

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA:  
PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE - POSPETRO**

**LEILA OLIVEIRA SANTOS**

**DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM APICUNS E EM SEDIMENTOS  
E FOLHAS DE MANGUEZAIS DO MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS,  
BAHIA, BRASIL.**

Salvador  
2013

**LEILA OLIVEIRA SANTOS**

**DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM APICUNS E EM SEDIMENTOS  
E FOLHAS DE MANGUEZAIS DO MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS,  
BAHIA, BRASIL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Geoquímica: Petróleo e meio ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Montenegro Barbosa  
Orientadora: Profª. Dra. Gisele Mara Hadlich

Salvador  
2013

---

S237 Santos, Leila Oliveira.

Disponibilidade de elementos químicos em apicuns e em sedimentos e folhas de manguezais do município de Madre de Deus, Bahia, Brasil / Leila Oliveira Santos. - Salvador, 2013. 95f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Gisele Mara Hadlich.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente) – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 2013.

1. Geoquímica ambiental – Madre de Deus (BA). 2. Manguezais. 3. Salinidade. 4. Metais. I. Hadlich, Gisele Mara. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências. III. Título.

CDU: 550.4:504(813.8)

---

Elaborada pela Biblioteca do Instituto de Geociências da UFBA

**LEILA OLIVEIRA SANTOS**

**DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM  
APICUNS E EM SEDIMENTOS E FOLHAS DE MANGUEZAIS  
DO MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS, BAHIA, BRASIL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gisele Mara Hadlich (Orientadora - Presidente)**  
Instituto de Geociências - Universidade Federal da Bahia

---

**Dra. Daniela Santos Anunciação**  
Núcleo de Estudos Ambientais - Instituto de Geociências - Universidade Federal da Bahia

---

**Prof<sup>a</sup> Dra. Maria das Graças Andrade Korn**  
Instituto de Química - Universidade Federal da Bahia

Salvador, 21 de março, 2013.

Aos meus pais José Elias Ribeiro dos Santos e  
Elisa Oliveira dos Santos,  
DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente a Deus pelas bênçãos e oportunidades concedidas.

Aos meus pais, irmãos e toda minha família pelo apoio necessário nas horas mais difíceis, especialmente naqueles momentos em que eu achava que não seria capaz de dar continuidade, ter apostado em mim foi muito importante para que eu chegasse até aqui!

Aos meus amigos que sempre me apoiaram e me incentivaram, acima de tudo obrigada pela compreensão, por quantas vezes estive ausente devido a este trabalho, mas vocês souberam entender que para cada escolha existe uma renúncia e após o término do mestrado eu estarei de volta à vida social, me aguardem!!!!!!

Ao meu orientador Dr. Ronaldo Montenegro Barbosa pelos ensinamentos e pela paciência durante todo esse tempo.

Agradeço de coração à minha orientadora, Dra. Gisele Mara Hadlich, que surgiu na minha vida em uma etapa decisiva do mestrado, foi quem me acolheu em um momento de dificuldade, mostrando que poderia ser muito mais que uma orientadora, mas uma verdadeira amiga, devo tudo isso à senhora, que pacientemente me ensinou o que deveria ser feito da melhor maneira possível!

Aos coordenadores do POSPETRO (Prof. Antônio Fernando e Prof<sup>a</sup>. Olívia Maria) e a todos os professores do curso que ministraram as aulas transmitindo seus conhecimentos!

Aos técnicos do LEPETRO, Gisele, Sarah, Marcos e Jorginho, à coordenadora Karina e a Daniela, a participação de vocês foi essencial para a realização deste projeto! Além de Naná que sempre se mostrou disponível quando foi preciso!

Aos amigos da POSPETRO, Ketlyn, Fabiany, Jaciara, João, Maria Luiza, Isabel, Consuelo, Marcio, Josana e Verônica meus dias foram muito mais divertidos com vocês! Agradeço especialmente a Henrique por toda ajuda com os mapas para ilustrar minha dissertação.

À Fundação de Amparo à Pesquisa da Bahia (FAPESB) e à Coordenação de Auxílio à Pesquisa de Ensino Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Enfim agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação profissional e a todos que contribuíram para realização deste trabalho, meu muito obrigada!

## RESUMO

O desenvolvimento desta pesquisa foi contemplado no projeto “Disponibilidade de metais traço na Baía de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto FAPESB 4493/2009). O trabalho teve como objetivo avaliar a disponibilidade de elementos traço nos ambientes de manguezal e apicum no município de Madre de Deus, Bahia. Para avaliar a disponibilidade dos metais em sedimentos, situados próximos a áreas de contaminações de origens naturais ou antropogênicas. Os elementos Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinados por diferentes métodos de extração: digestão total, extração parcial e extração de Metais Extraídos Simultaneamente (MES) e Sulfetos Voláteis por Acidificação (SVA). Foram realizadas também as seguintes análises: granulometria, pH, salinidade, matéria orgânica, nitrogênio total e fósforo assimilável. Foram também coletadas amostras de folhas de *Rhizophora mangle* L. e *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman com o objetivo de verificar a influência dos metais sobre a morfologia externa dos vegetais. Nas folhas foram feitas análises de diagnose visual e determinação dos elementos Na, Ca, K, Mg, P, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, V, Ni e Cr, sendo realizado o cálculo do fator de concentração (FC) para avaliar a concentração de metais das folhas em relação às concentrações encontradas nos sedimentos. Os resultados foram tratados de forma distinta originando quatro avaliações a respeito da presença dos metais em Madre de Deus, os quais foram apresentados sob forma de artigos científicos. Nos manguezais foram encontrados, exceto em cinco pontos, valores inferiores a 1 (um) para a relação [MES]/[SVA], indicando a baixa disponibilidade desses metais; portanto, as concentrações no ambiente não devem apresentar efeitos adversos à biota. A situação foi inversa para o apicum, indicando a disponibilidade desses metais na maioria dos pontos coletados. No manguezal existe correlação entre a matéria orgânica e granulometria, especificamente nas frações silte e argila. Altos teores de salinidade encontrados nos apicuns diferenciam estes ambientes dos manguezais e não foi verificada uma correlação clara na distribuição dos metais no manguezal, apenas no apicum a concentração de MES-Pb aparece associada à distribuição de sulfetos. Matrizes de correlação revelaram significativas correlações positivas entre valores da digestão parcial e total no apicum e das extrações SVA-MES e total no manguezal. Através deste estudo pôde ser verificado que as espécies absorvem os mesmos elementos em concentrações diferentes: a *A. schaueriana* retém maiores concentrações dos elementos quando comparada à *R. mangle*, exceto para os elementos Mn e Ca que foram determinados em maior concentração nesta última. Foi possível verificar a influência da composição química das folhas na morfologia externa, bem como a correlação entre as concentrações de K, Mg, Mn, Na, P, Cu e Ca nos dados biométricos das folhas. O acúmulo de metais nas folhas variou de acordo com a espécie, mas não refletiu as concentrações do sedimento, uma vez que nas espécies estudadas o FC apresentou valores inferiores a 1,0.

**Palavras Chave:** Geoquímica, Manguezal, Apicum, Vegetação, Metais, Madre de Deus –BA.

## ABSTRACT

The development of this research was contemplated in the project “Disponibilidade de metais traço na Baía de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto FAPESB 4493/2009). The study aimed to assess the availability of trace metals in sediments of mangrove and supratidal saltflats situated nearby natural or anthropogenic contaminated areas, in the county of Madre de Deus, Bahia. The elements Cr, Cu, Ni, Pb and Zn were determined by different extraction methods: total digestion, partial extraction, simultaneously extracted metals (SEM) and acid volatile sulfide (AVS). We also performed the following analyzes: granulometry, pH, salinity, organic matter, total nitrogen and phosphorus assimilable. Sample leaves of *Rhizophora mangle* L. and *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman were also collected in order to verify the influence of metals on the external morphology of the plants. The leaves were submitted to visual diagnosis and to the determination of the chemical elements Na, Ca, K, Mg, P, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, V, Cr and Ni. To evaluate metals concentrations in leaves related to sediments, the concentration factor (CF) was calculated. The results were treated and presented as scientific papers. In mangroves they were found, except in five points, values lower than 1,0 for the relationship [SEM]/[AVS], indicating the low availability of these metals, so the ambient concentrations should not present adverse effects to the biota. In the supratidal saltflats the data indicated the availability of these metals in most 60% of the collecting points. In mangrove it was verified a correlation between organic matter and particle size, specifically of the silt and clay fractions. High levels of salinity found in the supratidal saltflats, differ these environments from mangrove ones. It wasn't verified a clear relationship in the distribution of metals in the studied environments, except for the supratidal saltflats whose concentration of SEM-Pb seems to be associated to sulfides distribution. Correlation matrices revealed significant positive correlations between values for partial and total digestions in the supratidal saltflats; and SEM-AVS extraction and total digestion in the mangrove. The species absorb the same elements in different concentrations: the *A. schaueriana* retains higher concentrations of metals compared to *R. mangle*, except for the elements Mn and Ca which were determined in highest concentrations in *R. mangle*. It was possible to verify the influence of the chemical composition in the external morphology of the leaves, and also the correlation between the concentrations of K, Mg, Mn, Na, P, Ca and Cu in the biometry of the leaves. The accumulation of metals in leaves varied according to the species, but did not reflect the concentrations of these analytes in the sediment once the CF presented values below 1.0.

**Key-words:** Geochemistry, Mangrove, Supratidal saltflats, Vegetation, metals, Madre de Deus, BA.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>17</b>
3.1	ATIVIDADES EM CAMPO .....	17
3.1.1	<i>Coleta de sedimento</i> .....	17
3.1.2	<i>Coleta das folhas</i> .....	18
3.2	ANÁLISES LABORATORIAIS.....	20
3.2.1	<i>Análises e determinações nos sedimentos</i> .....	20
3.2.2	<i>Análise das folhas</i> .....	23
3.2.3	<i>Determinação de metais em folhas</i> .....	25
3.3	ANÁLISE DOS DADOS E DIVULGAÇÃO .....	27
<b>4</b>	<b>DISPONIBILIDADE DE METAIS TRAÇO EM MANGUEZAIS E APICUNS EM MADRE DE DEUS –BA DETERMINADA POR SVA-MES</b> .....	<b>29</b>
4.1	INTRODUÇÃO.....	29
4.2	MATERIAS E MÉTODOS .....	31
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
4.4	CONCLUSÕES .....	38
4.5	AGRADECIMENTO .....	39
4.6	REFERÊNCIAS .....	39

<b>5</b>	<b>EXTRAÇÕES PARCIAL, TOTAL E SVA-MES DE COBRE, ZINCO E FERRO EM MANGUEZAIS E APICUNS.....</b>	<b>43</b>
5.1	INTRODUÇÃO.....	43
5.2	MATERIAS E MÉTODOS.....	46
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.4	CONCLUSÕES.....	50
5.5	AGRADECIMENTOS.....	51
5.6	REFERÊNCIAS.....	51
<b>6</b>	<b>COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLOGIA DAS FOLHAS DE <i>RHIZOPHORA MANGLE</i> L. E <i>AVICENNIA SCHAUERIANA</i> STAPF &amp; LEECHMAN NOS MANGUEZAIS DE MADRE DE DEUS, BAHIA, BRASIL.....</b>	<b>55</b>
6.1	INTRODUÇÃO.....	55
6.2	MATERIAL E MÉTODOS.....	57
6.3	RESULTADOS.....	59
6.3.1.	<i>Análise morfológica.....</i>	<i>59</i>
6.3.2.	<i>Avaliação química.....</i>	<i>63</i>
6.4	CONCLUSÕES.....	68
6.5	AGRADECIMENTOS.....	69
6.6	REFERÊNCIAS.....	69
<b>7</b>	<b>CONCENTRAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS E VEGETAÇÃO EM MANGUEZAIS DE MADRE DE DEUS, BAHIA.....</b>	<b>72</b>
7.1	INTRODUÇÃO.....	72
7.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
7.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
7.4	CONCLUSÕES.....	78

7.5	AGRADECIMENTO .....	79
7.6	REFERÊNCIAS .....	79
<b>8</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O manguezal é um ecossistema encontrado em regiões tropicais e subtropicais especificamente nas regiões costeiras, na transição entre os ambientes terrestres e marinho. Devido a esta característica, o manguezal oferece condições favoráveis para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais. Estes ambientes são considerados como “berçários” naturais por possuírem uma grande riqueza biológica. No Brasil, os manguezais não são muito ricos em espécies vegetais; geralmente encontram-se *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman, *Rhizophora mangle* (L.) e *Laguncularia racemosa* (L.) (TÁVORA, 2011; SCHAEFFER-NOVELLI, 1989).

Em locais próximos aos manguezais encontram-se os apicuns que são áreas banhadas principalmente por marés de sizígia e que consistem em planícies hipersalinas (DIAS BRITTO et al., 1982), podendo ou não ser vegetadas por espécies herbáceas (HADLICH et al., 2009; LEBIGRE, 2007). Estudos geoquímicos e de vegetação mostram variações significativas entre manguezais e apicuns, e são considerados ecossistemas diferentes (HADLICH et al., 2008).

A Baía de Todos os Santos (BTS) tem, aproximadamente, 177,6 km<sup>2</sup> de manguezais e 10,2 km<sup>2</sup> de apicuns na sua zona litorânea (HADLICH et al., 2008). Além de abrigar ecossistemas com uma biodiversidade característica de fauna e flora associadas, a BTS possui também, nas proximidades do litoral, inúmeras atividades industriais, destacando-se atividades petrolíferas e petroquímicas. Essas atividades agregam valores econômicos para a sociedade, que, em contrapartida, vem contribuindo para a deterioração do meio ambiente (QUEIROZ, CELINO, 2008). A Região Metropolitana de Salvador – RMS, parcialmente localizada no entorno da BTS, tem cidades muito povoadas e com grandes núcleos industriais e de exploração de gás e petróleo. Na RMS estão implantados o Centro Industrial de Aratu – CIA, o Pólo Petroquímico de Camaçari e, na área norte da BTS, a Fábrica de Asfalto e o Terminal Madre de Deus – TEMADRE, principal ponto de escoamento da produção da Refinaria Landulpho Alves – RLAM. Na região norte da BTS há, também, a foz do rio Subaé que atravessa Santo Amaro, município bastante estudado devido à poluição ambiental e danos à saúde pública provocados pelo aterramento inadequado e/ou uso de rejeitos industriais, em área urbana, ricos em chumbo e cádmio (TAVARES, CARVALHO, 1992; MAZONI, MINAS, 2002; CARVALHO et al., 2003).

O desenvolvimento das atividades citadas trouxe também o crescimento populacional desordenado no município de Madre de Deus, localizado na parte norte da BTS (Figura 1.1), sendo caracterizado por uma densidade demográfica de 1.525,7 habitantes/km<sup>2</sup> (IBGE, 2009), com ocupação irregular de áreas, inclusive junto aos manguezais. Essas atividades acarretam impactos ao meio ambiente ocasionando prejuízos diretos para toda a biota dessa região e de regiões próximas, atingindo direta ou indiretamente os seres humanos.

**Figura 1.1** - Localização do município de Madre de Deus, região norte da Baía de Todos os Santos.



Fonte: Adaptado de Boaventura (2011).

A avaliação da presença de elementos traço em diferentes ecossistemas e, sobretudo, a identificação de sua disponibilidade potencial associada à compreensão dos fatores que afetam esta disponibilidade, é de grande interesse como indicativo das condições ambientais de um determinado local.

Segundo Mudroch e Azcue (1995) e Perin et al. (1997), a determinação das concentrações totais de elementos traço em sedimentos dá uma indicação de sua significância ecotoxicológica,

mas não informa sobre a sua disponibilidade para os organismos vivos. As concentrações totais de metais não permitem realizar uma avaliação completa sobre o risco que eles representam ao meio ambiente (MA, RAO, 1997; BIRD et al., 2003). Por isso, é um método que geralmente não é utilizado para sedimentos, quando o objetivo é avaliar os metais disponíveis nas frações.

Os métodos de extração parcial são aplicados aos sedimentos para a obtenção de uma fração fracamente ligada a este material, possibilitando identificar os metais disponíveis (TORRES et al., 2008). A informação sobre a concentração parcial dos elementos traço é mais significativa do que o teor total porque, apesar do método de extração total possibilitar a quantificação dos metais nos sedimentos, ele não permite avaliar quantitativamente a contribuição antropogênica e o risco potencial de liberação desses metais (TEIXEIRA et al., 1997; CHEN, 1992, LI et al., 2001, USERO et al., 1998).

Em manguezais, a disponibilidade de metais em sedimentos pode ser verificada pela razão entre a concentração dos Sulfetos Voláteis por Acidificação (SVA; *acid volatile sulfide - AVS*) e a concentração dos Metais Extraídos Simultaneamente (MES; *simultaneously extracted metals - SEM*), resultantes da extração dos sulfetos (DI TORO et al., 1990; CARVALHO, 2001). Em sedimentos anóxicos, aqueles encontrados em ambientes redutores, o consumo de carbono orgânico por bactérias anaeróbicas resulta na formação de  $H_2S$ . Este reage com  $Fe^{2+}$ , abundante nos solos analisados. O sulfeto de ferro ( $FeS$ ), quando em contato com outros íons metálicos, divalentes solúveis ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ), reage possibilitando a troca do íon metálico, formando precipitado pouco solúvel.

A realização do balanço de massa entre a quantidade de sulfetos lábeis existentes e disponíveis para complexação e a soma da quantidade dos metais potencialmente tóxicos pode ser feita, por que os cinco metais extraídos simultaneamente Cd, Ni, Zn, Cu e Pb se apresentam no sedimento na forma divalente assim como os sulfetos (ânions de carga elétrica 2-) (USEPA, 2005). A qualidade do sedimento pode ser obtida por meio da equação matemática (Eq. 1) que corresponde à divisão do somatório dos Metais Extraídos Simultaneamente  $\Sigma[MES]$  pelos Sulfetos Voláteis por Acidificação SVA (GEHLEN et al., 1999).

$$\frac{\Sigma MES}{SVA} = \frac{\Sigma (MES_{Ni} + MES_{Zn} + MES_{Cd} + MES_{Pb} + MES_{Cu})}{SVA} \quad (\text{Eq. 1})$$

A correlação expressa é analisada da seguinte forma, sendo as concentrações expressas na mesma unidade  $\mu\text{mol g}^{-1}$ : quando  $\Sigma[\text{MES}]/[\text{SVA}]$  é  $\leq 1,0$  todos os metais poderão estar indisponíveis à biota porque, como há predominância ou equivalência da fase sulfeto sobre a fase metal e devido à alta afinidade entre elas, espera-se que todos os metais estejam imobilizados sob a forma de sulfeto metálico sólido no sedimento (USEPA, 2005). Entretanto, se a razão SVA-MES for superior a 1,0 os metais estão disponíveis à biota, podendo causar toxicidade aos organismos presentes no meio. Assim, a relação SVA-MES pode expressar a possível toxicidade dos sedimentos (KLAASSEN; WATKINS, 2001).

Essa extração não é capaz de recuperar os metais ligados às estruturas de silicato e às formas geoquímicas ou minerais mais recalcitrantes da matriz, apresentando por isso uma boa indicação da disponibilidade destes metais às populações bentônicas (LARNER et al., 2008).

No entanto, existem controvérsias neste sentido, uma vez que as espécies químicas que encerram os SVA variam dependendo do histórico da matriz. Assim, sedimentos que apresentem tanto valores de concentração de SVA quanto de MES próximos podem apresentar toxicidades distintas com respeito a metais, dada a complexidade e diversidade das interações sulfetos-metais existentes nos compostos aos quais os organismos bentônicos são expostos (FAGNANI, 2011). Portanto, somente a análise de SVA-MES pode não ser suficiente para avaliar a biodisponibilidade de metais nos manguezais.

O manguezal é um ecossistema que apresenta características peculiares quanto à salinidade, nível de oxigenação, inundação pela maré e composição do substrato, e as espécies vegetais que conseguem ali sobreviver possuem adaptações próprias para enfrentar tais características.

A poluição constitui uma fonte de estresse abiótico capaz de provocar aumento na produção de metabólitos secundários vegetais (MITHÖFER; SCHULZE; WILHELM, 2004) e, sendo as folhas um produto primário dos manguezais (CLOUGH; TAN; PHUONG, 2000), o uso de ferramentas para determinação da composição química pode revelar a qualidade do ambiente. Apesar de alguns elementos traço serem indispensáveis para as plantas como micronutrientes, quando em excesso são prejudiciais, pois interferem no metabolismo, inativando enzimas vitais (PEDROSO; LIMA, 2001; PAOLIELLO; CHASIN, 2001; SILVA; PEDROSO, 2001; CARDOSO; CHASIN, 2001; WANILSON, 2005).

A literatura tem relatado que os fatores estressantes do meio ambiente tem ocasionado alterações anatômicas, morfológicas e fisiológicas nos vegetais, sendo isto causado por determinados impactos ambientais (BLOM, 1999; MARTINS et al., 2007; GARCIA, 2005; OLIVEIRA, 2000; ARAÚJO, 2000).

A determinação da composição química das folhas é importante por que estas representam papel chave na translocação dos elementos químicos, sendo também a característica que melhor reflete o estado nutricional dos vegetais. O método utilizado para obter a composição química é a digestão total (BERNINI et al., 2006). Portanto, uma das formas para avaliar o estresse causado por contaminantes é através da análise química das folhas, sendo complementada pela observação das mudanças morfológicas externas. Os métodos utilizados para fazer as análises da morfologia externa são a diagnose foliar, observando as alterações na superfície da folha, e a biometria; estas são feitas com a finalidade de complementar a avaliação do estado nutricional da planta (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997).



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Analisar a disponibilidade de elementos químicos em sedimentos de manguezais e apicuns e avaliar a concentração de metais e alterações morfológicas em folhas de mangues do município de Madre de Deus, Bahia visando verificar contaminações ambientais em sedimentos e vegetação locais.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar os metais chumbo (Pb), zinco (Zn), cobre (Cu), cádmio (Cd) e níquel (Ni) no ambiente sedimentar de manguezais e apicuns;
- determinar a concentração de sulfetos em manguezais e apicuns e analisar a disponibilidade de metais através da relação SVA-MES;
- comparar os dados de concentração de metais obtidos através dos métodos de extração total, parcial e SVA-MES para manguezais e apicuns;
- determinar os teores dos elementos Pb, Zn, Cu, Cd e Ni nas folhas dos manguezais através da extração total;
- avaliar e caracterizar a morfologia externa das folhas de manguezais encontrados na área de estudo;
- verificar se há translocação de metais encontrados em sedimentos para as folhas dos manguezais, e a relação entre os teores de elementos químicos e as características morfológicas dessas folhas;
- adicionar conhecimentos para os estudos biogeoquímicos em áreas de manguezais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos descritos, o desenvolvimento da pesquisa proposta obedeceu às seguintes etapas: revisão de literatura, identificação da área de coleta; amostragem; tratamento das amostras; estudo da morfologia foliar externa de folhas dos manguezais; análises químicas de folhas e de sedimentos e, por fim, tratamento estatístico dos dados, análise, discussão e divulgação dos resultados. Segue detalhamento de algumas etapas.

#### 3.1 ATIVIDADES EM CAMPO

Foram realizadas atividades de campo em 2010 para coleta de sedimentos de manguezais e apicuns, e em 2012 para coleta de folhas de mangue.

##### 3.1.1 Coleta de sedimento

Esta etapa foi realizada por Boaventura (2011). Foram coletados 44 amostras na área, em superfície (0-10 cm), em ambientes sujeitos às variações de marés, contemplando 24 pontos em áreas de manguezais e 20 pontos em apicuns. Para as amostras utilizadas na determinação dos SVA foram adotados procedimentos específicos de coleta, transporte e acondicionamento (armazenamento em embalagens plásticas, retirado o ar existente, com temperatura abaixo de 4°C) de forma a reduzir ao máximo a oxidação da amostra, evitando assim alterações na concentração de sulfetos e interferência na confiabilidade dos resultados (VAN GRIETHUYSEN et al., 2002; LASORSA; CASAS, 1995).

Ocorreram duas coletas, ambas no período seco (Jan/2010 e Nov/2010), quando ocorrem altas temperaturas ambientais e maior evaporação da água que normalmente está associado a maiores níveis de contaminação.

Foi utilizado um GPS acoplado a uma câmera fotográfica (Ricoh Caplio 500SE) para registrar as coordenadas de cada ponto coletado (Figura 3.1).

**Figura 3.1** - Área específica de estudo situada no retângulo delimitado pelas coordenadas métricas 541200E e 542300E e 8592900N e 8591500N (WGS-84) envolvendo a parte norte de Madre de Deus, e localização dos pontos de coleta de amostras de manguezais (MA) e apicuns (AP).

