de migração vertical diária, subindo na vegetação para não se afogarem com a maré alta (PROFITT; DEVLIN, 2005; MAIA; TANAKA, 2007; TAVARES et al., 2011).

2.2.1.3 *Neritina virginea*

Moluscos da espécie *Neritina virginea* (Linnaeus, 1758) pertencem à família Neritidae e estão amplamente distribuídos na costa americana, desde a Flórida, nos EUA, até o Sul do Brasil. São animais herbívoros que se alimentam de plantas em decomposição e algas. Apesar de serem caramujos originários de mangues/estuários, também são muito utilizados em aquários de água doce, devido a sua adaptabilidade e colorido atrativo (ROSEMBERG et al., 2009; CRUZ-NETA-HENRY-SILVA, 2013).

N. virginea (Figura 6) tem uma concha com grande variedade de cor, dependente do ambiente. Seu opérculo geralmente é preto, possui tentáculos finos e longos, que podem passar o tamanho do corpo das conchas em comprimento e só ficam à mostra em ambiente seguro (PAIVA; COELHO, 2005; MATTHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006).



Figura 6 – Indivíduo de Neritina virginea em raiz de R. mangle

Fonte: A Autora.

Neritina virginea é uma espécie dioica, de fecundação interna, com reprodução em águas salobras. Possui desenvolvimento encapsulado não-planctônico, ou metamorfose intracapsular. Após a fecundação, a fêmea deposita as cápsulas de ovos em qualquer substrato disponível, mas principalmente em folhas caídas de *Rhizophora mangle*. Todo o crescimento da larva se dá no interior da cápsula de ovos, havendo eclosão de um juvenil bentônico, miniatura dos pais, sem uma fase planctônica de vida livre. É uma absoluta exceção dentro da subfamília Neritininae, alguns autores inclusive usam exatamente esta característica (reprodução) para dividir os Neritidae entre os membros das duas subfamílias Neritininae e Theodoxinae (FERREIRA JR et al., 2014; MURAYAMA, 2016).

Moluscos da espécie *N. virginea* adaptam-se a grandes variações de salinidade, sendo encontrados em ambientes de água doce a locais com salinidade acima da média marinha. Ocorrem em manguezais e estuários e costumam escalar troncos e raízes de árvores do mangue, alimentando-se de material vegetal em decomposição (BANDEL, 1982).

2.3 Bioacumulação de elementos químicos em espécies de moluscos para a monitoração ambiental

O processo de bioacumulação resulta na elevação das frações de massa de elementos químicos nos tecidos vivos em comparação com aquelas encontradas em outras espécies ou no substrato do local estudado (MARKERT, 1993; FRANZLE, 2003). A maior parte dos efeitos ecotoxicológicos decorrentes da bioacumulação de substâncias químicas ainda são desconhecidos, embora possam ser reversíveis, transitórios, quando são ativados os sistemas de desintoxicação dos organismos; agudos e crônicos, ou, até mesmo, inofensivos (BEEK et al., 2000; SIJM; HERMENS, 2000).

A taxa de acumulação no organismo depende da disponibilidade do elemento químico no ambiente e de fatores ambientais como o acúmulo de elementos químicos no substrato. O nível máximo alcançado é regulado pela capacidade do organismo de excretar as substâncias químicas ou, alternativamente, armazená-las (BRYAN, 1979; RAINBOW, 1995; FRANZLE, 2003; LORENZ, 2003).

Baseando-se na resposta dos organismos ao processo de bioacumulação, os componentes biológicos de um ecossistema podem ser utilizados como bioindicadores para informar a qualidade do ambiente ou como biomonitores para quantificar esse atributo (OEHLMANN; SCHULTE-OEHLMANN, 2003).

Segundo Rainbow (1995), a escolha de um biomonitor deve ser baseada em uma identificação taxonômica confiável, além do conhecimento da biologia das espécies biomonitoras selecionadas, incluindo o tipo de alimentação e o ciclo de vida. Além disso, deve haver a realização de abordagem comparativa com vários organismos escolhidos para cobrir uma gama de fontes de elementos químicos em um local.

A capacidade de acumular elementos químicos em frações de massa superiores às do ambiente permite a utilização de moluscos como biomonitores (CLEMENTS et al., 2006; SIRIPROM et al., 2012; BORDEAN et al., 2014). Em decorrência disto, espécies como *Perna perna* (mexilhão); *Limnoperna fortunei* (mexilhão-dourado); *Littoraria angulifera* e *Melampus coffea* têm sido utilizadas em estudo de biomonitoração ambiental de elementos químicos essenciais tóxicos, tais como Al, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Sr, Zn (OEHLMANN; SCHULTE-OEHLMANN, 2003; UGOLINI et al., 2004; MATTHEWS-CASCON; LOTUFO, 2006; UNGHERESE et al., 2010; FERREIRA et al., 2013; MARENGONI et al., 2013; MÉLO, 2014).

Frequentemente, ressaltam-se vantagens, perspectivas e limitações para o uso de moluscos terrestres e aquáticos na monitoração de estresse químico no ambiente, além de pesquisas de bioacumulação e efeitos biológicos em ecossistemas costeiros e de água doce (OEHLMANN; SCHULTE-OEHLMANN, 2003).Por exemplo, frações de massa de Cd, Cu, Pb e Zn foram determinadas em caracóis da espécie *Littoraria brevicula* para avaliar o impacto ambiental gerado pelo complexo industrial em Onsan, Coréia do Sul. Neste estudo, observou-se a distribuição espacial dos elementos químicos no caramujo e na água do mar, responsabilizando o complexo industrial das proximidades como fonte de contaminação desses elementos químicos. Especialmente, as concentrações de Cd e Pb encontradas no caramujo e na água do mar foram inversamente relacionadas à distância do complexo industrial (KANG et al., 1999).Bordean et al. (2014) corroboraram o emprego de moluscos terrestres, particularmente o caracol *Cantareus aspersus*, para a avaliação de qualidade ambiental ao comprovarem a capacidade de acumulação de manganês a partir do solo contaminado com o elemento químico.

Gastrópodes representam a única classe de moluscos terrestres e, consequentemente, são os únicos que podem ser usados para bioindicação e biomonitoração de alguns ecossistemas típicos como manguezais (OEHLMANN; SCHULTE-OEHLMANN, 2003; SANTOS et al., 2011).

2.4 Influências ambientais sobre a acumulação de elementos químicos em gastrópodes

O nível de bioacumulação de elementos químicos nas espécies estudadas pode ser influenciado por condições abióticas como a deposição atmosférica, o carreamento de substâncias químicas pela chuva, a composição química do substrato. A principal influência biótica é a biomagnificação, ou seja, o acúmulo progressivo de substâncias a partir da cadeia alimentar. Desse modo, é esperada grande variabilidade da composição química de moluscos terrestres (KABATA-PENDIAS,2004; BENEDETTI et al., 2015).

Como boa parte dos moluscos terrestres de manguezais são detritívoros, os solos de mangue merecem atenção para justificar a variabilidade da contaminação ou acúmulo de elementos químicos no organismo. Na sua condição mais nativa, solos de manguezais possuem grande quantidade de argila e silte com elevada porcentagem de matéria orgânica e sais solúveis pelo aporte marinho. Devido à decomposição da serapilheira e da saturação da água com H₂S, sua coloração varia de tons acinzentado a negro. São também classificados

como solos ácidos sulfatados que, em condições redutoras e devido ao acúmulo de materiais sulfídricos, são capazes de formar pirita (FeS₂). Por outro lado, o pH desses solos em condições aeróbicas, com a oxidação do sulfeto e formação do ácido sulfúrico geram níveis próximos a neutralidade (CINTRÓN; SCHAEFER-NOVELLI, 1983; EMBRAPA, 2006; FITZPATRICK et al., 1999).

Com relação à influência da vegetação sobre a composição química de moluscos terrestres, as concentrações de Fe determinadas por Souza et al. (2015), em folhas de *Laguncularia racemosa*(129,58 mg kg⁻¹) e *Rizophora mangle* (58,68 mg kg⁻¹) foram inferiores àquelas encontradas por Mélo (2014) em moluscos terrestres da espécie *Littoraria angulifera* (4.320 mg kg⁻¹), mostrando a capacidade de acumulação de Fe pela espécie, visto que as preferências alimentares destes animais incluem fungos marinhos, macroalgas e, principalmente, raízes de *R. mangle* (KOHLMEYER; BEBOUT, 1986; WATSON; NORTON, 1987; CHRISTENSEN, 1998; FIELDS; ELLINGTON, 1992). Tais resultados corroboram com a hipótese de que estes moluscos terrestres tenham potencial bioacumulador de elementos químicos. Entretanto, há escassez de estudos que possibilitem esta comparação nos manguezais.

De acordo com Mélo (2014), o emprego de moluscos terrestres da espécie *Littoraria* angulifera demonstrou a variabilidade ambiental de Cu, P, Sr e Zn no município de Rio Formoso, Pernambuco, indicando grande sensibilidade dos moluscos a mudanças ambientais devido a fontes antrópicas desses elementos químicos. Bordean et al. (2014) analisaram as concentrações de Mn em tecidos de caracóis da espécie *Cantareus aspersus* comparando àquelas encontradas no solo. Este estudo concluiu que a transferência de Mn também ocorreu diretamente do solo, ou seja, independentemente da ingestão de alimentos contaminados. Com isso, reforça-se, mais ainda, o conhecimento da variabilidade ambiental para estudos de avaliação de qualidade ambiental utilizando caracóis devido à grande sensibilidade na detecção de impactos (LIU, 2013; PANG et al., 2013; BORDEAN et al., 2014; MÉLO, 2014).

Segundo a Lei Federal nº 12.651/2012 (BRASIL, 2012a), os manguezais, em toda a sua extensão, são caracterizados como Área de Preservação Permanente (APP). Entretanto, de acordo com a Lei Federal nº 12.727/2012 (BRASIL, 2012b), salgados e apicuns são passíveis de uso ecologicamente sustentável em atividades de carcinicultura e salinas.

Mesmo utilização sustentável, não há na literatura dados suficientes para compilar as frações de massa de elementos químicos que possam ser adotadas como valores de referência para a definição da qualidade ambiental de quaisquer compartimentos dos manguezais.

Em Pernambuco, Mélo (2014) estudou alguns manguezais e caracterizou *L. angulifera* e *M. coffea*. Contudo, ainda é necessário conhecer a variabilidade ambiental da composição química de moluscos terrestres na Costa Brasileira.

2.5 Elementos químicos em ecossistemas

A monitoração de elementos químicos nos ecossistemas torna-se uma ferramenta de extrema importância devido à sua funcionalidade e à disponibilidade ambientalmente alterada para os seres vivos. Assim, estudos ambientais envolvendo maior diversidade e caracterização química tornam-se, necessários para o entendimento do uso, acumulação e toxicidade dos elementos químicos para um ecossistema.

Apesar de serem base para a vida, nem todos os elementos químicos têm suas funções biológicas esclarecidas. O Sistema Biológico dos Elementos Químicos, SBE foi construído a partir da correlação de dados da função fisiológica dos elementos individuais em organismos vivos, do desenvolvimento evolutivo do ambiente inorgânico e de informações da absorção dos elementos pela planta (molécula simples ou troca de íons) para elucidar a utilização dos elementos químicos pelos organismos (FRÄNZLE; MARKERT, 2000; MARKERT et al., 2018).

De acordo com a Figura 7, os elementos essenciais aos organismos – que constituem proteínas, aminoácidos, participam ativamente no transporte de íons, respiração, regulação osmótica e outras funções vitais aos organismos – encontram-se em verde e vermelho. H e Na exercem várias funções no sistema biológico, por isso não são fixos no sistema. A maioria dos elementos químicos ainda não foi posicionada no SBE, como é o caso de elementos químicos tóxicos, lantanídeos e actinídeos (MARKERT et al., 2018).

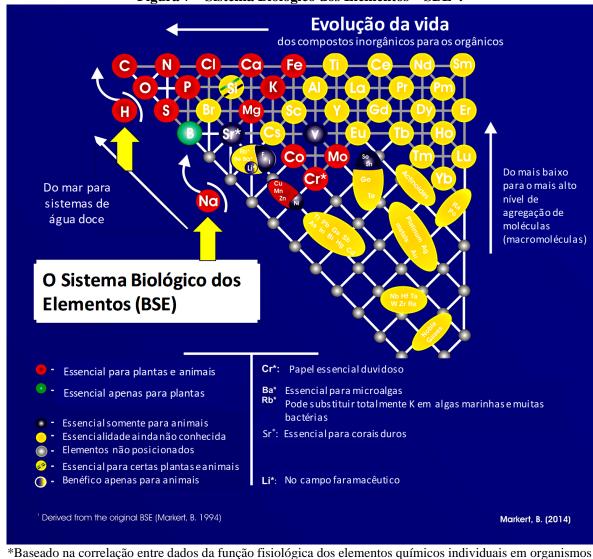


Figura 7 – Sistema Biológico dos Elementos – SBE*.

*Baseado na correlação entre dados da função fisiológica dos elementos químicos individuais em organismos vivos, do desenvolvimento evolutivo do ambiente inorgânico e de informações da absorção dos elementos químicos pelas plantas.

Fonte: Markert et al. (2018).

Quanto à demanda, os nutrientes são divididos em macro e micronutrientes, de acordo com a quantidade necessária para o desempenho de suas funções biológicas. Os macronutrientes – nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, por exemplo – são requeridos em altas frações de massa pelos organismos vivos. B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo, Co, Ni e Zn são exemplos de micronutrientes, ou seja, necessários em pequenas quantidades. Os elementos químicos essenciais também são classificados de acordo com sua funcionalidade fisiológica nos organismos vivos, subdividindo-se em três grupos funcionais: estruturais (C, H, O, N, P, S, Si, Ca), eletrolíticos (K, Na, Ca, Cl, Mg) e enzimáticos (V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Sn, Se, F, I, Mg) (FRÄNZLE; MARKERT, 2000; MARKERT et al., 2018).

Por outro lado, elementos químicos de peso específico maior que 5 g cm⁻³ ou de número atômico maior que 20 são considerados metais pesados, termo comumente associado aos elementos químicos tóxicos. Contudo, para os demais elementos químicos, a denominação de relevância ambiental é mais adequada, pois, na maior parte das vezes, seu efeito indesejado não é completamente conhecido (FRANÇA, 2006). Elementos químicos como cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel, selênio e zinco são benéficos em pequenas quantidades para os seres vivos, entretanto, podem causar efeitos danosos quando presentes em grandes quantidades (RAINBOW, 1995; FRÄNZLE; MARKERT, 2000).

Para estudos de biomonitoração da qualidade ambiental, diversas técnicas analíticas são recomendadas para garantir o maior número de elementos químicos avaliados simultaneamente.

2.6 Técnicas analíticas

Para o sucesso dos estudos de quantificação química são necessárias técnicas analíticas com qualidade demonstrada. Grande número de pesquisas têm empregado diferentes métodos analíticos como a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF, a Espectrometria de Absorção Atômica – AAS e a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS (JENNER et al., 1990; CAMEL, 2003; MARGUÍ et al., 2005; GONZALVEZ et al., 2009; CARTER et al., 2013).

2.6.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)

EDXRF é uma técnica analítica de superfície capaz de identificar e determinar diversos elementos químicos. As amostras podem estar na forma sólida ou líquida (com ou sem tratamento químico), ou até mesmo depositada em papel de filtro. Esta técnica é muito atrativa por conservar as amostras, no caso de amostras não tratadas quimicamente, por ser capaz de determinar diversos elementos químicos simultaneamente e por sua rapidez de análise, com tempo de medição que varia de alguns segundos a 30 minutos, dependendo do número de elementos químicos a ser determinados e a qualidade da análise requerida. Esta metodologia tem ampla aplicabilidade em áreas como indústria de metais, petróleo, polímeros, alimentos, além de indústria farmacêutica e pesquisas de análise ambiental

(ANJOS et al., 2002; SKOOG et al., 2002; MARGUÍ et al., 2005; PATACA et al., 2005; BROWER, 2010; MÉLO, 2014; MAGALHÃES, 2015).

Uma outra variação da fluorescência de raios-X é a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF), que permite quantificar elementos químicos entre os números atômicos correspondentes a Be e U (LECHNER et al., 1996; BROWER, 2010).

Em EDXRF, um tubo de ródio (Rh) produz raios-X para a irradiação da amostra. Os elétrons dos átomos dos elementos químicos presentes na amostra são excitados e emitem raios-X característicos com energias específicas, quando retornam ao estado não excitado, que são detectados e relacionados com a fração de massa do elemento químico na amostra. Neste caso, o detector semicondutor de alta resolução empregado é o detector de silício ativado com lítio, Si (Li). Após amplificação, o espectro de raios-X é analisado em um programa de computador. Assim, são produzidos pulsos eletrônicos proporcionais às energias e às intensidades dos raios-X (JANSSENS et. al, 1993; ANJOS et al., 2002; SKOOG et al., 2002; MARGUÍ et al., 2005; CLAPERA, 2006; SHARMA, 2011).A Figura 8 ilustra um sistema de EDXRF para a quantificação química de diversos tipos de amostras.

