



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



SARA FERREIRA BOAVENTURA

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SUPERFÍCIE NO
MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS, BAHIA**

**Salvador
2011**

SARA FERREIRA BOAVENTURA

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SUPERFÍCIE NO
MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS, BAHIA**

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.

Orientadora: Prof^a Dr^a Gisele Mara Hadlich

Co-orientador: Prof. Dr. Joil José Celino

**Salvador
2011**

B662 Boaventura, Sara Ferreira.
Distribuição de metais traço em superfície no Município de Madre de Deus, Bahia / Sara Ferreira Boaventura. - Salvador, 2011.
70f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Gisele Mara Hadlich
Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 2011.

1. Geoquímica ambiental – Madre de Deus (BA.). 2. Sedimentos. 3. Metais. 4. Manguezais. 5. Ecossistema. I. Hadlich, Gisele Mara. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências. III. Título.

CDU: 550.4:504.05(813.8)

SARA FERREIRA BOAVENTURA

**DISTRIBUIÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SUPERFÍCIE NO
MUNICÍPIO DE MADRE DE DEUS, BAHIA**

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^a Dr^a Gisele Mara Hadlich (Orientadora)
Doutora em Geografia pela Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. George Satander Sá Freire
Doutor em Geologia pela Université de Nantes, França
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. José Martin Ucha
Doutora em Geologia pela Universidade Federal da Bahia, Brasil
Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia - IFBA

Prof^a. Dr^a. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Doutora em Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal Fluminense, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Para aqueles que vivem dos manguezais da Ilha de Madre de Deus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de aprendizado, permitindo a minha vida da forma que ela é.

Agradeço a minha família por ser motivação e apoio fundamental para realização dos meus ideais.

Agradeço à Gisele, por ter acreditado em meu potencial desde a seleção do Mestrado e por ter conduzido a minha orientação com a maestria que lhe é peculiar, me dando norte e me fortalecendo para a conclusão desta etapa de minha vida.

Agradeço à Letícia Vieira, pela confiança depositada na minha capacidade de conciliar o Mestrado com as minhas atribuições profissionais e por ser, para mim, um exemplo de ser humano a seguir.

Ao meu co-orientador, Prof. Joil, pelo aprendizado oportunizado ao longo das disciplinas cursadas, por todas as contribuições para confecção dos artigos e por estar *on-line* sempre que precisei!

Aos meus amigos incentivadores, sejam aqueles que viram nascer o desejo de cursar o mestrado e/ou acompanharam os momentos de tensão na trajetória do curso, sentindo juntamente comigo satisfação pela finalização do trabalho. Em especial agradeço a: Ribamar Holanda, Geisa Fonseca, Ângela Santana, Glenda Melo, Thiago das Virgens, Neli de Melo, Ciranda Ferrari, Verena Rego e Marla Rodrigues.

Aos amigos que conheci na trajetória acadêmica, Rose e Ícaro, sem os quais certamente não teria chegado até aqui.

Aos estagiários, voluntários e técnicos do LEPETRO pelo apoio e dedicação no trabalho de campo e análises.

A todos os professores do POSPETRO que muito contribuíram ao longo do curso, transmitindo o saber e incentivando a construção do conhecimento científico.

O homem nasceu para aprender, aprender tanto quanto a vida lhe permita.

Guimarães Rosa (1983)

RESUMO

O desenvolvimento desta pesquisa está contemplado no projeto “Disponibilidade de metais-traço na Baía de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto 4493/2009, financiamento FAPESB - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia). A Baía de Todos os Santos – BTS contempla ambientes costeiros que são constituídos por diversos ecossistemas vulneráveis às atividades relacionadas à expansão urbana e ao escoamento da produção industrial através de portos e terminais marítimos. Estas atividades podem disponibilizar para o ambiente compostos e elementos potencialmente contaminantes, dentre os quais se destacam os metais traço. O objetivo deste trabalho foi analisar a distribuição de metais traço no município de Madre de Deus, Bahia, em solos de encostas, em apicuns e em manguezais. Foram determinados, em amostras superficiais de solos e de sedimentos, os metais Cu, Zn, Mn, Fe, Cr e Ni através da técnica de extração parcial, bem como pH, Eh, salinidade, granulometria, nitrogênio total, carbono orgânico e fósforo. Nas amostras de apicuns e manguezais foram realizadas também análises de sulfetos voláteis em ácido (SVA) e metais extraídos simultaneamente (MES: Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, Al, Cd e Pb). Os resultados foram tratados de formas distintas, originando três avaliações a respeito da presença dos metais em Madre de Deus, apresentados sob forma de artigos científicos. Inicialmente a avaliação da presença dos metais traço no meio (extração parcial) foi realizada utilizando a Análise em Componente Principal (ACP), considerando os três ambientes costeiros (manguezal, apicum e encosta). Os resultados mostraram que há diferenças entre os três ambientes, exceto para Cu, Zn e Cr. Ni não foi identificado nas amostras. Nos manguezais, a fração fina dos sedimentos determina a distribuição dos metais. Nos apicuns não há associação de metais com a granulometria, e o excesso de sais e o baixo teor de C.O. contribuem secundariamente para explicar a variação dos dados. Nas encostas, com predomínio de areia em superfície, a distribuição dos metais é fortemente influenciada pela presença de C.O. e de Mn. Em seguida foram calculados dois índices de contaminação por metais (Grau de Contaminação modificado e Índice de Geoacumulação) para a área de estudo dividida em dois setores considerando a influência antrópica na área. Esta análise revelou diferenças entre os dois setores no que se refere aos índices de contaminação por Mn, Cu e Zn, o que não foi evidenciado através da estatística clássica. A avaliação foi finalizada com a análise da biodisponibilidade de metais traço (Cu, Zn, Cd, Pb e Ni), verificada através dos resultados de determinação de metais a partir da extração SVA-MES. Os resultados mostraram a não disponibilidade destes metais nos manguezais e disponibilidade em apenas um ponto no apicum com alta concentração de Ni. Evidenciou-se, também, a correlação entre as concentrações de MES (inclusive de Al, Mn e Fe), de SVA e de metais extraídos parcialmente.

Palavras-chave: geoquímica, metais-traço, manguezal, apicum, encostas, Madre de Deus, Baía de Todos os Santos.