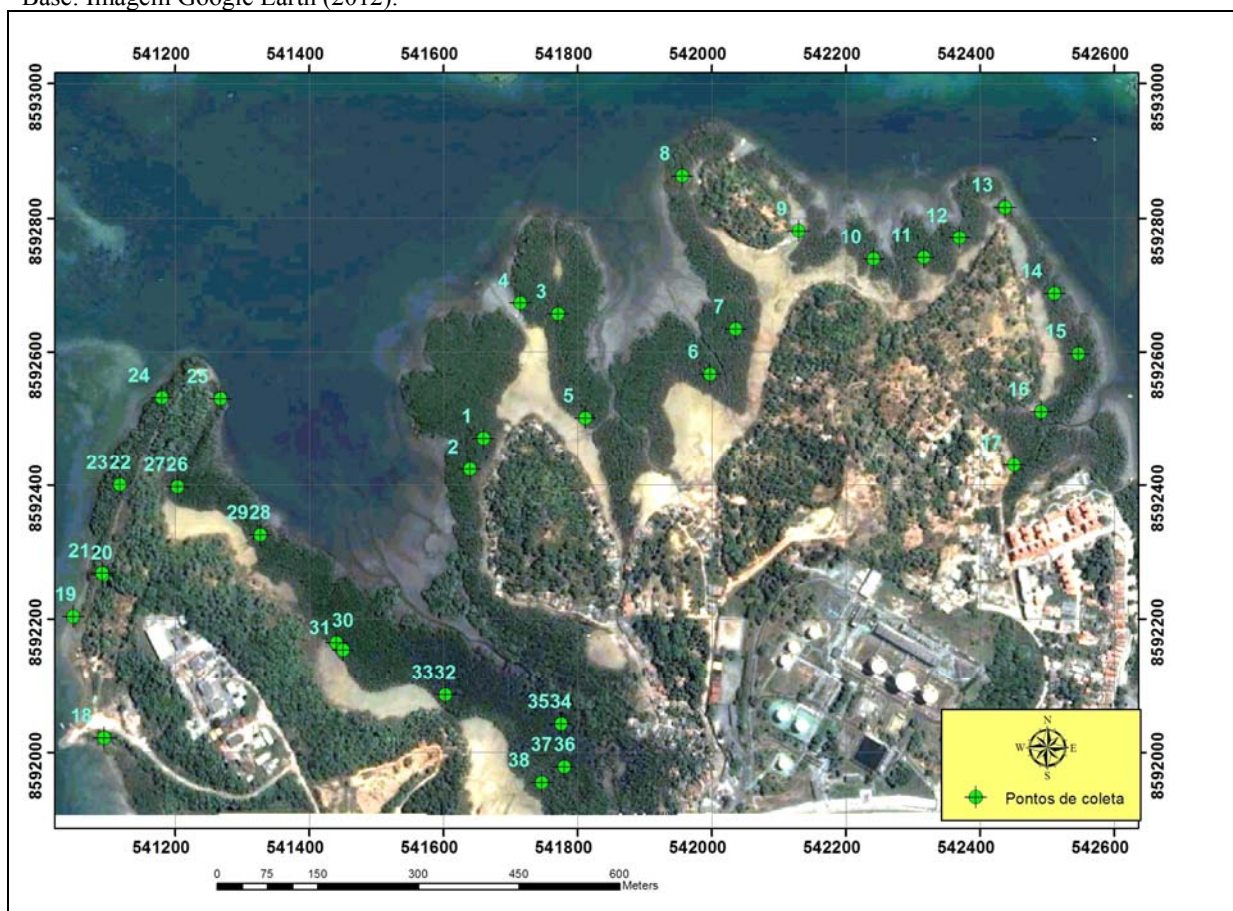


Autoria: Henrique C. Assumpção. Base: Imagem Google Earth.

### 3.1.2 Coleta das folhas

As amostras de folhas de espécimes dos manguezais foram coletadas no dia 23 de fevereiro de 2012, nos mesmos locais onde foram coletados os sedimentos dos manguezais, além de alguns pontos intermediários, totalizando 38 pontos (Figura 3.2). Foi utilizado um GPS acoplado a uma câmera fotográfica (Ricoh Caplio 500SE) para registrar as coordenadas de cada ponto coletado.

**Figura 3.2** - Localização dos pontos de coleta de folhas nos manguezais de Madre de Deus, totalizando 38 amostras. Base: Imagem Google Earth (2012).

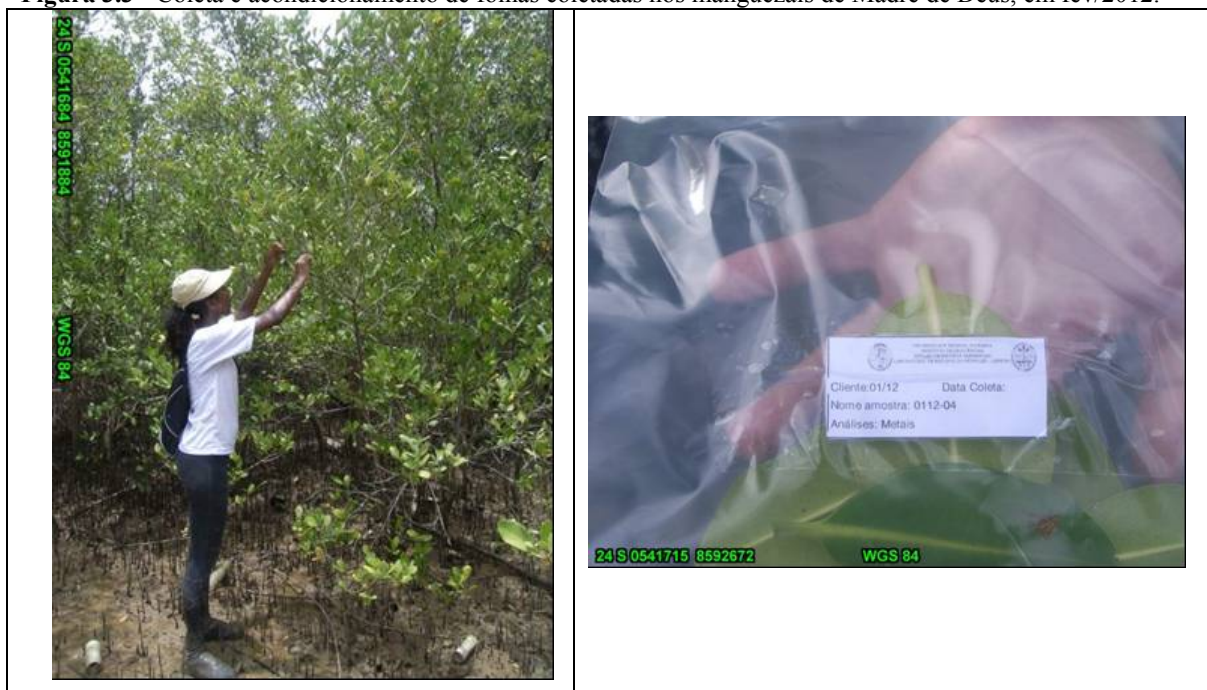


Autoria: Henrique C. Assumpção. Base: Imagem Google Earth.

Em cada ponto amostral foram selecionadas três árvores e em cada árvore foram recolhidas aproximadamente dez folhas a partir do terceiro nó. As folhas foram destacadas e acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados que, posteriormente, foram armazenados à temperatura de aproximadamente 4°C (Figura 3.3).

Destaca-se que no setor ocidental da área coletada foram encontrados somente espécimes de *Rhizophora*, e no setor oriental foram encontrados *Avicennia* (principalmente), *Rhizophora* e *Laguncularia*. Nesses locais onde foram encontradas *Avicennia* e *Rhizophora* foram coletadas amostras de ambas, separadamente, próximo ao mesmo ponto onde havia sido coletado sedimento.

**Figura 3.3** - Coleta e acondicionamento de folhas coletadas nos manguezais de Madre de Deus, em fev/2012.



As amostras foram encaminhadas, no mesmo dia, ao Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As amostras foram armazenadas na geladeira até o início da preparação para as análises.

### **3.2 ANÁLISES LABORATORIAIS**

Todas as análises foram realizadas no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA.

#### ***3.2.1 Análises das amostras de sedimentos***

Em laboratório, após liofilização, peneiramento (2 mm) e homogeneização das amostras, foram realizadas as medições de pH, Eh, granulometria, nitrogênio total (N-total), matéria orgânica (M.O.), salinidade e fósforo assimilável (P) de acordo com as metodologias estabelecidas por Boaventura (2011) as quais estão descritas no quadro 3.1.

**Quadro 3.1** – Métodos de análises de parâmetros físicos e químicos das 97 amostras de solo ou sedimento superficial coletadas em Madre de Deus.

Parâmetro	Análise / Determinação
Granulometria	Pré-tratamento da amostra, segundo Embrapa (1997). Análise realizada em analisador de partículas com difração a laser (mod. Silas 1064) e tratamento dos dados com programa GRADSTAT..
pH e Eh	Determinação com sonda portátil Horiba mod. D-54 segundo Embrapa (1997).
Salinidade	Determinação com refratômetro portátil (com valor máximo = 100).
Matéria orgânica – M.O.	Determinação do carbono orgânico total pelo método de Walkey-Black (1947). Para cálculo de M.O., tomou-se o valor de C.O. x 1,724 (EMBRAPA, 1997).
Nitrogênio total – N	Utilizado o método Kjeldahl, seguindo recomendação da Embrapa (1997).
Fósforo assimilável – P	Foi determinado através dos métodos de Grasshoff et al. (1983) e Aspilla (1976).
Extração parcial de metais	Utilização de HNO <sub>3</sub> a 65%, realizada seguindo metodologia D 5258-92 (ASTM, 1992).
Extração total de metais	Utilização de HNO <sub>3</sub> a 65%, HCl a 37%, HF a 40%, realizada seguindo metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996).
SVA-MES	Realizada seguindo metodologia de Allen et al. (1993).

Foram também determinados, por extração parcial e total, os metais Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, Pb. Os metais foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama acetileno/ar. Os limites de detecção e quantificação constam na Tabela 3.1 e foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975).

**Tabela 3.1** – Comprimento de onda dos elementos utilizados para a determinação dos metais em sedimentos de manguezais e apicuns de Madre de Deus – Bahia por meio dos métodos de extração parcial e total, e respectivos limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.).

Elemento	$\lambda$ (nm)	L.D. (mg kg <sup>-1</sup> )	L.Q. (mg kg <sup>-1</sup> )
Cr	359,3	0,009	0,30
Cu	324,8	0,07	0,24
Ni	248,3	0,47	1,55
Pb	217,0	1,49	4,96
Zn	213,9	0,38	1,27
Fe	248,4	3,0	9,99
Mn	279,5	0,47	1,56

As determinações das concentrações de SVA e dos MES (Cd, Ni, Pb, Cu e Zn) nas amostras foram realizadas segundo a metodologia descrita por Allen et al. (1993). O aparato experimental consiste em um balão de reação (Figura 3.4), seguido de tubos receptores conectados para eliminar as perdas do SVA. Cerca de 5 g de sedimento úmido foram submetidos

à extração com ácido clorídrico 2 mol/L, a frio, sob atmosfera de nitrogênio. O sulfeto volatilizado ( $\text{H}_2\text{S}$ ) foi arrastado pelo fluxo de nitrogênio e retido em um tudo contendo NaOH 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . O SVA foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular, pelo método do azul de metileno, conforme descrito no Standard Methods (1985).

**Figura 3.4** - Aparato experimental para a extração do SVA-MES.



A solução presente no balão foi filtrada para a determinação dos metais solubilizados [MES] por Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). A calibração foi realizada com soluções preparadas a partir de solução estoque dos elementos (Merck). Foi determinado o conteúdo de água no sedimento. Assim, as concentrações de SVA e MES estão expressas em base de peso seco de sedimento.

Os limites de detecção do método (L.D.) e de quantificação do método (L.Q.) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975) e encontram-se na tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Comprimento de onda ( $\lambda$ ) dos elementos utilizados para a determinação dos metais em sedimentos e respectivos Limites de Detecção (L.D.) e Limites de Quantificação (L.Q.), para extração SVA-MES.

Elemento	$\lambda$ (nm)	L.D (mg kg <sup>-1</sup> )	L.Q (mg kg <sup>-1</sup> )
Cu	324,8	0,003	0,011
Cd	228,8	0,001	0,004
Ni	232,0	0,026	0,086
Zn	213,9	0,015	0,051
Pb	217,0	0,082	0,274

### 3.2.2 Análise das folhas

Inicialmente foi feita a análise da morfologia externa das folhas. Foram realizadas análises biométricas de comprimento e largura do limbo foliar, utilizando-se um paquímetro digital de alta precisão, e identificação das características físicas por meio de minuciosa observação que resultaram em uma diagnose visual (Figura 3.5 A, B, C).

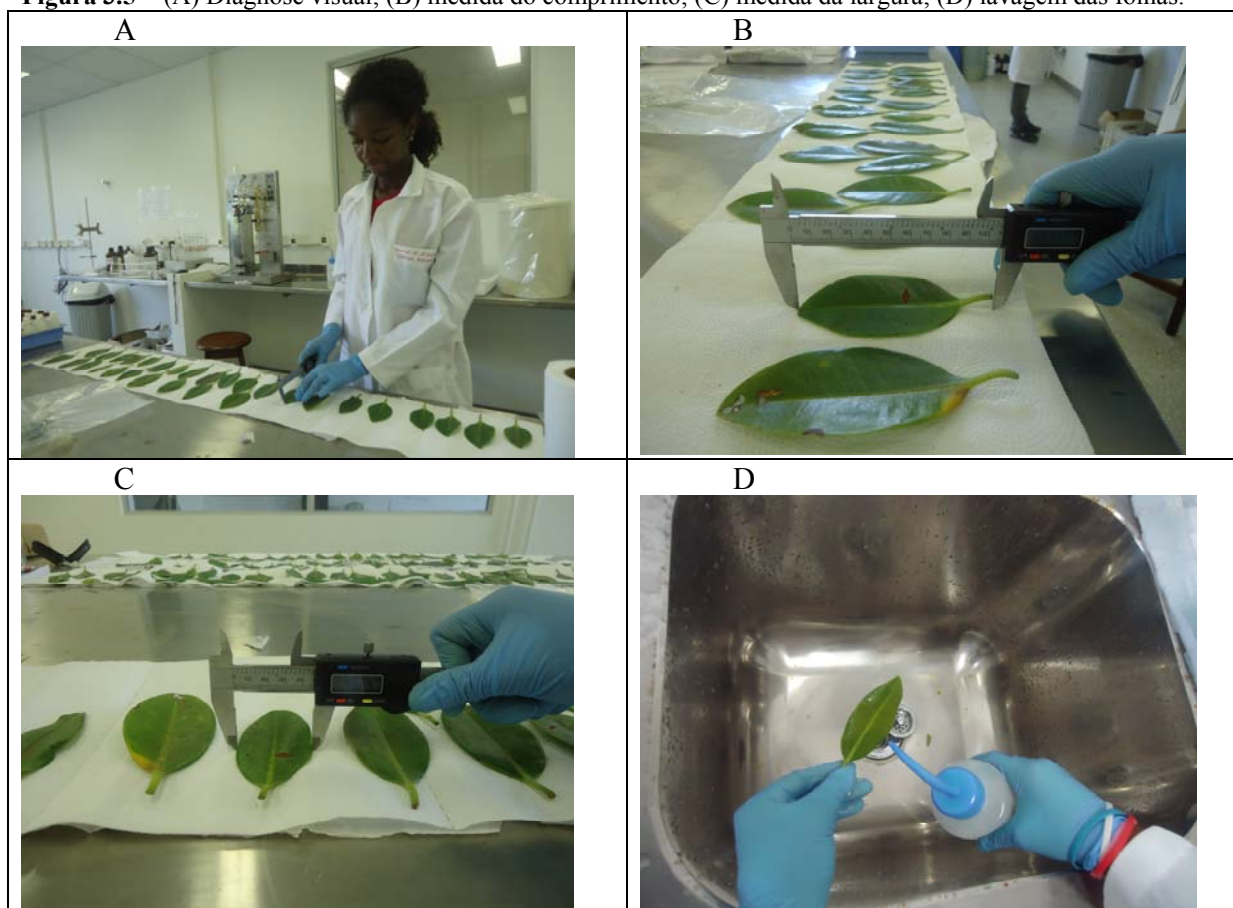
Depois as folhas foram lavadas três vezes com água destilada (Figura 3.5 D) e acondicionadas no freezer para as posteriores análises químicas (ARAÚJO, 2000).

As análises químicas foram realizadas em duas etapas: preparação da amostra (Figura 3.6), e determinação. Após a preparação mediante liofilização e trituração (RODRIGUES, 2003), a extração das amostras foi realizada em bloco digestor e determinada por meio de Espectrometria de emissão óptica com plasma com acoplamento indutivo (ICP OES).

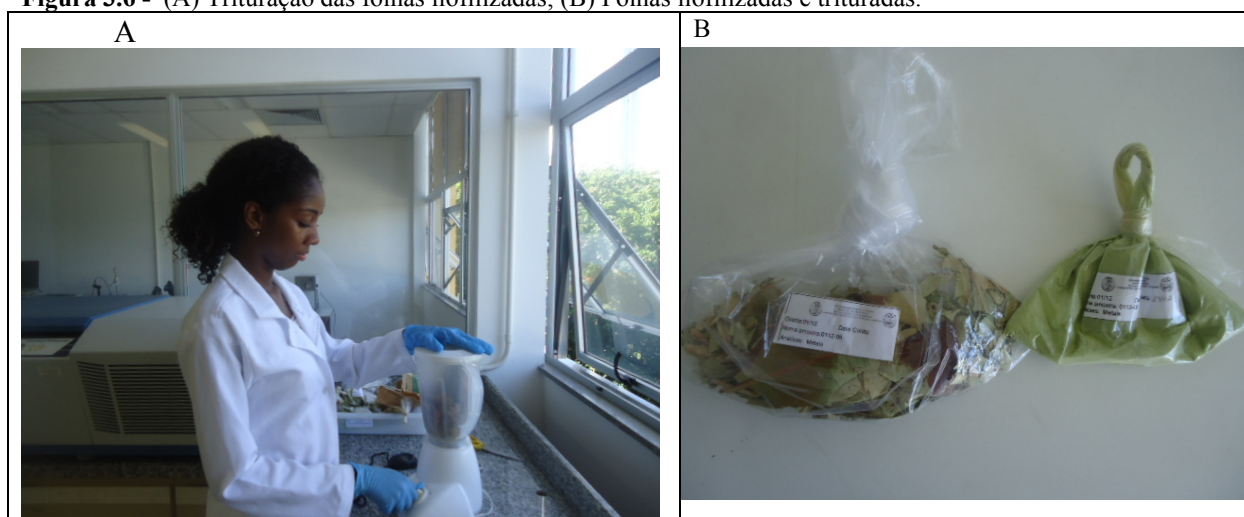
Os elementos metálicos determinados foram os mesmos dos sedimentos: Cd, Cu, Zn, Pb e Ni, além de Ba, Cr, Fe, Mn, V. Como um dos objetivos é avaliar as mudanças morfológicas e esta pode ser causadas por excesso ou deficiência de nutrientes, os elementos Ca, K, Na, Mg e P também foram analisados da mesma forma que os metais.



**Figura 3.5 -** (A) Diagnose visual; (B) medida do comprimento; (C) medida da largura; (D) lavagem das folhas.



**Figura 3.6 -** (A) Trituração das folhas liofilizadas; (B) Folhas liofilizadas e trituradas.



### 3.2.3 Determinação de metais em folhas

Utilizou-se um material de referência certificado de folhas de maçã fornecido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) para avaliação da exatidão do método. A Tabela 3.3 apresenta as concentrações dos elementos constituintes desse material (CRM NIST 1515) e os valores obtidos nesse estudo com os respectivos intervalos de confiança.

**Tabela 3.3** – Resultados da análise do CRM NIST 1515 (material certificado de folhas de maçã) e obtidos nessa pesquisa.

ANALITO	VALOR OBTIDO (mg kg <sup>-1</sup> )	VALOR CERTIFICADO (mg kg <sup>-1</sup> )
Ba	46 ± 2	49 ± 2
Cd	0,022 ± 0,008	0,013 ± 0,002
Cr	0,4 ± 0,1	0,3 <sup>a</sup>
Cu	4,84 ± 0,77	5,64 ± 0,24
Fe	74 ± 13	83 ± 5
Mn	49 ± 2	54 ± 3
Ni	1,05 ± 0,24	0,91 ± 0,12
V	0,31 ± 0,10	0,26 ± 0,03
Zn	12,0 ± 2,5	12,5 ± 0,3

<sup>a</sup> valor não certificado (estimado).

As soluções de cada amostra e do material de referência (NIST 1515) foram preparadas pesando-se aproximadamente 0,4 g do material em um tubo de digestão e adicionando-se o volume de 3 mL de HNO<sub>3</sub> 65% à temperatura de 100°C por 1h em bloco digestor. Os tubos foram agitados para homogeneização e adicionou-se 2 mL HCl 37%. Os tubos foram colocados em um bloco digestor, marca TECNAL, modelo TE 007 A. Aos tubos foram acoplados condensadores, chamados de “dedo frio”, com água. O sistema reagiu por toda a noite a uma temperatura de 100°C (Figura 3.7). Concluída essa etapa, adicionou-se 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% foi adicionada e a temperatura do bloco foi aumentada gradualmente, até aproximadamente 165° C, sendo a digestão realizada por 4 h nessa temperatura. Após a digestão, os tubos foram retirados do bloco digestor, esfriados à temperatura ambiente e a solução foi transferida para balão volumétrico de 25,0 mL, sendo o volume completado com água ultrapura.

As concentrações de Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn, Ca, K, Na, Mg e P nas soluções resultantes dos experimentos foram determinadas por ICP OES, utilizando-se as condições pré-selecionadas da vazão do gás nebulizador e a potência em 0,8 L min<sup>-1</sup> e 1300 W, respectivamente.

**Figura 3.7** – Digestão em bloco digestor e refluxo com “dedo frio”.



As determinações dos micro e macro constituintes do material biológico foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, modelo VISTA-PRO (Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com as seguintes condições de operação: Vazão do plasma -  $15,0 \text{ L min}^{-1}$ ; Vazão do gás auxiliar -  $1,5 \text{ L min}^{-1}$ ; Sistema de nebulização - V- Groove com câmara de spray de PTFE Sturman-Masters.

Os limites de detecção (LD), de quantificação (LQ) do método, calculados a partir do desvio padrão do sinal analítico do branco e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975) e as linhas espectrais são apresentados na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4** – Comprimento de onda dos elementos ( $\lambda$ ), Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os analitos determinados por ICP OES, em folhas.

ANALITO	$\lambda$ (nm)	LD (mg kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg kg <sup>-1</sup> )
Ba	455,403	0,0188	0,0628
Cd	226,502	0,0051	0,0171
Cr	206,158	0,0112	0,0374
Cu	327,395	0,0101	0,0336
Fe	238,204	0,0721	0,2405
Mn	257,610	0,02440	0,0813
Ni	230,299	0,0067	0,0225
V	311,837	0,0038	0,0127
Zn	202,548	0,0122	0,0407
As	188,980	0,01251	0,0417
Pb	220,353	0,0200	0,0668
Ca	422,673	0,1343	0,4478
K	766,491	0,0367	0,1224
Na	589,592	1,9181	6,3939
Mg	285,213	0,0587	0,1957
P	177,434	1,5168	5,0559

### 3.3 ANÁLISE DOS DADOS E DIVULGAÇÃO

Após as determinações dos parâmetros analisados, os dados foram tabulados no programa Excel e foi realizada a estatística através do programa *Statistica* Versão 7.0. Statsoft®.

Os resultados e discussões são apresentados em artigos que compõem a dissertação:

- “Disponibilidade de elementos traço em manguezais e apicuns em Madre de Deus –Ba determinada por SVA-MES”, cujo conteúdo apresenta a distribuição e disponibilidade de Sulfetos Voláteis Acidificados e Metais Extraídos Simultaneamente nos ambientes de manguezais e apicuns;

- “Disponibilidade de elementos traço em sedimentos de manguezais: extração parcial, total e SVA-MES”: neste artigo é feita uma comparação dos métodos de extração dos metais Cu, Pb, Zi, Ni e Cd;

- “Composição química e morfologia das folhas de *Rhizophora mangle* L. e *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman nos manguezais de Madre de Deus, Bahia, Brasil”: busca avaliar a relação entre a composição química das folhas de mangue e sua relação com aspectos morfológicos das folhas, para ambas as espécies analisadas;

- “Concentração de elementos traço em sedimentos e vegetação de manguezais de Madre de Deus, Bahia”: este artigo analisa a relação entre metais disponíveis no sedimento (avaliados através de SVA-MES) e sua presença em folhas de mangue.

Os artigos citados estão apresentados a seguir.

## 4 DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS TRAÇO EM MANGUEZAIS E APICUNS EM MADRE DE DEUS –BA DETERMINADA POR SVA-MES.

### RESUMO

Com o objetivo de avaliar a disponibilidade de elementos traço em sedimentos de manguezais e apicuns na região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, foram determinados Sulfetos Voláteis Acidificados (SVA) e Metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) Extraídos Simultaneamente (MES). Foram coletadas 44 amostras em manguezais e apicuns localizados próximos à zona urbana e industrial no município de Madre de Deus. Além da análise de SVA-MES, foram determinados: granulometria, matéria orgânica e nitrogênio total. Nos manguezais foram encontrados, exceto em cinco pontos, valores inferiores a 1 (um) para a relação [MES]/[SVA], indicando a indisponibilidade desses metais; portanto, as concentrações no ambiente não devem apresentar efeitos adversos à biota. A situação foi inversa para o apicum, indicando a disponibilidade desses metais em 60% dos pontos coletados neste ambiente. No manguezal existe correlação entre a matéria orgânica e granulometria (frações silte e argila); não existe correlação clara na distribuição dos metais no manguezal segundo os parâmetros físico-químicos analisados. Altos teores de salinidade encontrados nos apicuns diferenciam estes ambientes dos manguezais e, apenas no apicum a concentração de MES-Pb aparece associada à distribuição de sulfetos.

**Palavras-chave:** Sedimento, disponibilidade, metais, SVA-MES.

### 4.1 INTRODUÇÃO

Alguns elementos traço são indispensáveis para as plantas como micronutrientes, entretanto quando em excesso são prejudiciais, pois interferem no metabolismo, inativando enzimas vitais (WANILSON, 2005; ZHOU et al., 2010).