Figura 8 – Esquema representativo do funcionamento do EDXRF

Amostra

Raios-X

característicos

Detector

Filtro

Tubo de raio-X

Câmera

A análise quantitativa é realizada ao medir-se a intensidade destas energias emitidas, possibilitando, assim, determinar a quantidade de cada elemento químico presente na amostra. A posição e energia dos fotopicos do espectro formado determinam os elementos químicos presentes na amostra, enquanto o somatório da intensidade proporcional às alturas dos picos determina as suas frações de massa (CLAPERA, 2006; SHARMA, 2011; BROWER, 2010).

A precisão da análise por EDXRF é adequada, porém requer padronização otimizada dos parâmetros para cada rotina experimental. Tal condição é relevante, principalmente em amostras de matrizes complexas. Quanto mais complexas as rotinas de análise, incluindo a

análise de materiais de referência certificados, mais exatos serão os resultados. Apesar das limitações da técnica, a partir de uma boa calibração do equipamento, é possível obter resultados com incertezas analíticas menores que técnicas monoelementares já padronizadas (REDUS et al., 2009; BROWER, 2010; MÉLO, 2015; FERNÁNDEZ et al., 2017).

2.6.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A Espectrometria de Absorção Atômica é uma técnica muito utilizada na quantificação de diversos elementos químicos em matrizes de origens variadas como biológicas, ambientais e geológicas. Esta técnica baseia-se na propriedade que os átomos possuem de absorver energia quando estão no estado fundamental (WELZ; SPERLING, 1999; KANG et al., 1999; ALEIXO; NÓBREGA, 2000; BEIRAS et al., 2003; KRUG et al., 2004; MÉLO, 2014; MAGALHÃES, 2015).

O espectrômetro de absorção atômica é constituído por uma fonte de radiação luminosa, um sistema de atomização em que os átomos da amostra são produzidos, um conjunto monocromador e um detector. Como fontes de radiação mais buscadas para a excitação de elementos químicos e capazes de emitir radiação nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético, encontram-se as lâmpadas de cátodo oco, compostas por um ânodo de tungstênio e o cátodo cilíndrico selado em um tubo de vidro preenchido com neônio ou argônio, representadas na Figura 9.

O sistema de atomização produz átomos gasosos no estado fundamental, que interage com a radiação, proveniente do comprimento de onda da lâmpada de cátodo oco, permitindo a determinação da concentração do elemento químico investigado. O conjunto de monocromador dispersa a luz e seleciona o comprimento de onda a ser utilizado. O detector mede a intensidade de luz, transformando-a em um sinal elétrico e amplificando-a. Além disso, o registrador mostra a leitura depois do processamento do sinal (LAJUNEN, 1992; KRUG et al., 2004).

Contatos para o código do elemento Invólucro de Pyrex

Cátodo
Isolante

Janela de quartzo

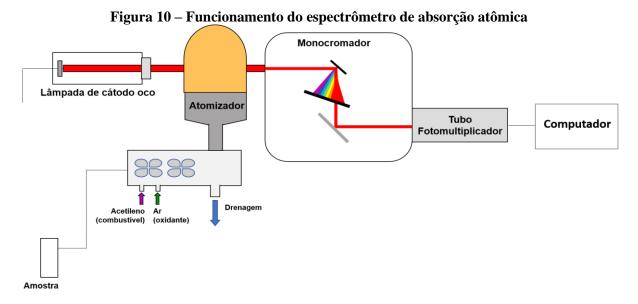
Contatos elétricos

Pino de alinhamento

Figura 9 – Esquema de uma lâmpada de cátodo oco

Fonte: Varian (2001).

AAS é uma técnica geralmente monoelementar, cujo gás de arraste mais utilizado é o argônio para a maior parte dos elementos químicos. Os dois tipos de atomizadores mais utilizados são a chama (FAAS) e o forno de grafite (GFAAS). O sistema de introdução de amostras na célula de atomização são as principais diferenças entre as técnicas, que pode ser uma chama (FAAS) ou um tubo de grafite (GFAAS), podendo ser de outros materiais, com 2 a 4 cm de comprimento (VANDERCASTEELE; BLOCK, 1993; SETTLE, 1997;KRUG et al., 2004).A Figura 10 ilustra, simplificadamente, o funcionamento de um equipamento de AAS.



Fonte: A Autora.

O atomizador é constituído de três partes principais: o nebulizador, a câmara de nebulização e o queimador. O nebulizador converte a amostra em aerossol (gotículas extremamente pequenas) por meio de um fluxo do gás oxidante gasoso, misturado com um gás combustível. Essa nebulização passa por uma série de placas defletoras, que remove quase todas as gotículas da solução, com exceção das menores. Esse aerossol, com o oxidante e o combustível é levado ao queimador (chama ou forno de grafite), no qual ocorre a atomização (SKOOG et al., 2002). O queimador é alimentado pelos gases, acontecendo a evaporação do solvente, a vaporização e a dissociação da molécula em seus átomos constituintes. Quanto menor a gotícula, maior a velocidade com que esses processos ocorrem e, assim, é possível garantir a presença do átomo no caminho da radiação para a absorção da intensidade luminosa gerada (CANTLE, 1986).

O monocromador atua separando a linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, por meio de um prisma ou rede de difração. Este componente é responsável pela decomposição do feixe de radiação em discretos comprimentos de onda, com diferentes ângulos, possibilitando selecionar apenas a linha de comprimento de onda desejado. Os detectores encontrados no espectrômetro de absorção atômica são as válvulas fotomultiplicadoras ou detectores de estado sólido. O detector transforma o sinal recebido em sinal elétrico e a unidade de leitura registra os dados obtidos (KRUG et al., 2004).

GFAAS pode ser considerada uma técnica adequada para a quantificação de elementos químicos em concentrações na grandeza de µg kg⁻¹, enquanto o FAAS é a técnica mais indicada para análise em níveis de mg kg⁻¹. Ambas as técnicas têm aplicabilidade comprovada em diversas matrizes biológicas, inclusive moluscos, para a determinação de vários elementos químicos. Entretanto, normalmente é necessário um tratamento prévio das amostras por meio adição ácidos a fim de viabilizar a análise (KRUG et al., 2004; de VANDECASTEELE, 1997).

2.6.3 ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) trata-se de uma técnica analítica multielementar robusta, cujo espectrômetro realiza a separação de íons em movimento relacionado à razão [m (massa atômica) /z (número atômico)]. Esta técnica permite detectar praticamente todos os elementos da tabela periódica e quantificá-los de forma tão precisa e exata quanto em técnicas monoelementares. Caracteriza-se por ser uma

técnica versátil e bastante utilizada para a quantificação dos elementos químicos de variadas amostras, principalmente derivadas da geoquímica, área ambiental, biológica e de alimentos (VEIGA, 2000; SKOOG et al., 2002; WOLF, 2005; SKOOG et al., 2006; PERKINELMER SCIEX, 2009).

A análise por ICP-MS possui limites de detecção menores que 1 µg l⁻¹, para elementos químicos pesados com número atômico maior que 37. Este nível de detecção é permitido pelos instrumentos quadrupolares (SKOOG et al., 2006; MONTASER, 1998). Na Tabela 1, estão apresentados os limites de detecção para alguns elementos químicos determinados por ICP-MS. As amostras podem ser utilizadas independente do estado físico, porém é mais comum o uso de soluções, após tratamento químico (SANTOS, 2007).

Tabela 1 – Limites de detecção para a quantificação de elementos químicos por ICP-MS.

Elemento	Limite de detecção (ng/mL)	Elemento	LD (ng/mL)
Ag	0,003	Mg	0,15
Al	0,06	Mn	0,6
Ba	0,002	Mo	0,003
Ca	2	Na	0,05
Cd	0,003	Ni	0,005
Cr	0,02	Pb	0,007
Cu	0,003	Sn	0,02
Fe	0,45	V	0,005
K	1	Zn	0,008

*LD: Limite de detecção. Fonte: Skooget al. (2006).

O equipamento de ICP-MS é formado basicamente por cinco partes: um sistema de introdução de amostras, o plasma (fonte de íons), a interface (focalização), o sistema analisador e o sistema de detecção de íons como mostra a Figura 11.

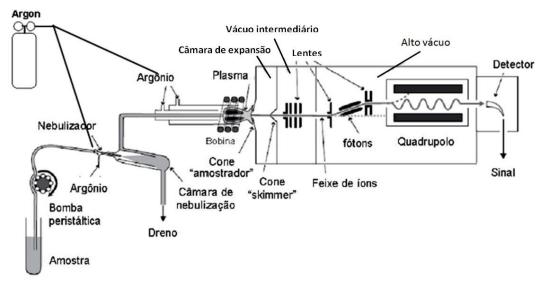


Figura 11 – Esquema do funcionamento do ICP-MS

Fonte: Skoog et al. (2002).

Para a realização das análises químicas, a solução da amostra passa por um nebulizador pneumático e injetada no equipamento sob a forma de aerossol. Assim, uma pequena fração do aerossol é conduzida para a câmara central de plasma, com temperatura aproximada de 10.000° C, ionizando os átomos da amostra. Estes íons são analisados pelo quadrupolo eletrostático, que os classifica de acordo com sua massa atômica. Este feixe de íons formado é focalizado por um analisador eletrostático e outro magnético, que os acelera e os direciona, por uma fenda, ao campo elétrico radial, que focaliza um feixe de íons com energia cinética de pequeno intervalo de valores. Ao passar por esta fenda, o feixe é direcionado a uma segunda fenda, na qual há um campo magnético radial que redireciona os íons e os depositam em uma placa fotográfica para registro (SKOOG et al., 2002; BECKER; MATUSCH, 2014).

Uma das limitações do ICP-MS é a ocorrência de interferências matriciais, que exige criteriosa seleção de condições de calibração. Contudo, sua capacidade multielementar, associada à sua alta sensibilidade, promove o elevado desempenho para análises de rotina que possibilita o registro de um espectro completo em menos de 100 ms (SKOOG et al., 2002).

3 MATERIAL E MÉTODOS

A avaliação da acumulação de elementos químicos em moluscos terrestres de manguezais é bastante complexa devido à diversidade de fatores relacionados com a disponibilidade de elementos químicos aos ecossistemas. Nem todos os manguezais estudados possuíam uma descrição pormenorizada dos impactos sofridos, por isso foram coletados animais de 27 manguezais da Costa Brasileira.

3.1 Áreas de estudo

O macroclima da Zona Costeira Brasileira é variado. Para as regiões estudadas, é tipicamente de monções, e do tipo As (PB, PE e RN), caracterizando-se por um período chuvoso nos meses de março a agosto e de estiagem de setembro a fevereiro, e Aw (RJ), caracterizando-se por um período chuvoso nos meses de setembro a fevereiro e de estiagem nos meses de março a agosto, segundo o sistema de classificação de Köppen e temperatura média anual de 25°C (PEAEM, 1998; FIGUEIREDO et al., 2003; RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008).

Foram selecionados 27 manguezais nos estados de Paraíba, Pernambuco, Rio Grande do Norte e Rio de Janeiro (Figura 12). Como critérios de seleção das áreas de estudo, foram considerados o grau de conservação dos manguezais, a facilidade de acesso aos locais e a presença de gastrópodes terrestres nos manguezais. Também foi considerada a presença de grupos de pesquisas atuantes nos manguezais nos diversos estados brasileiros para garantir a otimização da amostragem, assim como proporcionar conhecimento local necessário para a discussão dos resultados. Para este estudo, as amostras foram coletadas nos meses de maio de 2015, setembro de 2015, novembro de 2016 e julho de 2017, sistematicamente.

Os manguezais de Barra de Mamanguape (PB) e Barra do Gramame (PB) são considerados área não impactada. Barra de Camaratuba (PB), Barra do Rio Abiaí (PB), Barra do Rio Graú (PB), Praia do Amor (PB), Praia do Miriri (PB), Rio Formoso (PE), São José da Coroa Grande (PE, ponto B), Sirinhaém (PE), Toquinho (PE), Barra do Cunhaú (RN), Catu (RN), Genipabu (RN), Piranji do Sul (RN), Rio Timbau do Sul (RN) e Barra de Guaratiba (RJ) ficam localizados em regiões turísticas. As áreas urbanas de amostragem foram Pontinhas (PB), Barra de Catuama (PE), Carne de Vaca (PE), Espaço Ciência (PE), Forte Orange (PE), Maracaípe (PE), Maria Farinha (PE), Porto de Galinhas (PE, interferência da estrada), São José da Coroa Grande (PE, ponto A) e Redinha (RN).

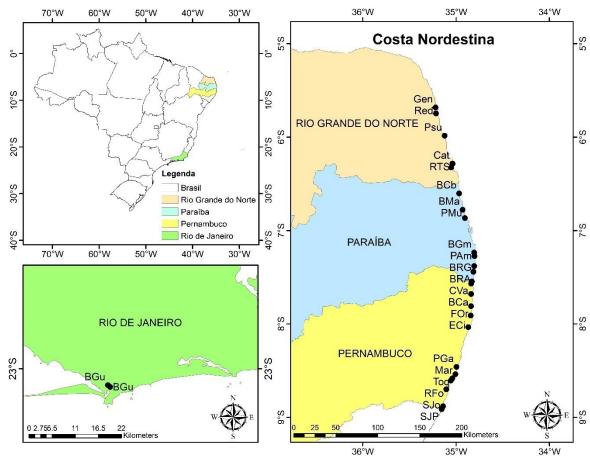


Figura 12 – Localização das unidades amostrais para a coleta de gastrópodes terrestres.

SJP: São José A (Peroba) - PE; SJo: São José B (Praia) - PE; RFo: Rio Formoso - PE; Sir: Sirinhaém - PE; Toq: Toquinho - PE; Mar: Maracaípe - PE; PGa: Porto de Galinhas (estrada) - PE; ECi: Espaço Ciência - PE; MFa: Maria Farinha - PE; For: Forte Orange - PE; BCa: Barra de Catuama - PE; CVa: Carne de Vaca - PE; Pon: Pontinhas - PB; BRA: Barra do Rio Abiaí - PB; BRG: Barra do Rio Graú - PB; PAm: Praia do Amor - PB; BGm: Barra do Gramame - PB; PMu: Praia do Miriri - PB; BMa: Barra de Mamanguape - PB; BCb: Barra de Camaratuba - PB; Bcu: Barra do Cunhaú - RN; RTS: Rio Timbau do Sul - RN; Cat: Catu - RN; Psu: Pirangi do Sul - RN; Red: Redinha - RN; Gen: Genipabu - RN e BGu: Barra de Guaratiba - RJ. Fonte: A Autora.

3.2 Amostragem

Foram coletados 2707 moluscos de diferentes espécies em 27 manguezais, sendo 1617 moluscos da espécie *Littoraria angulifera*, 974*Melampus coffea* e 116 *Neritina virginea*, distribuídos em 242 amostras, subdivididas em aproximadamente 5 amostras por espécie de cada local (156 de *L. angulifera*, 73 de *M. coffea* e 13 de *N. virginea*) em diferentes épocas, uma vez que a logística de transporte é bastante complicada na Costa Nordestina. A distribuição das espécies e o momento da coleta (C) estão representadas na Tabela 2. Como

pode ser notado nesta tabela, *N. virginea* somente foram encontrados nos mangues do Rio Grande do Norte, razão da amostragem mais discreta em relação às demais espécies.

Tabela 2 - Espécies de moluscos coletadas em cada local de amostragem.

UF	Unidade Amostral	Data	Espécies	UF	Unidade Amostral	DA	Espécies
RN	Barra do Cunhau	05/2015	L, M	PE	Barra de Catuama	01/2017	L, M
RN	Catu	05/2015	L, M	PE	Carne de Vaca	07/2017	L, M
RN	Genipabu	05/2015	L, M, N	PE	Espaço Ciência	07/2017	L, M
RN	Piranji do Sul	05/2015	L, M	PE	Forte Orange	07/2017	L, M
RN	Redinha	05/2015	M, N	PE	Maracaípe	07/2017	L
RN	Rio Timbau do Sul	05/2015	L	PE	Maria Farinha	07/2017	L
PB	Barra de Camaratuba	11/2016	L, M	PE	Porto de Galinhas	07/2017	M
PB	Barra de Mamanguape	11/2016	L	PE	Rio Formoso	07/2017	L
PB	Barra do Gramame	11/2016	L, M	PE	S. José da Coroa Grande A	07/2017	L, M
PB	Barra do Rio Abiaí	12/2016	L, M	PE	S. José da Coroa Grande B	07/2017	L, M
PB	Barra do Rio Graú	12/2016	L, M	PE	Sirinhaém	07/2017	L
PB	Pontinhas	12/2016	L, M	PE	Toquinho	07/2017	L, M
PB	Praia do Amor	12/2016	L, M	RJ	Barra de Guaratiba (A)	09/2015	L, M
PB	Praia do Miriri	11/2016	L, M	RJ	Barra de Guaratiba (B)	09/2015	M

L: Littoraria angulirera; M: Melamus coffea; N: Neritina virginea Fonte: A Autora

Após a coleta, os animais foram mantidos sob refrigeração e encaminhados ao laboratório para limpeza em água corrente e, em seguida, água destilada. A biometria das conchas foi realizada com auxílio de paquímetro digital (Figura 13). Cada amostra foi composta por aproximadamente:

- 10 espécimes de *L. angulifera*, cujas conchas mediram aproximadamente 20 mm ± 4 mm
- 13 indivíduos de M. coffea, com tamanho médio das conchas de 15,8 mm ±
 1,6 mm
- 9 de *N. virginea*, com aproximadamente 15 mm \pm 4 mm.