ABSTRACT

This research is included in the development of the project "Availability of trace metals in the Todos os Santos Bay: applying methods Tessier and AVS-SEM" (project 4493/2009, FAPESB – *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia*). The Todos os Santos Bay includes coastal environments that are composed of various ecosystems vulnerable to activities related to urban sprawl and industrial production transport through ports and maritime terminals. These activities can provide the environment for potentially contaminating elements and compounds, including trace metals. The aim of this study was to analyze the distribution of trace metals in the Madre de Deus municipality, Bahia State, in soils of hillsides, in salt flat areas and in mangroves. Cu, Zn, Mn, Fe, Cr and Ni were determined in samples of surface soil and sediments using the partial extraction technique. The parameters pH, Eh, salinity, granulometry, total-N, organic carbon - O.C. and phosphorus were also determined. In samples of salt flats and mangroves were also analyzed the acid volatile sulphides (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM: Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, Al, Cd and Pb). The results were treated differently resulting in three assessments concerning the presence of metals in Madre de Deus, presented in the form of scientific papers. Initially the assessment of the presence of trace metals (partial extraction) was performed using the Principal Component Analysis (PCA) considering the three coastal environments (mangroves, salt flats and hillsides). The results showed that there are differences between the environments, except for Cu, Zn and Cr. Ni was not detected in the samples. In mangroves, the fine fraction of sediments determines the distribution of metals. In salt flats no association of metals with grain size was detected, and excess salts and low O.C. secondarily contribute to explain the data variation. In the hillsides with predominantly sandy surface, the distribution of metals is strongly influenced by the presence of O.C. and Mn. After this analysis, there were calculated two indexes of metal contamination (modified Degree of Contamination and Geoaccumulation Index) for the study area divided into two sectors considering the anthropogenic influence. This analysis revealed differences between the two sectors with regard to degree of contamination by Mn, Cu and Zn. These differences were not founded by classical statistics. The evaluation was completed with the analysis of metal bioavailability (Cu, Zn, Cd, Pb and Ni), verified by results of metals extracted by AVS-SEM protocol. The results showed the non-availability of these metals in mangroves, and availability in only one point on the salt flats with high concentration of Ni. Statistical correlations were founded between the concentrations of MES (including Al, Mn and Fe), SVA and metals extracted partially.

Keywords: geochemical, trace metal, mangrove, salt flat area, Madre de Deus.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS TRAÇO EM ENCOSTAS, MANGUEZAIS E APICUNS	14
2.1 INTRODUÇÃO.....	15
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
2.4 CONCLUSÕES	24
2.5 AGRADECIMENTOS	25
2.6 REFERÊNCIAS	25
3. ÍNDICES DE CONTAMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM ENCOSTAS, MANGUEZAIS E APICUNS, MADRE DE DEUS, BAHIA.....	28
INTRODUÇÃO.....	30
MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
COLETA E ANÁLISES DE AMOSTRAS	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
CONCLUSÕES	40
AGRADECIMENTOS	41
REFERÊNCIAS	42
4. DISPONIBILIDADE DE METAIS EM MANGUEZAIS E APICUNS AVALIADA POR EXTRAÇÃO SVA-MES	50
4.1 INTRODUÇÃO.....	51
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.4 CONCLUSÕES	58
4.5 AGRADECIMENTOS	59
4.6 REFERÊNCIAS	59
5. CONCLUSÕES GERAIS	62
REFERÊNCIAS	63
ANEXO: Carta de submissão à Revista Geociências.....	70

1. INTRODUÇÃO

Ambientes costeiros englobam diversos ecossistemas estuarinos, incluindo entre eles os manguezais e apicuns. Os manguezais são ambientes característicos de regiões tropicais e subtropicais, sendo um tipo de ecossistema estuarino de transição entre ambiente terrestre e aquático. Na faixa entre os manguezais e encostas ou no interior de manguezais podem ser encontradas planícies hipersalinas denominadas apicuns, que são caracterizadas pela ausência de vegetação ou vegetação rara (DUKE, 2006; LEBIGRE, 2007; HADLICH et al., 2008; QUEIROZ; CELINO, 2008).

Considerado um dos ecossistemas mais produtivos do planeta, o manguezal abriga vasta gama de espécies animais e vegetais. A rica biodiversidade e a localização geográfica dos manguezais propiciam a exploração destas áreas, tanto para a prática do extrativismo quanto para implantação de portos e outras instalações que facilitam o escoamento marítimo de diversos produtos. Os manguezais, apicuns e outros ecossistemas litorâneos são ambientes extremamente vulneráveis à introdução de elementos potencialmente contaminantes pelas atividades humanas. Este fato motiva em todo o mundo a necessidade de pesquisas científicas para o melhor conhecimento dos processos que envolvem a dinâmica destes ambientes, bem como a avaliação da contaminação ocasionada por atividades antrópicas.

A Baía de Todos os Santos, conhecida como BTS, está inserida neste contexto. Segunda maior baía brasileira, está localizada entre as falhas geológicas de Salvador e de Maragogipe, sendo circundada por 177,6 km² de manguezais e 10,6 km² de apicuns (HADLICH et al., 2008) localizados a jusante de encostas com características variadas formadas sobre rochas sedimentares da Bacia do Recôncavo (LESSA et al., 2000). Nela estão instalados dez terminais portuários e, nos municípios que a circundam, há diversas instalações industriais, incluindo uma refinaria de petróleo (HATJE; ANDRADE, 2009). Dados do IBGE (2000) apontam que em torno de 3 milhões de pessoas vivem às margens da baía, em 12 municípios, incluindo a capital do estado da Bahia e 35 ilhas.

A baía sofre forte influência das massas oceânicas, com a salinidade variando entre 28 e 36. O volume de água doce proveniente dos corpos hídricos fluviais que circundam a baía é duas ordens de grandeza inferior à contribuição de água do Oceano Atlântico (LEÃO; DOMINGUEZ, 2000).

A precipitação média anual na região da BTS pode chegar a 2.142 mm, com chuvas concentradas entre abril e junho (CRA, 2004). A temperatura pode atingir a máxima de 30 °C,

com valores mais altos registrados entre janeiro e março. A umidade atinge o pico no mês de maio (83%) e a sazonalidade é marcante para as diversas variáveis climatológicas (LESSA et al., 2009).