Dentre os ecossistemas costeiros destaca-se o manguezal, com reconhecida importância ecológica e socioeconômica (HATJE et al., 2006; MOLISANI et al., 2006). Apesar de sua importância, inúmeros estudos em todo o mundo comprovam a ocorrência de contaminações neste ambiente por elementos traço (MARIUS, 1985; RICKLEFS & LATHAM 1993; DUKE, 2006; WEI, 2008; NOBI et al., 2010).

À montante de manguezais e à jusante das encostas podem ser encontrados apicuns que são planícies normalmente desprovidas de vegetação devido à hipersalinidade e são geralmente arenosos (HADLICH et al., 2009; PROST, 2001; LEBIGRE, 2007). Estas áreas recebem águas e

materiais das encostas e das marés mais elevadas, e tem sido muito pouco estudadas geoquimicamente. Estudos geoquímicos e de vegetação mostram variações significativas entre manguezais e apicuns, sendo considerados ecossistemas diferentes (HADLICH et al., 2008).

A ocupação urbana e as atividades industriais geram impactos ambientais e o estudo desses impactos pode ser feito por meio da geoquímica dos sedimentos. A capacidade de acumular, ao longo do tempo, as baixas concentrações de elementos traço presentes na água faz dos sedimentos importantes marcadores ecotoxicológicos (HARTWELL, 1998, HAN, 2005).

A toxicidade e a biodisponibilidade dos metais variam de acordo com a forma química em que se encontram; com a presença de outras substâncias, como ligantes orgânicos e matéria dissolvida; com a condição físico química, tais como Eh, pH e concentração de oxigênio, além dos organismos biológicos que se comportam de forma diferente sob uma mesma condição ambiental (JANSSEN et al., 2003; ICMM, 2007). Por conseguinte, os dados dos parâmetros físico-químicos são importantes porque influenciarão na disponibilidade dos cátions metálicos no meio ambiente (ONOFRE et al., 2007). Desta forma, apenas a determinação da concentração total do metal, não é suficiente para predizer seu efeito adverso sobre a biota.

Os sedimentos de manguezais e apicuns, parcialmente, apresentam condições redutoras, onde há formação de sulfetos a partir da conversão de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), favorecendo o sequestro e imobilização de diversos metais (Zn, Cd, Pb, Ni e Cu) na forma de sulfetos secundários, diminuindo, assim, a sua biodisponibilidade. Um método de se estimar o potencial de biodisponibilidade de metais nos sedimentos é a quantificação dos sulfetos secundários e dos metais ligados a esses sulfetos, respectivamente denominados sulfetos volatilizáveis por acidificação – SVA (do inglês, *acid volatile sulfides* - AVS) e metais extraídos simultaneamente – MES (do inglês, *simultaneously extracted metals* - SEM) (ALLEN et al., 1993, VANTHUYNE et al., 2006; SILVÉRIO, 2003). Muitos estudos têm demonstrado que a toxicidade aos organismos bentônicos normalmente não se manifesta quando a concentração de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) no sedimento excede a soma molar da concentração de metais extraídos simultaneamente (MES) (DI TORO et al., 1990).

O objetivo desta pesquisa foi verificar a disponibilidade de elementos traço Cu, Zn, Cd, Pb e Ni em sedimentos de manguezais e apicuns, através da determinação dos SVA-MES. A área estudada corresponde à parte norte do município de Madre de Deus, localizado na porção norte

da Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia. Foi verificada, também, a relação entre a concentração de SVA-MES de outros parâmetros, como pH, Eh, salinidade, granulometria, matéria orgânica, nitrogênio total e enxofre.

A Baía de Todos os Santos (BTS) é caracterizada pela presença de 177,6 km<sup>2</sup> de manguezais e 10,6 km<sup>2</sup> de apicuns (HADLICH et al., 2008), inclusive nas proximidades das grandes áreas industriais e de transporte aquaviário. Estas áreas são exploradas pelas comunidades ribeirinhas, salientando-se a mariscagem como prática frequente e fonte de alimentação e de renda de inúmeras famílias. O município de Madre de Deus está localizado na BTS, possui uma área geográfica de 11,2 km<sup>2</sup> e sua sede do município está situado nas coordenadas geográficas de 12°44'S e 38°37'W. este município apresenta alta densidade populacional (1525,7 habitantes/km<sup>2</sup>; IBGE, 2009), sendo este indicador associado à industrialização da cidade, principalmente por atividades ligadas à cadeia produtiva do petróleo

## 4.2 MATERIAS E MÉTODOS

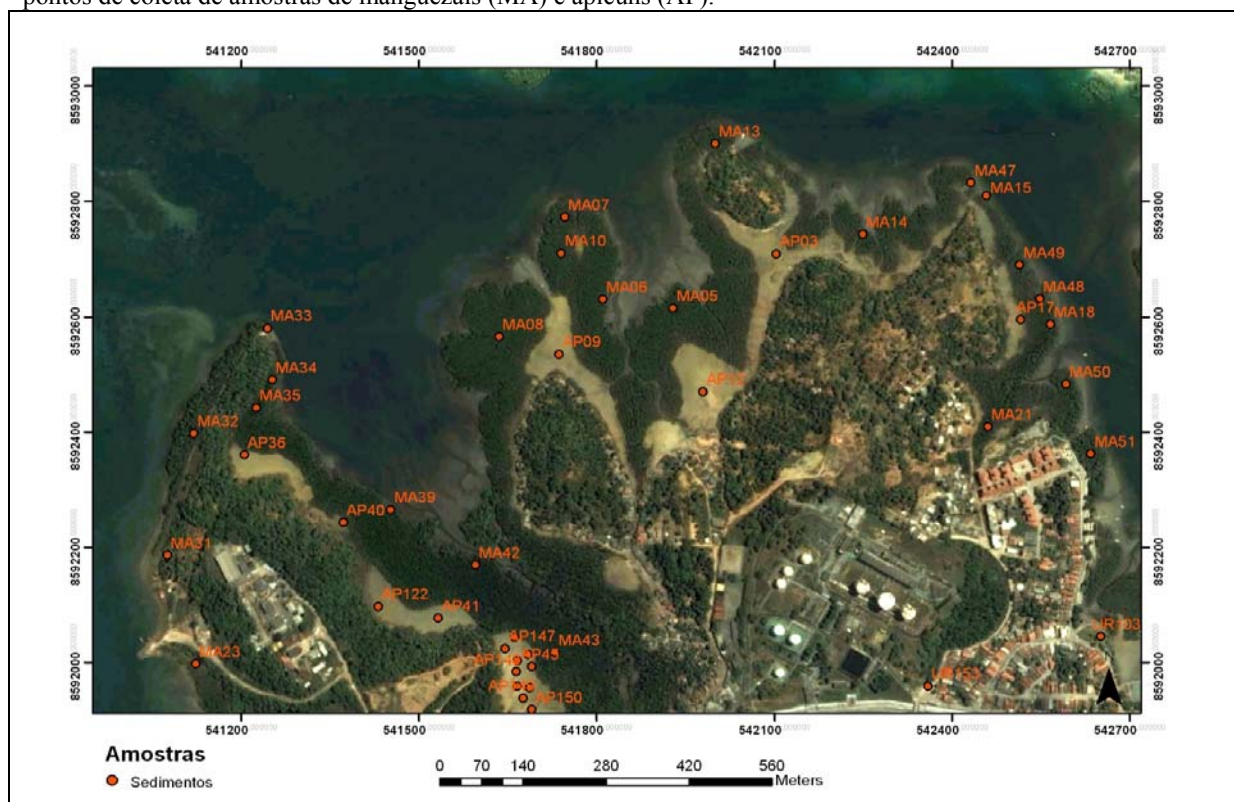
Foram coletados 44 amostras na área, em superfície (0-10 cm), em ambientes sujeitos às variações de marés, contemplando áreas de manguezais e apicuns. Para as amostras utilizadas na determinação dos SVA foram adotados procedimentos específicos de coleta, transporte e acondicionamento (armazenamento em embalagens plásticas, retirado o ar existente, com temperatura abaixo de 4°C) de forma reduzir ao máximo a oxidação da amostra, evitando assim alterações na concentração de sulfetos e interferência na confiabilidade dos resultados (VAN GRIETHUYSEN et al., 2002; LASORSA; CASAS, 1995). A campanha de coleta ocorreu no período seco (Jan/2010 e Nov/2010). Foi utilizado um GPS acoplado a uma câmera fotográfica para registrar as coordenadas dos pontos de coleta, cuja localização pode ser visualizada na Figura 4.1.

Em laboratório, após liofilização, peneiramento (2 mm) e homogeneização das amostras, foram realizadas as medições de pH e Eh através da técnica de potenciometria utilizando o pHmetro/mV HandyLab1, SchottGlaswerkeMainz. A granulometria foi obtida com analisador de partículas com difração a Laser Modelo Cilas 1064 com pré-tratamento da amostra segundo



Embrapa (1997). O teor de nitrogênio total (N-total) foi obtido através de análise realizada pelo método de Kjeldahl por via úmida. Para o cálculo da matéria orgânica (M.O.) tomou-se o valor do Carbono Orgânico x 1,724, sendo que o Carbono Orgânico foi obtido utilizando o método do dicromato de potássio proposto por Walkley (EMBRAPA, 1997). A salinidade foi medida por meio do índice de refração, utilizando o refratômetro portátil.

**Figura 4.1** - Área específica de estudo situada no retângulo delimitado pelas coordenadas métricas 541200E e 542300E e 8592900N e 8591500N (WGS-84) envolvendo a parte norte de Madre de Deus, e localização dos 44 pontos de coleta de amostras de manguezais (MA) e apicuns (AP).



Autoria: Henrique C. Assumpção. Base: Imagem Google Earth.

As determinações das concentrações de SVA e dos MES (Cd, Ni, Pb, Cu e Zn) das amostras foram realizadas segundo a metodologia descrita por Allen et al. (1993). Foi realizado ataque com ácido clorídrico  $2 \text{ mol l}^{-1}$  em 5,000 g de amostra úmida, em sistema fechado. Os sulfetos metálicos reagem com HCl e liberam gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) que é arrastado com nitrogênio molecular ultrapuro. Os sulfetos extraídos foram determinados por espectrometria de absorção molecular. As determinações analíticas das concentrações dos MES foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS).

Para análise dos resultados foram aplicados testes estatísticos.

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos parâmetros analisados constam na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Valores médios e desvio padrão (D.P.) para os parâmetros determinados em manguezais e apicuns analisados, Madre de Deus, Bahia. Valores médios seguidos de letras diferentes, na mesma linha, diferem significativamente ao nível de  $p < 0,05$  (teste-t).

	APICUM (N=20)	MANGUEZAL (N=24)
	Média	Média
pH	7,4 <sup>A</sup> ± 0,5	7,0 <sup>B</sup> ± 0,7
Salinidade	93,6 <sup>A</sup> ± 10,6	49,3 <sup>B</sup> ± 11,7
Areia (%)	90,8 ± 6,8	78,5 ± 15,9
Silte (%)	9,0 ± 6,6	20,8 ± 15,2
Argila (%)	0,2 ± 0,3	0,6 ± 0,7
Nitrogênio total (%)	0,071 <sup>A</sup> ± 0,039	0,178 <sup>B</sup> ± 0,154
Fósforo (mg kg <sup>-1</sup> )	59,9 ± 43,2	95,5 ± 88,7
Matéria Orgânica (%)	1,10 <sup>A</sup> ± 0,47	4,23 <sup>B</sup> ± 2,51
MES_Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	7,23 ± 8,95	9,73 ± 12,80
MES_Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	4,54 <sup>A</sup> ± 4,06	12,56 <sup>B</sup> ± 8,61
MES_Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	2,82 ± 1,81	3,96 ± 13,26
MES_Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	18,01 ± 31,72	27,58 ± 41,96
Sulfetos (μmol g <sup>-1</sup> )	0,23 <sup>A</sup> ± 0,20	18,72 <sup>B</sup> ± 33,17

Observou-se pouca variação de pH no sedimento de ambos os ambientes; a maior parte das amostras apresentou valores em torno da neutralidade devido ao efeito tamponante das águas salinas (BOAVENTURA, 2011)

Os maiores valores de salinidade encontrados no apicum diferencia este ambiente dos manguezais e provocam, inclusive, a ausência de vegetação nos apicuns. Os valores de salinidade elevados em apicuns corroboram com aqueles encontrados na literatura (HADLICH et al., 2008; LEBIGRE, 2007).

Apesar de não haver diferença significativa no que se refere à granulometria, percebe-se um caráter mais arenoso dos apicuns. Isso decorre de processos erosivos de encostas que estão situadas próximas a esse ambiente, em períodos de precipitação intensa, com deposição do material fino a grosseiro nos apicuns. Em estudos desenvolvidos na Baía de Todos os Santos observou-se que dias após a deposição, o material fino havia sido removido devido à ação das marés mais elevadas, dos escoamentos pluviais e do efeito dispersante do sódio, restando o material grosseiro. Esse material grosseiro, ao longo do tempo, eleva o nível topográfico do

apicum, evidenciando assoreamento (HADLICH; UCHA, 2009). Nos apicuns a elevada salinidade atua como forte dispersante e a ausência de vegetação contribui para as baixas concentrações de M.O. e de N-total.

No manguezal encontram-se os maiores teores médios de N-total e de M.O. A presença do nitrogênio origina-se da precipitação, do escoamento superficial e da decomposição da matéria orgânica proveniente de raízes e folhas do manguezal, da água do mar e ainda de contribuições antrópicas (VANUCCI, 2002).

Apesar da grande variação da concentração de SVA nos manguezais, a média encontrada ( $18,72 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) foi bem superior à encontrada nos apicuns ( $0,23 \mu\text{mol g}^{-1}$ ), o que decorre do fato de o apicum ser um ambiente arenoso que, estando na região de supra-maré, apresenta maiores condições de oxidação em superfície (0-10 cm) que os manguezais. Os sulfetos são espécies altamente instáveis, passíveis de sofrer perdas por volatilização do enxofre ou oxidação (SCHNITZLER et al., 2009).

Os valores de Cd ficaram abaixo do limite de quantificação. O mesmo ocorreu para diversas amostras em relação ao Pb. Para os demais elementos traço (Cu, Ni e Zn), apenas o Zn apresentou ocorrência significativamente maior em um ambiente (manguezal) do que no outro.

A Análise dos Componentes Principais (ACP) evidencia a diferença entre os ambientes apicum e manguezal (Figura 4.2).

A relação  $\Sigma [\text{MES}]/\text{SVA}$  apresentou valores maiores que 1 em 12 pontos coletados na zona de apicum (60% das amostras), enquanto no manguezal foram apenas em 5 pontos (21% das amostras) (Tabela 4.2). Isto significa que nestes pontos os metais encontram-se disponíveis no sedimento e podem ser facilmente mobilizados no ambiente e/ou absorvidos pela biota, podendo apresentar efeitos biológicos adversos.

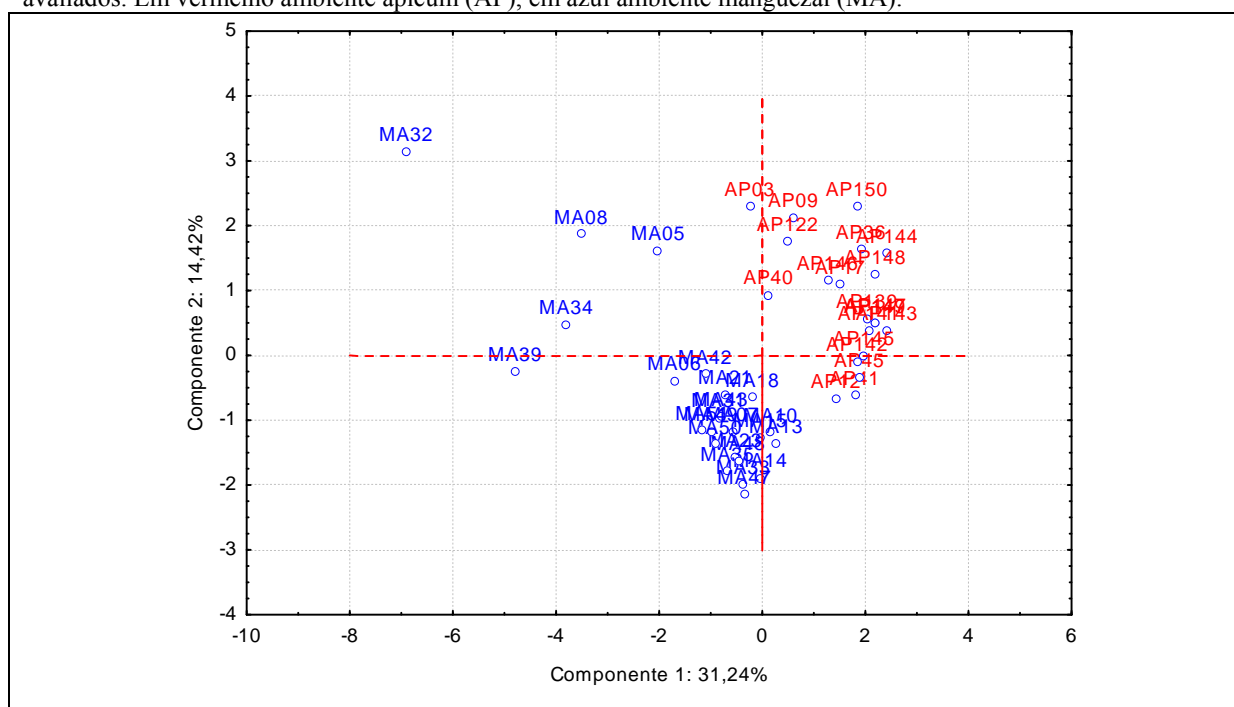
Já nos manguezais há poucos pontos que apresentam disponibilidade, haja vista a maior concentração de sulfetos capaz de precipitar os metais.

Foi realizada a ACP considerando os parâmetros analisados. Os resultados estão apresentados na figura 4.3 para cada ambiente.

SVA e MES foram analisados por Nizoli e Luiz-Silva (2009) em sedimentos contaminados de manguezais em diferentes profundidades do estuário de Santos-Cubatão, SP, em diferentes épocas do ano. O teor de M.O. e a granulometria foram os principais parâmetros que

controlaram a distribuição dos MES. Alguns trabalhos revelam a importância da matéria orgânica na disponibilidade de elementos traços (NEVES, 2008; MARIANI, 2006). Entretanto, relações claras entre estas variáveis e SVA não foram observadas no presente estudo.

**Figura 4.2** - Diagramas de Análise de Componentes Principais para as amostras coletadas nos dois ambientes avaliados. Em vermelho ambiente apicum (AP), em azul ambiente manguezal (MA).



Nos manguezais, a granulometria apresenta forte influência na 1ª componente, assim como a M.O. (maior que no apicum), sendo que a 1ª componente explica somente 34% da variância acumulada dos dados. MES-Zn, MES-Cu e MES-Ni apresentam comportamento semelhante, relacionado à salinidade e N-total, e, secundariamente, relacionado à distribuição da M.O. e da granulometria fina.

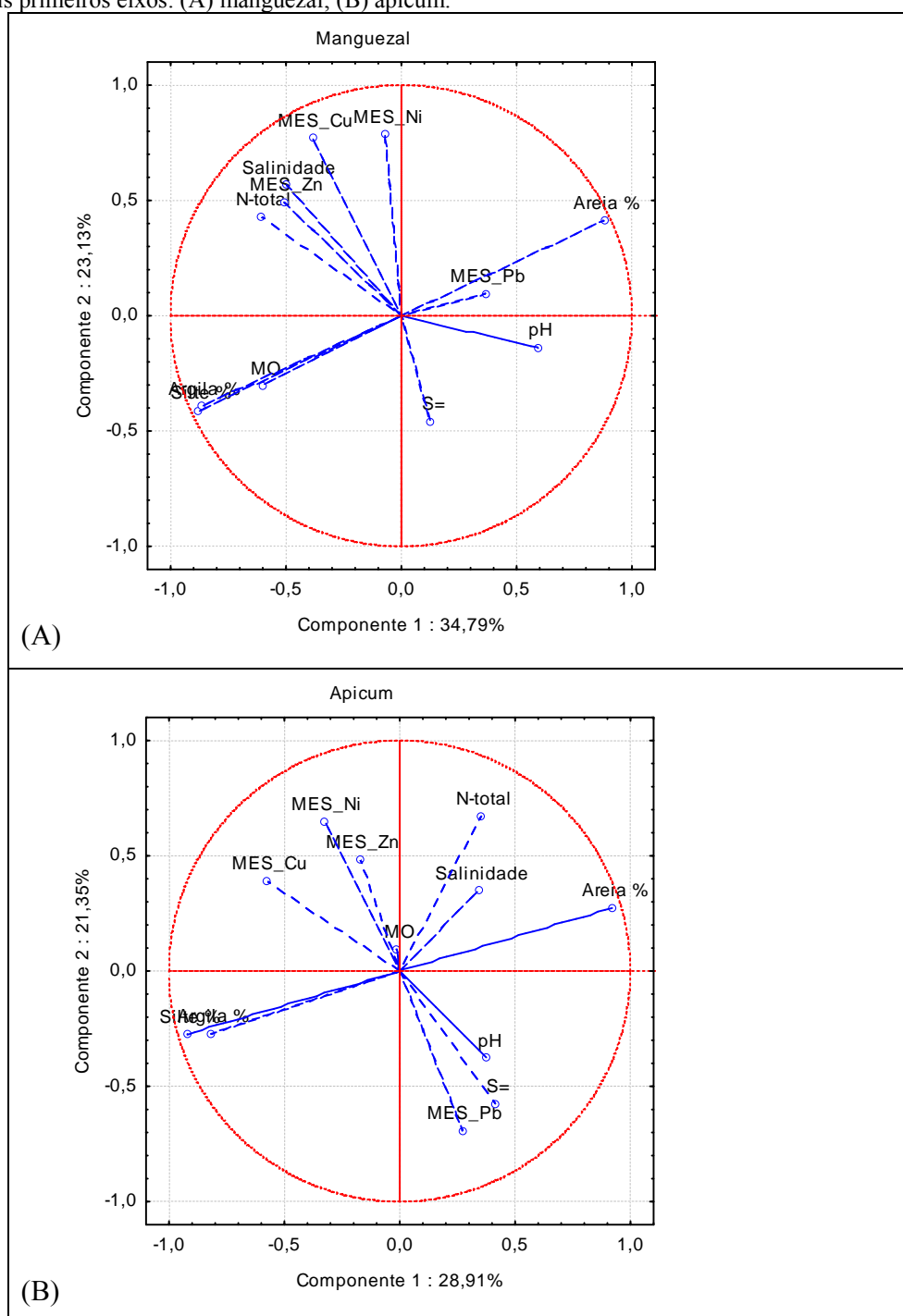
No apicum apenas a concentração de MES-Pb está associada à distribuição de sulfetos, bem como ao pH. Nesse ambiente, a granulometria tem maior impacto na 1ª componente, apresentando maior influência na variação dos dados, porém os MES não apresentam relação clara com esse parâmetro.

**Tabela 4.2** - Resultados de MES e de SVA encontrados nas amostras de sedimentos superficiais de manguezais e apicuns em Madre de Deus – BA. Metais considerados (MES) para cálculo da relação  $\Sigma$  [MES]/SVA: Cu, Zn, Ni, Pb. Para todas as amostras, os valores de Cd foram inferiores ao Limite de Detecção do Método ( $< 0,004 \text{ mg Kg}^{-1}$ ).

Amostra	Cu $\text{mg Kg}^{-1}$	Zn $\text{mg Kg}^{-1}$	Pb $\text{mg Kg}^{-1}$	Ni $\text{mg Kg}^{-1}$	SVA $\mu\text{mol g}^{-1}$	$\Sigma$ MES/SVA
AP03	14,45	4,13	<LDM	51,60	0,03	34,25
AP09	1,70	5,43	<LDM	1,25	0,04	3,55
AP12	31,68	9,14	<LDM	134,20	0,04	83,05
AP17	6,13	3,82	<LDM	18,25	0,10	4,86
AP36	1,87	4,34	<LDM	1,25	0,08	1,46
AP40	15,06	10,04	<LDM	5,30	0,14	3,41
AP41	14,34	7,37	<LDM	48,70	0,20	5,91
AP45	2,82	3,99	<LDM	14,30	0,03	11,25
AP122	26,87	4,26	5,47	27,18	0,24	3,99
AP139	10,41	1,65	2,54	20,47	0,14	3,88
AP141	1,27	18,05	3,05	0,46	0,19	1,67
AP142	1,25	1,63	2,25	0,54	0,33	0,20
AP143	2,18	0,73	5,30	4,15	0,20	0,70
AP144	1,68	1,21	4,05	0,38	0,09	0,75
AP145	1,15	2,27	2,13	0,33	0,56	0,12
AP146	1,42	2,32	2,08	0,62	0,71	0,11
AP147	3,10	2,54	2,99	1,32	0,15	0,82
AP148	1,69	1,62	4,26	0,71	0,36	0,23
AP149	2,76	3,04	7,13	0,75	0,65	0,21
AP150	2,76	3,25	5,22	28,44	0,25	2,37
MA05	15,31	4,13	<LDM	76,73	1,60	1,01
MA06	3,90	20,05	<LDM	14,30	0,30	2,07
MA07	3,44	6,42	<LDM	1,25	2,51	0,07
MA08	3,92	16,08	<LDM	5,94	0,80	0,51
MA10	1,08	3,67	<LDM	5,87	0,87	0,20
MA13	0,52	2,56	<LDM	1,25	0,67	0,10
MA14	17,26	5,82	<LDM	78,43	0,40	4,24
MA15	1,00	4,58	<LDM	1,25	0,75	0,14
MA18	30,04	14,84	<LDM	156,24	65,75	0,05
MA21	1,13	10,45	<LDM	1,25	0,18	1,10
MA23	5,97	7,70	<LDM	4,25	0,16	1,76
MA31	8,11	0,65	66,20	1,25	2,68	0,18
MA32	1,59	6,56	<LDM	1,25	9,73	0,02
MA33	3,81	19,50	<LDM	1,25	1,01	0,37
MA34	60,05	29,51	<LDM	51,41	42,97	0,05
MA35	16,02	7,91	<LDM	90,47	102,71	0,02
MA39	10,96	31,43	<LDM	1,25	53,67	0,01
MA42	4,67	17,63	<LDM	1,25	2,61	0,14
MA43	5,33	11,20	<LDM	44,17	2,27	0,44
MA47	6,68	10,76	<LDM	1,25	5,55	0,05
MA48	3,21	11,11	<LDM	6,50	32,57	0,01
MA49	8,67	15,95	<LDM	20,28	2,55	0,28
MA50	5,08	14,02	<LDM	1,25	3,45	0,09
MA51	15,85	28,90	<LDM	93,62	113,48	0,02
L.D.M.*	0,003	0,015	0,082	0,026	0,985	
L.Q.M.*	0,011	0,051	0,274	0,086	3,285	

\* Os limites de detecção do método (L.D.M) e de quantificação (L.Q.M.) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975).