Na ausência de normas ou leis nacionais regulamentadoras de coleta de material biológico animal em áreas de preservação permanente, foi seguido protocolo específico no CRCN-NE.

Figura 13 – Ilustração da biometria dos moluscos com paquímetro digital



Em seguida, as conchas foram separadas do corpo com auxílio de morsa. Após a devida identificação das amostras, as conchas separadas dos corpos dos moluscos foram armazenadas em recipientes de plástico. Os tecidos moles foram secosem liofilizador Savant Micro Modulyo por aproximadamente 24h ou até pesagens sucessivas menores que 0,1 g (Figura 14) seguindo o protocolo utilizado por Mélo (2014). As análises químicas levaram em consideração apenas os tecidos moles devido ao maior acúmulo de elementos químicos (BARBOSA SANTOS, 2016).

- Nicoratta Micro Moduly a

State of the sta

Figura 14 - Liofilizador Savant MicroModulyo

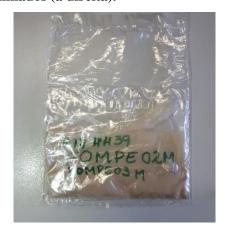
Fonte: A autora.

3.3 Preparação das amostras para análise

As amostras foram cominuídas para a garantia de tamanho de partículas menor que 80 µm com auxílio de moinho de bolas com jarros e material de moagem confeccionado em alumina sinterizada. Em seguida, foram transferidas para recipientes devidamente identificados como ilustra a Figura 15. Porções-teste de 0,5 g foram separadas para análise química a ser realizada, primeiramente por EDXRF e, após o tratamento químico, por FAAS, GFAAS e ICP-MS.

Figura 15 – Moinho planetário de bolas modelo PM200 (à esquerda) e amostra cominuída armazenada em sacos descontaminados (à direita).





Fonte: A autora.

3.3.1 PREPARO QUÍMICO DAS AMOSTRAS

Após a análise por EDXRF, as mesmas porções-teste utilizadas foram submetidas ao tratamento químico para possibilitar a análise pelas demais técnicas. O branco analítico e os materiais de referência foram analisados juntamente com as amostras.

Para o tratamento químico, porções de 0,5 g de amostras e dos materiais de referência SRM 1577b *Bovine Liver* e IAEA 155 *Trace Elements in Whey Powder* foram transferidos diretamente para tubos de Teflon®, apropriados para uso em forno digestor. Adicionou-se 6,0 mL de ácido nítrico destilado (HNO₃) e, após ciclo de aquecimento em forno digestor, foi adicionado 1,0 mL de ácido perclórico (HClO₄) concentrado. As soluções foram submetidas ao mesmo programa de ciclos utilizado por Mélo (2014). Após o resfriamento, as soluções das amostras foram filtradas e armazenadas sob refrigeração (4° C) para posterior análise por GFAAS e ICP-MS.

3.4 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)

Porções-teste de aproximadamente 0,5 g de cada amostra e dos materiais de referência SRM 1547 *Peach Leaves*,SRM 8415*Egg poder* e SRM 2796 *Mussel Tissue – Trace Elements* & *Methylmercury – Freeze-dried*, produzidos pelo *National Institute of Standards and Technology* – NIST foram transferidos para anéis de polietileno, vedados com filme de polipropileno, apropriados para leitura em condições de pressão atmosférica menor que 30 Pa em EDXRF.

A análise de Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, P, S, Sr e Zn foi realizada em triplicata no equipamento EDX 720 da Shimadzu Scientific Instruments, INC (Figura 16). Anteriormente à realização das análises químicas, foi realizada calibração de energia e resolução utilizando o padrão A-750 e, para o controle da qualidade do equipamento de medição, foi utilizado o padrão SUS, ambos fornecidos pela Shimadzu. As análises foram realizadas por 100 segundos, com tempo morto de, no máximo, 35% para cada um dos elementos químicos. Foi utilizada voltagem de 15 kV para a determinação dos elementos químicos com número atômico abaixo de 22 e de 50 kV para os demais elementos químicos (Tabela 3).

Figura 16 - Equipamento de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF



Fonte: A autora.

Tabela 3 – Condições analíticas para determinação de elementos químicos por EDXRF. Analitos ordenados pelo número atômico

Analito	Voltagem (kV)	Corrente elétrica (μA)	Energia do fotopico (keV)	Filtro*
Ca	15	288	3,67	Nenhum
Cl	15	1000	2,62	Alumínio
Fe	50	80	6,40	Titânio
K	15	1000	3,24	Alumínio
Mg	15	300	1,25	Nenhum
Na	15	320	0,95	Nenhum
P	15	300	2,01	Nenhum
S	15	418	2,31	Nenhum
Sr	50	50	14,14	Nenhum
Zn	50	635	8,64	Prata

^{*}A utilização de filtro reduz possíveis interferências espectrais durante a análise. Fonte: A autora.

3.5 Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS)

As concentrações de Cu e Mn das amostras e materiais de referência SRM 1577b Bovine Liver e IAEA 155 Trace Elements in Whey Powder foram determinadas em espectrômetro VARIAN AAS 220 FS (Figura 17) nas condições apresentadas na Tabela 4. Para a calibração do equipamento, foram obtidas curvas analíticas a partir de soluções-padrão Merck (1.000 mg kg⁻¹) de concentrações conhecidas para cada elemento químico a ser analisado. O sistema foi otimizado com relação ao ganho das lâmpadas de cátodo oco e à condição do tubo de grafite.



Figura 17 – Espectrômetro de Absorção Atômica por chama VARIAN AAS 220 FS

Tabela 4 – Condições analíticas para a determinação de Cu e Mn por FAAS

	Corrente (mA)	Comprimento de onda (nm)	Diâmetro da janela (nm)	Gás combustível/Oxidante
Cu	10	324,8	0,5	Acetileno/ar
Mn	10	279,5	0,2	Acetileno/ar

Fonte: A autora

3.6 Espectrometria de Absorção Atômica por Forno de Grafite (GFAAS)

As concentrações de As, Ni e Pb das amostras e materiais de referência SRM 1577b Bovine Liver e IAEA 155 Trace Elements in Whey Powder foram determinadas em espectrômetro Varian AAS 240 ZEEMAN com forno de grafite GTA 120 (Figura 18) nas condições apresentadas na Tabela 5. Curvas analíticas a partir de soluções-padrão (Merck) de concentrações conhecidas para cada elemento químico a ser analisado foram confeccionadas. O sistema foi otimizado com relação ao ganho das lâmpadas de cátodo oco e à condição do tubo de grafite.

VARIAN

Figura 18 – Equipamento GFAAS, modelo 240 ZEEMAN com forno de grafite GTA120

Tabela 5 – Parâmetros utilizados nas análises químicas por GFAAS

Analito	Comprimento de onda (nm)	Modificador de matriz	Amostra (μL)	Temperatura de atomização e leitura (°C)
As	193,7	Ácido ascórbico; solução de Pd	18	2600
Ni	232	-	10	2400
Pb	283,3	-	10	2100

Fonte: A autora.

3.7 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A análise química foi realizada por meio do equipamento Nex ION 300D da Perkin Elmer (Figura 19) do Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE).



Figura 19 – Equipamento ICP-MS, modelo NexION300D da Perkin Elmer

Para realização da análise foi empregada uma solução de 1 µg 1⁻¹ de berílio, cério, ferro, índio, lítio, magnésio, chumbo e urânio para configuração do equipamento, referente aos seguintes parâmetros: potência, fluxo do gás de nebulização, do gás auxiliar e do gás refringente, temperatura de resfriamento e de aquecimento, potencial de viés do quadrupolo, voltagem do multiplicador, fluxo do gás hélio e o tempo de retenção (Tabela 6). Com esse procedimento, o aparelho verifica a razão CeO/Ce, que deve atingir um valor até 2,5% para garantia da operacionalidade do sistema.

As amostras foram analisadas no ICP-MS após seu tratamento químico com os materiais de referência SRM 1577b *Bovine Liver* e IAEA 155 *Trace Elements in Whey Powder* e brancos analíticos, ou seja, as mesmas soluções avaliadas por AAS, para a quantificação de Cd, Mo, Sb, Th e U As análises químicas foram realizadas com alíquotas de 20μL. O equipamento foi calibrado empregando-se soluções-padrão (Merck) multielementares de concentrações conhecidas para cada elemento químico a ser analisado (Tabela 7).

Tabela 6 – Condições operacionais do ICP-MS

Parâmetros	Valores			
Fluxo do gás nebulizador	1,095 L min ⁻¹			
Fluxo do gás auxiliar	1,20 L min ⁻¹			
Fluxo do gás do plasma	18,00 L min ⁻¹			
ICP RF Power	1470 W			
Tensão do estágio analógico	-1642 V			
Tensão do estágio de pulso	848 V			
Varreduras/Leitura	60			
Leituras/replicata	1			
Replicatas	3			
Detector	Analógico			
Scanningmode	Peakhopping			

Tabela 7 – Analitos analisados por ICP-MS

Analito	Isótopo	Abundância
U	²³⁸ U	99,28%
Th	²³² Th	100%
Sb	¹²¹ Sb	57,25%
Cd	¹¹¹ Cd	12,86%
Mo	⁹⁵ Mo	14,78%

Fonte: Perkin Elmer

3.8 Incerteza analítica

As incertezas analíticas combinadas das medições por EDXRF, FAAS, GFAAS e ICP-MS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas referentes à precisão e à exatidão com a conseguinte obtenção das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança (ELISON; WILLIAMS, 2012).

3.9 Qualidade do procedimento analítico

Para validação do procedimento analítico, foram empregados os cálculos referentes ao Número E_n , definido como a diferença entre o valor obtido na análise da amostra e o valor certificado, dividido pela raiz quadrada da soma quadrática das incertezas analíticas expandidas conforme a Equação 1. Em nível de confiança de 95%, a faixa adequada para os resultados dos materiais de referência será entre -1 e 1, conforme recomendação da ISO 13528:2005.

$$En = \frac{X_{obs} - X_{ref}}{\sqrt{(U_{obs})^2 + (U_{ref})^2}}$$
(1)

em que,

 X_{obs} = valor obtido na análise da amostra

 X_{ref} = valor certificado

 U_{obs} = incerteza analítica expandida em nível de confiança de 95% do valor obtido

 U_{ref} = incertezas analíticas expandidas da amostra em nível de confiança de 95% do

valor certificado

3.10 Análise estatística

Para a análise dos resultados obtidos, foram realizados a padronização e normalização das concentrações dos elementos químicos, seguida pela análise de agrupamento para a identificação de manguezais com alto nível de acumulação de elementos químicos nos moluscos. Todas as análises foram realizadas com auxílio do software STATISTICA 10 (STATSOFT, 2011).

- a) Comparação entre as espécies e acumulação de elementos químicos
 - Para a comparação da capacidade de acumulação das espécies de moluscos terrestres foram computados índices de acumulação em metodologia semelhante à aplicada por Elias e colaboradores (2006), que variaram entre -1 e +1, a partir da comparação das concentrações médias de cada elemento para cada espécie e mediana da base de dados.
 - Estatística descritiva e gráficos de dispersão

- b) Correlação entre elementos químicos
 - Matriz de correlação de Pearson
- c) Biomonitoração de elementos químicos essenciais e traço associado
 - Análise de agrupamento (dendrograma)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para que seja possível avaliar a qualidade do procedimento analítico dos métodos utilizados, é necessário que haja congruência entre os valores de referência obtidos pelo método e aqueles certificados (COSTA et al., 2019). Neste trabalho, os elementos químicos As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Th, U e Zn foram estudados aplicando-se as técnicas analíticas disponíveis no Serviço de Monitoração Ambiental – SEAMB.

A qualidade do procedimento analítico é fundamental para estudos de monitoração ambiental. Por isso, foram verificadas as metodologias de análise química de moluscos terrestres utilizados na avaliação da qualidade ambiental de manguezais. Para o desenvolvimento deste trabalho, foram destacadas as diferenças entre os moluscos *Littoraria angulifera*, *Melampus coffea* e *Neritina virginea* para estudos de monitoração ambiental, selecionando-se a espécie mais acumuladora de elementos químicos. Em seguida, foram compiladas as concentrações de elementos químicos determinadas em moluscos adultos das espécies *Littoraria angulifera* coletados em manguezais dos estados de Paraíba, Pernambuco, Rio de Janeiro e Rio Grande do Norte com a finalidade de inferir possíveis impactos sofridos pelo ambiente.

4.1 Qualidade dos procedimentos analíticos

Para garantir a qualidade dos procedimentos analíticos aplicados, materiais de referência certificados (SRM) foram analisados com as amostras. As incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança foram obtidas a partir da combinação de incertezas individuais relacionadas com a precisão e exatidão das análises dos materiais de referência certificados para os resultados de EDXRF, FAAS, GFAAS e ICP-MS. Para o cálculo do Número E_n, valores informativos também foram utilizados conforme os certificados de análise dos materiais de referência, considerando-se a incerteza analítica expandida de 20% (valor máximo admitido para a maior parte dos elementos químicos constantes dos certificados de análise dos materiais de referência).

4.1.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDXRF)

EDXRF é uma técnica muito dependente da curva analítica para a matriz a ser analisada, ressaltando-se, ainda mais, a necessidade de demonstração da qualidade do procedimento analítico, uma vez que foram utilizados materiais de referência de matrizes ambientais diversas como tecidos de animais, folhas e plantas a construção das curvas analíticas (SOUSA et al., 2013).

Na Tabela 8, observam-se os valores de fração de massa obtidos, valores de referência e valores informativos constantes nos certificados de análise e valores de Número E_n calculados para os materiais de referência certificados SRM 2976 *Mussel tissue*, SRM 1547 *Peach leaves* e RM 8415*Whole Egg Powder*. Os valores de Número E_n obtidos para os elementos químicos quantificados nos materiais de referência analisados estiveram no intervalo entre -1 e 1, faixa considerada adequada conforme recomendação ISO 13528 (2005). De acordo com os dados, a qualidade do procedimento analítico foi adequada para a determinação de Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, P, S, Sr e Zn em amostras de moluscos por EDXRF (SOUSA et al., 2013).

Embora os cálculos do Número E_n tenham comprovado a qualidade da técnica EDXRF, as incertezas analíticas calculadas também devem ser comparadas para se verificar a congruência entre os valores estimados e obtidos nos materiais de referência. Os valores de referência são valores parcialmente certificados que representam as melhores estimativas do valor real. No entanto, estes valores não satisfazem os critérios para a certificação do NIST e não são fornecidos com incertezas associadas que podem refletir apenas a precisão de medição, não incluir todas as fontes de incerteza ou refletir uma falta de concordância estatística suficiente entre vários métodos analíticos. Comparando estes valores, a estimativa de incerteza analítica da fração de massa de Cl ficou abaixo daquela constante no certificado de análise do SRM 2976 (Tabela 8), indicando a dificuldade da determinação do elemento químico por outras técnicas analíticas empregadas na certificação do material de referência.

Tabela 8 – Valores obtidos e certificados (mg kg⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para os materiais de referência SRM 2976 *Mussel tissue*, SRM 1547 *Peach leaves* e RM 8415 *Egg Powder* analisados por EDXRF

SRM 2976

Anolita	Va	lor o	obtido	Valor ce	Valor certification				
Analito	Média		Incerteza	Média		Incerteza	E_n		
Cl*	56800	±	309	57000	±	5000	0,0		
Fe	189	\pm	11	171	\pm	4,9	0,8		
Mg*	5090	\pm	1290	5300	\pm	500	-0,1		
Na	35900	\pm	3370	35000	\pm	1000	0,2		
Sr*	100	\pm	23	93	\pm	2	0,2		
Zn	154	±	16	137	\pm	13	0,8		
			SRN	M 1547					
Anolita	Va	lor (obtido	Valor ce	/alor certificado		Е		
Analito	Média		Incerteza	Média		Incerteza	E_n		
Ca	20400	±	4920	15600	±	200	0,9		
Fe	224	\pm	22	218	\pm	14	0,2		
K	25000	\pm	1320	24300	\pm	300	0,5		
Mg	5120	\pm	1240	4320	\pm	80	0,6		
P	1660	\pm	385	1370	\pm	70	0,7		
Sr	74	±	23	53	±	4	0,9		
			RM	1 8415					
Analita	Valor obtido Valor certificado					Б			
Analito	Média		Incerteza	Média		Incerteza	E _n		
S	4270	±	50	4320	±	80	-0,5		

O número E_n (adimensional) foi determinado a partir das diferenças entre os valores obtidos e certificados divididos pela soma quadrática das respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança. *Valores de referência.

Fonte: A autora.