A instalação de atividades de exploração e refino de petróleo na região norte da BTS foi favorecida por processos geológicos que promoveram a geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos (QUEIROZ, CELINO, 2008). Juntamente desenvolveram-se importantes áreas urbanas e complexos industriais. A intensificação das atividades antrópicas nesta região gera preocupação quanto ao potencial de poluição desta zona estuarina, que abriga ambientes de relevância para o equilíbrio ecológico e, ainda, protegidos legalmente pois integra áreas de preservação permanentes e estão inseridos em uma Área de Proteção Ambiental Estadual, unidade de conservação de uso sustentável (BAHIA, 1999; BRASIL, 2000; 2002).

A região norte da BTS chama atenção pelo fato de ter sido pioneira na exploração e produção de petróleo no Brasil, com a instalação da Refinaria de Mataripe na década de 1950, atual Refinaria Landulpho Alves da Petróleo Brasileiro S.A., em São Francisco do Conde, município contíguo a Madre de Deus.

A Ilha de Madre de Deus possui como característica marcante a presença de aglomerações urbanas e industriais associadas às feições ambientais como manguezais, apicuns e vegetação de encosta. A ocupação da área destaca-se pela instalação do Terminal Almirante Álvares Câmara (TEMADRE), responsável pelo escoamento da produção da Refinaria, da Fábrica de Asfalto, de áreas de estocagem e armazenamento de derivados do petróleo e de uma malha dutoviária (PIMENTEL, 2006).

Madre de Deus é um município com alta densidade populacional (1525,7 habitantes/km²; IBGE, 2009), sendo este indicador associado à industrialização da cidade. Bradley et al. (1999) chamam atenção ao fato de que a presença da indústria no local parece ser maior que o contabilizado pela CONDER (33% da área do município), uma vez que a “sua presença está em todos os locais, seja através dos dutos e tanques que contornam toda a cidade, ou seja através da presença dos navios petroleiros” (p.9), conferindo ao município características de uma cidade indústria.

É notável a preocupação em todo mundo com a contaminação por metais em sedimentos (PENG et al., 2009) que, juntamente com a matéria orgânica, desempenham uma função importante na dinâmica dos contaminantes em ambientes de manguezal (LEÃO et al., 2008; RAMOS; SILVA et al., 2006). Os manguezais atuam como “filtros”, promovendo a retenção de contaminantes e o acúmulo de metais nas regiões costeiras (SILVA, 1998). Diversos pesquisadores têm se debruçado a estudar a presença de elementos contaminantes na

BTS, inclusive metais em sedimentos, principalmente Cu, Pb, Zn, Mn e Cd (PESO-AGUIAR, 2000; ANJOS, 2003; ONOFRE, 2007; CELINO, 2008).

Ambientes como encostas no entorno de manguezais e principalmente apicuns são menos enfocados, porém também sofrem influência de atividades antrópicas locais e/ou regionais, merecendo atenção em estudos de geoquímica ambiental. Em Madre de Deus predominam Argissolos (antigos Podzólicos Vermelho-Amarelo álico, BRASIL, 1981), solos ácidos com teor de alumínio superior a 50%. Em muitos casos, estes solos apresentam acentuada diferenciação de horizontes, destacando-se o horizonte B enriquecido com argila iluviada do horizonte A.

Nas pesquisas relacionadas à contaminação por metais em ecossistemas costeiros é comum encontrar os termos “metal pesado” e “metal tóxico” associando os efeitos adversos destes elementos à biota e à saúde humana. Estes, porém, são termos imprecisos, uma vez que a densidade do elemento não define sua toxicidade e esta, por sua vez, é relativa à concentração do elemento contaminante e à resposta dos organismos. A biodisponibilidade é o melhor caminho para entendimento do potencial de toxicidade dos elementos e seus compostos (IUPAC, 2002).

A definição “metais traço” é utilizada para caracterizar os metais encontrados em baixas concentrações, com teor em torno de parte por milhão em massa, ou menor, em substratos específicos como solo, planta, água subterrânea etc. Alguns autores também utilizam a terminologia “elementos traço” para designar elementos químicos que ocorrem no solo em concentrações abaixo de 100 mg kg^{-1} , sendo considerado por Hooda (2010) mais útil pois engloba metais, metalóides e não-metais, porém passível de se tornar uma definição vaga, quando inclui qualquer elemento independente de sua função química. A terminologia “metal traço”, portanto, está relacionada à baixa concentração em que são detectados os metais no meio.

O objetivo desta pesquisa consiste em avaliar a presença de elementos traço do grupo metais, em solos de encostas, em manguezais e em apicuns do município de Madre de Deus, Bahia.

A primeira etapa do trabalho, descrita no capítulo 2, consistiu na avaliação da geoquímica de metais traço nos manguezais, apicuns e encostas através de estatística multivariada, utilizando Análise em Componente Principal. O objetivo foi verificar, estatisticamente, a relação entre as variáveis ambientais e a presença de metais traço nos três ambientes estudados, manguezal, apicum e encosta.

A etapa seguinte (capítulo 3) teve como objetivo principal identificar índices de contaminação por metais nos ambientes, levando em consideração a influência antrópica na área. Para tanto a área de estudo foi fragmentada em dois setores: Fábrica de Asfalto e Quitéria-Suape. Conforme descrito por Christophoridis et al., (2009), foram calculados o Índice de Geoacumulação (*Geoaccumulation Index*) modificado e o Grau de Contaminação (*Degree of Contamination*) e identificados distintos graus de contaminação pelos metais estudados nos manguezais, apicuns e encostas de cada setor.

Por último (capítulo 4), foi verificada a disponibilidade dos metais para o meio, através dos resultados obtidos com a extração de Sulfetos Voláteis em Ácido (SVA) e Metais Extraídos Simultaneamente (MES) e a relação $\Sigma[\text{MES}]/[\text{SVA}]$. Esta relação possibilitou avaliar a biodisponibilidade dos metais através da análise do excesso de cátions metálicos que foram precipitados pelos sulfetos presentes no sedimento dos manguezais e apicuns.

Cada uma destas etapas de pesquisa resultou em artigos científicos, aqui apresentados, que foram submetidos a diferentes periódicos.

2. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS E METAIS TRAÇO EM ENCOSTAS, MANGUEZAIS E APICUNS

RESUMO.

A ocorrência de metais traço em ambientes costeiros está frequentemente relacionada a atividades antrópicas. Ambientes com diferentes características físico-químicas podem assumir diferentes padrões de distribuição destes elementos que podem ser avaliados estatisticamente utilizando a Análise de Componentes Principais - ACP, bastante utilizada para analisar variáveis com dimensões diferenciadas. A ACP foi aplicada no tratamento de dados (pH, Eh, salinidade, granulometria, C.O., N, P, Cu, Zn, Mn, Fe, Cr e Ni) determinados a partir de amostras de superfície de manguezais, de apicuns e de encostas do município de Madre de Deus, Bahia. Os resultados apontaram diferenças entre os três ambientes, porém essas diferenças não ocorrem para os metais-traço Cu, Zn e Cr. Nos manguezais, a fração fina dos sedimentos determina a distribuição dos metais. Nos apicuns, não há associação de metais com a granulometria, e o excesso de sais e o baixo teor de C.O. contribuem secundariamente para explicar a variação dos dados. Nas encostas, com predomínio de areia em superfície, a distribuição dos metais é fortemente influenciada pela presença de C.O. e de Mn.

Palavras-chave: geoquímica, metal traço, ACP.

PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS AND TRACE METALS IN HILLSIDES, MANGROVES AND SALT-FLAT AREAS.

ABSTRACT.

The occurrence of trace metals in coastal environments is often associated to human activities. Environments with different physicochemical characteristics may have different distribution patterns of these elements that can be statistically evaluated using Principal Component Analysis - PCA, widely used to analyze variables with different dimensions. PCA was applied in data analysis (pH, Eh, salinity, particle size, O.M., N, P, Cu, Zn, Mn, Fe, Cr and Ni) determined from surface samples of mangroves, hillsides and salt flats areas of Madre de Deus municipality, Bahia state. The results showed differences between the three environments, but these differences do not occur for the trace metals Cu, Zn and Cr. In mangroves, the fine fraction of sediments determines the distribution of metals. No association with grain size was found in the salt flats, and excess salts and low-CO secondarily contribute to explain the data variation. In the slopes with predominantly sandy surface the distribution of metals is strongly influenced by the presence of O.M. and Mn presence.

Keywords: geochemical, trace metal, PCA.

2.1 INTRODUÇÃO

Os ambientes costeiros são formados por diversos ecossistemas. O manguezal é um ambiente onde espécies vegetais e animais, bem como componentes geofísicos e geomorfológicos associados à hidrodinâmica fluvial e marinha, com as variações de maré, contribuem para os processos construtivos e erosivos que o configuram (MEDEIROS; KJERFVE, 1993; SCHAEFFER-NOVELLI et al., 2000; LACERDA, 2006). Associados aos manguezais é possível encontrar apicuns, que podem ser definidos como áreas planas de elevada salinidade ou acidez, desprovidas de vegetação ou com vegetação rasa, normalmente localizadas entre os manguezais e encostas próximas, na região de supra-maré, com granulometria variada (HADLICH et al., 2008; LEBIGRE, 2007; UCHA et al., 2005). A montante dos apicuns, ou em contato direto com os manguezais, encontram-se encostas.

Nas regiões costeiras comumente estão localizadas instalações portuárias e outras relacionadas a atividades antrópicas que, associadas a aglomerações urbanas, constituem fontes de inserção de metais nestes ambientes. A introdução destes elementos no meio pode causar impactos negativos, considerando a toxicidade do elemento, sua mobilidade e a possibilidade de disponibilização para os organismos. A dispersão e deposição dos metais traço e outros compostos em solos e em sedimentos está associada a fatores físicos, incluindo a topografia, direção dos ventos e escoamento superficial (MEIRELES et al., 2007; ALOUPI; ALGELIDIS, 2001; WONG et al., 2006).

A área tomada para estudo está inserida na Baía de Todos os Santos, que está circundada por 177,6 km² de manguezais e 10,6 km² de apicuns, localizados a jusante de encostas com características variadas (HADLICH et al., 2008). Os solos são caracterizados como Argissolos (antigos Podzólicos Vermelho-Amarelo álicos, apresentando o horizonte B textural e saturação de alumínio superior a 50%; BRASIL, 1981). São desenvolvidos sobre diversas rochas sedimentares da Bacia do Recôncavo datadas do final do Jurássico e principalmente Cretáceo, sendo toda a região da BTS diretamente afetada pelas variações do nível do mar ao longo do Mioceno (LESSA et al., 2000; DOMINGUEZ; BITTENCOURT, 2009).

A região da BTS, pioneira na exploração e produção de petróleo no Brasil, abriga importantes áreas urbanas e complexos industriais. Em sua porção norte encontram-se a Refinaria Landulpho Alves da Petróleo Brasileiro S.A. (RLAM), no município de São Francisco do Conde, e o Terminal Almirante Álvares Câmara (TEMADRE), em Madre de Deus. Este último município possui alta densidade demográfica (1525,7 habitantes/km²;

IBGE, 2009), sendo caracterizado pela presença de aglomerações urbanas e industriais associadas às feições ambientais como manguezais, apicuns e encostas. A intensificação das atividades antrópicas na região gera preocupação quanto ao potencial de poluição local, o que remete à necessidade de aprofundamento do conhecimento sobre a dinâmica geoquímica local.

A quantidade de dados gerados em uma avaliação geoquímica leva a uma tarefa complexa. Os dados podem ser melhor interpretados utilizando a estatística multivariada e técnicas computacionais. Para tratamento de dados multivariados, Selinus e Esbensen (1995) utilizaram processos estatísticos de forma a separar teores geoquímicos naturais de teores de origem antropogênica.

Moita Neto e Moita (1998) revisaram conceitos matemáticos sobre as técnicas de Análise de Componentes Principais (ACP) e de Agrupamento Hierárquico. A estatística multivariada forneceu as bases teóricas para a análise de um grande número de variáveis. A ACP é muito útil para se obter uma visão bidimensional de um conjunto de dados multidimensional.