**Figura 4.3** - Diagramas de Análise de Componentes Principais para os dois ambientes avaliados e suas contribuições para os dois primeiros eixos: (A) manguezal; (B) apicum.



A legislação ambiental brasileira não dispõe de critérios de qualidade para sedimento em geral e também não existem dados de valores basais (*background*) para os parâmetros

geoquímicos determinados para os sedimentos da região em estudo. Para efeito de comparação, optou-se por utilizar os critérios estabelecidos na literatura, por meio de trabalhos realizados no Brasil que utilizaram a mesma metodologia (SVA-MES) do presente trabalho para o ambiente manguezal (4.3). Não foram encontradas referências para o ecossistema apicum e todos os elementos determinados neste estudo, mas os valores para os elementos metálicos foram: Zn 4,54 mg Kg<sup>-1</sup>, Cu 7,23 mg Kg<sup>-1</sup>; Ni 18,01 mg Kg<sup>-1</sup>; Cd < 0,004 mg Kg<sup>-1</sup>; Pb 2,82 mg Kg<sup>-1</sup>.

**Tabela 4.3** - Comparação dos teores (mg Kg<sup>-1</sup>) médios dos metais da porção Nordeste da Baía de Todos os Santos com outros trabalhos da literatura, para manguezais.

Metal	Garcia (2009)	Onofre et al. (2007)	Silvério et al. (2005)	Carvalho (2001)	Presente estudo
Zn	29	18	216	235	12,56
Cu	15	6	97	56	9,73
Ni	3	7	42	5	25,44
Cd	0,2	<0,10	2	0,9	< 0,004
Pb	4	7	64	44	3,96

Fontes: Nordeste da Baía de Todos os Santos-BA – Garcia (2009); Baía de Todos os Santos-BA - Onofre et al. (2007); Represa Billings-SP - Silvério et al. (2005); Baía de Guanabara-RJ - Carvalho (2001).

O metal Cu apresentou valores dentro do intervalo dos estudos realizados na Baía de Todos os Santos. O Ni apresentou maiores valores que aqueles encontrados anteriormente na Baía de Todos os Santos. O Cd, Zn e Pb apresentaram concentrações mais baixas que aquelas determinadas em outros trabalhos da literatura (GARCIA, 2009, SILVÉRIO, 2005, CARVALHO, 2001).

Com relação aos valores encontrados, as maiores concentrações evidenciadas foram para Ni, sendo 18,01 mg kg<sup>-1</sup> no apicum e 25, 44 mg kg<sup>-1</sup> para o manguezal.

#### 4.4 CONCLUSÕES

Através das análises de SVA-MES, verificou-se que os elementos traço estão disponíveis em maior proporção nos apicuns que nos manguezais. Isto está associado à menor quantidade de SVA nos apicuns que, situados na zona supralitoral, são ambientes menos redutores que os manguezais, sobretudo nos primeiros 10 cm superficiais.

Os parâmetros analisados diferenciam o ambiente manguezal do apicum, indicando maior pH, salinidade e teor de areia no apicum e a situação inversa para o manguezal, neste último encontrou-se maiores concentrações de M.O, N-total e sulfetos.

Através do tratamento estatístico não foi possível verificar correlação na distribuição dos metais no manguezal, apenas no apicum a concentração de MES-Pb aparece associada à distribuição de sulfetos.

#### 4.5 AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro através do projeto “Disponibilidade de metais-traço na Bahia de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto 44493/2009).

#### 4.6 REFERÊNCIAS

ALLEN, H. E.; FU, G.; DENG, B. Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potencial toxicity in aquatic sediments.

**Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p.1441-1453, 1993.

BOAVENTURA, S.F. Distribuição de metais traço em superfície no Município de Madre de Deus, Bahia. Salvador. 2011. 71f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e meio ambiente) – Universidade Federal da Bahia, 2011.

CARVALHO, M.F.B.O. **Modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos**. Niterói, 2001. 220f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Departamento de geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2001.

DI TORO, D. M., MAHONEY, J. D., HANSEN, D. J. , SCOUT, K. J. HICKS, M. B., MAYR, S. M. E REDMOND, M. S. Toxicity of Cadmium in Sediments: The role of Acid Volatile Sulphide. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.9 p. 1487-1502, 1990.

DUKE, N. **Australia's mangroves: the authoritative guide to Australia's mangrove plants**. Brisbane: University of Queensland, 2006. 200 p.



EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPQ, 212 p, 1997.

GARCIA, K.S. **Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção nordeste da Baía de Todos os Santos**. Rio de Janeiro. 2009. 123f. Tese (doutorado) – Universidade Federal Fluminense, 2009.

HADLICH, G. M., UCHA, J. M. Apicuns: Aspectos gerais, evolução recente e mudanças climáticas globais. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v.10, n. 2, p. 13-20, 2009.

HADLICH, G. M., UCHA, J. M., CELINO, J. J. Apicuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química. In: Queiroz, A. F. de S.; Celino, J. J. (Org.). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, 2008. cap. 2, p. 59-72.

HAN, J., MA, D., QUAN, X., WANG, J., YAN, Q. Bioavailability of zinc in the sediment to the estuarine amphipod *Grandidierella japonica*. **Hydrobiologia**, v. 541, n.1, p. 149-154, 2005.

HARTWELL, S. I., DAWSON, C. E., DURELL, E. Q., ALDEN, R. W., ADOLPHSON, P. C., WRIGHT, D. A., COELHO, G. M., MAGEE, J. A. Integrated measures of ambient toxicity and fish community diversity in Chesapeake Bay tributaries. **Ecotoxicology**, v.7, n.1, p.19-35, 1998.

HATJE, V.; BARROS, F.; FIGUEIREDO, D.G.; SANTOS, V.L.C.S.; PESO-AGUIAR, M.C. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 969-987, 2006.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades**: Madre de Deus. 2009. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>> Acesso em: 07 jan. 2012.

ICMM – International Council of Mining and Metals. **Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG)**. Londres, UK: ICMM. 2007.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

JANSSEN, C. R., HEIJERICK, D. G., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., ALLEN, H.E. Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. **Environment International**, v. 28, p. 793- 800, 2003.

LASORSA, B.; CASAS A. A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. **Marine Chemistry**, v.52, p.211-220, 1995.

LEBIGRE, J-M. **Les marais à mangrove et les tannes**. Disponível em: [http://www.futura-sciences.com/fr/print/comprendre/dossiers/doc/t/geographie/d/les-marais-a-mangrove-et-les-tannes\\_683/c3/221/p1/](http://www.futura-sciences.com/fr/print/comprendre/dossiers/doc/t/geographie/d/les-marais-a-mangrove-et-les-tannes_683/c3/221/p1/). Acesso em: 10 jan. 2013.

- MARIANI, C. F. **Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento**. 2006. Dissertação (Mestrado em ciências). Universidade de São Paulo, 2006.
- MARIUS, C. **Mangroves du Senegal et de la Gambie**. Ecologie – pédologie – géochimie, mise en valeur et aménagement. Paris: Orstom, 357p, 1985.
- MOLISANI, M.M.; KJERFVE, B.; SILVA, A.P.; LACERDA, L.D. Water discharge and sediment load to Sepetiba Bay from an anthropogenically-altered drainage basin, SE Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 331, p. 425-433, 2006.
- NEVES, D. M.C. **Análise de sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos no sedimento do sistema estuarino dos rios piraquê-açu e piraquê-mirim (Aracruz-ES)**. 2008. Monografia (Graduação em Oceanografia). Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.
- NIZOLI, E. C., LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p.365-372, 2009.
- NOBI, E.P.; DILIPAN, E.; THANGARADJOU, T.; SIVAKUMAR, K.; KANNAN, L. Geochemical and geostatistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, Índia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, p. 253-264, 2010.
- ONOFRE, C.R.E., CELINO, J.J., NANO, R.M.W., QUEIROZ, A.F.S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 2, 2007.
- PROST, M. T. **Projeto Manguezais paraenses: recursos naturais, usos sociais e indicadores para a sustentabilidade**. Relatório Final. MCT/Museu Paranaense Emilio Goeldi, SECTAM, 2001. CD-rom. (Programa de Estudos Costeiros, PEC).
- RICKLEFS, R.S. & R.E. LATHAM. 1993. Global patterns of diversity in mangrove floras. In: R RICKLEFS, R.E.; SCHLUTER, D. (Eds.). **Species diversity in ecological communities, historical and geographical perspective**. Chicago: The University of Chicago Press, 1993, p.215-229. 432p.
- SCHNITZLER, P.C.; GRASSI, M.T.; QUINAIA, S.P. Aplicação de planejamento fatorial a protocolo de extração e fixação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) em amostras de sedimentos. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1315-1320, 2009.
- SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimento para metais: experimento de campo e laboratório**. São Carlos. 2003. 145f. Tese. (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - USP, 2003.

- SILVÉRIO, P.F. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, n. 8, n. 3, p. 313- 322, 2005.
- VAN GRIETHUYSEN, C., GILLISSEN, F., KOELMANS, A.A. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. **Chemosphere**, v.47, p395–400, 2002.
- VANTHUYNE, M., MAES, A. Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modelling in the presence of EDTA. **Science of the Total Environment**, v. 367, n.1, p. 405-417, 2006.
- VANNUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.
- WANILSON, L.S., MATOS, R. H. R., KRISTOSCH, G. C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos – Cubatão (SP). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p.753-756, 2005.
- WEI, M.; YANWEN, Q.; BINGHUI, Z.; LEI, Z. Heavy metal pollution in Tianjin Bohai Bay, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 814-819, 2008.
- ZHOU, Y., ZHAO, B., PENG, Y., CHEN, G. Influence of mangrove reforestation on heavy metal accumulation and speciation in intertidal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 8, p.1319-1324, 2010.

## 5 EXTRAÇÕES PARCIAL, TOTAL E SVA-MES DE COBRE, ZINCO E FERRO EM MANGUEZAIS E APICUNS.

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi comparar resultados obtidos por diferentes métodos de extração dos metais Cu, Zn e Fe aplicados em amostras de sedimento superficial oriundas de manguezais e apicuns. As 44 amostras foram coletadas no município de Madre de Deus, Bahia. As amostras foram submetidas à extração parcial, à total e também foram determinados Sulfetos Voláteis Acidificados (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES). A comparação entre os dados obtidos com os diferentes métodos de extração mostraram variações nos resultados. Matrizes revelaram significativas correlações positivas entre valores da digestão parcial e total no apicum e do SVA-MES e total no manguezal.

**Palavras chave:** Sedimentos, Manguezal, Apicum, Digestão parcial, Digestão total e SVA-MES.

### 5.1 INTRODUÇÃO

Os manguezais podem constituir verdadeiras barreiras biogeoquímicas na interface continente-oceano, retendo contaminantes metálicos em seus sedimentos, como vem sendo indicado por estudos em diversas áreas tropicais e subtropicais (HARBISON, 1986; ALONGI et al., 2004; ARAGON et al. 1986; SILVA et al., 1990; LACERDA, 2006). Os metais associados aos sedimentos de estuários são submetidos a várias transformações biogeoquímicas e podem estar livres ou imobilizados, dependendo especialmente das condições de óxido-redução (redox) (LEE et al., 2000).

O apicum corresponde à área geralmente arenosa, hipersalina, sem presença de vegetação e normalmente ocorre na porção mais interna do manguezal ou na interface entre manguezal e encosta, na porção médio-supralitoral (PROST, 2001; HADLICH et al., 2008). Os apicuns raramente têm sido alvo específico de pesquisas, seja no Brasil, seja em outros países e conhecimentos sobre eles estão geralmente associados a estudos de manguezais ou a mapeamentos de zonas costeiras (LEBIGRE, 2007).

A contaminação desses ambientes prejudica todo o ecossistema pois os poluentes podem passar a fazer parte da cadeia alimentar através da retenção nos sedimentos e folhas (LACERDA, 1998), comprometendo os animais que vivem nesse habitat e pondo em risco também a vida daqueles que consomem estes animais.

Do ponto de vista ecológico, os sedimentos são habitat para comunidade bentônica, comunidades de microorganismos e macrofauna, as quais processam matéria orgânica e servem de alimento para níveis tróficos superiores (CHAPMAN, 1990). Os sedimentos são, portanto, parte importante da cadeia alimentar em ecossistemas aquáticos, servindo como reservatório para bioacumulação e transferência entre níveis tróficos (BURTON, 2002)

Os metais são contaminantes conservativos e representam uma ameaça para os manguezais, podendo atravessar todo o ciclo ecológico envolvido no ecossistema, por um longo espaço de tempo. Os metais alcançam o manguezal, principalmente, por meio das marés em duas formas trocáveis: incorporados na matéria em suspensão ou dissolvidos (ONOFRE et al., 2007).

As substâncias que adentram o corpo d'água sofrem transformações químicas como mudanças de potencial redox, reações com outros compostos, reações microbianas e físicas.

Devido ao fato desses metais poderem ser adsorvidos ao sedimento ou acumulados nos organismos bentônicos em níveis tóxicos (ALLEN et al., 1993; SILVÉRIO, 2005), a sua biodisponibilidade e a subsequente toxicidade têm se tornado um dos mais frequentes tópicos de estudos associados aos substratos lamosos dessas zonas.

A disponibilidade dos metais nos sedimentos é influenciada pela interação ligante/suporte, dependendo da intensidade desta ligação. Os suportes geoquímicos importantes são: óxidos de ferro, de manganês, matéria orgânica (ácidos húmicos) e sulfetos metálicos (JESUS et al., 2004).

A escolha do método mais eficiente para determinação de metais passa primeiramente pela comparação dos teores de elementos traço obtidos por diferentes métodos de extração (TEÓDULO et al., 2003). A importância da escolha do método de extração reside na possibilidade de determinar não somente o teor do ponto de vista quantitativo, mas também a disponibilidade, a mobilidade e por fim a possibilidade de transferência do metal pesado do solo para a planta e por consequência a entrada desse na cadeia alimentar (RAURET, 1998).

O procedimento de digestão total inclui, de maneira geral, as misturas dos ácidos nítrico, clorídrico e fluorídrico (HCl, HNO<sub>3</sub> e HF). Essas misturas são capazes de decompor a matéria

orgânica e estruturas silicatadas para obtenção de soluções contendo elementos químicos que estão associados a todas as fases ou frações geoquímicas, ou seja, às frações adsorvidas, trocáveis, oxidáveis, reduzidas e residual (FISZMAN et al., 1984; SASTRE et al., 2002), incluindo os metais associados às frações lábeis e refratárias (AGUIAR, 2007).

Por outro lado, o uso do procedimento de digestão parcial que utiliza ácido nítrico e clorídrico, em geral, surge como alternativa ao uso das misturas ácidas nítricas-fluorídricas e apresenta poder oxidante distinto e capaz de promover a liberação dos metais de todas as frações lábeis (AGUIAR, 2007). Esse método tem sido utilizado por diversos autores para avaliação das concentrações disponíveis de metais para o ambiente (MANN, 2010; OLIVEIRA, 2009)

Outros autores, em se tratando de ambientes sedimentares anóxicos, consideram a determinação de SVA - Sulfetos Volatilizáveis Acidificados e de MES - metais extraídos simultaneamente, um dos parâmetros fundamentais para avaliação da contaminação dos sedimentos (DI TORO et al., 1990; ALLEN et al., 1993; CARVALHO, 2001; SILVÉRIO, 2003; VANTHUYNE et al., 2006; GARCIA, 2009).

A biodisponibilidade de metais em sedimentos pode ser verificada pela razão entre a concentração dos SVA e a concentração dos MES, resultantes da extração dos sulfetos. Essa relação expressa a possível toxicidade dos sedimentos, o que pode refletir o nível de contaminação no ambiente, desde que os metais como Cd, Cu, Pb, Ni e Zn tenham tendência a tornarem-se agressores ambientais (KLAASSEN, WATKINS, 2001).

Com o objetivo de avaliar se há correlação entre os resultados obtidos por esses diferentes métodos de extração de metais (total, parcial e SVA-MES), foram estudados apicuns e manguezais localizados no município de Madre de Deus, Bahia.

Na Baía de Todos os Santos (BTS) existem 177,6 km<sup>2</sup> de manguezais e 10,2 km<sup>2</sup> de apicuns (HADLICH et al., 2008). Na porção norte da BTS está localizado o município de Madre de Deus, caracterizado por aglomerações industriais e zonas urbanas associadas, e com vasta presença de manguezais e apicuns na área litorânea. Na cidade há infraestrutura ligada à atividade petrolífera, com presença do Terminal Almirante Álvares Câmara (TEMADRE), responsável pelo escoamento da produção da Refinaria Landulpho Alves (RLAM), da Fábrica de Asfalto, e há presença de áreas de estocagem e armazenamento de derivados do petróleo, além de uma malha dutoviária (PIMENTEL, 2006).

## 5.2 MATERIAS E MÉTODOS

Foram coletados 44 amostras na área, em superfície (0-10 cm), sendo 24 pontos em manguezais e 20 apicuns (Figura 5.1). Para as amostras utilizadas na determinação dos SVA foram adotados procedimentos específicos de coleta, transporte e acondicionamento (armazenamento em embalagens plásticas, retirado o ar existente, com temperatura abaixo de 4°C) de forma reduzir ao máximo a oxidação da amostra, evitando assim alterações na concentração de sulfetos e interferência nos resultados (VAN GRIETHUYSEN et al., 2002; LASORSA; CASAS, 1995). A campanha de coleta ocorreu no período seco, em janeiro de 2010. Foi utilizado um GPS acoplado a uma câmera fotográfica para registrar as coordenadas de cada ponto coletado.

**Figura 5.1** - Área específica de estudo situada no retângulo delimitado pelas coordenadas métricas 541200E e 542300E e 8592900N e 8591500N (WGS-84) envolvendo a parte norte de Madre de Deus, e localização dos pontos de coleta de amostras de manguezais (MA) e apicuns (AP).



Autoria: Henrique C. Assumpção. Base: Imagem Google Earth.

A digestão total e a extração parcial dos metais (Cu, Zn e Fe) foram realizadas seguindo as metodologias EPA 3052 (US EPA, 1996), D5258-92 (ASTM, 1992), respectivamente, com a

utilização de ácidos de alto grau de pureza analítica (Merck) extração parcial com  $\text{HNO}_3$  a 65% (v/v); digestão total com  $\text{HNO}_3$  a 65% (v/v),  $\text{HCl}$  a 37% (v/v),  $\text{HF}$  a 40% (v/v).

Após filtração do digerido, as amostras foram analisadas utilizando Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Chama. Na tabela 5.1 encontram-se os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) que foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975), além do comprimento de onda para cada analito.

**Tabela 5.1** – Comprimento de onda utilizado para a determinação dos metais em sedimentos de manguezais e apicuns de Madre de Deus – Bahia por meio dos métodos de extração parcial e total, e respectivos limites de detecção (L.D.) e de quantificação (L.Q.).

Elemento	$\lambda$ (nm)	L.D. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	L.Q. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Cu	324,8	0,07	0,24
Zn	213,9	0,38	1,27
Fe	248,4	3,0	9,99

As determinações das concentrações de SVA e dos MES (Cu, Zn, Fe e Mn) das amostras foram realizadas segundo a metodologia descrita por Allen et al. (1993). Foi realizado ataque com  $\text{HCl}$  2 mol  $\text{L}^{-1}$  em 5,0 g de amostra úmida, em sistema fechado. Os sulfetos metálicos reagem com o ácido e liberam gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) que é arrastado com nitrogênio molecular ultrapuro. Os sulfetos extraídos foram determinados através de espectrometria de absorção molecular. As determinações analíticas das concentrações dos MES foram realizadas por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Os limites de detecção e quantificação do método foram calculados da mesma maneira que o utilizado na extração parcial e total. Os valores encontram-se na tabela 5.2.

**Tabela 5.2** – Comprimentos de onda utilizados para a determinação dos metais em sedimentos de Madre de Deus – Bahia por meio do método SVA-MES.

Elemento	$\lambda$ (nm)	L.D. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	L.Q. ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
Cu	324,8	0,003	0,011
Zn	213,9	0,015	0,051
Fe	248,4	2,237	7,455

Para análise dos resultados foram aplicados teste de diferenciação de médias e tabelas de correlação utilizando o programa *Statistica* Versão 7.0. Statsoft®.



### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valores das concentrações dos metais obtidos por extração parcial, SVA-MES e do sulfeto estão expressos na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** - Concentrações médias e desvio-padrão (D.P.) dos metais (em mg kg<sup>-1</sup>) na extração parcial e SVA-MES das amostras de sedimento coletadas em Madre de Deus, Bahia. Valores médios seguidos de letras diferentes, na mesma linha, diferem significativamente ao nível de  $p < 0,05$  (teste-t).

Ambiente	Metal	MES	Parcial	TOTAL
Manguezal	Cu	9,73 ± 12,80	10,85 ± 8,46	14,72 ± 12,25
	Zn	12,56 <sup>A</sup> ± 8,61	17,34 <sup>A,B</sup> ± 10,90	22,85 <sup>B</sup> ± 18,93
	Fe	0,15 <sup>A</sup> ± 0,10	0,61 <sup>B</sup> ± 0,38	1,33 <sup>C</sup> ± 0,99
Apicum	Cu	7,23 ± 8,95	5,77 ± 6,91	8,62 ± 8,41
	Zn	4,54 <sup>A</sup> ± 4,06	12,40 <sup>B</sup> ± 6,14	14,87 <sup>B</sup> ± 12,02
	Fe	0,15 <sup>A</sup> ± 0,09	0,45 <sup>A</sup> ± 0,80	0,99 <sup>B</sup> ± 0,79

As concentrações de metais apresentam grandes variações, o que está expresso pelos valores de desvio-padrão elevados.

Comparando-se os valores obtidos através da extração parcial com os metais extraídos simultaneamente (MES), nota-se que, em geral, os valores de MES são inferiores, exceto para o Cu no apicum cuja diferença não é significativa. Portanto, a extração parcial pode ser considerada mais eficiente do que a de MES. No ambiente sedimentar, os metais divalentes que formam sulfetos menos solúveis (Hg > Cu > Pb > Cd > Zn > Ni) reagem com monossulfetos de Fe (mais solúveis), deslocam esse elemento e são aprisionados no sedimento como sulfetos. A presença de SVA no sedimento fornece mecanismo para reter na fase sólida os metais presentes na água intersticial, reduzindo a solubilidade e, portanto, o potencial de biodisponibilidade destas espécies metálicas (FANG e ZHIANG, 2005). De maneira que enquanto houver monossulfetos instáveis de ferro no sedimento, estes metais deverão ser aprisionados em função das reações descritas acima (MCGRATH et al., 2002).

Comparando-se os dados com os obtidos por extração total, nota-se que o ataque parcial extrai metais em quantidades intermediárias entre SVA-MES e total, ora apresentando concentração semelhante a um, ora a outro, ou ainda diferente dos dois.

Entre os métodos SVA-MES e extração total, houve diferença significativa para os metais Zn e Fe para os dois ambientes. Isso não ocorre com Cu, o que comprova que, na região estudada, todo o Cu está presente nas frações lábeis, e não nas refratárias.

Comparando os métodos parcial e total, houve diferença significativa entre as extrações do Fe para o manguezal e apicum, o que indica que parte do Fe presente é efetivamente indisponível para o ambiente.

Através da matriz de correlação para o apicum (Tabela 5.4) e para o manguezal (Tabela 5.5), verifica-se as correlações obtidas entre os diferentes tipos de extrações.

**Tabela 5.4** - Matriz de correlação de Pearson ( $p < 0,05$ ) entre SVA-MES, extração parcial e extração total para o ambiente apicum.