4.1.2 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR CHAMA (FAAS)

Ao considerar o tratamento químico das amostras para a análise por FAAS, foi empregado apenas o material de referência SRM 1577b – *Bovine Liver* para a garantia da qualidade do procedimento analítico, cujos valores das frações de massa obtidos, valores de referência nos certificados de análise e Números E_n calculados estão apresentados na Tabela 9. É possível observar que os valores dos Números E_n obtidos para esta técnica analítica também se encontram no intervalo considerado adequado entre -1 e 1 (ISO 13528, 2005).

Tabela 9 – Frações de massa dos valores obtidos e certificados (mg kg⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 1577b *Bovine Liver* analisado por FAAS.

Analito	V	Valor obtido			· cer	Número En*	
Ananto	Média		Incerteza	Média		Incerteza	- Numero En
Cu	152	±	24	160	±	8	-0,2
Mn	10	±	2	10,5	±	1,7	-0,1

O Número E_n, unidade adimensional, foi determinado a partir das diferenças entre os valores obtidos e certificados divididos pela soma quadrática das respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança.

Fonte: A autora.

4.1.3 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA POR FORNO DE GRAFITE (GFAAS)

Ao considerar o tratamento químico das amostras para a análise por GFAAS, foram empregados os materiais de referência SRM 1577b – *Bovine Liver* e IAEA 155 – *Trace Elements in Whey Powder* para a garantia da qualidade do procedimento analítico, cujos valores das frações de massa obtidos, valores de referência nos certificados de análise e números E_n calculados estão apresentados na Tabela 10, todos os valores do Número E_n obtidos também encontram-se no intervalo entre -1 e 1, faixa considerada adequada conforme a recomendação ISO 13528 (2005), o que permite afirmar a qualidade do procedimento analítico para a determinação de As, Ni e Pb em amostras de moluscos por GFAAS.

4.1.4 ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS)

Para a análise por ICP-MS, a verificação da qualidade do procedimento analítico foi verificada utilizando os materiais de referência SRM 1577b – *Bovine Liver* e IAEA 155 – *Trace Elements in Whey Powder* e soluções padrões para os elementos químicos não certificados. Os valores das frações de massa obtidos, valores de referência nos certificados de análise e números E_n calculados estão apresentados na Tabela 11, todos os valores de E_n obtidos também se encontram no intervalo entre -1 e 1, faixa considerada adequada conforme a recomendação ISO 13528 (2005), o que permite afirmar a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Cd, Mo, Sb, Th e U em amostras de moluscos por ICP-MS.

Tabela 10 – Concentrações dos valores obtidos e certificados (mg kg⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para os materiais de referência SRM 1577b *Bovine Liver* e IAEA 155 *Trace Elements in Whey Powder*, analisados por GFAAS.

SRM 1577b										
Analito	Va	lor	obtido	tido Valor certificado						
Allalito	Média		Incerteza	Média		Incerteza	- E _n			
Pb	0,135	±	0,048	0,129	±	0,004	0,1			
-										

IAEA 155

Analito	Valor obtido			Valor co	En		
Amanto	Média		Incerteza	Média	Incerteza		. ∎⊅n
As*	0,06	±	0,02	0,05	±	0,03	0,3
Ni	0,57	±	0,21	0,54	±	0,10	0,1
Pb	0,139	±	0,049	0,104	±	0,0325	0,5

O número E_n , unidade adimensional, foi determinado a partir das diferenças entre os valores obtidos e certificados divididos pela soma quadrática das respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança.*Valor informativo.

Fonte: A autora.

Tabela 11– Fraçõesde massa dos valores obtidos e certificados (mg kg⁻¹) e suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 1577b *Bovine Liver* analisado por ICP-MS.

Analito	Valor obtido			Valor	Valor certificado				
Ananto	Média		Incerteza	Média		Incerteza	- Número E _n *		
Cd	0,56	±	0,09	0,5	±	0,03	0,5		
Mo	3,57	±	0,72	3,5	±	0,3	0,0		
Sb	0,0041	±	0,0012	0,003	±	0,0009	0,6		

O número E_n , unidade adimensional, foi determinado a partir das diferenças entre os valores obtidos e certificados divididos pela soma quadrática das respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança. *Valor informativo.

Fonte: A autora.

4.2 Seleção da espécie de gastrópode acumuladora de elementos químicos em manguezais

A avaliação da acumulação das espécies de moluscos ocorreu pela diversidade de elementos químicos encontrados e o nível de acumulação nas partes moles de *Littoraria angulifera*, *Melampus coffea* e *Neritina virginea*. Gráficos ilustrativos do potencial de acumulação de cada espécie são apresentados na Figura 20 para os elementos químicos As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Mo e Figura 21 para os demais elementos químicos.

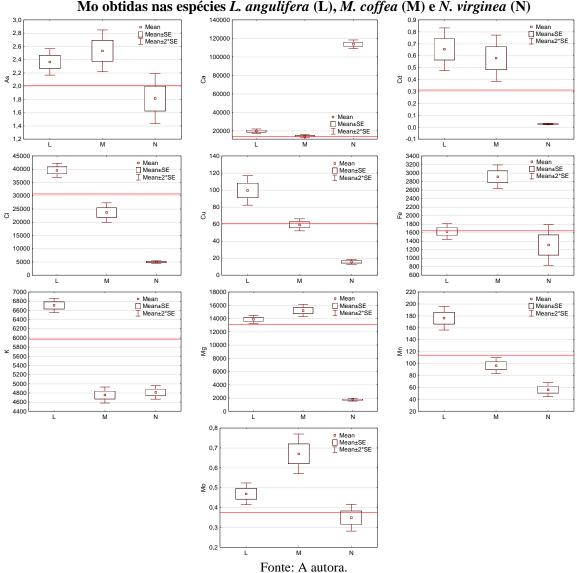


Figura 20 – Comparação entre concentrações (mg kg⁻¹) de As, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn e Mo obtidas nas espécies *L. angulifera* (L), *M. coffea* (M) e *N. virginea* (N)

A espécie *L. angulifera* apresentou altas concentrações de Cd, Cl, Cu, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S e Zn, enquanto as concentrações elevadas de Fe, Mg, Mo, Pb, Th e Zn foram detectadas em moluscos da espécie *M. coffea*. Moluscos da espécie *N. virginea* concentraram mais Ca, Sr, Ni e U. Para os elementos químicos As e Sb, ambas *L. angulifera* e *M. coffea* apresentaram potencial de acumulação.

 Mean
 Mean±SE
 Mean±2*SE ■ Mean Mean±SE Mean±2*SE MeanMean±SEI Mean±2*SE 27000 480 0 2,4 24000 460 21000 2.0 440 18000 T. 4200 ₽ 15000 4000 12000 9000 ----360 6000 8.0 3400 3000 3200 M M М N N L 0,14 1,2 8000 0,12 1,0 7000 0.10 0 0,08 £ 0,€ σ 5000 ュ 0.06 0.4 4000 0,2 3000 0.02 2000 0,00 N М М М N 900 1,0 2,4 Mean
 Mean±SE
 Mean±2*SE 0,9 800 2,0 Ŧ 0,8 700 0,7 1,6 600 0,6 ഗ് 500 € 0,5 ⊃ 1,2 0.4 400 0,8 0.3 300 _ 0,2 Mean
 Mean±SE
 Mean±2*SE 200 ☐ Mean±SE ☐ Mean±2*SE 0,1 100 0,0 0,0 М М 1200 Mean
 Mean±SE
 Mean±2*SE 1000 800 600 Zu 400 200

Figura 21 – Comparação das concentrações de Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, Th, U e Zn obtidas em moluscos das espécies *L. angulifera* (L), *M. coffea* (M) e *N. virginea* (N)

Fonte: A autora.

O método utilizado para medir a acumulação refere-se à computação de índices variando de -1 a +1, conforme a comparação entre o valor da mediana e a concentração do

elemento químico para as espécies. Inicialmente, foi atribuído o índice -1 para a menor média obtida e +1 para a espécie que apresentou concentração média maior que a mediana. Sendo assim, a partir dos gráficos ilustrados nas Figuras 20 e 21, obtiveram-se os índices apresentados na Tabela 12. O índice 1 foi calculado a partir dos dados das três espécies analisadas, enquanto o índice 2 foi recalculado após a exclusão dos dados de *N. virginea*.

Tabela 12 – Índices de acumulação definidos a partir das concentrações de elementos químicos em cada espécie para o cenário considerando as três espécies estudadas (Índice 1) e índices recalculados após exclusão de *N. virginea* (Índice 2).

		Índice 1	Índice 2					
	L.angulifera	M. coffea	N. virginea	L. angulifera	M. coffea			
As	1	1	-1	1	1			
Ca	1	1	1	1	1			
Cd	1	1	-1	1	1			
Cl	1	-1	-1	1	-1			
Cu	1	-1	-1	1	-1			
Fe	-1	1	-1	-1	1			
K	1	-1	-1	1	-1			
Mg	1	1	-1	1	1			
Mn	1	-1	-1	1	-1			
Mo	1	1	-1	1	1			
Na	1	-1	-1	1	-1			
Ni	0	1	1	1	1			
P	1	-1	-1	1	-1			
Pb	1	1	-1	1	1			
S	1	-1	-1	1	-1			
Sb	0	1	0	1	1			
Sr	1	-1	1	1	-1			
Th	1	1	-1	1	1			
U	1	1	1	1	1			
Zn	1	1	-1	1	1			
Média	0,80	0,20	-0,55	0,95	0,57			

Fonte: A autora.

Após a determinação dos índices médios para *L. angulifera* (0,80), *M. coffea* (0,20) e *N. virginea* (-0,55), foi estabelecido um segundo cenário, em que foram determinados novos índices de acumulação para as espécies *L. angulifera* e *M. coffea*, desconsiderando-se os dados de *N. virginea*, a fim de eliminar a influência desta terceira espécie na classificação da capacidade de acumulação de elementos químicos, em que se obteve novos índices 0,90 e 0,20, respectivamente.

Apesar da diferença significativa entre os índices de acumulação (0,95 para *L. angulifera* e 0,57 para *M. coffea*), pode-se afirmar que, dentre as espécies de moluscos avaliadas, *L. angulifera* e *M. coffea* mostraram-se promissoras para a biomonitoração de elementos químicos em manguezais por serem nativas e abundantes nos manguezais brasileiros.

Devido à escassez de indivíduos da espécie *N. virginea* nos manguezais estudados, à pouca representatividade nos índices de acumulação determinados e àdiferença entre os índices de acumulação das espécies *L. angulifera* e *M. coffea*, foi considerada apenas a espécie *L. angulifera* nas etapas seguintes deste trabalho. A acumulação de alguns elementos químicos como Cd, Cu, Mn, Pb, Sb Th e Zn foi expressiva o bastante para classificar moluscos da espécie *L. angulifera* como potenciais bioacumuladores destes elementos químicos.

4.3 Biomonitoração de elementos químicos utilizando L. angulifera

A estatística descritiva das concentrações dos elementos químicos quantificados nas amostras de *Littoraria angulifera* para os manguezais estudados estão apresentados na Tabela 13, enquanto as médias obtidas para cada manguezais estão no Apêndice A. A partir das concentrações normalizadas e padronizadas das amostras de *L. angulifera*, foi obtida a matriz de correlação de Pearson para facilitar a discussão dos impactos sobre a acumulação de elementos químicos nos manguezais (Tabela 14).

Tabela 13 – Estatística descritiva com os valores médios, mínimos e máximos

	N	N Média M		Quartil 25%	Mediana	Quartil 75%	Máximo	
As	156	2,37	0,26	1,55	2,04	2,95	6,30	
Ca	156	19700	5340	10400	13700	24400	99400	
Cd	156	0,65	0,06	0,23	0,34	0,61	11,7	
Cl	156	39600	12900	23100	40000	55300	69300	
Cu	156	99,5	22,4	52,4	64,1	93,7	753	
Fe	156	1630	326	850	1270	2000	5340	
K	156	6710	4570	5950	6810	7440	8890	
Mg	156	13900	5760	11500	13200	16100	28000	
Mn	156	176	15, 2	94,4	142	231	916	
Mo	156	0,47	0,10	0,26	0,32	0,63	2,73	
Na	156	25800	2600	12400	25900	39100	52600	
Ni	156	0,67	0,24	0,32	0,60	0,83	2,83	
P	156	4620	3400	4140	4450	4820	7790	
Pb	156	0,69	0,07	0,23	0,49	0,86	4,59	
S	156	7380	3590	6770	7470	8000	9470	
Sb	81	0,12	0,025	0,025	0,03	0,06	1,54	
Sr	156	245	52	150	216	311	727	
Th	156	0,31	0,011	0,08	0,18	0,39	2,30	
U	156	0,51	0,11	0,26	0,42	0,61	1,66	
Zn	156	469	72,1	202	285	430	5080	

Perante a complexidade de se estabelecer valores comparativos devido à ausência de valores referenciais em matrizes semelhantes, adotou-se o primeiro quartil (25%) como background ambiental. Nos gráficos disponibilizados no Apêndice B, é possível observar individualmente para cada elemento químico uma visão comparativa entre os locais estudados.

A correlação de Pearson para as concentrações de elementos químicos estudados mostrou-se complexa devido ao número de variáveis e heterogeneidade dos dados. Ainda assim, é possível se destacar algumas correlações positivas significativas em nível de 95% de confiança como U e Th (0,8), P e Zn (0,7), K e Na (-0,74), Fe e U (0,73), Cl e Na (0,98), Cl e K (0,76) e Cd e Zn (0,79). Correlações negativas também foram significantes entre Cl e K e Mo e Cl, por exemplo. Estas correlações estão também ilustradas em matriz de gráficos de dispersão correlacionando os elementos químicos estudados (Apêndice C).

Tabela 14 – Matriz de correlação de Pearson para as concentrações de elementos químicos determinados em L. angulifera.

	As	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sr	Th	U	Zn
As	1,00																			
Ca	0,02	1,00																		
Cd	-0,04	-0,30	1,00																	
Cl	-0,11	-0,24	-0,41	1,00																
Cu	-0,14	-0,39	0,50	-0,23	1,00															
Fe	0,13	-0,01	0,04	-0,50	0,18	1,00														
K	0,19	0,20	0,17	-0,76	0,16	0,50	1,00													
Mg	-0,02	-0,20	-0,26	0,45	0,02	0,12	-0,35	1,00												
Mn	-0,01	0,04	-0,02	-0,09	-0,05	0,41	0,14	0,11	1,00											
Mo	0,18	-0,42	0,55	-0,54	0,52	0,38	0,42	-0,15	-0,07	1,00										
Na	-0,11	-0,18	-0,41	0,98	-0,23	-0,49	-0,74	0,43	-0,09	-0,58	1,00									
Ni	0,11	0,07	-0,28	-0,08	-0,08	0,50	0,25	0,18	0,38	0,04	-0,09	1,00								
P	0,00	0,00	0,60	-0,49	0,41	0,11	0,54	-0,29	-0,05	0,41	-0,45	-0,14	1,00							
Pb	0,04	0,07	0,21	-0,47	0,29	0,43	0,41	-0,06	0,00	0,38	-0,48	0,13	0,36	1,00						
S	0,05	-0,15	0,03	-0,03	0,06	0,17	0,17	0,06	0,22	0,08	-0,02	0,12	0,21	0,11	1,00					
Sb	-0,09	-0,12	0,38	-0,29	0,50	0,06	0,24	-0,09	-0,26	0,32	-0,28	-0,17	0,43	0,30	0,09	1,00				
Sr	-0,02	0,66	-0,56	0,37	-0,52	-0,13	-0,30	0,32	0,06	-0,68	0,39	0,18	-0,49	-0,12	-0,17	-0,34	1,00			
Th	0,14	-0,11	0,19	-0,52	0,22	0,81	0,40	0,07	0,35	0,62	-0,54	0,38	0,10	0,45	0,15	0,08	-0,27	1,00		
U	0,17	-0,02	0,18	-0,66	0,30	0,73	0,60	-0,16	0,29	0,69	-0,67	0,41	0,31	0,51	0,13	0,07	-0,38	0,80	1,00	
Zn	-0,08	-0,28	0,79	-0,25	0,58	0,07	0,12	-0,08	-0,12	0,37	-0,25	-0,24	0,70	0,29	0,08	0,48	-0,43	0,03	0,09	1,00

Valores destacados em vermelho são significativos em nível de 95% de confiança

Fonte: A Autora.

As concentrações de As obtidas nos manguezais de Pontinhas (máximo: 6,3 mg kg⁻¹), Maracaípe (máximo: 5,8 mg kg⁻¹) e Rio Formoso (regiões de lazer e turismo) foram as mais elevadas comparando-se às demais localidades estudadas. Entretanto, as concentrações de As determinadas nos locais estudados estão bastante aquém daquelas encontradas na literatura em moluscos bivalves como *Crassostrea virginica* (23,6 ± 5,5 mg kg⁻¹), *Isognomon* sp.(37,3 ± 6,9 mg kg⁻¹) e *Anadara granosa* (25,8 ± 9,06 mg kg⁻¹) o que sugere uma alta capacidade de acumulação de As por moluscos filtradores (VALETTE-SILVER, 1999; RUANGWISES; RUANGWISES, 2011; OLMEDO et al., 2013) ou contaminação com material geológico (FERRARI et al., 2006), uma vez que os autores não providenciaram resultados de elementos traçadores terrígenos como Sc e Th, por exemplo.