Para Smith (2002), a ACP é considerada uma ferramenta útil em campos diversos. A técnica é comumente usada para encontrar padrões em dados de alta dimensão. O autor precede a descrição da ACP com a introdução de conceitos matemáticos como desvio-padrão, covariância, autovetores (*eigenvectors*) e autovalores (*eigenvalues*). Os autovetores fornecem as coordenadas das variáveis em relação aos eixos, enquanto os autovalores representam os eixos fatoriais ou o comprimento dos autovetores.

Portanto, a estatística univariada é útil para o cálculo de médias, identificação de funções de distribuição de probabilidade e detecção de anomalias, enquanto a análise multivariada tem importante papel no estudo de relações entre variáveis. A ACP reduz o número de variáveis dos dados originais para alguns fatores (ou componentes principais) e indica grupos de dados com comportamento similar.

O objetivo deste trabalho é determinar parâmetros físico-químicos e teores de metais traço em amostras de solos de encostas, de apicuns e de manguezais, e verificar relações entre estas variáveis utilizando ACP.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas 45 amostras na área, em superfície (0-10cm) nos três diferentes ambientes estudados: manguezal, apicum, encosta vegetada (Figura 1). A campanha de coleta deu-se no período seco (janeiro de 2010). Foi utilizado um GPS acoplado a uma câmera fotográfica (projeção WGS-84) para registrar as coordenadas de cada ponto coletado. As amostras foram acondicionadas em embalagens plásticas e armazenadas em torno de 0° C.



Figura 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), apicuns (AP) e encostas (EN). (Fonte: imagem GoogleEarth, 2010, adaptada).

Em laboratório foi feita a liofilização para eliminar a umidade do sedimento, e em seguida as amostras foram peneiradas (2mm) e homogeneizadas.

Foram realizadas as medições de pH e Eh através do método de potenciometria utilizando pHmetro portátil. A salinidade foi medida por meio do índice de refração, com refratômetro portátil. A granulometria foi obtida com analisador de partículas com difração a Laser. O teor de nitrogênio total (N-total) foi obtido através de análise pelo método Kjeldahl por via úmida e o de carbono orgânico (C.O.) utilizando o método do dicromato de potássio proposto por Walkley (EMBRAPA, 1997).

Para determinação do teor de metais (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni), realizou-se extração parcial das amostras em forno microondas utilizando ácido nítrico (HNO₃ 50%) (ASTM, 1992), o que possibilita identificar os metais biodisponíveis (TORRES et al., 2008). Após filtração do digerido, o teor de metais foi quantificado através da leitura das amostras por Espectromêtro de Absorção Atômica com Chama.

No tratamento dos dados, inicialmente foi realizada análise descritiva dos resultados obtidos. Observou-se a não-normalidade de diversos parâmetros e optou-se, então, pela transformação dos dados por raiz quadrada, obtendo-se a normalidade, o que permitiu o emprego de testes paramétricos. Em seguida foi empregado o coeficiente de correlação de Pearson, tendo em vista a heterogeneidade dos dados analíticos obtidos em laboratório. A matriz de correlação é muito utilizada quando diferentes variáveis no conjunto de dados são medidas em unidades distintas ou quando existem grandes diferenças na variância entre as variáveis.

A partir da seleção de variáveis com melhores coeficientes de correlação selecionados, foi realizada a ACP visando detectar as possíveis contribuições da variação dos parâmetros ambientais na distribuição dos metais traço nos três ambientes, manguezal, apicum e encosta.

Todas as análises estatísticas foram feitas através do software Statistica 7.0 (STATSOFT INC., 2004).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Valores descritivos e o teste de diferenciação de médias obtidos para os três ambientes estudados são apresentados na Tabela 1.

Tendo em vista a diferença entre os ambientes, verificada estatisticamente em relação aos parâmetros analisados através do teste de diferenciação de médias (Tabela 1), encosta, apicum e manguezal foram tratados separadamente.

Na Tabela 2 constam as matrizes de correlação obtidas já com os dados transformados.

A maior variação do pH (e do Eh, negativamente correlacionado com pH em todos os ambientes) ocorre na encosta, com menor pH e ambiente oxidante. Estes parâmetros não apresentam correlação significativa com nenhuma outra variável. Tanto no apicum quanto no manguezal, o pH apresentou menor variação devido ao efeito tamponante das águas salinas (sistema carbonato-bicarbonato).

Tabela 1. Resultados analíticos (média e desvio padrão) encontrados na área de estudo, por ambiente (manguezal, apicum e encosta). Médias com letras diferentes na mesma linha diferem significativamente ($p < 0,05$, teste-T).

	MANGUEZAL (n=24)		APICUM (n=8)		ENCOSTA (n=13)	
	Média	δ	Média	δ	Média	δ
pH	6,96 ^a	0,683	7,04 ^a	0,52	5,30 ^b	1,0728
Salinidade	49,25 ^a	11,67	94 ^b	9,75	2,54 ^c	2,0255
E_h (mV)	14,67 ^a	35,12	15,4 ^a	24,98	121,38 ^b	63,05
Ar grossa¹ (%)	12,08 ^a	5,85	12,09 ^{a,b}	4,94	15,12 ^b	12,36
Ar fina² (%)	76,20 ^a	14,06	76,20 ^a	9,83	21,24 ^b	8,70
Silte (%)	20,75 ^a	15,18	11,47 ^a	8,56	31,19 ^b	11,51
Argila (%)	0,60 ^a	0,69	0,25 ^a	0,34	1,25 ^b	0,57
P (mg kg⁻¹)	95,52 ^a	88,69	39,76 ^{a,b}	32,71	36,68 ^b	73,05
N-total (%)	0,18 ^a	0,15	<0,08 ^b	-	0,11 ^a	0,06
C.O. (%)	2,42 ^a	1,39	0,73 ^b	0,13	1,12 ^b	0,72
Cu (mg kg⁻¹)	10,85	8,46	6,85	10,50	13,80	11,59
Zn (mg kg⁻¹)	17,34	10,90	10,66	8,29	24,88	40,88
Mn (mg kg⁻¹)	25,87 ^a	19,62	117,69 ^{a,b}	284,77	109,46 ^b	138,23
Fe (%)	0,61 ^a	0,38	0,78 ^{a,b}	1,23	0,94 ^b	0,60
Cr (mg kg⁻¹)	6,16	5,41	3,85	5,22	5,30	4,09
Ni (mg kg⁻¹)	< LDM ³	-	< LDM ³	-	< LDM ³	-

¹Inclui areia grossa e média (0,42-4,8mm); ² inclui areia fina e muito fina (0,05-0,42mm). ³ Limite de Detecção do Método (LDM): Cu 0,35 mg Kg⁻¹, Mn 0,13 mg Kg⁻¹, Zn LDM 0,47 mg Kg⁻¹, Fe 0,03 mg Kg⁻¹, Cr 2,50 mg Kg⁻¹ e Ni 2,50 mg Kg⁻¹.