Variáveis	MES_Cu	MES_Zn	MES_Fe	S=	Cu-parcial	Zn-parcial	Fe-parcial	Cu total	Zn total	Fe total
MES_Cu	1,00									
MES_Zn	0,28	1,00								
MES_Fe	0,48	0,16	1,00							
S=	-0,31	-0,26	0,14	1,00						
Cu-parcial	0,30	0,14	0,69	-0,11	1,00					
Zn-parcial	0,23	-0,06	0,64	0,11	0,88	1,00				
Fe-parcial	0,23	0,31	0,62	-0,14	0,88	0,61	1,00			
Cu total	0,56	0,14	0,76	-0,09	0,61	0,48	0,49	1,00		
Zn total	0,54	0,33	0,36	-0,31	0,58	0,35	0,52	0,71	1,00	
Fe total	0,25	-0,03	0,65	-0,07	0,66	0,57	0,69	0,51	0,26	1,00

Verifica-se, para o apicum, que existe significativa correlação entre os metais extraídos pela digestão total e parcial, configurando uma relação diretamente proporcional. Calculando-se a recuperação da extração total em relação à concentração por extração parcial, notou-se que no apicum a extração parcial do Cu correspondeu a 95,46% deste metal extraído por digestão total, para o Zn essa recuperação foi de 83,37% e para o Fe foi 45,37%. Considerando a baixa quantidade de sulfetos presente nos apicuns em relação aos manguezais (CAP. 4), observa-se que a maior parte do Zn e do Cu estão disponíveis nesse ambiente, e essa disponibilidade foi melhor avaliada pela extração parcial, por que esta técnica extrai os metais que estão na fase solúvel.

No ambiente manguezal verifica-se que houve correlação entre os métodos de extração por SVA-MES com a extração total. Calculou-se a recuperação entre estas extrações e notou-se que no manguezal a extração do Cu por SVA-MES correspondeu 66,13% da extração total, para o Zn foi 54,96% e para o Fe 11,64%. Apenas uma pequena proporção do Fe, portanto, aparece como disponível através do método SVA-MES.

**Tabela 5.5** - Matriz de correlação entre SVA-MES, extração parcial e extração total para o ambiente manguezal.

Variáveis	MES_Cu	MES_Zn	MES_Fe	S=	Cu-parcial	Zn-parcial	Fe-parcial	Cu total	Zn total	Fe total
MES_Cu	1,00									
MES_Zn	0,46	1,00								
MES_Fe	0,56	0,68	1,00							
S=	0,46	0,47	0,42	1,00						
Cu-parcial	0,28	0,24	0,19	0,02	1,00					
Zn-parcial	0,16	0,08	0,17	-0,10	0,92	1,00				
Fe-parcial	0,04	0,15	0,09	-0,14	0,93	0,88	1,00			
Cu total	0,61	0,70	0,60	0,34	0,30	0,15	0,16	1,00		
Zn total	0,33	0,61	0,46	0,08	0,17	0,15	0,21	0,76	1,00	
Fe total	0,65	0,70	0,61	0,20	0,40	0,20	0,24	0,89	0,56	1,00

Para o manguezal, a extração parcial de metais não apresentou correlação com as extrações SVA-MES e total, porém os MES apresentaram correlação entre si, indicando distribuição semelhante.

## 5.4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que existe diferença entre os ambientes; isto está relacionado às características químicas e físicas do manguezal e apicum, bem como dos elementos determinados.

Comparando-se os três métodos de extração de metais nesses ambientes, observou-se que a extração total apresentou maiores valores para os metais Zn, Fe e Cu, como era esperado, devido a este método extrair os metais presente no ambiente independente da disponibilidade incluindo as frações lábeis e as refratárias.

O Cu presente nas amostras é quase todo disponível. Essa disponibilidade do Cu indica que este se encontra nas frações lábeis podendo causar riscos ambientais.

Já Fe é pouco disponível.

Para Zn o comportamento foi diferente considerando os resultados obtidos nos procedimentos estudados. Comparando o SVA-MES com o total, o Zn apresentou baixa disponibilidade. Comparando a extração parcial com a total, o Zn apresentou maior disponibilidade, indicando que a extração parcial é mais eficiente do que a SVA-MES (que avalia apenas a quantidade de Zn associada aos sulfetos) e/ou a quantidade de Zn disponível associada

aos sulfetos é menor que do Zn associada a outras formas lábeis, como matéria orgânica ou óxidos e hidróxidos. Apenas uma pequena proporção do Zn no ambiente está indisponível (o que pode ser avaliado pela diferença entre extração total e parcial).

## 5.5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro através do projeto “Disponibilidade de metais-traço na Bahia de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto 44493/2009).

## 5.6 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v.21, n.3, p. 304 - 323, 2007.
- ALLEN, H.E.; FU, G. & DENG, B. Analysis of acid – volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p.1441 – 1453. 1993.
- ALONGI, D. M.; WATTAYAKORN, G.; BOYLE, S.; TIRENDI, F.; PAYN, C.; DIXON, P. Influence of roots and climate on mineral and trace element storage and flux in tropical mangrove soils. **Biogeochemistry**, v. 69, p.105-123, 2004.
- ARAGON, G.T., PIRES, V.S., LACERDA, L.D. e PATCHINEELAM, S.R. Distribuição espacial de nutrientes e metais pesados em sedimentos e águas superficiais em um ecossistema de manguezal. **Acta Limnologica Brasiliensis**, v.1, p.365-385, 1986.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for Extraction of Trace Elements From Sediments**. Washington: ASTM, 1996.
- BURTON, G. A. J. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, v.3, p.65-75. 2002.
- CARVALHO, M.F.B.O. **Modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos**. Niterói, 2001. 220f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Departamento de geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2001.

CHAPMAN, P. M. The Sediment Quality Triad approach to determining pollution-induced degradation. **Science of the Total Environment**, v.97/98, p.815-823, 1990.

DI TORO, D. M.; J. D. MAHONY; D. J. HANSEN; K. J. SCOTT; M. B. HICKS; S. M. MAYR; M. S. REDMOND. Toxicity of cadmium in sediments : the role of acid – volatile sulfide. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9, p. 1487 – 1502. 1990.

FANG, T.; LI, X.; ZHANG, G. Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 61, n.3, p. 420-431, 2005.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparision of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Science and Technology Letters**, v. 5, p. 567-575, 1984.

GARCIA, K.S. **Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção nordeste da Baía de Todos os Santos**. Rio de Janeiro. 2009. 123f. Tese (doutorado) – Universidade Federal Fluminense, 2009.

HADLICH, G. M., UCHA, J. M., CELINO, J. J. Apicuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química. In: Queiroz, A. F. de S.; Celino, J. J. (Org.). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, 2008. cap. 2, p. 59-72.

HARBINSON, P. Mangrove muds-a sink and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, n.6, p. 246-250, Great Britain, 1986.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

KLAASSEN, C; WATKINS, J. B. **Toxicologia: A ciência dos Tóxicos**. 5.ed. Portugal: McGraw-Hill, 2001. 864p.

LACERDA, L.D., MAIA, L.P.M., MONTEIRO, L.H.U., SOUZA, G.M., BEZERRA, L.J.C., MENEZES, M.O.T. de. Manguezais do nordeste e mudanças ambientais. **Ciência Hoje**, v.39, n. 229, p. 24-29, 2006.

LASORSA, B.; CASAS A. A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. **Marine Chemistry**, v.52, p.211-220, 1995.

LEBIGRE, J.M. **Les marais à mangrove et les tannes**. Disponível em: <[http://www.futura-sciences.com/fr/print/comprendre/dossiers/doc/t/geographie/d/lesmarais-amangrove-et-les-tannes\\_683/c3/221/p1/](http://www.futura-sciences.com/fr/print/comprendre/dossiers/doc/t/geographie/d/lesmarais-amangrove-et-les-tannes_683/c3/221/p1/)>. Acesso em: 03 dez. 2012.

- LEE, B. G.; GRISCOM, S. B.; LEE, J. S.; CHOI, H. J.; KOH, C. H.; LUOMA, S. N.; FISHER, N. S. Influences of Dietary Uptake and Reactive Sulfides on Metal Bioavailability from Aquatic Sediments. **Science**, v. 287, n. 5451, p. 282-284, 2000.
- MANN, A. W. Strong versus weak digestions: ligand-based soil extraction geochemistry. **Geochemistry: Exploration, Environment Analysis**, v. 10, p. 17-26, 2010.
- MCGRATH, A.; PAQUIN, P. R.; DI TORO, D. M.; Use of the SEM and AVS approach in predicting metal toxicity in sediments **Fact sheet on environmental risk assessment**, n.10, p. 1-7, 2002.
- OLIVEIRA, O. M. C., CRUZ, M. J. M., QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu-Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v.13, n. 2, p. 1-8, 2009.
- ONOFRE, C.R.E., CELINO, J.J., NANO, R.M.W., QUEIROZ, A.F.S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 2, p. 65-82, 2007.
- PIMENTEL, M.S. A influência da instalação do Terminal Almirante Alves Câmara nos índices socioeconômicos do município de Madre de Deus. **Cadernos NPGA**, Salvador, v. 3, n. 1, p. 1-22, 2006. Disponível em <<http://www.cadernosnpga.ufba.br>>. Acesso em: 28 jan. 2012.
- PROST, M. T. (coord.). **Projeto Manguezais paraenses: recursos naturais, usos sociais e indicadores para a sustentabilidade**. Belém: MCT/Museu Paraense Emilio Goeldi, SECTAM, 2001. CD-ROM. (Programa de Estudos Costeiros, PEC; Relatório Final).
- RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 3, p.449- 455, 1998.
- SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v.462, p. 59-72, 2002.
- SILVA, C.A.R., LACERDA, L.D. & REZENDE, C.E. Heavy metal reservoirs in a red mangrove forest. **Biotropica**. v. 22, p.339-345, 1990.
- SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimento para metais: experimento de campo e laboratório**. São Carlos. 2003. 145f. Tese. (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - USP, 2003.
- SILVÉRIO, P.F. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, n. 8, n. 3, p. 313- 322, 2005.
- TEÓDULO, M.J.R. et al. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e

sedimentos de um estuário tropical sob influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**. v.13, n. 1, p.23- 34, 2003.

USEPA - United States. Environmental Protection Agency, **EPA 3052**, Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington: USEPA, 1996.

VAN GRIETHUYSEN, C., GILLISSEN, F., KOELMANS, A.A. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. **Chemosphere**, v.47, p395–400, 2002.

VANTHUYNE, M., MAES, A. Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modelling in the presence of EDTA. **Science of the Total Environment**, v. 367, n.1, p. 405-417, 2006.

## 6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLOGIA DAS FOLHAS DE *RHIZOPHORA MANGLE* L. E *AVICENNIA SCHAUERIANA* STAPF & LEECHMAN NOS MANGUEZAIS DE MADRE DE DEUS, BAHIA, BRASIL

### RESUMO

A ocorrência de fatores estressantes, causados por impactos ambientais, pode promover alterações morfológicas e fisiológicas nos vegetais que constituem o ecossistema de um manguezal. Neste trabalho foram desenvolvidos estudos acerca da morfologia e composição química das folhas de *Rhizophora mangle* L. e *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman coletadas em manguezais no município de Madre de Deus, Bahia, Brasil. Foram selecionados 38 pontos amostrais, sendo 13 com presença de *A. schaueriana* e 25 com *R. mangle*. Inicialmente, as amostras foram submetidas a medições biométricas e avaliação das características externas (perfuração, necrose, herbivoria, despigmentação e galha). As amostras foram liofilizadas, submetidas à digestão total e, a seguir, os elementos Cd, Na, Ca, K, Mg, P, Mn, Fe, Cu, Zn, Ba, V, Ni e Cr foram determinados por ICP OES. As concentrações médias de cada analito nas amostras das espécies estudadas mostraram significativamente maior acumulação de Ba, Fe e Zn em *A. schaueriana*, e de Ca em *R. mangle*; para Cu, Mn, V, K e Na não foi evidenciada diferença significativa e os elementos Cd, Ni e Cr apresentaram valores inferiores ao limite de quantificação. Foi possível verificar a influência da composição química das folhas na morfologia externa, bem como a correlação entre as concentrações de K, Mg, Mn, Na, P, Cu e Ca e os dados biométricos das folhas.

**Palavras-chave:** vegetação de mangue, adaptações morfológicas, composição química.

### 6.1 INTRODUÇÃO

O manguezal é um ecossistema costeiro que ocorre em regiões tropicais e subtropicais, ocupando áreas entremarés (VANUCCI, 2002). É caracterizado por uma vegetação adaptada a condições de alta salinidade, sedimento anóxico e lamoso, inundação pelas marés e substrato inconsolidado (ODUM et al., 1982). Muitos dos seus atributos físicos e biológicos não são transacionais, mas exclusivos, por isso é considerado um ecótono (LIMA, 2006).

As plantas que constituem o ecossistema do manguezal estão sujeitas a um ambiente em constante mudança, motivo pelo qual desenvolveram mecanismos para sobreviver a estas variações. As mudanças nas taxas de crescimento podem ser resultado de alterações nos



processos fisiológicos, interferindo na fotossíntese, transporte de água e de nutrientes. Trabalhos têm relatado que a ocorrência de fatores estressantes, causados por determinados tipos de impactos ambientais, podem promover alterações anatômicas, morfológicas e fisiológicas nos vegetais (BLOM, 1999; GONÇALVES, 2010; GARCIA e ARAÚJO, 2008; SILVA et al., 2010 a, b).

Alguns trabalhos vêm sendo realizados demonstrando a alta sensibilidade dessas espécies a atividades antrópicas variadas. Vanucci (2003), trabalhando com algumas espécies do gênero *Avicennia*, observou que elas são, provavelmente, as espécies com maior taxa de sobrevivência ainda que submetidas a grande número de tensores ambientais. O impacto oriundo do aporte dos metais Pb, Zn, Cu, Cd e Ni afeta a vegetação que pode apresentar tanto alterações na sua fisiologia (AMORIM et al., 2000; ANDRADE, 2011) como na sua anatomia (OLIVEIRA, 2000; GARCIA, 2005).

Os impactos das atividades industriais e urbanas podem influenciar na morfologia externa das folhas, reduzindo sua área foliar. Além disso, o metabolismo fotossintético pode ser comprometido devido à redução da área foliar da planta submetida a estresse (ARAÚJO, 2000; FERREIRA, 2002). Alguns estudos demonstram a utilização da *Rhizophora mangle* L. como bioindicadora de contaminação por Cd, Cr, Cu, Pb e Zn (RAMOS; GERALDO, 2007; BERNINI et al., 2006). Esta espécie está presente em quase todas as áreas de mangue do país e também é conhecida como mangue-vermelho (SILVA et al., 2005).

Os objetivos deste estudo foram caracterizar a morfologia de folhas das espécies *Rhizophora mangle* L. e *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman dos manguezais situados no município de Madre de Deus, no Estado da Bahia; determinar a concentração de elementos químicos nos tecidos foliares destas espécies e avaliar a possível interferência desses elementos no desenvolvimento das espécies estudadas.

A região de estudo, Madre de Deus, está localizada na porção norte da Baía de Todos os Santos. O município é caracterizado por aglomerações industriais ligadas principalmente a atividades petrolíferas e zonas urbanas associadas e nas imediações da área litorânea ocorrem manguezais. O aumento populacional ocorreu a partir da instalação do Terminal Almirante Álvares Câmara (TEMADRE), responsável pelo escoamento da produção da Refinaria

Landulpho Alves, da Fábrica de Asfalto, de áreas de estocagem e armazenamento de derivados do petróleo e de uma malha dutoviária (PIMENTEL, 2006).

## 6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada uma campanha de campo em Madre de Deus, Bahia para coleta de folhas. As amostras de espécies do manguezal foram coletadas em 38 pontos (Figura 6.1), sendo 25 pontos referentes à espécie *R. mangle* e 13 pontos à espécie *A. schaueriana*.

**Figura 6.1** - Localização dos pontos de coleta de folhas nos manguezais de Madre de Deus, totalizando 38 amostras.



Autoria: Henrique C. Assumpção. Base: Imagem Google Earth.

Em cada ponto foram selecionadas três árvores e em cada árvore foram recolhidas dez folhas a partir do terceiro nó. As folhas foram acondicionadas em sacos plásticos, transportadas ao laboratório e armazenadas sob refrigeração até a etapa biométrica.

As análises biométricas (comprimento e largura) do limbo foliar foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital de alta precisão e a identificação das características físicas ocorreu por meio de minuciosa observação verificando em cada folha a presença ou ausência de perfuração, necrose, herbivoria, despigmentação e galha, que resultou em uma diagnose visual.

Após a análise morfológica as folhas foram liofilizadas, trituradas e submetidas à digestão em bloco digestor marca TECNAL, modelo TE 007 A. A determinação dos elementos (Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Ba, Cr, Fe, Mn, V, Ca, K, Na, Mg e P) foi feita por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

A exatidão do método proposto foi verificada mediante análise de um material de referência certificado de folhas de maçã fornecido pelo National Institute of Standards and Technology - NIST 1515. Os valores de recuperação para os elementos analisados foram: 107% para Ba, 117% Cu, 112% Fe, 110% Mn, 84% V e 104% para Zn. O Cd, Cr e Ni não foram avaliados porque apresentaram, nos resultados, valores abaixo dos limites de quantificação. A precisão das medidas foi verificada para cada analito mediante o cálculo do desvio padrão relativo (RSD) referente a cinco amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Faixas de desvio padrão relativo (RSD) para os analitos determinados por ICP OES.

<b>Analito</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Ba</b>	2,20 -14,94
<b>Cu</b>	1,79 – 11,95
<b>Fe</b>	2,20 – 10,45
<b>Mn</b>	0,05 – 9,54
<b>V</b>	0,021 – 6,67
<b>Zn</b>	1,23 – 12,81
<b>Ca</b>	0,67 – 12,63
<b>K</b>	0,068 – 14,57
<b>Na</b>	1,74 – 13,52
<b>Mg</b>	0,53 – 12,56
<b>P</b>	3,96 – 14,73

Os valores obtidos encontram-se dentro do percentual ideal, que é cerca de 15%

## 6.3 RESULTADOS

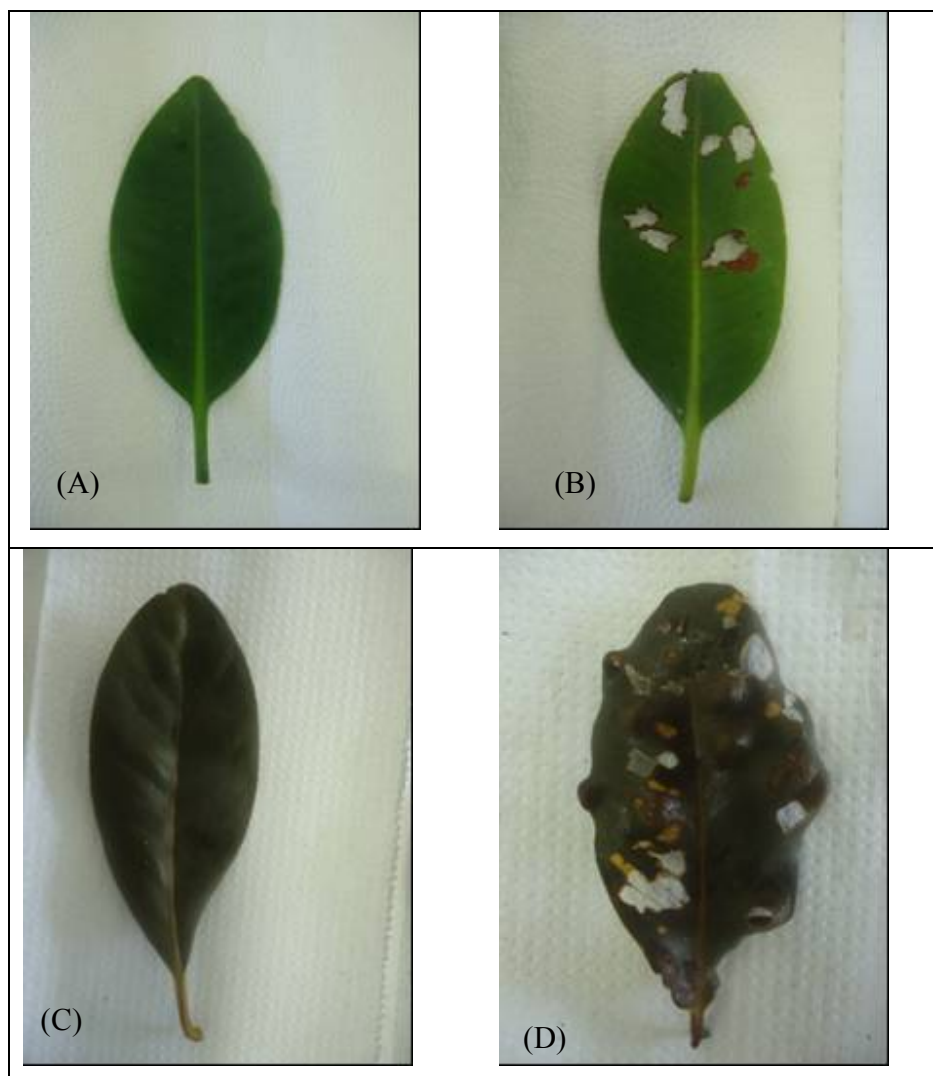
### 6.3.1. Análise morfológica

Através da diagnose visual observou-se a integridade das folhas e diante da análise das modificações externas, foram identificadas as seguintes alterações: perfuração, necrose tecidual, herbivoria, despigmentação, galha e bordos revolutos.

A Figura 6.2 representa folhas das espécies estudadas, íntegras e com alterações.

As demais alterações apresentadas por todas as amostras de *R. mangle* e *A. shaueriana* estão discriminadas na Figura 6.3.

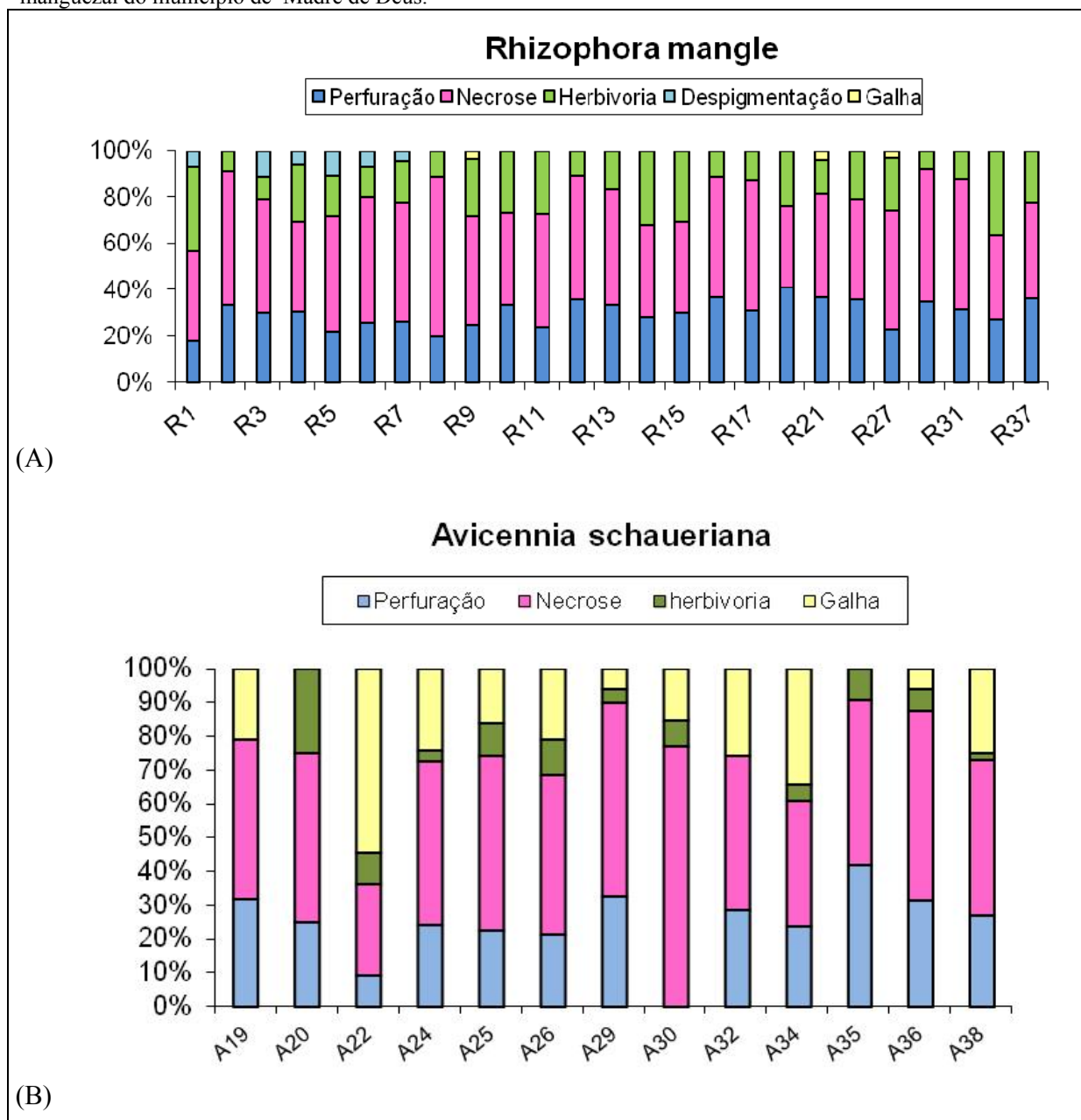
**Figura 6.2** - Folha de *R. mangle* (A) íntegra; (B) *R. mangle* com necrose e perfurações; (C) *A. schaueriana* íntegra; (D) *A. schaueriana* com perfuração, necrose e galhas.



As folhas de ambas as espécies não apresentaram bordos revolutos, mas este resultado era esperado para *R. mangle* porque esta possui hipodermes constituídas de células brancas com paredes finas com função de armazenamento de água que impedem o enrolamento das bordas. Esta alteração poderia ser encontrada na *A. schaueriana*, mas não ocorreu nestas amostras.