Observando-se os resultados obtidos, chama-se a atenção a grande variação entre concentrações máximas e mínimas observadas (Tabela 13), inclusive nos elementos-traço. Para Cd, por exemplo, houve uma diferença significativa de mais de 4.000%, com valor máximo obtido para as amostras de *Littoraria angulifera* de 11,7 mg kg⁻¹ em Barra de Guaratiba, valor consideravelmente acima do estabelecido pela Resolução CONAMA nº 420 (2009) para solos de áreas residenciais (8 mg kg⁻¹). Porém, este resultado foi bastante inferior ao valor máximo descrito em bivalves da espécie *Septifer bilocularis* em amostras coletadas em região de impacto antropogênico da Costa Vietnamita (SHULKIN; KALVUN,2018).

Para Cu, o valor mínimo obtido em *L. angulifera* foi 22 mg kg⁻¹ em Genipabu e o valor máximo foi 750 mg kg⁻¹ para as amostras de Marinha Farinha (Apêndice C), região de impacto urbano pela alta densidade habitacional e presença de indústria de cimento, bem como atividades turísticas. Esta concentração máxima obtida foi, inclusive, bastante superior àquela relatada em 2014 em Olinda por Mélo (260 mg kg⁻¹) e pelos relatos encontrados em trabalhos utilizando outras espécies de moluscos em regiões de impacto antropogênico como nas espécies cefalópodes *Sepia officinalis* (8,57 mg kg⁻¹) e *Loligo vulgaris* (3,73 mg kg⁻¹) (KORKMAZ et al., 2018), assim como em espécies bivalves *Mytilus trossulus* (4,1 mg kg⁻¹) e *Septifer bilocularis* (17,1 mg kg⁻¹) (BLACKMORE; WANG, 2003; SHULKIN; KALVUN, 2018).Entretanto, estas concentrações assemelhamse àquelas definidas como limites para solo de área agrícola (200 mg kg⁻¹), residencial (400 mg kg⁻¹) e industrial (600 mg kg⁻¹) pela resolução CONAMA n° 420/2009. Tais concentrações evidenciam capacidade de acumular Cu em aproximadamente 1.300%

quando comparadas ao valor mínimo obtido (35 mg kg⁻¹ em Rio Tibau do Sul) (Apêndice C).

De modo geral, as maiores concentrações médias de Cu foram observadas nos manguezais pernambucanos, pois as principais fontes de contaminação por cobre são os processos industriais, fungicidas utilizados em atividades agrícolas, uso de canos de cobre ou soldas (LANSDOWN; YULE, 1986; ALLOWAY; AYRES, 1994; SCHOLZ; XU, 2002; ZHANG et al., 2018). Sabe-se que cobre tende a acumular-se na glândula digestiva e gônadas (SANTOS, 2016a), logo a hiperacumulação de Cu nos animais de Maria Farinha (PE) justifica a necessidade de estudos complementares para a observação de danos celulares em moluscos da espécie Littoraria angulifera e infestação por patógenos (SANTOS, 2016a). Há relatos de consequências biológicas como efeitos genotóxicos e maior suscetibilidade à oxidação dos componentes da hemoglobina em outras espécies de moluscos (GABBIANELLI et al., 2003; CHELOMIN et al., 2017; SANTOS, 2016a). Ainda de acordo com os dados encontrados na literatura, altas concentrações de Cu poderiam estar relacionadas com valores de Cd em concentrações muito baixas (<0,1 mg kg⁻¹) como estudado por Korkmaz et al. (2018). Contudo, neste trabalho, observou-se correlação positiva significativa em nível de 95% de confiança entre Cu e Cd (Tabela 15).

As menores concentrações de Cu (35 mg kg⁻¹) e Zn (140 mg kg⁻¹) para *L. angulifera* foram encontradas em Rio Tibau do Sul, enquanto que os maiores resultados obtidos foram em Maria Farinha (445 mg kg⁻¹ de Cu) e Espaço Ciência (4.450 mg kg⁻¹ de Zn), valores bastante superiores às concentrações de Zn (média = 136 mg kg⁻¹) obtidas por Kang et al. (1999) para a espécie *Littorina brevicula*. Contudo, a concentração média de Cu foi semelhante aos resultados de *L. brevicula* utilizada como biomonitor na Baía Onsan, Coréia do Sul (KANG et al., 1999).

Com relação ao Zn, as maiores concentrações foram obtidas nas amostras do Espaço Ciência (5.100 mg kg⁻¹) e Barra de Guaratiba (5.000 mg kg⁻¹) como mostra o Apêndice C. Trata-se de valores superiores àqueles encontrados na literatura. Estes valores coincidem com os locais em que também foram determinadas elevadas de Cd (correlação entre Cd e Zn = 0,75) como mostra a Tabela 14.Foram encontradas as menores concentrações de Fe nas amostras coletadas em Barra de Mamanguape, cujo valor médio foi 525 mg kg⁻¹. A maior concentração de Fe obtida foi 5.340 mg kg⁻¹ em Barra do Cunhau (Apêndice C).

A variabilidade de Fe (mínimo: 325 mg kg⁻¹ em Barra de Mamanguape e máximo: 5340 mg kg⁻¹ em Barra do Cunhau), Mn (mínimo: 15 mg kg⁻¹ em Barra de Mamanguape e máximo: 915 mg kg⁻¹ em Barra de Guaratiba) e Ni (mínimo: 0,24 mg kg⁻¹ em vários manguezais, principalmente da Paraíba, conforme Apêndice C, e máximo: 2,83 mg kg⁻¹ em Rio Timbau do Sul) também permitiram observar diferenças significativas que sugerem o aporte destes elementos no ambiente por meio de atividades antrópicas. Os locais com maiores concentrações destes elementos químicos coincidem com centros urbanos de atividades turísticas intensas. Estas concentrações são consideravelmente superiores àquelas encontradas na literatura para espécies bivalves como *Mytilus trossulus* (1,9 mg kg⁻¹ de Ni) e *Septifer bilocularis* (160 mg kg⁻¹ de Fe; 17,5 mg kg⁻¹ de Mn e 3,4 mg kg⁻¹ de Ni), para locais impactados por atividades antropogênicas (BLACKMORE; WANG, 2003; SHULKIN; KALVUN, 2018).

A fim de visualizar melhor o comportamento de alguns elementos químicos nos manguezais, foram plotados gráficos radar para as concentrações médias determinadas nos manguezais. Os gráficos correspondentes aos demais elementos químicos estão listados no Apêndice D.

Observando-se a Figura 22, a semelhança entre os gráficos ilustra bem as concentrações dos elementos químicos nos manguezais, em que os picos representam os locais com maiores concentrações. Nota-se também uma breve semelhança na distribuição desses elementos químicos nos locais estudados. Picos de Th e U coincidem em Sirinhaém (2,3 mg kg⁻¹ e 1,54 mg kg⁻¹, respectivamente), enquanto baixas concentrações de Fe (325 mg kg⁻¹) e Th (< 0,25 mg kg⁻¹) são evidenciadas pelos recuos nas linhas de plotagem dos gráficos. Na inexistência de um padrão comparativo mais próximo à matriz estudada, utilizou-se como parâmetro a resolução CONAMA n° 357 (2005), cuja concentração de U para água doce é 0,02 mg L⁻¹e a concentração média na superfície terrestre é aproximadamente 2,0 mg kg⁻¹(AIETA et al., 1987). Com isso, é possível dizer que os moluscos foram acumuladores de U em alguns manguezais, pois as concentrações máximas foram parecidas com aquelas de material geológico (AIETA et al., 1987).

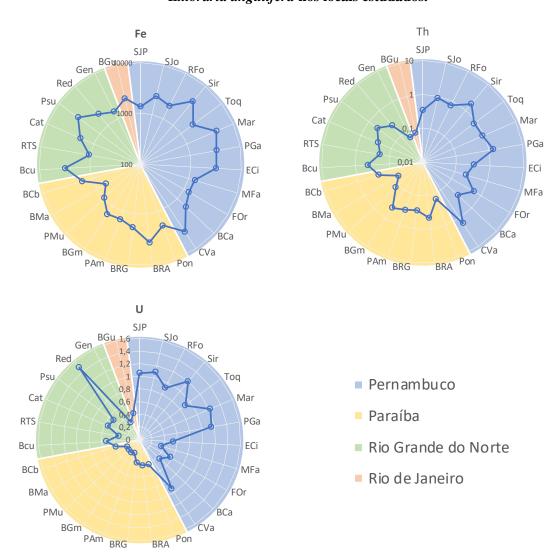


Figura 22 – Gráficos radar para as concentrações médias de Fe, Th e U para a espécie Littoraria angulifera nos locais estudados.

SJP: São José A (Peroba) - PE; SJo: São José B (Praia) - PE; RFo: Rio Formoso - PE; Sir: Sirinhaém - PE; Toq: Toquinho - PE; Mar: Maracaípe - PE; PGa: Porto de Galinhas (estrada) - PE; ECi: Espaço Ciência - PE; MFa: Maria Farinha - PE; For: Forte Orange - PE; BCa: Barra de Catuama - PE; CVa: Carne de Vaca - PE; Pon: Pontinhas - PB; BRA: Barra do Rio Abiaí - PB; BRG: Barra do Rio Graú - PB; PAm: Praia do Amor - PB; BGm: Barra do Gramame - PB; PMu: Praia do Miriri - PB; BMa: Barra de Mamanguape - PB; BCb: Barra de Camaratuba - PB; Bcu: Barra do Cunhaú - RN; RTS: Rio Timbau do Sul - RN; Cat: Catu - RN; Psu: Pirangi do Sul - RN; Red: Redinha - RN; Gen: Genipabu - RN e BGu: Barra de Guaratiba - RJ. Fonte A Autora.

As maiores concentrações de Cl foram obtidas nas áreas com maiores concentrações de Na, o que pode-se justificar pela maior influência marinha nestes locais (60.550 mg kg⁻¹ de Cl e 43.900 mg kg⁻¹ de Na em Praia do Muriú) e alta correlação entre estes elementos químicos (0,99) (Tabela 14). Estes dados corroboram com observações feitas por Mélo (2014). Entretanto, Abreu e Cunha (2017) realizaram análise de qualidade da água na Região Norte e observaram a possibilidade de associação dos valores de cloreto

com resíduos minerais oriundos de construção ou mesmo despejos de esgotos ou águas residuais agrícolas lixiviadas, induzidos pela ação da precipitação. As concentrações obtidas mais elevadas de Cl (69.300 mg kg⁻¹) e Na (52.650 mg kg⁻¹) foram observadas em Barra do Guamame conforme os picos destes elementos químicos nos manguezais (Figura 23). Vale ressaltar que nos locais com altas concentrações de elementos químicos tóxicos, observa-se correlação negativa entre a concentração destes elementos químicos e elementos tóxicos. Conforme explicado anteriormente, essas concentrações elevadas estão bastantes aquém daquelas consideradas tóxicas, como as concentrações efetivas (EC₅₀), em soluções de exposição, demostradas por Gibson et al. (2018) para diversas espécies de moluscos (bivalves e gastrópodes), que são cerca de 1.000 vezes as concentrações identificadas neste trabalho. Para o K, houve uma observação da EC₅₀ de 7.285 µg L⁻¹ para a espécie gastrópode *Somatogyrus sp.*, valor inferior à concentração máxima obtida nos moluscos estudados (GIBSON et al., 2018).

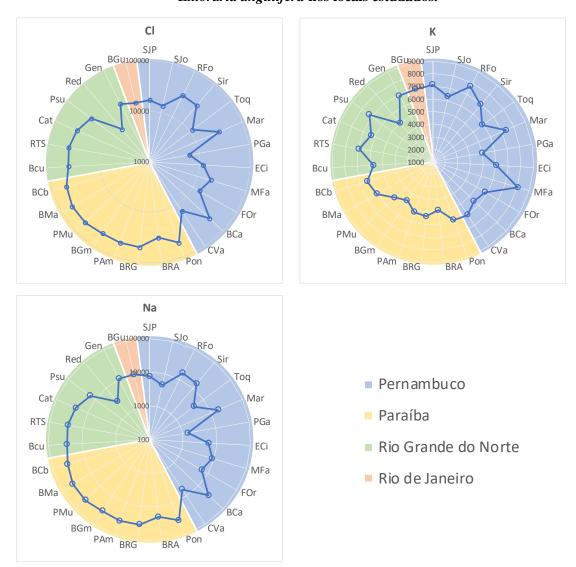


Figura 23 – Gráficos radar indicando as concentrações médias de Cl, K e Na para a espécie Littoraria angulifera nos locais estudados.

SJP: São José A (Peroba) - PE; SJo: São José B (Praia) - PE; RFo: Rio Formoso - PE; Sir: Sirinhaém - PE; Toq: Toquinho - PE; Mar: Maracaípe - PE; PGa: Porto de Galinhas (estrada) - PE; ECi: Espaço Ciência - PE; MFa: Maria Farinha - PE; For: Forte Orange - PE; BCa: Barra de Catuama - PE; CVa: Carne de Vaca - PE; Pon: Pontinhas - PB; BRA: Barra do Rio Abiaí - PB; BRG: Barra do Rio Graú - PB; PAm: Praia do Amor - PB; BGm: Barra do Gramame - PB; PMu: Praia do Miriri - PB; BMa: Barra de Mamanguape - PB; BCb: Barra de Camaratuba - PB; Bcu: Barra do Cunhaú - RN; RTS: Rio Timbau do Sul - RN; Cat: Catu - RN; Psu: Pirangi do Sul - RN; Red: Redinha - RN; Gen: Genipabu - RN e BGu: Barra de Guaratiba - RJ. Fonte A Autora.

Os dados do primeiro quartil (25%) da Tabela 13 foram selecionados para definir os valores de referência para o estudo de biomonitoração. No Apêndice A, estes resultados podem ser visualizados mais detalhadamente em gráficos de dispersão que foram plotados comparando-se à concentração referente ao quartil 25%.

Finalmente, foi construído um dendrograma (Figura 22) utilizando o método de ligação de Ward's a fim de classificar os manguezais estudados quanto ao impacto

ambiental sofrido em cada local estudo. A análise de agrupamento leva em consideração a semelhança entre os vetores das médias, permitindo diferenciar as condições ambientais de cada manguezal, mais complexas de serem explicadas por outras ferramentas de análise estatística.

BCa Bcu Cat Psu Pon Mar RFo Cva Sir For Sjo SJP Toq Gen **RTS** BMa **BGm** Ctm **BRA** Pam Pmu Eci Bgu Mfa 0 1 2 3 6 7 8 Distância de Ligação

Figura 24 – Dendrograma sintetizando agrupamento dos manguezais de acordo com suas semelhanças.

BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; Bgu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.

Fonte: A Autora.

De acordo com a distribuição dos grupos estabelecidos no dendrograma (Figura 22) em conjunto a observação das concentrações de elementos químicos obtidas nos locais estudados, fica evidente a relevância do impacto ambiental no grupo formado pelas amostras de manguezais de Pernambuco (Maria Farinha e Espaço Ciência) e Barra de Guaratiba (Rio de Janeiro). Estas ligações pelo dendrograma reforçam a utilização de *L. angulifera* para estudos de impactos ambientais. Os manguezais menos impactados com

relação à acumulação de elementos químicos estão na parte superior do dendrograma, enquanto os mais impactados estão na parte inferior.

Devido à escassez de estudos de monitoração ambiental, mais especificamente com análise química ambiental nos locais estudados e a necessidade de informações adicionais a fim de se identificar as fontes dos elementos químicos contaminantes em cada região, foi feita uma classificação dos manguezais de acordo com as características observadas durante a coleta das amostras.

Sendo assim, é possível classificar como manguezais com mais características de manguezais preservados Barra de Camaratuba, Barra do Cunhau, Catu e Piranji do Sul. Manguezais com atividades turísticas e forte influência antrópica, com densidade considerável de habitantes nos arredores em um segundo grupo entre Pontinnhas (Pon) e Sirinhaém (Sir). Entre o Forte Orange (For) e Rio Tibau do Sul (RTS) há um terceiro grupo de manguezais de regiões turísticas também sob influência antrópica. Barra de Mamanguape (BMa) e Praia do Miriri (Pmu) delimitam um quarto grupo de manguezais vizinhos a regiões turísticas que, devido à distância um pouco maior da área urbana, podem sofrer um impacto ambiental diferente. Por fim, um último grupo formado por Espaço Ciência, Barra de Guaratiba e Maria Farinha, manguezais mais impactados entre os locais estudados.