Quanto à granulometria, na encosta predomina a areia grossa + média, correlacionada positivamente com as concentrações de Mn, Cu e Zn. As correlações de Mn com N-total e com C.O., bem como com Cu e Zn, sugerem associação destes metais à matéria orgânica em solos onde ocorreu translocação de argila para profundidades maiores, restando em superfície maior proporção de areia e materiais orgânicos em decomposição. Nota-se que o pH encontrado nas encostas é baixo, indicando a acidez do solo em comparação aos outros ambientes, portanto, o Cu e o Zn predominam sob a forma de cátions livres, sem formação de seus correspondentes óxidos ou hidróxidos, estando sujeitos a serem adsorvidos, co-precipitados ou complexados por diferentes compostos minerais e orgânicos do solo (PEDRO; DELMAS, 1970). A afinidade de metais traço com óxidos em solos é reconhecida na literatura. Os óxidos, especialmente de Fe e Al, retém metais por meio de mecanismos de adsorção específica ou co-precipitação (AMARAL-SOBRINHO et al., 1997; GOMES et al., 1997), sendo que o Zn liga-se preferencialmente com formas amorfas de óxidos (ZHANG et al., 1997). Os óxidos de Mn adsorvem maiores quantidades de Cu do que de Zn, contrário ao que ocorre com óxidos de Fe que adsorvem mais o Zn (COVELO et al., 2007). Os dados obtidos mostram que o Mn apresenta correlação significativa com Cu e com Zn; já o Fe apresenta correlação com o Cu e com o Cr.

Tabela 2. Coeficientes de correlação entre os parâmetros analisados para os três ambientes estudados: (a) manguezal, (b) apicum e (c) encosta. Em vermelho: correlações significativas para $p < 0,05$.

(a) Manguezal															
	pH	salini- dade	Eh	areia grossa	areia fina	silte	argila	N	CO	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	P
pH	1,00														
salinidade	-0,42	1,00													
Eh	-0,87	0,22	1,00												
areia grossa	0,18	0,19	-0,15	1,00											
areia fina	0,35	-0,29	-0,37	0,27	1,00										
Silte	-0,36	0,22	0,32	-0,55	-0,92	1,00									
Argila	-0,24	0,21	0,24	-0,38	-0,90	0,95	1,00								
N	-0,36	0,36	0,37	-0,06	-0,30	0,38	0,40	1,00							
CO	-0,33	0,26	0,31	-0,01	-0,58	0,48	0,38	0,14	1,00						
Cu	-0,29	0,41	0,31	-0,03	-0,85	0,73	0,78	0,36	0,64	1,00					
Zn	-0,33	0,26	0,35	-0,12	-0,79	0,73	0,78	0,18	0,61	0,92	1,00				
Mn	-0,09	-0,01	0,17	-0,04	-0,53	0,51	0,60	-0,02	0,53	0,65	0,82	1,00			
Fe	-0,31	0,33	0,29	-0,11	-0,89	0,82	0,82	0,29	0,68	0,92	0,88	0,70	1,00		
Cr	-0,31	0,50	0,25	0,01	-0,79	0,71	0,74	0,42	0,53	0,81	0,71	0,43	0,88	1,00	
P	-0,24	0,09	0,31	0,00	-0,30	0,36	0,44	0,77	0,24	0,37	0,27	0,29	0,32	0,29	1,00
(b) Apicum															
	pH	salini- dade	Eh	areia grossa	areia fina	silte	argila	CO	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	P	
pH	1,00														
salinidade	-0,27	1,00													
Eh	-0,99	0,31	1,00												
areia grossa	0,07	0,35	0,01	1,00											
areia fina	0,17	0,14	-0,21	-0,40	1,00										
Silte	-0,24	-0,31	0,23	-0,17	-0,83	1,00									
Argila	-0,24	-0,43	0,19	-0,44	-0,62	0,93	1,00								
CO	-0,84	0,59	0,86	0,11	-0,14	0,08	0,06	1,00							
Cu	0,24	-0,18	-0,18	0,36	-0,86	0,72	0,46	-0,24	1,00						
Zn	0,08	-0,22	-0,05	0,40	-0,96	0,78	0,58	-0,07	0,94	1,00					
Mn	0,00	0,22	0,06	0,61	-0,81	0,52	0,22	0,05	0,87	0,83	1,00				
Fe	0,07	0,00	-0,01	0,51	-0,90	0,68	0,39	-0,06	0,96	0,93	0,96	1,00			
Cr	0,11	0,10	-0,06	0,49	-0,85	0,63	0,36	-0,01	0,93	0,91	0,97	0,97	1,00		
P	0,20	0,01	-0,22	-0,02	-0,20	0,27	0,14	-0,35	0,48	0,32	0,57	0,49	0,56	1,00	
(c) Encosta															
	pH	salini- dade	Eh	areia grossa	areia fina	silte	argila	N	CO	Cu	Zn	Mn	Fe	Cr	P
pH	1,00														
salinidade	0,08	1,00													
Eh	-0,99	-0,08	1,00												
areia grossa	0,07	0,34	-0,09	1,00											
areia fina	0,27	-0,23	-0,18	-0,73	1,00										
Silte	-0,55	-0,07	0,45	0,17	-0,74	1,00									
Argila	-0,59	-0,22	0,55	-0,06	-0,42	0,85	1,00								
N	-0,17	-0,07	0,18	0,42	-0,47	0,33	0,17	1,00							
CO	0,26	-0,31	-0,27	0,47	-0,40	0,14	0,06	0,64	1,00						
Cu	0,30	0,06	0,27	0,76	-0,73	0,42	0,32	0,50	0,51	1,00					
Zn	0,21	-0,04	-0,24	0,62	-0,58	0,30	0,23	0,49	0,74	0,79	1,00				
Mn	0,04	0,19	-0,07	0,77	-0,74	0,30	0,07	0,67	0,77	0,79	0,83	1,00			
Fe	-0,35	0,16	0,40	0,50	-0,32	0,08	0,13	0,48	0,44	0,60	0,31	0,55	1,00		
Cr	0,01	-0,07	0,03	0,48	-0,19	0,02	0,11	0,50	0,66	0,60	0,59	0,56	0,82	1,00	
P	-0,16	0,17	0,14	-0,22	0,02	0,32	0,31	-0,05	0,13	0,13	0,02	0,05	0,01	0,09	1,00

Os solos das encostas são ácidos e não fertilizados, portanto pobres em P, elemento este que não mostrou correlação significativa com nenhum outro parâmetro na encosta.