De acordo com a Figura 6.3A pode-se verificar para as amostras de *R. mangle* que as alterações menos frequentes foram galhas e despigmentação. As demais alterações, perfuração, necrose e herbivoria, foram identificadas em todas as árvores amostradas.

**Figura 6.3** - Alterações morfológicas apresentadas pelas folhas de *R. mangle* (A) e *A. schaueriana* (B) coletadas no manguezal do município de Madre de Deus.



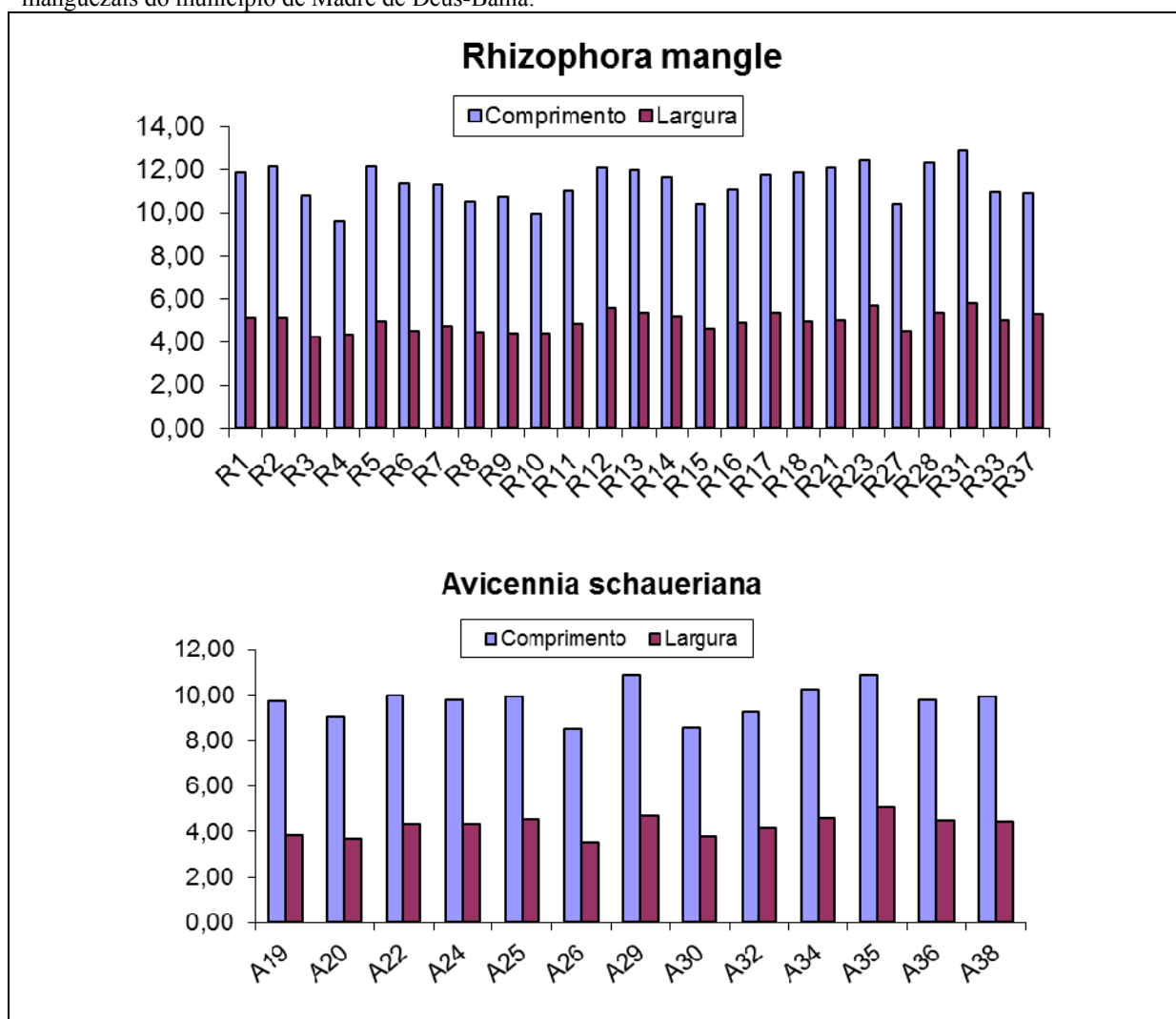
Em se tratando das amostras de *A. schaueriana* (Figura 6.3B), verifica-se que não foram diagnosticadas despigmatações em nenhuma folha das árvores amostradas, ao passo que as

outras alterações (perfuração, necrose, herbivoria e galha) foram encontradas em todas as árvores, exceto as árvores A19 e A32 que não apresentaram herbivoria.

As alterações que se destacaram quanto à ocorrência foram perfuração e necrose, que foram observadas em todas as árvores para ambas as espécies.

Os valores médios da biometria foliar de cada amostra estão representados na Figura 6.4 para as duas espécies. O comprimento das folhas de *R. mangle* variou de 9,63 a 12,92 cm e a largura de 4,27 a 5,81 cm (Figura 6.4A).

**Figura 6.4** - Valores médios de comprimento e largura das folhas de *R. mangle* (A) e *A. schaueriana* (B) de manguezais do município de Madre de Deus-Bahia.



A espécie *R. mangle* é caracterizada por possuir, em geral, tamanhos maiores destes parâmetros; possivelmente essa redução do tamanho está associada a impactos ambientais decorrentes de atividades antrópicas na região amostral. A *A. schaueriana* variou em comprimento de 8,57 a 10,90 cm e largura de 3,53 a 5,07 cm, cujos valores foram superiores ao encontrados em estudos anteriores por outros autores (Tabela 6.2). De acordo com essas informações, é possível verificar uma similaridade entre os valores encontrados em áreas próximas a indústrias petrolíferas e sujeitas a efluentes domésticos.

**Tabela 6.2** - Comparação de valores mínimos e máximos para a largura e o comprimento de folhas de manguezal.

Espécie	Largura (cm)	Comprimento (cm)	Local	Referência
<i>R. mangle</i>	4,13 – 5,17	7, 9- 10,45	Tinharé/BA	Gonçalves (2010)
<i>R. mangle</i>	4,7 – 7,1	10,2 – 15,2	Salvador/Bahia	Andrade, (2011)
<i>R. mangle</i>	4,27 – 5,81	9,63 – 12,92	Madre de Deus/BA	Presente estudo
<i>R. mangle</i>	4,3 – 5,15	9,21 – 10,55	Boipeba/BA	Gonçalves, (2010)
<i>A. schaueriana</i>	3,43 – 4,06	6,98 – 7,43	Tinharé/BA	Gonçalves, (2010)
<i>A. schaueriana</i>	3,53 – 4,48	6,71 – 8,45	Boipeba/BA	Gonçalves, (2010)
<i>A. schaueriana</i>	3,53 – 3,83	7,66 – 8,43	BTS/BA	Garcia,( 2005)
<i>A. schaueriana</i>	3,69 – 5,45	7,27 – 10,85	Valença/BA	Brito, (2006)
<i>A. schaueriana</i>	3,53 – 5,07	8,57 – 10,90	Madre de Deus/ Ba	Presente estudo

Fonte: Adaptado de Gonçalves (2010).

### 6.3.2. Avaliação química

Segundo os valores médios de elementos encontrados nas folhas das espécies estudadas (Tabela 6.3), as concentrações seguiram a seguinte ordem, para os microelementos na *R. mangle*: Mn < Fe < Cu < Zn < Ba < V. Já para *A. schaueriana*, a ordem foi: Mn < Fe < Zn < Ba < Cu < V. Para os macroelementos, a ordem para as espécies foram Na < Ca < K < Mg < P para *R. mangle*, e Na < K < Mg < Ca < P para *A. schaueriana*.

Na rizosfera encontra-se a maior concentração de compostos orgânicos ocasionada pela exsudação das raízes e intensa atividade microbiana. Assim, a planta absorve as diferentes espécies químicas presentes no solo. Segundo Araújo (2000) a oxidação que ocorre próximo à rizosfera permite que cristais de óxido e hidróxidos de ferro co-precipitem com outros metais em menores concentrações, formando uma placa de ferro no tecido superficial da raiz. Dessa forma, mesmo em sedimentos que apresentam altas concentrações de metais, a absorção destes por parte da planta é reduzida, pois as placas de ferro formam uma eficiente barreira à translocação de



muitos elementos do solo para a planta o que explica porque as plantas estudadas absorvem esses elementos em diferentes concentrações.

**Tabela 6.3** – Faixas de concentração ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) de elementos nas folhas das espécies coletadas no manguezal de Madre de Deus. Av = *Avicennia schaueriana* Stapf e Leechman; Rh = *Rhizophora mangle* L. Analitos seguidos por asterisco indicam diferença significativa (teste-t,  $p < 0,05$ ) entre as médias calculadas para as duas espécies. Os valores de Cr, Cu e Cd ficaram abaixo do Limite de Quantificação (L.Q).

Espécie	Rh	Av
Ba*	0,039 – 5,203	0,009 – 12,890
Cr	< LQ	< LQ
Cu	1,219 – 9,253	1,932- 5,915
Cd	< LQ	< LQ
Fe*	21,919 – 56,740	36,787 – 100,527
Mn	31,064 – 235,127	17,994 – 117,160
Ni	< LQ	< LQ
V	0,024 – 0,109	0,003 – 0,120
Zn*	1,991 – 4,104	3,522 – 27,096
Ca*	361,5 – 1312,7	199,3 – 1331,1
K	477,3 – 1277,3	475,7 – 1234,3
Na	1460,3 – 3520,9	294 – 3477,0
Mg*	211,7 – 1019,0	292,4 – 1161,2
P*	19,1 – 114,0	27,8 – 129,1

Os dados foram submetidos à análise estatística de matriz de correlação através da qual foi possível estabelecer as relações entre as concentrações dos elementos químicos e as medidas biométricas das amostras de folhas. Para *R. mangle* (Tabela 6.3) verificou-se uma interferência positiva dos elementos K, Mg e Mn no comprimento, enquanto o Ca interfere de maneira negativa. Os elementos Na, Mg e P influenciam diretamente na largura e o Ca tem influência oposta nesse parâmetro.

De acordo com a matriz de correlação para a espécie *A. schaueriana*, apenas os elementos Fe e Mn interferem de forma inversa no comprimento. Os elementos P e Cu influenciam diretamente a largura e com os elementos Fe e Mn ocorre de forma inversa (Tabela 6.4).

**Tabela 6.4** - Matriz de correlação entre as medidas biométricas e os elementos químicos determinados nas folhas de *R. mangle*.

Variáveis	Ca	K	Na	Mg	P	Ba	Cu	Fe	Mn	V	Zn	Comprimento	Largura
Ca	1,00												
K	-0,76	1,00											
Na	-0,76	0,86	1,00										
Mg	-0,40	0,68	0,52	1,00									
P	-0,80	0,84	0,87	0,44	1,00								
Ba	-0,02	-0,17	0,02	0,01	-0,04	1,00							
Cu	-0,21	0,06	0,18	0,05	0,34	0,07	1,00						
Fe	-0,25	0,22	0,25	0,58	0,17	0,26	0,26	1,00					
Mn	-0,61	0,68	0,56	0,48	0,51	0,06	-0,19	0,25	1,00				
V	-0,01	0,23	0,28	0,32	0,39	-0,16	0,57	0,41	-0,13	1,00			
Zn	-0,15	-0,02	0,02	0,12	0,14	0,14	0,75	0,15	-0,13	0,22	1,00		
Comprimento	-0,44	0,45	0,41	0,45	0,35	0,01	0,05	0,29	0,47	0,17	0,03	1,00	
Largura	-0,56	0,36	0,47	0,45	0,42	0,13	0,25	0,40	0,35	0,24	0,24	0,81	1,00

**Tabela 6.4** - Matriz de correlação entre as medidas biométricas e os elementos químicos avaliados nas folhas de *A. schaueriana* amostradas no Município de Madre de Deus.

Variáveis	Ca	K	Na	Mg	P	Ba	Cu	Fe	Mn	V	Zn	Comprimento	Largura
Ca	1,00												
K	-0,68	1,00											
Na	-0,47	0,18	1,00										
Mg	-0,63	0,90	0,17	1,00									
P	-0,62	0,75	0,32	0,72	1,00								
Ba	0,08	-0,30	-0,02	-0,21	-0,24	1,00							
Cu	-0,45	-0,03	0,34	0,04	0,24	0,33	1,00						
Fe	-0,33	0,16	0,16	0,06	-0,12	-0,47	-0,12	1,00					
Mn	-0,15	0,19	-0,04	0,33	-0,09	-0,43	-0,19	0,46	1,00				
V	-0,28	0,17	0,17	0,23	-0,03	-0,31	0,11	0,44	0,39	1,00			
Zn	0,12	-0,32	0,05	-0,35	-0,11	-0,26	0,37	0,38	0,04	0,44	1,00		
Comprimento	-0,24	0,20	0,32	0,13	0,37	0,34	0,40	-0,56	-0,60	0,11	-0,04	1,00	
Largura	-0,35	0,29	0,34	0,26	0,55	0,31	0,60	-0,60	-0,59	-0,07	-0,07	0,91	1,00

As análises mostraram que Mn interfere no comprimento e largura dessas espécies, aumentando o comprimento da *R. mangle* e diminuindo o comprimento e a largura da *A. schaueriana*. Como as plantas acumulam mais facilmente Mn devido ao fato deste elemento não formar sulfetos estáveis, era de se esperar que as concentrações de Mn fossem relativamente altas. As concentrações apreciáveis deste analito encontradas nos tecidos vegetais estudados no presente trabalho corroboram com os dados obtidos em estudo anterior desenvolvido por Lacerda (1994). Essas concentrações são consequência da solubilização do Mn nas condições redutoras típicas do ecossistema manguezal, fazendo com que esteja mais biodisponível em relação aos outros metais.

Apesar das placas de ferro interferirem na absorção de alguns elementos considerados tóxicos por parte das plantas, impedindo a absorção dos metais, a presença do Cu nos tecidos foliares estudados demonstrou que a concentração desse analito não é controlada somente pela presença destas placas.

O Cr, além de outros metais, ao formar sulfetos minerais e complexar-se à matéria orgânica, pode apresentar concentrações reduzidas e, portanto, pouco disponíveis à vegetação de manguezal; além disso, as plantas de manguezal são resistentes à contaminação por Cr (BRITO, 2006).

Em relação ao Zn, sabe-se que há uma tendência deste elemento ser acumulado na rizosfera das plantas provavelmente devido ao ambiente menos redutor, o que aumenta a disponibilidade desse metal. Deve-se considerar também que as placas de ferro funcionam como barreiras à translocação e a partir de uma concentração de  $350 \mu\text{g g}^{-1}$ , segundo Tanizai-Fonseca (1994) o Zn será acumulado fora da raiz sem haver absorção.

O Ni e o Cd apresentaram valores abaixo do limite de quantificação, indicando que não houve contaminação das folhas por estes elementos, isto também foi verificado em outros estudos conforme a tabela 6.5.

Segundo Pires (2003), a formação de complexos solúveis entre metais e ligantes orgânicos presentes na rizosfera pode ser um importante processo fitodisponibilizador de metais traço.

A correlação entre K e Ca, verificada nas espécies *R. mangle* e *A. schaueriana* pode ser explicada pelo processo de absorção de K pelas raízes da planta que é ativo e que pode atingir seu máximo em presença de Ca no meio, ou ser inibido com o excesso deste e, assim, contribuir diretamente para a diminuição da concentração de K nas folhas (BERNINI, 2006). Dessa forma, um aumento na concentração de Ca nas folhas pode estar associado a uma redução da entrada de K nas células.

**Tabela 6.5** – Comparações das concentrações médias de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Ca, K, Na, Mg no tecido foliar da *A. schaueriana* e *R. Mangle* de zonas de manguezais.

Trabalhos	Espécie	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)	Ca (%)	K (%)	Na (%)	Mg (%)
Presente estudo	Av	0,12	3,90	72,02	82,52	0,05	10,76	5,72	8,51	20,70	6,67
Brito <sup>(1)</sup>	Av	4,09	13,28	150	171,35	2,178	25,33	0,39	1,4	2,16	1,12
Rio Itanhém <sup>(2)</sup>	Av	0,72	6,76	170	145,24	*	12,98	0,51	0,53	1,81	0,91
Baía de Camamu <sup>(3)</sup>	Av	1,48	6,80	130	167,96	*	21,76	0,34	2,14	3,48	0,77
Rio Joanes <sup>(4)</sup>	Av	<0,0008	6,95	120	71,05	*	14,14	0,37	2,14	3,48	0,77
Ilha de Pati <sup>(5)</sup>	Av	*	6,93	118	123,21	*	20,57	0,64	1,34	*	1,02
Costa S. do Brasil <sup>(6)</sup>	Av	*	11,0	330	255,5	*	43,00	0,67	2,27	3,23	1,26
S.F.C e M. de Deus <sup>(7)</sup>	Av	0,46	11,4	100	187,23	11,22	23,77	0,36	1,12	2,06	1,05
Presente estudo	Rh	0,05	3,36	32,49	72,67	0,05	3,03	8,96	6,93	18,67	3,81
Salvador <sup>(8)</sup>	Rh	*	6,6	191,9	248,0	*	6,4	3,8	0,7	8,7	6,3
Mucuri <sup>(9)</sup>	Rh	*	2	80,0	860,0	*	5,0	6,1	3,4	*	5,1
Ilha de Pati <sup>(10)</sup>	Rh	*	4,4	117,6	78,4	*	8,7	11,7	6,4	*	4,0
Região Sudeste <sup>(11)</sup>	Rh	*	9	166,0	155,0	*	19,0	3,4	13,8	14,5	8,5
Baía de Aratu <sup>(12)</sup>	Rh	*	12,15	125,45	152,9	*	20,1	28,2	8,14	*	11,55

Brito (2006); 2 - Araújo (2000); 3 - Oliveira (2000); 4 - Barbosa (2000); 5 - Guedes et al. (1996); 6 - Lacerda (1986); 7 - Garcia (2005); 8- Andrade (2011); 9 – Cuzzuol e Campos (2001); 10 – Souza et al. (1996); 11 – Lacerda (1986); 12 – Leão et al. (2008).

\* valores não informados; < valor abaixo do limite de detecção do método analítico.

A espécie *A. schaueriana* apresentou proporcionalmente uma maior concentração de nutrientes em suas folhas do que *R. mangle*, com exceção do elemento Ca, que apresentou as maiores concentrações nesta última, verificando-se, assim, uma incorporação preferencial deste elemento por esta espécie, enquanto que o Fe foi preferencialmente absorvido por *A. schaueriana*. Dessa forma, a maior concentração da maioria dos metais nas folhas de *A. schaueriana* está relacionada aos diferentes mecanismos de controle de entrada de sal apresentados pelas espécies, podendo afetar a absorção de metais traço. Assim, *Rhizophora* por ser um gênero sal-excludente, evitaria a absorção de elementos químicos como Fe, Zn e Cu, causando menor concentração destes elementos no tecido foliar, como observado neste estudo, em detrimento do gênero *Avicennia* que é considerado sal-includente e, portanto, não possui essa propriedade.

#### 6.4 CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho utilizando as duas espécies de plantas típicas dos manguezais do município de Madre de Deus indicam um comportamento muito similar quanto à bioacumulação de espécies metálicas, comparando com outros estudos desenvolvidos com estas espécies.

Através deste estudo observou-se que os elementos químicos influenciam diretamente na morfologia externa das folhas dos manguezais do município de Madre de Deus, modificando a estrutura foliar e causando alterações superficiais. Na *R. mangle*, os elementos K, Mg e Mn interferem no comprimento e Na, Mg e P interferem na largura de forma direta, o Ca interfere de forma inversa para ambos os parâmetros. Para *A. schaueriana*, o Fe e Mn interferem no comprimento e largura de forma negativa, e os elementos P e Cu interferem na largura de forma positiva.

Por meio deste estudo pôde ser verificado que as espécies absorvem os mesmos elementos em concentrações diferentes: a *A. schaueriana* retém maiores concentrações de todos os elementos quando comparada à *R. mangle*, exceto para os elementos Mn e Ca que foram determinados em maior concentração nesta última.

## 6.5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela Bolsa de Mestrado.

## 6.6 REFERÊNCIAS

- AMORIM, S., MEGURO, M., CRUZ, J. Avaliação do efeito de múltiplos estresses na ecofisiologia da espécie vegetais de manguezais da Baía de Todos os Santos. **Livro de Resumos**, Feira de Santana – Bahia, p.101, 2000.
- ANDRADE, C. L. N. **Biogeoquímica do ambiente estuarino do rio Passa vaca em área urbana de salvador, BA**. Salvador, 2011. 117f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, 2011.
- ARAÚJO, B. R. N. **Diagnóstico Geoambiental de zonas de manguezal do estuário do rio Itanhém, município de Alcobaça – Região extremo sul do Estado da Bahia**. Salvador. 2000. 159 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, 2000.
- BERNINI, E., SILVA, M. A. B. da, CARMO, T. M. S. do, CUZZUOL, G. R. F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v.29, n.4, p.689-699, 2006.
- BLOM, C. W. P. M. Adaptations to Flooding Stress: From Plant Community to Molecule. **Plant biology**, v.1, p.261-273, 1999.
- BRITO, M.E.B. **Estudos biogeoquímicos no manguezal da região estuarina de Valença – Bahia**. 2006. 172f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geoquímica e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.
- FERREIRA, L.M.S.L. **Modificação na composição química e anatomia da folha de *Avicennia schaueriana* Stapf e Leechman do manguezal da Baía de Aratu e Baía de Iguape - Baía de Todos os Santos – BA**. 2002. 58f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, 2002.
- GARCIA, K. S. **Estudos biogeoquímicos em folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman em zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus-BA**. 2005. Dissertação (Mestrado em geoquímica ambiental). Instituto de geociências, Universidade Federal da Bahia –UFBA, Salvador, BA. 2005.
- GARCIA, K. S., OLIVEIRA, O. M. C., ARAÚJO, B. R. N. Biogeoquímica de folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman na área norte da Baía de Todos os Santos. In

QUEIROZ, A. F. S.; CELINO, J. J. (Org.). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos**: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1. ed. Salvador: EDUFBA, 2008, n.1, 298 p, cap.11, p. 213-232.

GONÇALVES, M. V. P. **Análise de plantas de mangue como bioindicadoras da qualidade ambiental nas ilhas de Tinharé e Boipeba, município de Cairu, Bahia, Brasil**. 2010. 144f. Dissertação (Mestrado Profissional em planejamento ambiental) – Universidade Católica do Salvador, 2010.

LIMA, D. F. **Análises preliminares dos indicadores físico-químico de água para avaliação de impactos no manguezal da praia do cação , Madre de Deus – BA**. 2006. 67f. Monografia (Graduação) – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Católica do Salvador, Salvador, 2006.

NIST - National Institute of Standard and Technology. **NIST 1515**: Apple leaves. Gaithersburg, MD, USA.

ODUM, W.E.; MCLVOR, C.C.; SMITH, T.J. (1982). **The ecology of the mangroves of South Florida**: A community profile. Washington, D.C: U.S. Fish and Wildlife Service, Office of Biological Services, 1982. 144p.

OLIVEIRA, O.M.C. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da baía de Camamu - BA**. 2000. 249 f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, 2000.

PIMENTEL, M.S. A influência da instalação do Terminal Almirante Alves Câmara nos índices socioeconômicos do município de Madre de Deus. **Cadernos NPGA**, Salvador, v. 3, n. 1, p. 1-22, 2006. Disponível em <<http://www.cadernosnpga.ufba.br>>. Acesso em: 28 jan. 2012.

PIRES, A.M.M. **Ácidos orgânicos da rizosfera**: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos. Piracicaba, 2003. São Paulo. 106 p. Tese de doutorado. ESALQ (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz)- USP. 2003.

RAMOS, M. G. M.; GERALDO, L. P. Avaliação das Espécies de Plantas *Avicennia Schaueriana*, *Laguncularia Racemosa* e *Rhizophora Mangle* como Bioindicadoras de Poluição por Metais Pesados em Ambientes de Mangues. **Engenharia sanitária e ambiental**, v.12, n, 4, p. 440-445, 2007.

RODRIGUES, K. M. R., SANTOS JÚNIOR, W. S. D. dos., ROCHA, S. R. S., ARAÚJO, Bárbara R. N. de. Avaliação dos teores de cátions metálicos encontrados em folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman, em zonas de manguezal do município de São Francisco do Conde - BA, utilizando-se diferentes processos de moagem. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL MANGROVE, 2003. Salvador. **Mangrove 2003**: Connecting research and participative management of estuaries and mangroves, p. 249-249, 2003.

ROSS, J. L. S. Análise Empírica da Fragilidade dos Ambientes Naturais e Antropizados. **Revista do Departamento de Geografia**, n.8, 1994.

SILVA, M. A. B., BERNINI, E., CARMO, T. M. S. Características estruturais de bosques de mangue do estuário do rio São Mateus, ES, Brasil. **Acta Botanica Brasílica**, v. 19, n. 3, p. 465-471, 2005.

SILVA, J. N.; MARTINS, M. B. G.; CAVALHEIRO, A. J. Caracterização anatômica e perfil químico da lâmina foliar de *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn, de manguezais impactados e não impactados do litoral de São Paulo. **Iheringia, Série Botânica**, Porto Alegre, v. 65, n. 2, p. 123-132, 2010 (a).