5 CONCLUSÕES

A partir deste trabalho de avaliação da acumulação de elementos químicos em moluscos terrestres de manguezais brasileiros, conclui-se que:

- As técnicas analíticas EDXRF, FAAS, GFAAS e ICP-MS empregadas proporcionaram grandes avanços para a caracterização química das espécies de moluscos *Littoraria angulifera*, *Melampus coffea* e *Neritina virginea*, pois uma grande gama de elementos químicos foi determinada simultaneamente.
- A espécie *L. angulifera* demonstrou-se mais eficiente e aplicável como biomonitora de qualidade ambiental que as espécies *M. coffea* e *N. virgínea*, em especial para os elementos Cd, Sb, Th e Zn. Entretanto, não se descarta a aplicabilidade destas espécies na biomonitoração ambiental em locais com suspeita de contaminação com alguns elementos químicos.
- A biomonitoração ambiental realizada permitiu identificar os manguezais mais impactados pelas atividades antrópicas.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Há necessidade de outros parâmetros para apontar as fontes de elementos químicos para os animais estudados, como a realização de análises complementares de efeitos genotóxicos, massa, teor de sal, análise de órgãos separadamente e avaliações ambientais como análise da água, observações climáticas e avaliação de outras matrizes ambientais.

As concentrações consideravelmente inferiores para a maioria dos elementos químicos analisados e a escassez de animais desta espécie evidenciam a possibilidade da aplicação de moluscos da espécie *N. virginea* como bioindicadores da qualidade ambiental.

A avaliação de órgãos e tecidos, além de outras matrizes simultaneamente faz-se necessária a fim de esclarecer o mecanismo de aporte destes elementos químicos no organismo dos caramujos e elucidar possíveis fontes de contaminantes químicos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. H. M.; CUNHA, A. C. Qualidade da água e índice trófico em rio de ecossistema tropical sob imapacto ambiental. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.22, n.1, p. 45-56, 2017.
- ADAMS, C. Caiçaras na Mata Atlântica: pesquisa científica versus planejamento e gestão ambiental. Annablume: FAPESP, p. 85-87. 2000.
- ALEIXO, P. C.; NÓBREGA, J. A. Determinação direta de selênio em água de coco e em leite de coco utilizando espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 310-312, 2000.
- ALHEJOJ, I.; BANDEL, K; SALAMEH, E. Aquatic Mollusks: Occurrences, Identification and Their Use as Bioindicators of Environmental Conditions (Salinity, Trace Elements and Pollution Parameters) in Jordan. In: ABDALLA, O.; KACIMOV, A.; CHEN, M.; ALMAKTOUMI, A.; AL-HOSNI, T.; CLARK, I. Water Resources in Arid Areas: The Way Forward. Springer Water, 2017.
- ALVES, J. R. P. **Manguezais: educar para proteger.** Rio de Janeiro: FEMAR: SEMADS, 2001, 96 p.
- ANJOS, M. J.; LOPES, R. T.; JESUS, E. F. O.; ASSIS, J. T.; CESAREO, R.; BARROSO, R. C.; BARRADAS, C. A. A. Elemental concentration analysis in soil contaminated with recyclable urban garbage by tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 65. p. 495–500. 2002.
- BASHA, S. K. C. An overview on global mangroves distribution, **Indian Journal of Geo Marine Sciences**, v. 47, n. 4, p. 766-772, 2018.
- BECKER, S.; MATUSCH, A.; WU, B. Bioimaging mass spectrometry of trace elements recent advance and applications of LA-ICP-MS: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 835, p. 1-18, 2014.
- BEEK, B.; BÖHLING, S.; BRUCKMANN, U.; FRANKE, C.; JÖNCK, U.; STUDINGER, G.The assessment of bioaccumulation. In: BEEK, B. (Ed.). **The Handbook of Environmental Chemistry,** v.2, pt. 1, p. 235-276, 2000.

BEIRAS, R; FERNANDEZ, N.; BELLAS, J.; BESADA, V.; GONZALEZ-QUIJANO, A.; NUNES, T. Integrative assessment of marine pollution in Galician estuaries using sediment chemistry, mussel bioaccumulation, and embryo-larval toxicity bioassays. **Chemosphere**, v.52, p. 1209–1224, 2003.

BERENGHER, B.; SÁNCHEZ, L. M.; QUÍLEZ, A.; LÓPEZ-BARREIRO, M.; HARO, O.; GÁLVEZ, J.; MARTÍN, M. J. Protective and antioxidant effects of *Rhizophora mangle L.* against NSAID-induced gastric ulcers. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 103, p. 194–200, 2006

BLACKMORE, G.; WANG, W. X. Comparison of metal accumulation in mussels at different local and global scales. **Environmental Toxicology and Chemistry,** v. 22, p. 388–395, 2003.

BORDEAN, D. M.; NICA, D. V.; HARMANESCU, M.; BANATEAN-DUNEA, I.; GERGEN, I. I. Soil manganese enrichment from industrial inputs: a gastropod perspective. **PLOS ONE**, v.9, p. 1-8, 2014.

BOULDING, E. G.; ALSTYNE, K. L. V. Mechanisms of differential survival and growth of two species of Littorina on wave-exposed and on protected shores. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 169, n. 2, p. 139-166, 1993.

BRASIL. *Lei Federal nº 12.651*, de 25 de maio de 2012. Dispõe sobre o Código Florestal. 2012a.

BRASIL. Lei Federal n^o 12.727, de 17 de outubro de 2012. Dispõe sobre alterações no Código Florestal. 2012b.

BROWER, P. **Theory of EDXRF: Getting acquainted with the principles.** Panalytical BV, Netherlands, 2010. 62 p.

BRUSCA, J.G.; BRUSCA, C. R. **Invertebrados**. 2º edição, Editora Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 2007.

BRYAN, G. W. Bioaccumulation of marine pollutants. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London.** v. 286, p. 483-505. 1979.

CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B.** v.58, p. 1177–1233, 2003.

CANTLE, J. E. Atomic Absorption Spectrometry. Amsterdam: Elsevier, 1982. 448p.

CARTER, S.; FISHER, A. S.; HINDS, M. W.; LANCASTER, S.; MARSHALL, J. Atomic spectrometry update. Review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 1814-1869, 2013.

CENTRO DE BIOLOGIA MARINHA (CEBIMAR). **O manguezal e a sua fauna.** Disponível em: http://noticias.cebimar.usp.br/artigos/76-o-manguezal-e-a-sua-fauna. Acessoem: 08 jul. 2015.

CHELOMIN, V. P.; SLOBODSKOVA, V. V.; ZAKHARTSEV, M.; KUKLA, S. Genotoxic Potential of Copper Oxide Nanoparticles in the Bivalve Mollusk Mytilus trossulus. **Journal of Ocean University of China**, v. 16, n. 2, p. 339-345, 2017.

CHRISTENSEN, J. T. Diet in *Littoraria*. Hydrobiologia, v. 378, p. 235-236, 1998.

CINTRÓN, G.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Introducción a la ecologia del manglar. San Juan, Rostlac, 1983. 109 p.

CLAPERA, R. S. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence: measuring elements in solid and liquid matrices. Final Degree Project (Enginyeria Tèc. Ind. Química Industrial). Universitat de Girona – Escola Politècnica Superior. 2006, 76 p.

CLEMENTS, R.; KOH, L. P.; LEE, T. M.; MEIER, R.; LI, D. Importance of reservoirs for the conservation of freshwater molluscs in a tropical urban landscape. **Biological Conservation**, v. 128, p. 136–146, 2006.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA. Ministério do Meio Ambiente, **Resolução CONAMA nº 357/2005 de 17 de março de 2005**. In: Resoluções 2005. Disponível em: http://www.mma.gov.br Acesso em: 12 maio 2019.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA. Ministério do Meio Ambiente, **Resolução CONAMA nº 420/2009 de 28 de dezembro de 2009**. In: Resoluções 2009. Disponível em: http://www.mma.gov.br Acesso em: 12 maio 2019.

CORREIA, M. D.; SOVIERZOSKI, H. H. Ecossistemas marinhos: recifes, praias e manguezais. Maceió: EDUFAL, 2005. 55p.

- COSTA, V. C.; AMORIM, F. A. C.; BABOS, D. V.; PEREIRA FILHO, E. R. Direct determination of Ca, K, Mg, Na, P, S, Fe and Zn in bivalve mollusks by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). **Food Chemistry**, v. 273, p. 91-98, 2019.
- CRUZ-NETA, C. P.; HENRY-SILVA, G. G. Aspectos da dinâmica populacional do gastrópode Neritina virginea em região estuarina do Rio Grande do Norte, Brasil. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 39, n. 1, p. 1-14, 2013.
- ELISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. Eurachem/CITAC guide: Quantify Uncertainty in Analytical Measurement, 3 ed, 2012. Disponível em: <www.eurachem.org>, Acesso em 23 de janeiro de 2016.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 2ª ed. 2006. 302 p.
- FARRAPERA, C. M. R.; RAMOS, C. A. C.; BARBOSA, D.F.; MELO, A. V. O. M.; PINTO, S. L.; VERÇOSA, M. M.; OLIVEIRA, D. A. S.; FRANCISCO, J. A. Zonación vertical del macrobentos de sustratos sólidos del estuário del río Massangana, Bahía de Suape, Pernambuco. **Brasil Biota Neotropica**, v. 9, p. 87-100, 2009.
- FERNÁNDEZ, Z. H.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; DOS SANTOS AMARAL, R.; ALVAREZ, J. R. E.; DA SILVA, E. B.; DE FRANÇA, E. J.; MENEZES, R. S. C.; DE FARIAS, E. E. G.; DO NASCIMENTO SANTOS, J. M. EDXRF as an alternative method for multielement analysis of tropical soils and sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, p. 447, 2017.
- FERREIRA, M. S.; MÁRSICO, E. T.; CONTE JUNIOR, C. A.; MARQUES JÚNIOR, A. N.; MANO, S. B.; SÃO CLEMENTE, S. C. Contaminação por metais traço em mexilhões *Perna perna*da costa brasileira. **Ciência Rural**, v.43, n.6, jun, 2013. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/cr/2013nahead/a16213cr6591.pdf Acesso em 25 jun 2014.
- FERREIRA-JR, A. L.; CARVALHO, I. F. P.; ABSHER, T. M.; CRISTO, S. W. Reprodução e potenciais impactos sobre *Littorina flava* (neogastropoda: littorinidae) na Ilha do Mel, Paraná. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 18, p. 53-57. 2014.
- FIELDS, J. H. A.; ELLINGTON, W. R. Effects of anoxia and quiescence on pyruvate kinase from the foot of the mangrove snail *Littorina scabra angulifera* Lamarck. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 163, p. 65-76, 1992.

- FITZPATRICK, R. W.; HICKS, W. S.; BOWMAN, G. M. East trinity acid sulfate soils part 1: environmental hazards. Queensland: CSIRO Land and Water, 1999. 77 p.
- FRANÇA, E. J. A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos. Universidade de São Paulo. Tese (Doutorado). Ecologia Aplicada, 2006, 380p.
- FRANZLE, O. Bioindicators and environmental stress assessment. In: MARKERT, B. A.; BREURE, A. M.; ZECHMEISTER, H. G. **Bioindicators and biomonitors: principles, concepts and applications,** London: Elsevier, 2003, p. 41-84.
- FRÄNZLE, S.; MARKERT, B. The Biological System of the Elements (BSE).Part II: a theoretical model for establishing the essentiality of chemical elements. The application of stoichiometric network analysis to the Biological System of the Elements. **The Science of the Total Environment**, v. 249, p. 223-241, 2000.
- FUGE, R.; PALMER, T. J; PEARCE, N. J. G.; PERKINS, W. T. Minor and trace element chemistry of modern shells: a laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry study. **Applied Geochemistry**, n. 2, p. 111-116, 1993.
- GABBIANELLI, R.; LUPIDI, G.; VILLARINI, M.; FALCIONI, G. DNA Damage Induced by Copper on Erythrocytes of Gilthead Sea Bream *Sparus aurata* and Mollusk *Scapharca inaequivalvis* **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 45, p. 350-356, 2003.
- GIBSON, K. J.; MILLER, J. M.; JOHNSON, P. D.; STEWART, P. M. Acute Toxicity of Chloride, Potassium, Nickel, and Zinc to Federally Threatened and Petitioned Mollusk Species, **BioOne**, v. 17, n. 2, p. 239-256, 2018.
- GIRI, C.; OCHIENG, E.; TIESZEN, L. L.; ZHU, Z.; SINGH, A.; LOVELAND, T.; MASEK, J.; DUKE, N. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. **Global Ecology and Biogeography,** v. 20, p. 154-159, 2011.
- GODOY, S. A.P.; MAYWORM, M. A. S.; LO, V. K.; SALATINO, A.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Teores de ligninas, nitrogênio e taninos em folhas de espécies típicas do mangue. **Revista Brasileira de Botânica**, v. 20, n. 1, p. 35-40, 1997.

GONZALVEZ, A.; CERVERA,M. L.; ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. A review of nonchromatographic methods for speciation analysis, **Analytica Chimica Acta**, v. 636, n. 2, p. 129-157, 2009.

HICKMANN, C. P. JR.; ROBERTS, L. S.; LARSON, L. **Princípios integrados de Zoologia**, 11^a ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 2004. 872p.

IBGE – Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Manual Técnico da Vegetação Brasileira.** Departamento de Recursos Naturais e Ambientais. Rio de Janeiro: IBGE, 1991. 92p.

International Organization for Standardization –ISO, (ISO13528) **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons,** ISO, Genebra, Switzerland, 2005.

JANSSENS, K.; VINCZE L.; ADAMS, F.; JONES, K. W. Synchrotron radiation induced X-ray micro analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 283, p. 98-119, 1993.

JENNER, G. A.; LONGERICH, H. P.; JACKSON, S. E.; FRYER, B. J. ICP-MS A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. **Chemical Geology**, v. 83, p. 133-148, 1990.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.

KANG, S. G.; CHOI, M. S.; OH, I. S.; WRIGHT, D. A.; KOH, C. H. Assessment of metal pollution in Onsan Bay, Korea using Asian periwinkle *Littorina brevicula* as a biomonitor. **The Science of the Total Environment,** v. 234, p. 127-137, 1999.

KOHLMEYER, J.; BEBOUT, B. On the occurrence of marine fungi in the diet of *Littorina* angulifera and observations on the behavior of the periwinkle. **Marine Ecology**, v. 7, n.4, p. 333-343, 1986.

KORKMAZ, C.; AY, O.; ÇOLAKFAKIOĞLU, C.; ERDEM, C. Heavy Metal Levels in some Edible Crustacean and Mollusk Species Marketed in Mersin. **Thalassas: An International Journal of Marine Sciences**, v. 35, n. 1, p. 65-71, 2019.

- KRUG, F. J.; NOBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Espectrômetro de absorção atômica Parte 1. **Fundamentos e atomização com chama.** Apostila, Universidade de São Paulo, 2004, 40p.
- LACERDA, L. D. Manguezais, ecossistemas-chave sob ameaça. **Scientific American Brasil.** Coleção Oceanos, v. 1, p. 76-82, 2009.
- LECHNER, P.; ECKBAUERA, S.; HARTMANNA, R.; KRISCHB, S.; HAUFFA, D.; RICHTERA, R. SOLTAUB, H.; STRÜDERA, L.; Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 377, p. 346-351. 1996.
- LEME, J. L. M. Sistemática e biogeografia: morfologia geral dos moluscos, em particular da classe gastropoda. In: BARBOSA, F. S. **Tópicos em malacologia médica** [online]. Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 1995, 314 p. Disponível em: http://books.scielo.org> Acesso em: 20 jun. 2014.
- LIMA, D. A. Estudos fitogeográficos de Pernambuco. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agronômica**, v. 4, p.243-274, 2007.
- LIU, T.; KOENE, J. M.; DONG, X.; FU, R. Sensitivity of isolated eggs of pond snails: a new method for toxicity assays and risk assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 4183-4190, 2013.
- LORENZ, C. M. Bioindicators for ecosystem management, with special reference to freshwater systems. In: MARKERT, B. A.; BREURE, A. M.; ZECHMEISTER, H. G. **Bioindicators and biomonitors: principles, concepts and applications,** London: Elsevier, 2003, p. 123-152.
- MAGALHÃES, M. R. L. Concentrações naturais de elementos químicos da Classe Insecta do fragmento florestal de Mata Atlântica Reserva Charles Darwin. Dissertação (Mestrado). Tecnologias Energéticas e Nucleares. UFPE, 2015, 81 p.
- MAIA, R. C.; RODRIGUES, A. B.; ROCHA-BARREIRA, C. A.; Distribuição espaçotemporal de Melaampus coffeus (Mollusca: Gastropoda) em manguezais estuarinos da região metropolitana de Fortaleza, Ceará, Brasil. **Conexões Ciência e Tecnologia**, v. 5, n. 3, p. 28-35, 2012.

MARENGONI, N. G.; KLOSOWSKI, E. S.; OLIVEIRA, K. P.; CHAMBO A. P. S.; GONÇALVES JUNIOR, A. C. Bioacumulação de metais pesados e nutrientes no mexilhão dourado do reservatório da Usina Hidrelétrica de Itaipu Binacional. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 359-363, 2013.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; CARVALHO, M. L.; HIDALGO, M. Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area. **Analytica Chimica Acta,** v. 549, p. 197-204, 2005.