No manguezal encontram-se os maiores teores médios de N-total e de C.O. A presença do nitrogênio origina-se da precipitação, do escoamento superficial e da decomposição da matéria orgânica proveniente de raízes e folhas do mangue, da água do mar e ainda de contribuições antrópicas. A fixação deste nutriente por alguns mangues é conhecida, porém as bactérias têm papel mais importante na dinâmica de fixação do nitrogênio (VANUCCI, 1999).

O N-total apresentou correlação significativa com o fósforo, o que pode indicar a presença de uma fonte antrópica em comum para os dois elementos no meio (efluentes urbanos, por exemplo). Alguns autores demonstram que, ambientes com influência fluvio-marinha, de maneira geral são deficientes nestes nutrientes, ou têm associado fontes antropogênicas à sua presença (ESCHRIQUE, 2007; ZHANG et al., 2009, MENDES-FILHO, 2009; RIGONATO, 2010).

A ausência de vegetação no apicum sugere a ausência ou reduzida ação de bactérias fixadoras de nitrogênio, explicando assim os baixos teores de C.O. encontrados e a não detecção do N-total (no apicum, todas amostras analisadas retornaram concentração abaixo do LDM).

Os resultados de Ni ficaram abaixo do LDM em todas as amostras coletadas.

Ainda nos manguezais, os metais Cu, Zn, Cr, Mn e Fe encontram-se todos significativamente correlacionados, juntamente com C.O. e silte e argila, frações granulométricas que predominam nesse ambiente. A fração fina dos sedimentos é a que concentra os maiores teores de metais e as condições encontradas tanto nos apicuns quanto nos manguezais podem favorecer a formação de compostos insolúveis de Mn, a exemplo de MnO_2 e $Mn(OH)_4$, que podem co-precipitar diversos outros metais (JESUS et al., 2004).

Entre os ambientes estudados, Cu, Zn e Cr não apresentaram diferença estatística significativa.

Já os elementos Mn e Fe apresentaram concentrações diferentes para o manguezal e a encosta, sendo que os teores detectados no apicum são semelhantes aos dois ambientes.

Pelo teste-T verifica-se que os apicuns apresentam características próximas ora às encostas, ora aos manguezais, assemelhando-se quimicamente mais a este último devido à hidrodinâmica pois, da mesma forma que os manguezais, sofre variações de marés. A salinidade foi a única variável que distinguiu os apicuns dos ambientes adjacentes, conforme

já encontrado em outros trabalhos realizados na região em diferentes épocas do ano (HADLICH et al., 2008; HADLICH et al., 2011).

Nos apicuns, uma maior concentração de C.O. implica em menor pH e, assim como ocorreu no manguezal, no apicum todos os metais apresentaram correlação significativa entre si, demonstrando que características do ambiente favorecem o agrupamento destes elementos. Porém, à exceção do Cu e do Zn que apresentam correlação com o de silte, nenhuma outra correlação é identificada com os demais parâmetros analisados.

Enfim, os teores de metais traço encontrados ora se comportam de forma diferente nos manguezais e encostas (Mn e Fe), ora se apresentam em concentrações estatisticamente similares (Cu, Zn e Cr). No apicum, todos os teores de metais detectados são estatisticamente semelhantes aos teores encontrados na encosta e/ou no manguezal. Destaca-se que, principalmente para os apicuns e encostas, os altos teores de Mn detectados podem estar associados ao *background* para a área da BTS (CRA, 2004), o que, segundo Hatje et al. (2009), provavelmente está associado à contribuição natural dos folhelhos enriquecidos por este metal.

Foi realizada a ACP considerando variáveis que apresentaram correlações com os metais (Figura 2).

Com a ACP, o número de variáveis em análise foi reduzido, sendo indicados alguns fatores que tem maior influência no comportamento das outras variáveis que apresentam comportamento semelhante.

A ACP do manguezal indicou que os dois fatores (principais componentes) podem explicar 74% da variação dos dados analíticos considerados (Figura 2a). A fração fina da granulometria (argila e silte), graficamente em oposto à areia fina, bem como a presença de Fe, possuem os maiores valores de contribuição para o Fator 1 (com autovalor de 60,65%), juntamente com os metais Cu, Zn, Fe e Cr. O C.O. aproxima-se deste grupo, indicando comportamento semelhante, porém com pouca contribuição para explicar a variação dos dados.

O N e o P possuem forte influência no Fator 2, seguidos pelo Mn, mostrando um efeito secundário na variação dos dados. Percebe-se, na figura, que a presença de Mn apresenta alguma proximidade com os outros metais traço.