SILVA, J. N.; MARTINS, M. B. G.; CAVALHEIRO, A. J. Caracterização anatômica e perfis químicos de folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf. & Leech. Ex moldenke E *Rhizophora mangle* L. de manguezais impactados e não impactados do litoral paulista. **Insula**, Florianópolis, n. 39, p. 14-33, 2010 (b).

TANIZAKI-FONSECA, K. **Biogeoquímica de metais pesados na rizosfera de plantas de um manguezal da Baía de Sepetiba**. 1994. Mestrado (Programa: Geociências). Universidade Federal Fluminense – UFF. 1994. Disponível em: <<http://www2.uerj.br/~ambiente/banco%20de%20teses/geoq.htm>> Acesso em: 19 set. 2012.

VANNUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

VANNUCCI, A., L., REZENDE, M., H. **Anatomia vegetal: noções básicas**. Goiânia: Universidade Federal de Goiás. 190p, 2003.



## 7 CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS E VEGETAÇÃO EM MANGUEZAIS DE MADRE DE DEUS, BAHIA.

### RESUMO

As concentrações de metais nas folhas e no sedimento e a capacidade de acumulação de elementos químicos dos tecidos foliares das espécies *Avicennia schaueriana* Staft & Leechm. e *Rhizophora mangle* L. foram analisadas no manguezal do Município de Madre de Deus, Bahia. De modo geral, as concentrações dos elementos determinados no sedimento seguiram a ordem: Ni > Zn > Cu > Pb. Os valores de Cd ficaram abaixo do limite de quantificação do método. No tecido foliar, as espécies de *Avicennia schaueriana* apresentaram a seguinte ordem de concentração Zn < Cu < Pb < Ni e a espécie *Rhizophora mangle* Cu < Zn < Pb < Ni, em ambas as espécies o Cd ficou abaixo do limite de quantificação do método. O acúmulo de metais nas folhas variou de acordo com a espécie, mas não refletiu as concentrações do sedimento. Nas espécies estudadas o fator de concentração apresentou valores inferiores a 1,0, indicando que não houve absorção pela planta. Os dados confirmaram o papel do manguezal como barreira biogeoquímica a translocação de elementos traço.

**Palavras-chave:** sedimento, vegetação, metais, fator de concentração.

### 7.1 INTRODUÇÃO

No ecossistema costeiro, a presença de altas concentrações de poluentes decorre principalmente de fatores antrópicos como a urbanização, o desenvolvimento de áreas turísticas, a indústria do petróleo, a agricultura e o desenvolvimento da aquicultura, que contribuem com quantidades significativas de poluentes, representando uma ameaça latente para a estabilidade das diversas comunidades de espécies de mangue (GLÓRIA CARMELLO-GUERREIRO, 2003; RAMOS, 2007; QUEIROZ; CELINO, 2008, MILLER, 2012).

A contaminação dos manguezais por metais prejudica todo o ecossistema, pois os poluentes podem passar a fazer parte da cadeia alimentar através da retenção nos sedimentos e folhas (LACERDA, 1998), comprometendo os animais que vivem nesse habitat e pondo em risco também a vida daqueles que consomem estes animais.

Para avaliação da biodisponibilidade dos metais que formam sulfetos, como Cd, Ni, Pb, Cu e Zn, utiliza-se o método de extração em que se obtém a razão entre os metais extraídos

simultaneamente (MES) e os sulfeto voláteis por acidificação (SVA) (DI TORO et al., 1990). Esses metais acumulam-se na fase de sulfetos devido ao íon sulfeto competir com os outros ligantes, tanto na fase particulada como dissolvida, para formar sulfetos insolúveis (JACOBS et al., 1985).

Devido à interferência causada na biota pelos metais presentes no ambiente, este estudo se propõe a determinar, por meio da extração total, os metais na vegetação do manguezal. A *A. schaueriana* foi escolhida para investigação por ser uma espécie que apresenta grande suscetibilidade às ações resultantes de atividades antrópicas diversas (ARAÚJO, 2000; OLIVEIRA, 2000; LAMBERTI, 1996; MACÊDO, 1983). A espécie *R. Mangle* também foi alvo de estudo por ser encontrada na região amostrada; além disso, essa espécie é considerada bioindicadora de poluição por elementos traço quando estes ultrapassam concentrações acima daquelas normalmente encontradas em sedimentos (ROSS, 1994; MARKERT, 1998).

Para avaliar o comportamento de maior concentração de metais entre folhas e sedimentos, calcula-se o Fator de Concentração (FC), que é a razão entre a concentração do metal na folha dividido pela concentração do metal no sedimento. O FC tem sido relatado por Brito (2006) e Oliveira (2000) para metais no tecido foliar de plantas de manguezais, e nessas plantas o FC geralmente está em torno de 1,0. Valores menores que 1,0 sugerem que há a formação no sedimento de compostos estáveis, como os sulfetos nas condições anóxicas de manguezal, ou ainda que os elementos metálicos possivelmente se encontram complexados à matéria orgânica, logo, imobilizados no sedimento do manguezal, sugerindo, portanto, pouca absorção pela planta. Valores maiores que 1,0 indicam disponibilidade, conseqüentemente absorção significativa, segundo os autores citados. Citron et al. (s.d.) concluíram que *R.mangle* dificulta a acumulação de metais como Pb, Cr, Hg e, em certo grau, também o Zn; entretanto, pode concentrar Cu em suas folhas. A *A. schaueriana* concentra Cd, Zn e Cu nas folhas em valores maiores que os encontrados no sedimento.

Essa diferença no controle e na variabilidade das concentrações dos metais nas duas espécies pode ser explicada pelos mecanismos que possuem no controle de sal e que afeta também a absorção dos metais. As espécies filtradoras ou sal excludentes, *R. mangle*, podem excluir os metais mantendo concentrações menores nos tecidos; ao contrário, as espécies excretoras ou sal includentes, *A. schaueriana*, que permite a entrada de sais, podem ter menor

capacidade de excluir os metais dos tecidos. O conteúdo de metais no material foliar reflete os aportes dessas substâncias nas atividades antrópicas, porém pode refletir níveis naturais no ambiente, resultantes de características geoquímicas da região (FRUEHAUF, 2005).

As espécies *R. mangle* e *A. schaueriana* são encontradas no município de Madre de Deus, situado na região norte da Baía de Todos os Santos. O município é caracterizado por aglomerações industriais e zonas urbanas associadas. Nas imediações da área litorânea ocorrem manguezais. O aumento populacional ocorreu a partir da instalação do Terminal Almirante Álvares Câmara (TEMADRE), responsável pelo escoamento da produção da Refinaria Landulpho Alves, da Fábrica de Asfalto, de áreas de estocagem e armazenamento de derivados do petróleo e de uma malha dutoviária (PIMENTEL, 2006).

Este estudo foi desenvolvido com a finalidade de verificar a disponibilidade de elementos traço Cu, Zn, Cd, Pb e Ni em sedimentos de manguezais e determinar sua presença em folhas das espécies *Rhizophora mangle* L. e *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman, visando relacionar esses valores por meio do cálculo do Fator de Concentração (FC).

## 7.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Em jan/2010 foram coletados 24 amostras de sedimento na área de manguezal, em superfície (0-10 cm), em ambientes sujeitos às variações de marés. Devido as análises serem para determinação de SVA e MES, utilizou-se procedimentos específicos de coleta, transporte e acondicionamento (armazenamento em embalagens plásticas, retirado o ar existente, com temperatura abaixo de 4°C) de forma reduzir ao máximo a oxidação da amostra, evitando assim alterações na concentração de sulfetos (VAN GRIETHUYSEN et al., 2002; LASORSA; CASAS,1995). Foi utilizado um GPS acoplado a uma câmera fotográfica para registrar as coordenadas de cada ponto coletado.

As determinações das concentrações de SVA e dos MES (Cd, Ni, Pb, Cu e Zn) das amostras foram realizadas segundo a metodologia descrita por Allen et al. (1993). Foi realizado ataque com HCl 2 mol L<sup>-1</sup> em 5,0 g de amostra úmida, em sistema fechado. Os sulfetos metálicos reagem com o ácido e liberam gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) que é arrastado com nitrogênio molecular ultrapuro. Os sulfetos extraídos foram determinados por espectrometria de absorção molecular.

As determinações analíticas das concentrações dos MES foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS).

As amostras de espécimes do manguezal totalizaram 38 pontos (Figura 7.1), sendo coletados em 25 pontos a espécie *R. mangle* e 13 pontos a espécie *A. schaueriana*. Em cada ponto foram selecionadas três árvores e em cada árvore foram recolhidas aproximadamente dez folhas a partir do terceiro nó. As folhas foram destacadas e acondicionadas em sacos plásticos, devidamente etiquetados e, posteriormente, armazenadas à temperatura de aproximadamente 4°C.

Destaca-se que no setor ocidental da área coletada foram encontrados somente espécimes de *Rhizophora*, e no setor oriental foram encontrados *Avicennia* (principalmente), *Rhizophora* e *Laguncularia*. Nesses locais, onde foram encontradas *Avicennia* e *Rhizophora*, foram coletadas amostras de ambas, separadamente, próximo ao mesmo ponto onde havia sido coletado sedimento.

**Figura 7.1** - Localização dos pontos de coleta de folhas nos manguezais de Madre de Deus, totalizando 38 amostras.



Autoria: Henrique C. Assumpção. Base: Imagem Google Earth.

As amostras foram encaminhadas aos Laboratórios de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), Instituto de Geociências (IGEO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As folhas foram lavadas três vezes com água destilada e acondicionados no freezer para posteriores análises químicas (ARAÚJO, 2000).

As folhas passaram por um processo de preparação que incluiu uma secagem em liofilizador, modelo Liotop, marca Liobras; em seguida as amostras foram trituradas em liquidificador por 3 minutos para obtenção de partículas menores e homogêneas, que foram acondicionadas em frascos de plástico, de acordo com a metodologia adaptada a partir de Rodrigues (2003).

Após a preparação, a digestão das amostras foi realizada em bloco digestor marca TECNAL, modelo TE 007 A. A determinação dos elementos metálicos (Cu, Zn, Cd, Pb e Ni) foi feita por meio de Espectrometria de emissão óptica em plasma inutivamente acoplado (ICP OES).

A exatidão do método proposto foi verificada mediante análise de um material de referência certificado de folhas de maçã, NIST 1515. Este material foi tratado e analisado nas mesmas condições das amostras. Os valores de recuperação para os elementos analisados foram: 117% para o Cu, 87% para o Ni, 104% para Zn. O Cd não foi avaliado porque apresentou, nos resultados, valores abaixo dos limites de quantificação.

A precisão das medidas foi verificada para cada analito mediante o cálculo do desvio padrão relativo (RSD) referente a cinco amostras, os valores obtidos variaram entre 6,83% e 7,21%, encontrando-se dentro do percentual ideal que é cerca de 15%.

### **7.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A tabela 7.1 apresenta os valores encontrados para os metais extraídos pelo método SVA-MES. Os valores de Cd ficaram abaixo do limite de quantificação ( $< 0,004 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Os metais Zn, Cu e Pb apresentaram valores dentro do intervalo dos estudos realizados na Baía de Todos os Santos. O Ni apresentou maiores valores que aqueles encontrados anteriormente na Baía de Todos os Santos. O Cd apresentou concentrações mais baixas que aquelas determinadas em outros trabalhos da literatura (GARCIA, 2009, SILVÉRIO et al., 2005, CARVALHO, 2001).

**Tabela 7.1** - Valores médios e desvio padrão (D.P.) para os metais e sulfetos determinados no ambiente manguezal, em Madre de Deus, Bahia.

Metais	Média
MES_Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	9,73 ± 12,80
MES_Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	12,56 ± 8,61
MES_Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	3,96 ± 13,26
MES_Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	27,58 ± 41,96
Sulfetos (μmol g <sup>-1</sup> )	18,72 ± 33,17

Nas espécies estudadas as concentrações dos elementos seguiram a seguinte ordem, para *R. mangle*: Cu < Zn < Pb < Ni; para *A. schaueriana*: Zn < Cu < Pb < Ni.

Na Tabela 7.2 estão apresentados os valores referentes ao Fator de Concentração (FC) encontrados.

Para as duas espécies o FC apresentou valores abaixo de 1,0 para todos os metais determinados. Isto indica que a concentração destes elementos no sedimento foi maior do que nas plantas, não havendo, portanto, bioacumulação.

Os resultados para os FCs (Tabela 7.2) nas espécies estudadas corroboram com os encontrados por Lacerda et al. (1986). Estes autores observaram que ao longo da costa sudeste brasileira, os FCs para elementos traço em espécies de manguezal foram inferiores a 1,0.

**Tabela 7.2** – Concentração média de metais nas folhas das espécies analisadas no manguezal de Madre de Deus, no sedimento e o fator de concentração (FC). Av = *Avicennia schaueriana* Stapf e Leechman; Rh = *Rhizophora mangle* L. O valores encontram-se em mg Kg<sup>-1</sup>.

Metais	Folhas de <i>R. mangle</i>	Sedimento	F.C	Folhas de <i>A. schaueriana</i>	Sedimento	F.C
Cu	3,54	7,22	0,49	4,03	12,12	0,33
Zn	3,20	12,44	0,26	10,77	14,68	0,73
Pb	0,09	1,25	0,07	0,110	7,75	0,01
Ni	0,050	22,03	0,002	0,030	28,06	0,001

Os metais referenciados na Tabela 7.2 que se apresentaram não disponíveis (FC < 1,0) indicam que processos geoquímicos locais estão controlando a disponibilidade e mobilidade dos elementos em questão; cita-se como exemplos desses processos: a formação de sulfetos, que é típico deste ambiente; a formação de outros compostos estáveis no sedimento, como complexos com a matéria orgânica; precipitado na forma de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn e co-precipitados com os carbonatos. Sugere-se ainda que os metais se encontram ligados à fração

residual do sedimento ou estão associados a uma outra fase geoquímica no ambiente que não foi extraída no presente trabalho através das análises de SVA-MES.

Deve-se considerar ainda a especificidade que acontece na rizosfera de plantas halófitas de manguezal, onde podem ocorrer mecanismos de tolerância ao reduzir a absorção do metal, oxidando e alterando a distribuição de metais no sedimento ao formar um mineral biogênico, o óxido de ferro, chamado "placas-de-ferro" sobre a raiz (LACERDA, 1994; TANIZAKI-FONSECA, 1994; ARAÚJO, 2000; PIRES, 2003; TAIZ, ZEIGER, 2004).

A literatura indica duas vias de movimentação da água nas plantas, conseqüentemente, do contaminante: a apoplástica ou a simplástica (TAIZ; ZEIGER, 2004). Na primeira via o metal pode ficar retido nas paredes dos poros e não ser efetivamente absorvido pelo vegetal (PIRES, 2003). Assim, os autores sugerem que a quantidade efetiva do metal absorvido pela planta seja superestimada. Esse fato pode também explicar as baixas concentrações de metais encontradas no tecido foliar no presente trabalho.

As plantas absorvem os elementos traço na forma solúvel e esta se constitui na principal via de entrada dos elementos traço na cadeia trófica; portanto, esta forma e os processos que conduzem à solubilização são importantes em estudos de avaliação de riscos ambientais.

A absorção pelas plantas ocorre a partir do contato do metal com as raízes, que se dá pela interceptação das raízes com o metal, fluxo de massa ou difusão. Quando a quantidade de metais fornecida por fluxo de massa é inferior à absorvida pelas plantas, a concentração em solução próxima das raízes diminui, e com isso ocorre o processo de difusão em direção às raízes em função do gradiente de concentração (BARBER, 1995). Se o movimento por difusão for mais efetivo, fatores que conduzem à mobilidade difusa do contaminante, como a complexação, devem reduzir também a absorção pelas plantas (MCLAUGHIN, 1998).

## **7.4 CONCLUSÕES**

O Fator de Concentração revelou que os metais Cu, Zn, Pb e Ni apresentaram valores inferiores a 1,0, sendo considerados não disponíveis. Isto indica que processos geoquímicos locais estão controlando a disponibilidade e mobilidade dos elementos em questão ou estão

retidos nas raízes das plantas pelas placas-de-ferro ou, ainda, imobilizados na parede celular de outro tipo de tecido vegetal que não as folhas.

Ficaram demonstradas também diferenças interespecíficas quanto à absorção de metais pelas espécies estudadas, observando-se que o elemento Cu foi absorvido em maiores concentrações por *R. mangle*, enquanto em *A. schaueriana* o elemento mais absorvido foi o Zn.

## 7.5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro através do projeto “Disponibilidade de metais-traço na Bahia de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto 44493/2009).

## 7.6 REFERÊNCIAS

ALLEN, H. E.; FU, G.; DENG, B. Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p.1441-1453, 1993.

ARAÚJO, B. R. N. **Diagnóstico Geoambiental de zonas de manguezal do estuário do rio Itanhém, município de Alcobaça – Região extremo sul do Estado da Bahia**. Salvador. 2000. 159 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, 2000.

BARBER, S.A. **Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach**. New York: John Wiley, 1995. 414 p.

BRITO, M.E.B. **Estudos biogeoquímicos no manguezal da região estuarina de Valença – Bahia**. 2006. 172f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geoquímica e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

CARVALHO, M.F.B.O. **Modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos**. Niterói, 2001. 220f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Departamento de geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2001.



CINTRÓN, G.; RODRIGUES, F.O.; ROQUETTI-HUMAYTÁ, M. H. et al. Avaliação dos teores de metais pesados em três áreas de manguezais da Baixada Santista. São Paulo: CETESB, s.d. 10 f. (Relatório interno).

DI TORO, D. M.; J. D. MAHONY; D. J. HANSEN; K. J. SCOTT; M. B. HICKS; S. M. MAYR; M. S. REDMOND. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid – volatile sulfide. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9, p. 1487 – 1502. 1990.

FRUEHAUF, S. P. **Rhizophora mangle (Mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal na Baixada Santista**. 2005. 223 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Universidade de São Paulo, 2005.

GARCIA, K.S. **Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção nordeste da Baía de Todos os Santos**. Rio de Janeiro. 2009. 123f. Tese (doutorado) – Universidade Federal Fluminense, 2009.

GLÓRIA, B., CARMELLO-GUERREIRO, S. M. In: CUONG, D., BAYEN, S., WURL, O., KARUPPIAH, S., WONG, K.K.S, SIVASOTHI, N., OBBARD, J.P. Heavy metal contamination in mangrove habitats of Singapore. **Anatomia vegetal**, v. 50, p. 1732-1738, 2003.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

JACOBS, L.; EMERSON, S.; SKEI, J. 1985. Partitioning and transport of metals across the O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S interface in a permanently anoxia basin, Framvaren Fjord, Norway. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 49, p. 1433-1444, 1985.

LACERDA, L.D., REZENDE, C.E., JOSÉ, D.V., FRANCISCO, M.C. Metallic composition of leaves from the Southeastern Brazilian coast. **Revista Brasileira de Biologia**. n. 46, p. 395-399, 1986.

LACERDA, L.D. **Biogeoquímica de metais pesados em ecossistemas de manguezal**. 1994. Niterói. 68p. Tese (concurso para professor titular). Universidade Federal Fluminense. 1994.

LACERDA, L. D. Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. Mangrove. **Ecosystems Occasional Papers**, v. 2, p. 65, 1998.

LAMBERTI, A. Contribuição ao conhecimento da ecologia das plantas do manguezal de Itanhaém. **Boletim de Botânica**, v. 317, n. 23, 127 p, 1996.

LASORSA, B., CASAS A. A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. **Marine Chemistry**, v.52, p.211-220, 1995.

MACÊDO, N. A. Estudo anatômico das folhas de plantas arbóreas do manguezal. **Natura**, v.5, n. 83, p. 110-135, 1983.

MARKERT, B. Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment. In: SCHÜÜRMAN, G., MARKERT, B. **Ecotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure and Biological Effects**. 1998.

MCLAUGHLIN, J. L.; ANDERSON, J. E. **Drug Information Journal**, v. 32, p. 513–524, 1998.

MILLER, G. T.; SPOOLMAN, S. **Environmental Science**, 14a. ed., Brooks/Cole: USA, 2012.

NIST - National Institute of Standard and Technology. **NIST 1515: Apple leaves**. Gaithersburg, MD, USA.

OLIVEIRA, O.M.C. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da baía de Camamu - BA**. 2000. 249 f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, 2000.

PIMENTEL, M.S. A influência da instalação do Terminal Almirante Alves Câmara nos índices socioeconômicos do município de Madre de Deus. **Cadernos NPGA**, Salvador, v. 3, n. 1, p. 1-22, 2006. Disponível em <<http://www.cadernosnpga.ufba.br>>. Acesso em: 28 jan. 2012.

PIRES, A.M.M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos**. Piracicaba, 2003. São Paulo. 106 p. Tese de doutorado. ESALQ (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz) - USP. 2003.

QUEIROZ, A. F. de S., CELINO, J. J. Manguezais e Ecossistemas estuarinos na Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ, A. F. DE S., CELINO, J. J. **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador UFBA. 300, 2008.

ROSS, J. L. S. Análise Empírica da Fragilidade dos Ambientes Naturais e Antropizados. **Revista do Departamento de Geografia**, n.8, 1994.

RAMOS, M. G. M.; GERALDO, L. P. Avaliação das Espécies de Plantas *Avicennia Schaueriana*, *Laguncularia Racemosa* e *Rhizophora Mangle* como Bioindicadoras de Poluição por Metais Pesados em Ambientes de Mangues. **Engenharia sanitaria e ambiental**, v.12, n, 4, p. 440-445, 2007.

RODRIGUES, K. M. R., SANTOS JÚNIOR, W. S. D. dos., ROCHA, S. R. S., ARAÚJO, Bárbara R. N. de. Avaliação dos teores de cátions metálicos encontrados em folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman, em zonas de manguezal do município de São Francisco do Conde - BA, utilizando-se diferentes processos de moagem. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL MANGROVE, 2003. Salvador. **Mangrove 2003: Connecting research and participative management of estuaries and mangroves**, p. 249-249, 2003.

SILVÉRIO, P.F. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, n. 8, n. 3, p. 313- 322, 2005.

TAIZ, L., ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

TANIZAKI-FONSECA, K. **Biogeoquímica de metais pesados na rizosfera de plantas de um manguezal da Baía de Sepetiba**. 1994. Mestrado (Programa: Geociências). Universidade Federal Fluminense – UFF. 1994. Disponível em: <[http:// www2.uerj.br/~ambiente/banco%20de%20teses/geoq.htm](http://www2.uerj.br/~ambiente/banco%20de%20teses/geoq.htm)> Acesso em: 19 set. 2012.

VAN GRIETHUYSEN, C., GILLISSEN, F., KOELMANS, A.A. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. **Chemosphere**, v. 47, n.4, p.395-400, 2002.

## 8 CONCLUSÕES

Através da pesquisa realizada foi possível verificar, no que se refere aos sedimentos dos manguezais e apicuns situados em Madre de Deus-Ba, que estes ambientes possuem características geoquímicas diferentes. Foi possível, também, obter informações sobre a distribuição dos metais nestes ambientes, assim como determinar estes elementos na biota, verificando a influência na morfologia externa das espécies *Rhizophora mangle* L. e *Avicennia schaueriana* Stapf & Leecham.

Através do método SVA-MES verificou-se que os elementos traço encontram-se mais disponíveis nos apicuns do que nos manguezais. Os parâmetros analisados diferenciam o ambiente manguezal do apicum, indicando maior pH, salinidade e teor de areia no apicum e a situação inversa para o manguezal; neste último encontrou-se maiores concentrações de M.O, N-total e sulfetos. Através do tratamento estatístico não foi possível verificar correlação na distribuição dos metais no manguezal, apenas no apicum a concentração de MES-Pb aparece associada à distribuição de sulfetos

Comparando-se os três métodos de extração de metais (digestão total, extração parcial e extração SVA-MES), observou-se que a extração total apresentou maiores valores para os metais Zn, Fe e Cu, como era esperado, pois este método extrai todos os metais presentes no ambiente independente da disponibilidade.

Através dos testes estatísticos pôde ser visto que o Cu presente nas amostras é quase todo disponível. Essa disponibilidade do Cu indica que este se encontra nas frações lábeis podendo causar riscos ambientais. O Fe, entretanto, é pouco disponível.

O Zn apresentou comportamento diferente para os métodos estudados: comparando o SVA-MES com o total, o Zn apresentou baixa disponibilidade, estando este retido com o sulfeto; comparando o parcial com total, o Zn apresentou-se sob forma disponível.

Os estudos realizados neste trabalho utilizando as duas espécies de plantas típicas dos manguezais do município de Madre de Deus indicam um comportamento muito similar quanto à bioacumulação de elementos traço, comparando com outros estudos desenvolvidos com estas espécies.

Através deste estudo observou-se que os elementos químicos influenciam diretamente na morfologia externa das folhas dos manguezais do município de Madre de Deus, modificando a estrutura foliar e causando alterações superficiais. Na *R. mangle*, os elementos K, Mg e Mn interferem no comprimento e Na, Mg e P interferem na largura de forma direta, o Ca interfere de forma inversa tanto para a largura quanto para o comprimento das folhas. Para *A. schaueriana*, o Fe e Mn interferem no comprimento de forma negativa assim como P, Cu na largura e o Fe e Mn interferem na largura de forma positiva.

As espécies de mangue absorvem os mesmos elementos em concentrações diferentes: a *A. schaueriana* retém maiores concentrações de todos os elementos quando comparada à *R. mangle*, exceto para os elementos Mn e Ca que foram determinados em maior concentração nesta última.