MARKERT, B. Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment. VCH, Weinheim, FRGermany, 1993, 644 pp.

MARKERT, B.; WÜNSCHMANN, S.; RINKLEBE, J.; FRÄNZLE, S.; AMMARI, T. Part I: The Biological System of the Chemical Elements (BSCE) and the role of Lithium for mental health care. **Bioactive Compounds in Health and Disease**, v. 1, n. 1, p. 1-15, 2018.

MARTÍNEZ, S.; MAHIQUES, M. M.; BURONE, L. Mollusks as indicators of historical changes in an estuarine-lagoonal system (Cananéia-Iguape, SE Brazil). **The Holocene**, v. 23, n. 6, p. 888-897, 2013.

MATTHEWS-CASCON, H.; LOTUFO, T. M. C. Biota marinha da costa oeste do Ceará. **Série Biodiversidade**, v. 24, Brasília: MMA, 2006, 248p.

MELCHOR, G.; ARMENTEROS, M.; FERNÁNDEZ, O; LINARES, E.; FRAGAS, I. Antibacterial activity of *Rhizophora mangle* bark. **Fitoterapia**, V. 72P. 689-691, 2001.

MÉLO, J. T. B. **Moluscos Terrestres** *Littoraria angulifera* e *Melampus coffea* **como Biomonitores da Qualidade Ambiental de Manguezais Pernambucanos.** Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação (Mestrado), Tecnologias Energéticas e Nucleares, p. 1 – 77, 2014.

MÉLO, J. T. B.; MELO, A. M. M. A.; CANTINHA, R. S.; SANTOS, M. L. O. SANTOS, K. M. B.; FRANÇA, E. J. Comparison of EDXRF and FAAS for Zn determination in terrestrial mollusks. **In:2015 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2015**, São Paulo, 2015.1 DVD-ROM.

MERKT; ELLISON, 1998;

MILLER, H. G. Dynamics of nutrient cycling in plantation ecosystems. In: BOWEN, G. D.; NAMBIAR, E. K. S. (Ed.) **Nutrition of plantation forests.** London: Academic Press, 1984. 532p.

MILOSLAVICH, P.; KLEIN, E.; DÍAZ, J.; HERNANDEZ, C. E.; BIGATTI, G.; CAMPOS, L.; ARTIGAS, F.; CASTILLO, J.; PENCHASZADEH, P. E.; NEILL, P. E.; CARRANZA, A.; RENATA, M. V.; ASTARLOA, J. M. D.; LEWIS, M.; YORIO, P.; PIRIZ, M. L.. RODRIGUEZ, D.; YONESHIGUE-VALENTIN, Y.; GAMBOA, L.; MARTIN, A. Marine Biodiversity in the Atlantic and Pacific Coasts of South America: Knowledge and Gaps. **PLOSONE**, v. 6, n. 1, p. 1-43, 2011.

MONTASER, A. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, USA, 1998, 1004 p.

OEHLMANN, J.; SCHULTE-OEHLMANN, U. Mollusks as bioindicators. In: MARKERT, B. A.; BREURE, A. M.; ZECHMEISTER, H. G. **Bioindicators and biomonitors: principles, concepts and applications,** London: Elsevier, 2003, p. 577-635.

PAIVA, J. D. S. **Plantas nativas na Costa Pernambucana: Bioacumuladores de radionuclídeos naturais e artificiais.** Dissertação (Mestrado). Tecnologias Energéticas e Nucleares, UFPE. Recife, 2014, 78p.

PANG, C.; SELCK, H.; BANTA, G. T.; MISRA, S. K.; BERHANU, D.; DYBOWSKA, A.; VALSAMI-JONES, E.; FORBES, V. E. Bioaccumulation, toxicokinetics and effects of copper from sediment skiped with aqueous Cu, nano-CuO or micro-Cuo in the deposit-feeding snail, *Potamopyrgus antipodarum*. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v. 32, n. 7, p. 1561-1573. 2013.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, p. 579-582, 2005.

PAEM P. A. Manguezal. Projeto de educação ambiental em sistemas de manguezais, Apostila. Recife, v. 1, p. 34, 1998.

PERKINELMER SCIEX. **Do Things the way you want. NexION 300 ICP-MS**. Disponível em: http://www.drogallega.es/u/ficheros/representaciones/0x6E4F2EDE514911DF92BE9F8C96DD28F4.11.pdf. Acesso em 17 jul. 2015.

PRATES, A. P.; GONÇALVES, M. A; ROSA, M. **Panorama da Conservação dos ecossistemas Costeiros e Marinhos no Brasil.** 2 ed. rev. ampliada - Ministério do Meio Ambiente. Brasília, MMA, 2010.

RAINBOW, P. S. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v.31, p.183-192, 1995.

REDUS, R.; PANTAZIS, T.; PANTAZIS, J.; HUBER, A.; CROSS, B. Benefits of improved resolution for EDXRF. **International Centre for Diffraction Data**, JCPDS, Pennsylvania, United States, p. 135-143, 2009.

REID, D. G. Habitat and zonation patterns of *Littoraria* species (Gastropoda: Littorinidade) in Indo-Pacific mangrove forests. **Biological Journal of the Linnean Society**, v. 26, p. 39-68, 1985.

REID, D. G. The comparative morphology, phylogeny and evolution of the gastropod family Littorinidae.**Phil. Trans. Soc. Lond,** v. 324, p. 1-110, 1989.

RODRIGUES, L. L.; FARRAPEIRA, C. M. R. Percepção e educação ambiental sobre o ecossistema manguezal incrementando as disciplinas de ciências e biologia em escola pública do Recife-PE. **Investigações em Ensino de Ciências**, v.13, p. 79-93, 2008.

ROSENBERG, G.; MORETZSOHN, F.; GARCÍA, E. F. Gastropoda (Mollusca) of the Gulf of Mexico, In: FELDER, D.L.; CAMP, D. K. (eds.), **Gulf of Mexico-Origins, Waters, and Biota.Biodiversity.** Texas A&M University Press, College Station, Texas, p. 579-699, 2009.

RUPERT, E. E.; FOX, R. S.; BARNES, R. D. **Zoologia dos invertebrados,** 7 ed. São Paulo: Roca, 2005. p. 353-484.

RUSSEL-HUNTER, W. D.; APLEY, M. L.; HUNTER, R. D. Early life-history of *Melampus* and the significance of semilunar synchrony. **Biological Bulletin,** Massachusetts, v. 143, n. 3, p. 625-656, 1972.

SANTOS, H. F.; CURY, J. C.; CARMO, F. L.; SANTOS, A. L.; TIEDJE, J.; ELSAS, J. D. V.; ROSADO, A. S.; PEIXOTO, R. S. Mangrove bacterial diversity and the impact of oil contamination revealed by pyrosequencing: bacterial proxies for oil pollution. **PLOS ONE**, v. 6, n. 3, p. 1-8, 2011.

SANTOS, S. B. Elementos traço em soro sanguíneo medidos pelos métodos PIXE e ICP-MS. Dissertação de Mestrado, São Paulo, Instituto de Física, p. 1-157, 2007.

SANTOS, K. M. B. Pressão ambiental sobre Littoraria angulifera: acumulação de elementos químicos e mutagenicidade associadas a alterações histológicas. Dissertação (mestrado). Tecnologias Energéticas e Nucleares, UFPE. Recife, 2016a, 100p.

SANTOS, M. L. O. Elementos químicos em invertebrados terrestres como indicadores de qualidade ambiental de áreas urbanas. Dissertação (mestrado). Tecnologias Energéticas e Nucleares, UFPE, Recife, 2016b, 101p.

SETTLE, F. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, 378 p.

SHARMA, S. K. X-ray spectroscopy. Croatia: Intech, 2012. 290 p.

SIJM, D.T.H.M.; HERMENS, J.L.M. Internal effect concentration: link between bioaccumulation and ecotoxicity for organic chemicals. In: BEEK, B. (Ed.). **The Handbook of Environmental Chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 2000. v. 2, p. 167-199.

SIRIPROM, W.; CHUMNANVEJ, N.; CHOYESUPPAKET, A.; LIMSUWAN, P. A biomonitoring study: trace metal elements in *Perna viridis* shell. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 1123-1126, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5^a ed, Bookman, Porto Alegre, Brasil, 2002.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica, Editora Thomson, São Paulo, 2006. 1055p.

SMS, Sea Marine Species, *Littoraria angulifera*, disponível em: http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=419565>>2009a Acesso em 23 jan 2015.

SMS, Sea Marine Species, *Melampus coffea*, disponível em: <<u>http://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=420640</u>> 2009b Acesso em 23 jan 2015.

SOKOLOVA, I. M.; BERGER, V. J. Physiological variation related to shell color polymorphism in white sea *Littorina saxatilis*. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, n.245, p. 1-23, 2000.

SOUSA, E. E.; PAIVA, J. D. S.; FRANÇA, E. J.; ALMEIDA, M. E. S.; CANTINHA, R. S.; HAZIN, C. A. Qualidade nas análises químicas de matrizes biológicas pela fluorescência de raios-X por dispersão de energia. **In:2013 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013**, Recife, 2013.1 DVD-ROM.

STATSOFT.Statistica10. Tulsa: StatSoft, 2011.

UGOLINI, A.; BORGHINI, F.; CALOSI, P.; BAZZICALUPO, M.; CHELAZZI, G.; FOCARDI, S. Mediterranean *Talitrus saltator* (Crustacea, Amphipoda) as a biomonitor of heavy metals contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, p. 526-532, 2004.

UNGHERESE, G.; MENGONI, A.; SOMIGLI, S.; BARONI, D.; FOCARDI, S.; UGOLINI, A. Relationship between heavy metals pollution and genetic diversity in Mediterranean populations of the sandhopper *Talitrus saltator* (Montagu) (Crustacea, Amphipoda). **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1638-1643, 2010.

VACCARO, S.; BRUN, E. J.; SCHUMACHER, M. V.; KÖNIG, F. G.; KLEINPAUL, I. S.; CECONI, D. E. Comparação entre três diferentes métodos de análise de tecido vegetal. **Boletim de PesquisaFlorestal.** v.48, p. 15-28, 2004.

VANDECASTEELE, C; BLOCK, C. B. **Modern Methods for Trace Elements Determination.** Chichester: John Wiley, 1993. 168 p.

VEIGA, M. A. M. S. Determinação de elementos traço por AAS e ICP-MS após extração no ponto nuvem, usando dietil-ditiofosfato como agente quelante. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2000.

WATSON, D. C.; NORTON, T. A. The habitat and feeding preferences of *Littorina obtusata* (L.) and *L. mariae* Sacchi et Rastelli. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 112, p. 61-72 1987.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry, 3^a ed., VCH, Weinheim, 1999, 964 p.

WOLF, R. E. What is ICP-MS? ...and more importantly, what can it do? **Research Chemist.** USGS/CR/CICT, March 2005. Disponível em: http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/What_is_ICPMS.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2015.

APÊNDICE A – MÉDIAS E DESVIO PADRÃO (DP) DAS CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS QUÍMICOS NOS LOCAIS ESTUDADOS

Local		As	Ca	Cl	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sr	Th	U	Zn
BCa	Média	2,3	11200	52600	0,2	60	1200	6800	12900	257	0,3	34700	1,0	3930	0,4	8450	0,034	230	0,2	0,4	140
(N=11)	DP	1,4	3800	4500	0,1	12	600	500	1400	54	0,1	5200	0,3	180	0,2	570	0,018	60	0,1	0,1	40
BGm	Média	2,0	18200	59300	0,4	55	700	5100	15700	109	0,3	42600	0,3	3920	0,2	6600	0,026	340	0,1	0,2	270
(N=11)	DP	0,5	7400	5100	0,1	11	200	300	2900	17	0,0	5400	0,0	360	0,1	470	0,003	100	0,1	0,1	80
BMa	Média	1,7	11700	58300	0,3	68	700	6100	13900	116	0,3	42500	0,4	4220	0,2	7280	0,036	210	0,1	0,2	280
(N=13)	DP	1,1	7200	5700	0,1	16	400	400	1700	154	0,1	6300	0,2	250	0,1	1950	0,036	80	0,1	0,1	80
BRA	Média	2,1	22400	40000	0,2	56	2800	6800	20800	432	0,3	25100	0,8	4430	0,7	7690	0,060	300	0,3	0,6	250
(N=2)	DP	0,03	12600	100	0,01	3	2000	200	2900	166	0,0	400	0,0	130	0,3	390	0,049	110	0,1	0,2	60
BRG	Média	3,1	15300	54200	0,2	69	1200	5700	17200	145	0,4	36800	0,5	4400	0,3	7360	0,035	270	0,1	0,3	330
(N=5)	DP	1,4	6200	5200	0,0	8	600	300	5400	56	0,1	7400	0,2	380	0,1	700	0,021	100	0,1	0,1	80
PAm	Média	1,9	11300	55200	0,6	66	1000	5600	15600	174	0,3	40400	0,4	4490	0,4	7250	0,040	230	0,1	0,2	360
(N=8)	DP	0,5	1900	6100	0,1	16	300	500	2900	30	0,1	6400	0,1	420	0,3	760	0,022	50	0,1	0,0	60
PMu	Média	2,6	17100	60600	0,5	58	800	5600	16400	109	0,3	43900	0,9	4290	0,2	6800	0,026	330	0,1	0,2	340
(N=10)	DP	1,0	4200	3900	0,2	7	300	200	2800	43	0,0	3700	0,5	280	0,1	1190	0,001	50	0,0	0,0	70
Pon	Média	3,6	10100	52000	0,4	278	1800	6200	17900	283	0,3	35900	0,7	4690	0,6	8220	0,039	170	0,1	0,4	690
(N=8)	DP	1,9	2400	5300	0,1	121	800	300	2500	80	0,0	5300	0,3	290	0,2	300	0,031	30	0,1	0,1	110
Ctm	Média	2,4	14000	48400	0,7	110	1500	6100	12000	98	0,4	31200	0,4	4310	0,7	6920	0,027	250	0,2	0,4	840
(N=3)	DP	0,7	1600	4700	0,3	27	200	200	1100	31	0,1	4800	0,2	110	0,1	320	0,003	30	0,1	0,0	280
CVa	Média	1,7	11000	17300	0,6	80	2100	7600	12200	362	0,6	7400	0,7	4940	0,1	7920	0,025	90	0,4	0,6	210
(N=4)	DP	0,2	2100	1100	0,2	13	500	200	600	123	0,1	2100	0,1	230	0,0	210	0,001	30	0,1	0,1	50
ECi	Média	1,6	7000	20300	2,3	222	2800	7600	8700	148	1,0	9700	0,8	7550	1,6	8310	0,138	70	0,3	1,0	4450
(N=2)	DP	0,3	2300	2500	0,1	154	400	400	1500	10	0,1	3900	0,1	140	0,1	180	0,020	10	0,2	0,2	900
FOr	Média	1,3	14700	19800	2,0	124	1300	7000	10700	135	0,8	9100	0,3	4710	1,8	6230	0,031	150	0,4	0,5	680
(N=5)	DP	0,5	6200	2000	0,1	22	300	300	1700	16	0,1	2500	0,1	490	1,6	640	0,006	70	0,2	0,1	180

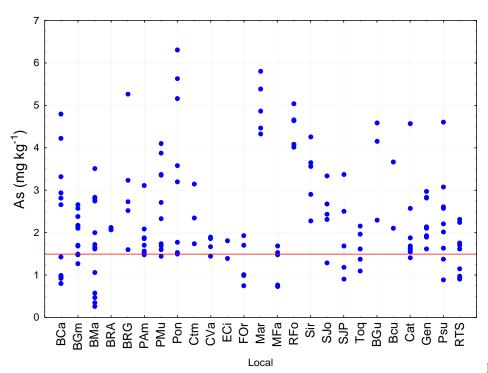
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Muriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange. Fonte: A autora.

Médias e Desvio Padrão (DP) das concentrações de elementos químicos nos locais estudados

viedias e Desvio Fadrao (DF) das concentrações de elementos químicos nos locais estudados																					
Local		As	Ca	Cl	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	S	Sb	Sr	Th	U	Zn
Mar	Média	5,0	10800	31400	0,3	147	4400	7400	13200	89	1,1	16600	0,7	4230	1,4	7580	0,034	160	0,9	1,2	180
(N=5)	DP	0,6	1500	2000	0,1	165	600	300	1400	19	0,9	2000	0,1	200	1,6	250	0,009	10	0,3	0,2	30
MFa	Média	1,2	12800	18500	1,8	455	1400	8100	12200	35	0,9	8900	0,2	6170	1,9	8050	1,073	90	0,2	0,4	1650
(N=5)	DP	0,5	1400	1400	0,6	294	300	200	1300	13	0,2	2000	0,0	300	1,6	260	0,406	10	0,1	0,1	210
RFo	Média	4,5	10500	29300	0,2	123	2000	7700	14500	90	0,8	16200	1,1	4570	1,0	8010	0,026	130	0,7	0,9	190
(N=5)	DP	0,4	2100	1200	0,1	98	300	200	800	12	0,1	3200	0,1	170	0,3	500	0,002	30	0,2	0,2	50
Sir	Média	3,3	10100	28600	1,0	136	4200	7000	12100	321	1,1	15000	0,8	4530	0,1	7230	0,041	90	1,7	1,2	440
(N=5)	DP	0,8	1900	1700	0,5	31	500	200	1200	108	0,3	1300	0,1	80	0,0	200	0,017	30	0,3	0,3	100
SJo	Média	2,4	15700	15200	0,7	81	2500	7000	12700	162	0,9	5600	0,8	4370	1,8	6210	0,044	230	1,0	1,2	310
(N=5)	DP	0,7	7500	1400	0,2	12	400	300	1100	47	0,1	2000	0,2	240	0,9	450	0,002	120	0,2	0,2	40
SJP	Média	1,9	36700	19000	0,8	104	1300	7600	9200	94	0,8	9000	0,6	6340	2,0	7790	0,055	160	0,4	1,2	700
(N=5)	DP	1,0	16100	1300	0,2	39	400	400	1500	15	0,2	2500	0,2	420	0,4	750	0,052	60	0,1	0,4	130
Toq	Média	1,6	18500	18100	1,2	146	1000	8200	10900	177	0,9	6900	0,3	5710	0,8	7440	0,025	110	0,2	0,8	420
(N=5)	DP	0,4	15900	1600	0,6	68	200	500	1100	50	0,2	1800	0,1	300	0,6	610	0,000	80	0,1	0,2	140
BGu	Média	3,7	14500	23400	6,7	84	1700	8400	10600	525	0,5	13600	0,8	6930	0,8	9070	0,030	150	0,1	0,4	2980
(N=3)	DP	1,2	1100	1700	4,4	25	400	500	1700	340	0,1	4100	0,7	770	0,1	310	0,005	80	0,1	0,1	1800
Bcu	Média	2,9	37100	30300	0,2	88	4300	7700	16500	357	0,2	20100	1,6	4260	1,1	8060	0,025	650	0,7	0,5	160
(N=2)	DP	1,1	4900	7200	0,0	16	1500	300	100	256	0,0	5400	0,1	30	0,3	420	0,000	120	0,3	0,1	10
Cat	Média	2,1	27700	36000	0,3	61	2000	6800	15700	124	0,4	23100	0,8	4680	0,8	7460	0,038	330	0,3	0,6	300
(N=8)	DP	1,1	9900	5600	0,1	10	400	500	2400	54	0,1	4600	0,3	260	0,2	900	0,018	100	0,1	0,1	60
Gen	Média	2,3	47600	22300	0,3	38	1300	7800	8300	116	0,2	13000	0,5	4560	0,4	6840	0,035	280	0,0	0,4	200
(N=8)	DP	0,5	24800	3500	0,1	14	400	800	1400	27	0,1	3300	0,3	500	0,3	1270	0,021	110	0,0	0,1	60
Psu	Média	2,3	28900	27500	0,2	49	3500	7500	20500	221	0,3	14700	1,1	4130	0,8	7060	0,026	480	0,4	0,5	250
(N=9)	DP	1,1	6700	3700	0,1	10	1300	700	4200	85	0,1	3000	0,6	160	0,3	540	0,002	160	0,2	0,1	50
RTS	Média	1,5	45800	41900	0,1	35	1100	7000	10500	216	0,2	28800	0,9	4670	0,4	7270	0,025	410	0,2	0,3	140
(N=9)	DP	0,5	11800	6500	0,0	5	400	400	2300	72	0,1	6300	0,8	500	0,4	1070	0,000	80	0,2	0,1	50

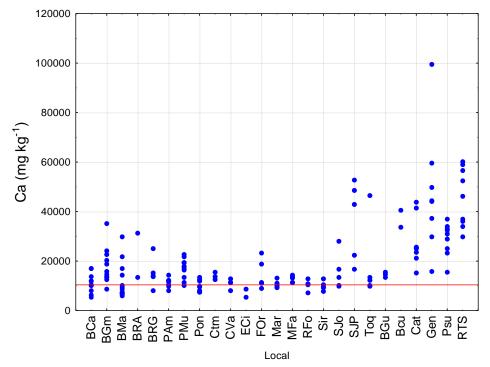
Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul. Fonte: A autora.

APÊNDICE B – COMPARAÇÃO ENTRE AS FRAÇÕES DE MASSA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DETERMINADAS EM TODAS AS LOCALIDADES ESTUDADAS PARA MOLUSCOS DA ESPÉCIE *LITTORARIA ANGULIFERA*.

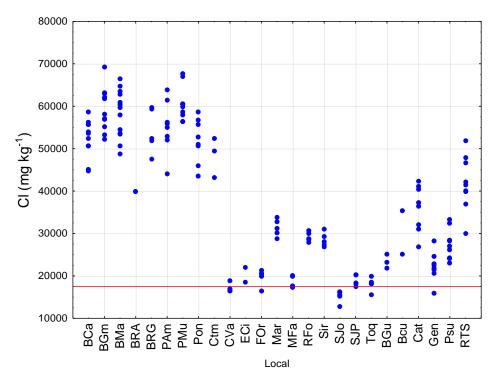


BCa: Barra de

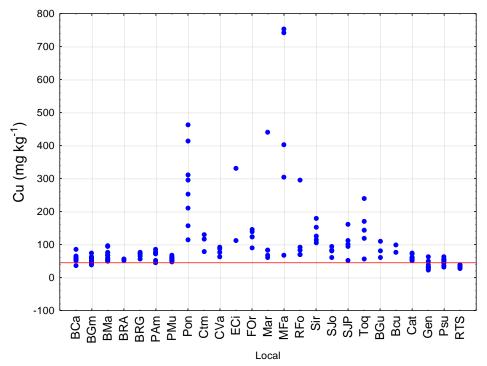
Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



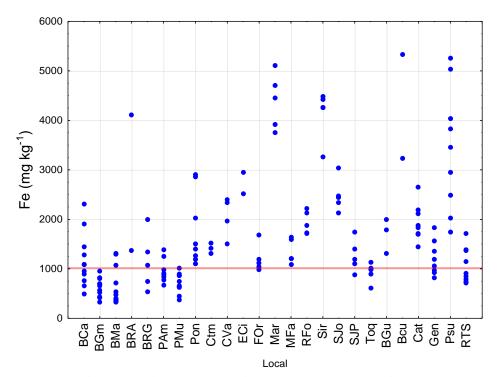
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



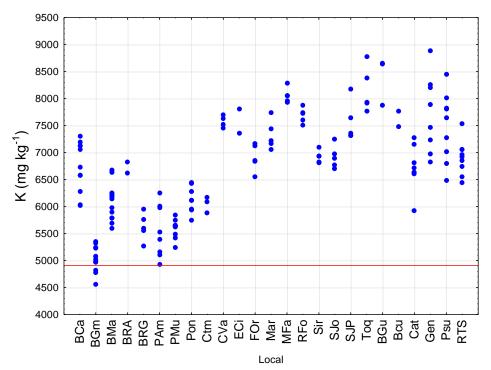
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



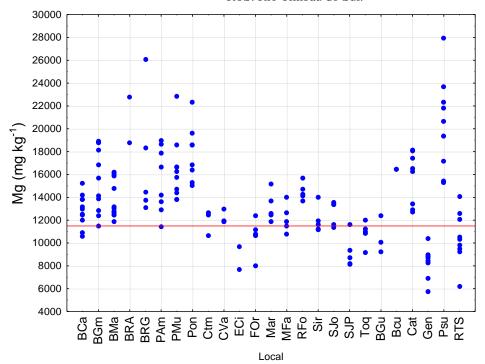
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



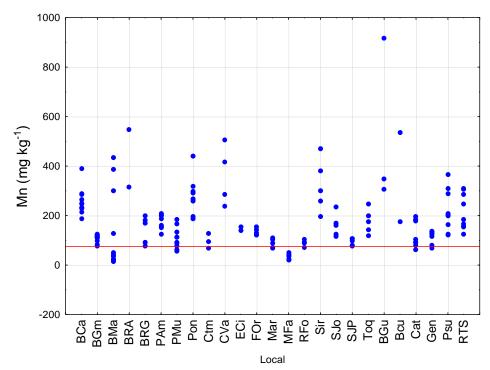
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



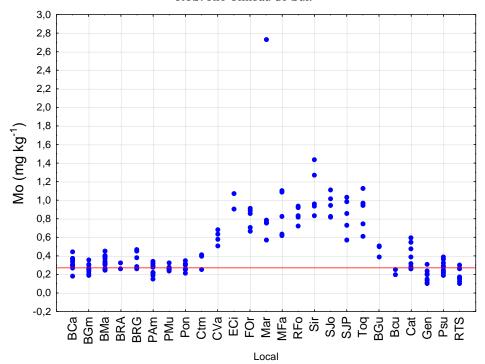
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



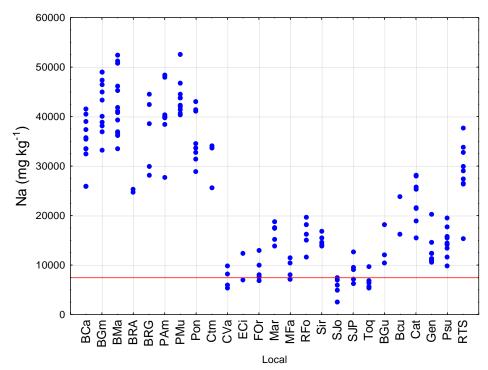
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



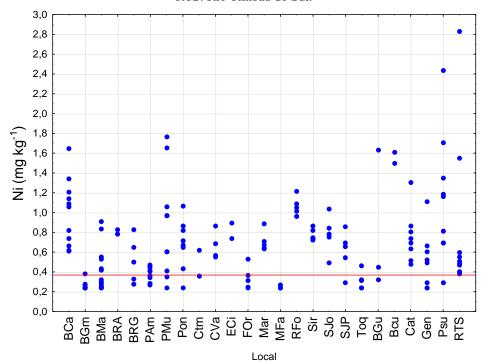
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



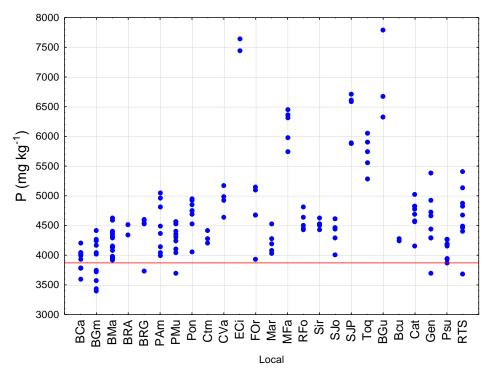
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



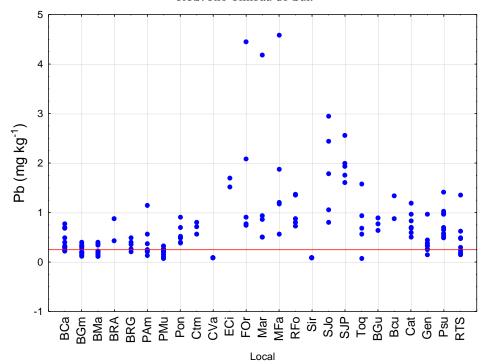
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



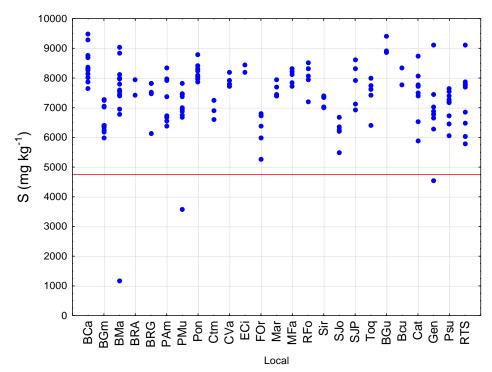
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



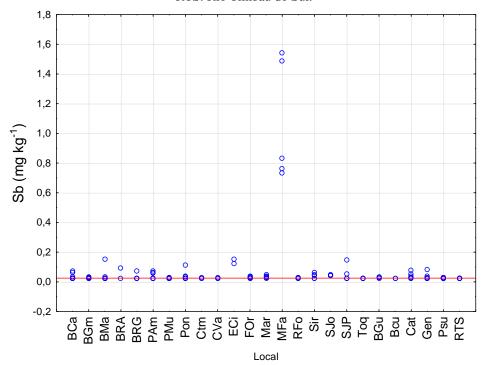
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



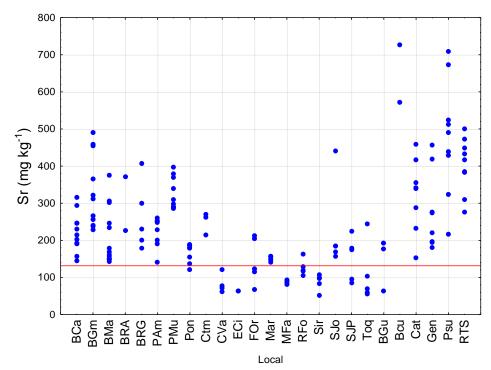
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



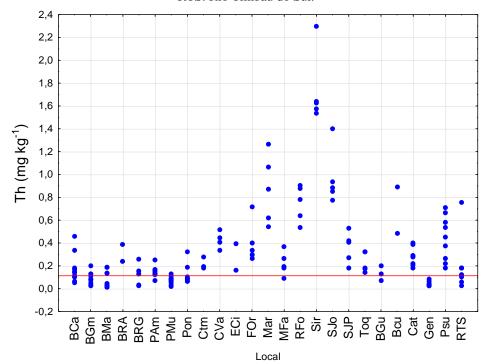
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



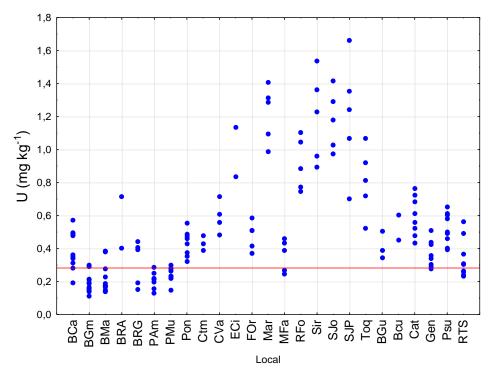
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



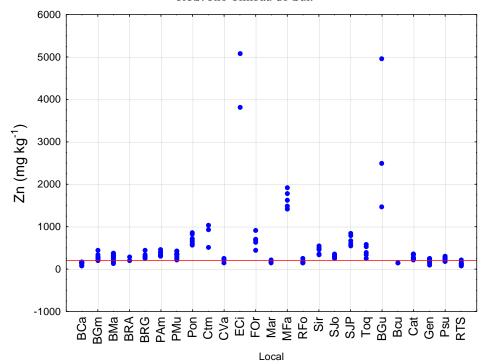
BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.

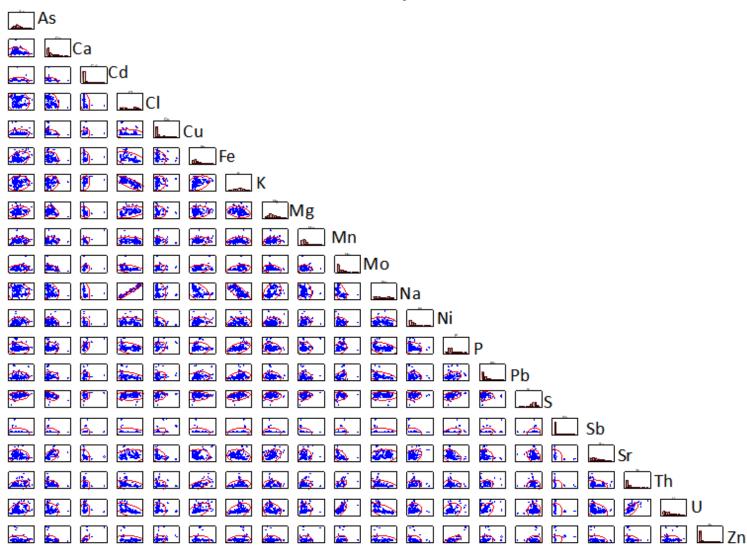


BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.



BCa: Barra de Camaratuba; BGm: Barra do Guamame; BMa: Barra de Mamanguape; BRA: Barra do Rio Abiaí; BRG: Barra do Rio Graú; PAm: Praia do Amor; PMu: Praia do Miriri; Pon: Pontinhas; Ctm: Barra de Catuama; CVa: Carne de Vaca; ECi: Espaço Ciência; FOr: Forte Orange; Mar: Maracaípe; MFa: Maria Farinha; RFo: Rio Formoso; Sir: Sirinhaém; SJo: São José B (Praia); SJP: São José A (Peroba); Toq: Toquinho; BGu: Barra de Guaratiba; Bcu: Barra do Cunhau; Cat: Catu; Gen: Genipabu; Psu: Piranji do Sul; RTS: Rio Timbau do Sul.

APÊNDICE C – MATRIZ DE CORRELAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS



APÊNDICE D – GRÁFICOS RADAR INDICANDO AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PARA A ESPÉCIE *LITTORARIA ANGULIFERA* NOS LOCAIS ESTUDADOS