O Fator de Concentração (FC), que relaciona a presença de metais nas folhas em relação à presença de metais nos sedimentos, revelou que os metais Cu, Zn, Pb e Ni apresentaram valores inferiores a 1,0, portanto não há acumulação nas folhas. Isto indica que processos geoquímicos locais estão controlando a disponibilidade e mobilidade dos elementos em questão ou que os elementos estão retidos nas raízes das plantas pelas placas-de-ferro ou, ainda, imobilizados na parede celular de outro tipo de tecido vegetal que não as folhas.

Ficaram demonstradas também diferenças interespecíficas quanto à absorção de metais pelas espécies estudadas, observando-se que o elemento Cu foi absorvido em maiores concentrações por *R. mangle*, enquanto em *A. schaueriana* o elemento mais absorvido foi o Zn.

Enfim, os dados mostraram que o comportamento e distribuição de metais varia consideravelmente em relação ao ambiente analisado e também no mesmo ambiente, fazendo variar a disponibilidade desses metais para a vegetação.

O apicum apresenta maior disponibilidade de metais, entretanto não há vegetação para absorver esses metais. Nesse caso, estes elementos ficam disponíveis no ambiente.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, J.E.; MARINS, R.V.; ALMEIDA, M.D. Comparação de metodologias de digestão de sedimentos marinhos para caracterização da geoquímica de metais-traço na plataforma continental nordeste oriental brasileira. **Geochimica Brasiliensis**, v.21, n.3, p. 304 - 323, 2007.
- ALLEN, H. E.; FU, G.; DENG, B. Analysis of Acid-Volatile Sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potencial toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p.1441-1453, 1993.
- ALONGI, D. M.; WATTAYAKORN, G.; BOYLE, S.; TIRENDI, F.; PAYN, C.; DIXON, P. Influence of roots and climate on mineral and trace element storage and flux in tropical mangrove soils. **Biogeochemistry**, v. 69, p.105-123, 2004.
- AMORIM, S., MEGURO, M., CRUZ, J. Avaliação do efeito de múltiplos estresses na ecofisiologia da espécie vegetais de manguezais da Baía de Todos os Santos. In: ERBOT, 22. **Livro de Resumos**, Feira de Santana – Bahia, p.101, 2000.
- ANDRADE, C. L. N. **Biogeoquímica do ambiente estuarino do rio Passa vaca em área urbana de salvador, BA**. Salvador, 2011. 117f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, 2011.
- ARAGON, G.T., PIRES, V.S., LACERDA, L.D. e PATCHINEELAM, S.R. Distribuição espacial de nutrientes e metais pesados em sedimentos e águas superficiais em um ecossistema de manguezal. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v.1, p.365-385, 1986.
- ARAÚJO, B. R. N. **Diagnóstico Geoambiental de zonas de manguezal do estuário do rio Itanhém, município de Alcobaça – Região extremo sul do Estado da Bahia**. Salvador. 2000. 159 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) - Universidade Federal da Bahia, 2000.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for Extraction of acid digestion of siliceous and organically based matrices**. Washington: ASTM, 1996.
- BARBER, S.A. **Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach**. New York: John Wiley, 1995. 414 p.
- BERNINI, E., SILVA, M. A. B. da, CARMO, T. M. S. do, CUZZUOL, G. R. F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, v.29, n.4, p.689-699, 2006.
- BIRD, G., BREWER, P. A., MACKLIN, M. G., BALTEANU, D., DRIGA, B., SERBAN, M., ZAHARIA, S. The Solid State Partitioning of Contaminant Metals and As in River Channel Sediments of the Mining Affected Tisa Drainage Basin, Northwestern Romania and Eastern Hungary. **Applied Geochemistry**, v.18, p.1583- 1595, 2003.

BLOM, C. W. P. M. Adaptations to Flooding Stress: From Plant Community to Molecule. **Plant biology**, v.1, p.261-273, 1999.

BOAVENTURA, S.F. Distribuição de metais traço em superfície no Município de Madre de Deus, Bahia. Salvador. 2011. 71f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e meio ambiente) – Universidade Federal da Bahia, 2011.

BRITO, M.E.B. **Estudos biogeoquímicos no manguezal da região estuarina de Valença – Bahia**. 2006. 172f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Geoquímica e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

BURTON, G. A. J. Sediment quality criteria in use around the world. **Limnology**, v.3, p.65-75. 2002.

CARDOSO, L. M.N, CHASIN, A.A.M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Salvador: CRA – NEAMA, 2001.

CARVALHO, F. M.; SILVANY NET, A. M.; TAVARES, T. M.; COSTA, A. C. A.; CHAVES, C. R.; NASCIMENTO L. D.; REIS, M.A. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Publica**, v. 13, n. 1, p. 19-24, 2003.

CARVALHO, M. F. B. O. **Modelo AVS contribuindo na avaliação do grau de remobilização e da biodisponibilidade de metais em ecossistemas aquáticos**. Niterói, 2001. 220f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Departamento de geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 2001.

CHAPMAN, P. M. The Sediment Quality Triad approach to determining pollution-induced degradation. **Science of the Total Environment**, v.97/98, p.815-823, 1990.

CINTRÓN, G.; RODRIGUES, F.O.; ROQUETTI-HUMAYTÁ, M. H. et al. Avaliação dos teores de metais pesados em três áreas de manguezais da Baixada Santista. São Paulo: CETESB, s.d. 10 f. (Relatório interno).

DI TORO, D. M.; J. D. MAHONY; D. J. HANSEN; K. J. SCOTT; M. B. HICKS; S. M. MAYR; M. S. REDMOND. Toxicity of cadmium in sediments : the role of acid – volatile sulfide. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.9, p. 1487 – 1502. 1990.

DIAS-BRITO, D., MOURA, J.A, BRONNIMANN, P. Aspectos ecológicos, geomorfológicos e geobotânicos da planície de maré de Guaratiba, R.J. In: SIMPÓSIO DO QUATERNÁRIO DO BRASIL, 4. 1982. **Ata...**, p. 153-174, 1982.

DUKE, N. **Australia's mangroves: the authoritative guide to Australia's mangrove plants**. Brisbane: University of Queensland, 2006. 200 p.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 212 p, 1997.

FAGNANI, E. **Mercúrio e sulfetos volatilizáveis por ácidos na bacia do rio Jundiá – SP.** 2009. 253 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, 2009.

FANG, T.; LI, X.; ZHANG, G. Acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in the sediment cores of the Pearl River Estuary, South China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 61, n.3, p. 420-431, 2005.

FERREIRA, L.M.S.L. **Modificação na composição química e anatomia da folha de *Avicennia schaueriana* Stapf e Leechman do manguezal da Baía de Aratu e Baía de Iguape - Baía de Todos os Santos – BA.** 2002. 58f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia, 2002.

FISZMAN, M.; PFEIFFER, W.C.; LACERDA, L.D. Comparison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J. **Science and Technology Letters**, v. 5, p. 567-575, 1984.

FRUEHAUF, S. P. ***Rhizophora mangle* (Mangue vermelho) em áreas contaminadas de manguezal na Baixada Santista.** 2005. 223 f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Universidade de São Paulo, 2005.

GARCIA, K.S. **Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção nordeste da Baía de Todos os Santos.** Rio de Janeiro. 2009. 123f. Tese (doutorado) – Universidade Federal Fluminense, 2009.

GARCIA, K. S. **Estudos biogeoquímicos em folhas de *Avicennia shaueriana* Stapf & Leechman em zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus-BA.** 2005. Dissertação (Mestrado em geoquímica ambiental). Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia –UFBA, Salvador, BA. 2005.

GARCIA, K. S., OLIVEIRA, O. M. C., ARAÚJO, B. R. N. Biogeoquímica de folhas de *Avicennia shaueriana* Stapf & Leechman na área norte da Baía de Todos os Santos. In QUEIROZ, A. F. S.; CELINO, J. J. (Org.). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos.** 1. ed. Salvador: EDUFBA, 2008, n.1, 298 p, cap.11, p. 213-232.

GEHLEN, M., MUCCI, A., BOUDREAU, B. Modelling the distribution of stable carbon isotopes in porewaters of deep-sea sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 18, p. 2763- 2773, 1999.

GLÓRIA, B., CARMELLO-GUERREIRO, S. M. In: CUONG, D., BAYEN, S., WURL, O., KARUPPIAH, S., WONG, K.K.S, SIVASOTHI, N., OBBARD, J.P. Heavy metal contamination in mangrove habitats of Singapore. **Anatomia vegetal**, v. 50, p. 1732-1738, 2003.

GONÇALVES, M. V. P. **Análise de plantas de mangue como bioindicadoras da qualidade ambiental nas ilhas de Tinharé e Boipeba, município de Cairu, Bahia, Brasil.** 2010. 144f.



Dissertação (Mestrado Profissional em planejamento ambiental) – Universidade Católica do Salvador, 2010.

HADLICH, G. M., UCHA, J. M. Apicuns: Aspectos gerais, evolução recente e mudanças climáticas globais. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v.10, n. 2, p. 13-20, 2009.

HADLICH, G. M., UCHA, J. M., CELINO, J. J. Apicuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química. In: Queiroz, A. F. de S.; Celino, J. J. (Org.). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, 2008. cap. 2, p. 59-72.

HAN, J., MA, D., QUAN, X., WANG, J., YAN, Q. Bioavailability of zinc in the sediment to the estuarine amphipod *Grandidierella japonica*. **Hydrobiologia**, v. 541, n.1, p. 149-154, 2005.

HARBINSON, P. Mangrove muds-a sink and a source for trace metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, n.6, p. 246-250, Great Britain, 1986.

HARTWELL, S. I., DAWSON, C. E., DURELL, E. Q., ALDEN, R. W., ADOLPHSON, P. C., WRIGHT, D. A., COELHO, G. M., MAGEE, J. A. Integrated measures of ambient toxicity and fish community diversity in Chesapeake Bay tributaries. **Ecotoxicology**, v.7, n.1, p.19-35, 1998.

HATJE, V.; BARROS, F.; FIGUEIREDO, D.G.; SANTOS, V.L.C.S.; PESO-AGUIAR, M.C. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 969-987, 2006.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades: Madre de Deus**. 2009. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>> Acesso em: 07 jan. 2012.

ICMM – International Council of Mining and Metals. **Metals Environmental Risk Assessment Guidance (MERAG)**. Londres, UK: ICMM. 2007.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, **Spectrochimica Acta**, v. 338, p. 247-269, 1975.

JACOBS, L.; EMERSON, S.; SKEI, J. 1985. Partitioning and transport of metals across the O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S interface in a permanently anoxia basin, Framvaren Fjord, Norway. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 49, p. 1433-1444, 1985.

JANSSEN, C. R., HEIJERICK, D. G., DE SCHAMPHELAERE, K. A. C., ALLEN, H.E. Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. **Environment International**, v. 28, p. 793- 800, 2003.

JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 378-386, 2004.

KLAASSEN, C., WATKINS, J. B. **Toxicologia: a ciência dos tóxicos**. 5. ed. Portugal: McGraw-Hill, 2001. 864 p.

LACERDA, L. D. Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. **Ecosystems Occasional Papers**, v. 2, p. 65, 1998.

LACERDA, L.D. **Biogeoquímica de metais pesados em ecossistemas de manguezal**. 1994. Niterói. 68p. Tese (Concurso para Professor Titular) - Universidade Federal Fluminense. 1994.

LACERDA, L.D., MAIA, L.P.M., MONTEIRO, L.H.U., SOUZA, G.M., BEZERRA, L.J.C., MENEZES, M.O.T. de. Manguezais do nordeste e mudanças ambientais. **Ciência Hoje**, v.39, n. 229, p. 24-29, 2006.

LACERDA, L.D., REZENDE, C.E., JOSÉ, D.V., FRANCISCO, M.C. Metallic composition of leaves from the Southeastern Brazilian coast. **Revista Brasileira de Biologia**. n. 46, p. 395-399, 1986.

LAMBERTI, A. Contribuição ao conhecimento da ecologia das plantas do manguezal de Itanhaém. **Boletim de Botânica**, v. 317, n. 23, 127 p, 1996.

LARNER, B. L., PALMER, A. S., SEEN, A. J., TOWNSEND, A. T., A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. **Analytica Chimica Acta**. v. 608, p. 147-157, 2008.

LASORSA, B.; CASAS A. A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. **Marine Chemistry**, v.52, p.211-220, 1995.

LEBIGRE, J.M. **Les marais à mangrove et les tannes**. Disponível em: <[http://www.futura-sciences.com/fr/print/comprendre/dossiers/doc/t/geographie/d/lesmarais-amangrove-et-les-tannes\\_683/c3/221/p1/](http://www.futura-sciences.com/fr/print/comprendre/dossiers/doc/t/geographie/d/lesmarais-amangrove-et-les-tannes_683/c3/221/p1/)>. Acesso em: 03 dez. 2012.

LEE, B. G.; GRISCOM, S. B.; LEE, J. S.; CHOI, H. J.; KOH, C. H.; LUOMA, S. N.; FISHER, N. S. Influences of Dietary Uptake and Reactive Sulfides on Metal Bioavailability from Aquatic Sediments. **Science**, v. 287, n. 5451, p. 282-284, 2000.

LI, X.D. Thornton I. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. **Applied Geochemistry**, v.16, p.1693-1706, 2001.

LIMA, D. F. **Análises preliminares dos indicadores físico-químico de água para avaliação de impactos no manguezal da praia do Cação, Madre de Deus – BA**. 2006. 67f. Monografia (Graduação) – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Católica do Salvador, Salvador, 2006.

MA, L. Q.; RAO, G. N. Chemical Fractionation of Cadmium, Copper, Nikel and Zinc in Contaminated Soils. **Journal Environmental Quality**, v.26, p.259-264, 1997.

- MACÊDO, N. A. Estudo anatômico das folhas de plantas arbóreas do manguezal. **Natura**, v.5, n. 83, p. 110-135, 1983.
- MALAVOLTA, E., VITTI, G.C., OLIVEIRA, S.A. de. **Avaliação nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa do Potássio e do Fósforo, 1997. 319 p.
- MANN, A. W. Strong versus weak digestions: ligand-based soil extraction geochemistry. **Geochemistry: Exploration, Environment Analysis**, v. 10, p. 17-26, 2010.
- MARIANI, C. F. **Reservatório Rio Grande: caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, 2006.
- MARIUS, C. **Mangroves du Senegal et de la Gambie**. Ecologie – pédologie – géochimie, mise en valeur et aménagement. Paris: Orstom, 357p, 1985.
- MARKERT, B. Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment. In: SCHÜRMANN, G., MARKERT, B. **Ecotoxicology: Ecological Fundamentals, Chemical Exposure and Biological Effects**. 1998.
- MARTINS, R.A.C., BERNINI, E., REZENDE, C. E. Biometria foliar e herbivoria de espécies do manguezal do estuário do rio Itabapoana, divisa entre os estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIAS DO MAR, 12., 2007, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Associação Brasileira de Oceanografia, 2007.
- MAZONI, P., MINAS, R. **Poluição por chumbo em Santo Amaro da Purificação**. IDA – Instituto para o Desenvolvimento Ambiental. Disponível em: <<http://www.ida.org.br/denuncias/77-poluicao/173-poluicao-por-chumbo-em-santo-amaro-da-purificacao>>. Acesso em: 12 jan. 2009.
- MCGRATH, A.; PAQUIN, P. R.; DI TORO, D. M.; Use of the SEM and AVS approach in predicting metal toxicity in sediments **Fact sheet on environmental risk assessment**, n.10, p. 1-7, 2002.
- MCLAUGHLIN, J. L.; ROGERS, L. L.; ANDERSON, J. E. The use of biological assays to evaluate botanicals. **Drug Information Journal**, v. 32, n. 2, p. 513–524, 1998.
- MILLER, G. T.; SPOOLMAN, S. **Environmental Science**. 14 ed. Brooks/Cole:USA, 2012.
- MITHÖFER, A., SCHULZE, B., WILHELM, B. Biotic and heavy metal stress response in plants: evidence for common signal. **FEBS Letters**, v. 566, p. 1-3, 2004.
- MOLISANI, M.M.; KJERFVE, B.; SILVA, A.P.; LACERDA, L.D. Water discharge and sediment load to Sepetiba Bay from an anthropogenically-altered drainage basin, SE Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 331, p. 425-433, 2006.

MUDROCH, A., AZCUE, J. **Manual of Aquatic Sediment Sampling**. Florida, EUA: CRC Press, 1995.

NEVES, D. M.C. **Análise de sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos no sedimento do sistema estuarino dos rios Piraquê-Açu e Piraquê-Mirim (Aracruz-ES)**. 2008. Monografia (Graduação em Oceanografia). Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.

NIST - National Institute of Standard and Technology. **NIST 1515: Apple leaves**. Gaithersburg, MD, USA.

NIZOLI, E. C.; LUIZ-SILVA, W. O papel dos sulfetos volatilizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados de um estuário tropical, no sudeste do Brasil. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p.365-372, 2009.

NOBI, E.P.; DILIPAN, E.; THANGARADJOU, T.; SIVAKUMAR, K.; KANNAN, L. Geochemical and geostatistical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, Índia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, p. 253-264, 2010.

ODUM, W.E.; MCLVOR, C.C.; SMITH, T.J. **The ecology of the mangroves of South Florida: a community profile**. Washington, DC: U.S. Fish and Wildlife Service, Office of Biological Services, 1982. 144 p.

OLIVEIRA, O. M. C., CRUZ, M. J. M., QUEIROZ, A. F. S. Comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu-Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v.13, n. 2, p. 1-8, 2009.

OLIVEIRA, O.M.C. **Diagnóstico geoambiental em zonas de manguezal da baía de Camamu - BA**. 2000. 249 f. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal Fluminense, 2000.

ONOFRE, C.R.E., CELINO, J.J., NANO, R.M.W., QUEIROZ, A.F.S. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 7, n. 2, p. 65-82, 2007.

PAOLIELLO, M. M. B., CHASIN, A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, NEAMA, 2001.

PEDROSO, M. de F. M., LIMA, I. V. **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Salvador: CRA, NEAMA, 2001.

PERIN, G., FABRIS, R., MANENTE, S., WAGENER, R. A., HAMACHER, C., SCOTTO, S. A. Five-Year Study on the Heavy Metal Pollution of Guanabara Bay Sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and Evaluation of the Metal Bioavailability by Means of Geochemical Speciation. **Water Resources**, v.31, n.12, p. 3017- 3028, 1997.

- PIMENTEL, M.S. A influência da instalação do Terminal Almirante Alves Câmara nos índices socioeconômicos do município de Madre de Deus. **Cadernos NPGA**, Salvador, v. 3, n. 1, p. 1-22, 2006. Disponível em <<http://www.cadernosnpga.ufba.br>>. Acesso em: 28 jan. 2012.
- PIRES, A.M.M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais pesados originários de biossólidos**. Piracicaba, 2003. São Paulo. 106 p. Tese de doutorado. ESALQ (Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz)- USP. 2003.
- PROST, M. T. (Coord.). **Projeto Manguezais paraenses: recursos naturais, usos sociais e indicadores para a sustentabilidade**. Belém: MCT/Museu Paraense Emilio Goeldi, SECTAM, 2001. CD-ROM. (Programa de Estudos Costeiros, PEC; Relatório Final).
- QUEIROZ, A. F. de S., CELINO, J. J. Manguezais e Ecossistemas estuarinos na Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ, A. F. DE S., CELINO, J. J. **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador UFBA. 300, 2008.
- RAMOS, M. G. M.; GERALDO, L. P. Avaliação das espécies de plantas *Avicennia schaueriana*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle* como bioindicadoras de poluição por metais pesados em ambientes de mangues. **Engenharia sanitária e ambiental**, v.12, n, 4, p. 440-445, 2007.
- RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**, Amsterdam, v. 46, n. 3, p.449- 455, 1998.
- RICKLEFS, R.S.; R.E. LATHAM. Global patterns of diversity in mangrove floras. In: RICKLEFS, R.E.; SCHLUTER, D. (Eds.). **Species diversity in ecological communities, historical and geographical perspective**. Chicago: The University of Chicago Press, 1993, p. 215-229. 432 p.
- RODRIGUES, K. M. R., SANTOS JÚNIOR, W. S. D. dos., ROCHA, S. R. S., ARAÚJO, Bárbara R. N. de. Avaliação dos teores de cátions metálicos encontrados em folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman, em zonas de manguezal do município de São Francisco do Conde - BA, utilizando-se diferentes processos de moagem. In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL MANGROVE, 2003. Salvador. **Mangrove 2003: Connecting research and participative management of estuaries and mangroves**, p. 249-249, 2003.
- ROSS, J. L. S. Análise empírica da fragilidade dos ambientes naturais e antropizados. **Revista do Departamento de Geografia**, n. 8, 1994.
- SASTRE, J.; SAHUQUILLO, A.; VIDAL, M.; RAURET, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua régia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, p. 59-72, 2002.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Perfil dos ecossistemas litorâneos brasileiros, com especial ênfase sobre o ecossistema manguezal. **Publicação Especial Instituto Oceanografia**, v. 7, p. 1-16, 1989.

SCHNITZLER, P.C.; GRASSI, M.T.; QUINAIA, S.P. Aplicação de planejamento fatorial a protocolo de extração e fixação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) em amostras de sedimentos. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1315-1320, 2009.

SILVA, C.A.R.; LACERDA, L.D.; REZENDE, C.E. Heavy metal reservoirs in a red mangrove forest. **Biotropica**, v. 22, p. 339-345, 1990.

SILVA, C.S., PEDROSO, M. F. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: CRANEAMA, v.5, 2001.

SILVA, J. N.; MARTINS, M. B. G.; CAVALHEIRO, A. J. Caracterização anatômica e perfil químico da lâmina foliar de *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn, de manguezais impactados e não impactados do litoral de São Paulo. **Iheringia, Série Botânica**, Porto Alegre, v. 65, n. 2, p. 123-132, 2010 (a).

SILVA, J. N.; MARTINS, M. B. G.; CAVALHEIRO, A. J. Caracterização anatômica e perfis químicos de folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf. & Leech. Ex moldenke E *Rhizophora mangle* L. de manguezais impactados e não impactados do litoral paulista. **Insula**, Florianópolis, n. 39, p. 14-33, 2010 (b).

SILVA, M. A. B., BERNINI, E., CARMO, T. M. S. Características estruturais de bosques de mangue do estuário do rio São Mateus, ES, Brasil. **Acta Botanica Brasílica**, v. 19, n. 3, p. 465-471, 2005.

SILVÉRIO, P. F. **Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimento para metais**: experimento de campo e laboratório. São Carlos. 2003. 145f. Tese. (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) - USP, 2003.

SILVÉRIO, P.F. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, n. 8, n. 3, p. 313- 322, 2005.

STATSOFT INC. **Statistica Versão 7.0**. Statsoft®, Tulsa (OK): USA. 2004.

TAIZ, L., ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. Ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

TANIZAKI-FONSECA, K. **Biogeoquímica de metais pesados na rizosfera de plantas de um manguezal da Baía de Sepetiba**. 1994. Mestrado (Programa: Geociências). Universidade Federal Fluminense – UFF. 1994. Disponível em: <<http://www2.uerj.br/~ambiente/banco%20de%20teses/geoq.htm>> Acesso em: 19 set. 2012.

TAVARES, T. M., CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

TÁVORA, B.S. Monitoramento de mudas de plantas manguezal, *Rhizophora mangle* replantadas em áreas degradadas, na região do rio santo amaro, no Município do Guarujá/SP. **Revista Ceciliana**, v. 3, n.1, p. 37-39, 2011.

TEÓDULO, M.J.R. et al. Comparação de métodos de extração parcial de metais traço em solos e sedimentos de um estuário tropical sob influência de um complexo industrial portuário, Pernambuco, Brasil. **Estudos Geológicos**. v.13, n. 1, p.23- 34, 2003.

TORRES, R.F., LACERDA, L.D., AGUIAR, J.E. Biodisponibilidade de Cu e Pb em sedimentos de um canal de maré afluyente do estuário do Jaguaribe – CE: In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA, 3; CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE OCEANOGRAFIA, 1, 2008, Fortaleza. **Resumos Expandidos...** Balneário Camboriú: Associação Brasileira de Oceanografia, 2008.

USEPA - United States. Environmental Protection Agency. **EPA 3052**: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington: USEPA, 1996.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms**: metal mixtures (Cadmium, Copper, Lead, Nickel, Silver, and Zinc). Washington: USEPA, 2005.

USERO, J., GAMERO, M, MORILLO, J, GRACIA, I. Comparative estudy of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. **Environment International**, v. 24, n.4, p.487 – 496p, 1998.

VAN GRIETHUYSEN, C., GILLISSEN, F., KOELMANS, A.A. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. **Chemosphere**, v. 47, n.4, p.395-400, 2002.

VANNUCCI, A., L., REZENDE, M., H. **Anatomia vegetal**: noções básicas. Goiânia: Universidade Federal de Goiás, 2003. 190 p.

VANNUCCI, M. **Os manguezais e nós**: uma síntese de percepções. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

VANTHUYNE, M., MAES, A. Metal speciation in sulphidic sediments: A new method based on oxidation kinetics modelling in the presence of EDTA. **Science of the Total Environment**, v. 367, n.1, p. 405-417, 2006.

WANILSON, L.S., MATOS, R. H. R., KRISTOSCH, G. C. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos – Cubatão (SP). **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 753-756, 2005.

WEI, M.; YANWEN, Q.; BINGHUI, Z.; LEI, Z. Heavy metal pollution in Tianjin Bohai Bay, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 814-819, 2008.

ZHOU, Y., ZHAO, B., PENG, Y., CHEN, G. Influence of mangrove reforestation on heavy metal accumulation and speciation in intertidal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 8, p.1319-1324, 2010.