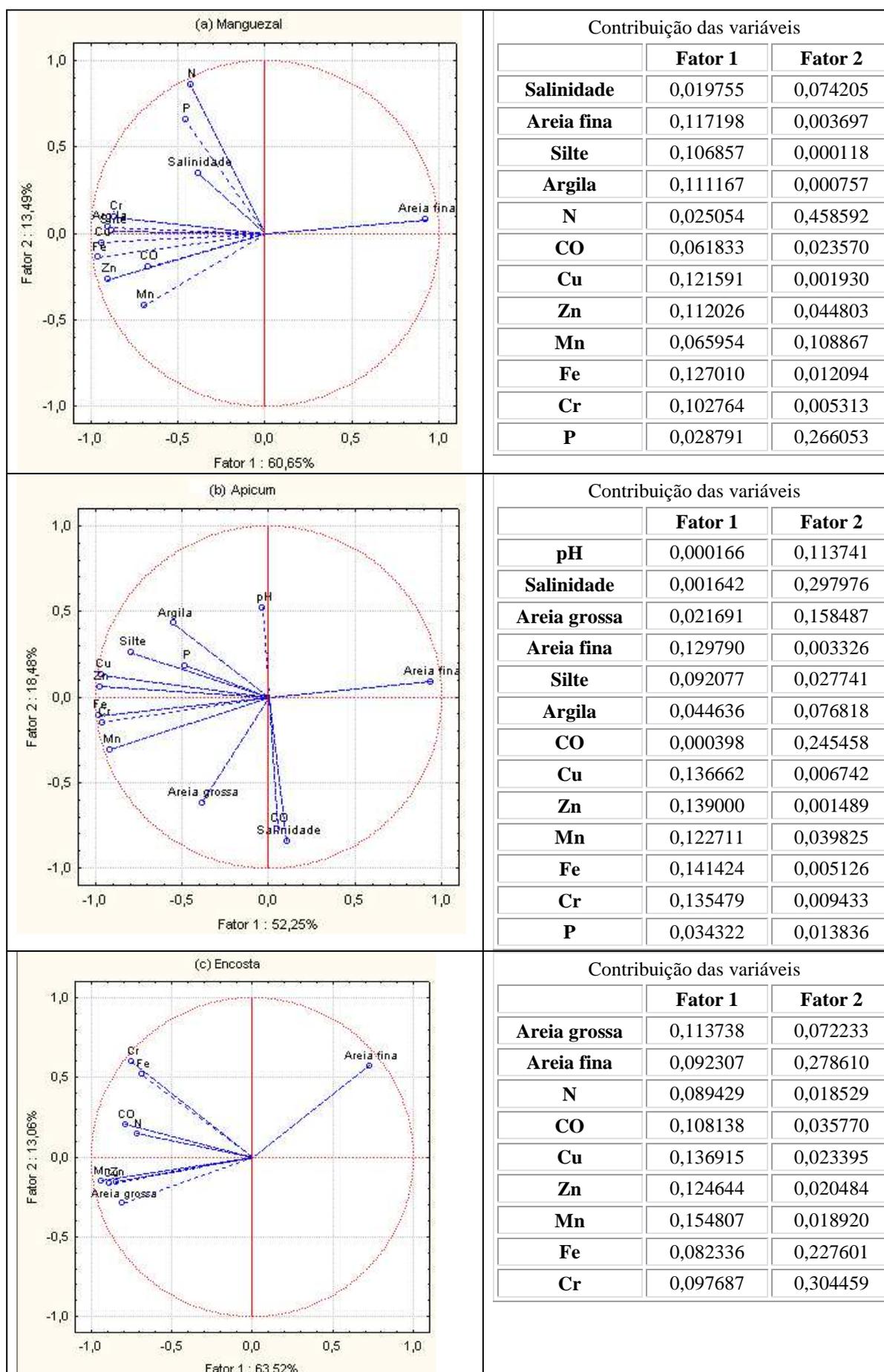


Figura 2. Diagramas de Análise de Componentes Principais para os três ambientes avaliados e suas contribuições para os dois primeiros eixos: (a) manguezal; (b) apicum; (c) encosta.

Para o ambiente de apicum optou-se por utilizar diversos parâmetros na ACP (Figura 2b) haja vista que não foram identificadas correlações elevadas entre os metais e outros parâmetros. Os dois componentes principais podem explicar 68,73% da variação total demonstrada pelos dados analíticos obtidos. Os metais Cu, Zn, Mn, Fe e Cr possuem a maior contribuição para o Fator 1. As frações granulométricas mais finas (silte e argila) aproximam-se graficamente destes metais, porém não há uma contribuição importante para explicar a variação dos dados, indicando fraca relação entre estes parâmetros.

Para a encosta, a ACP mostra maior diferenciação entre os metais (Figura 2c). No Fator 1, que explica 63,5% da variação dos dados, contribuem mais o Mn, o Cu, o Zn e, juntamente com estes, o C.O. e a areia grossa. O Fator 2, com autovalor de 13%, estão agrupados o Fe e o Cr.

2.4 CONCLUSÕES

Os ambientes de manguezais, apicuns e encostas estudados apresentaram-se geoquimicamente diferentes quanto aos diversos parâmetros analisados: pH, salinidade, granulometria, P, N-total, C.O., Mn e Fe. Entretanto, Cu, Zn e Cr não apresentaram diferença estatística significativa, demonstrando que as variações dos parâmetros ambientais estudados não modificam significativamente a concentração destes metais na área de estudo.

Análises de correlação e a ACP mostraram que a fração fina dos sedimentos nos manguezais (argila e silte) determinam a distribuição dos metais neste ambiente.

Os apicuns possuem características geoquímicas mais semelhantes aos manguezais, porém diferem destes devido à salinidade e baixos teores de C.O. e de N-total decorrentes da ausência de vegetação. Nos apicuns, o excesso de sais e o baixo teor de C.O. contribuem secundariamente para explicar a variação dos dados.

Nas encostas, a distribuição de C.O. e de Mn explicam, em grande parte, a variação dos dados, sugerindo a formação de complexos organo-metálicos e a adsorção específica ou co-precipitação de Cu e de Zn por óxidos ou hidróxidos de Mn e, secundariamente, de Fe. Este último se apresenta fortemente correlacionado à presença de Cr.

2.5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro através do projeto “Disponibilidade de metais-traço na Baía de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto 4493/2009).

2.6 REFERÊNCIAS

- ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M.O. Geochemistry of natural and anthropogenic metals in the coastal sediments of the island of Lesbos, Aegean Sea. **Environmental Pollution**, v. 113, p. 211-219, 2001.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GOMES, M. F.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. de (1997) Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. **R. Bras. Ci. Solo**, 21: 17-21.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**. 1992 , 11p.
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia. **Mapa Exploratório de Solos**. Escala 1: 1.000.000. Salvador – Folha SD.24. Projeto RADAMBRASIL. Rio de Janeiro, 1981.
- COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 308-315, 2007.
- CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos: volume II - diagnóstico da contaminação química**. Salvador: Governo do Estado da Bahia, 2004. 394 p. (Relatório Técnico. Consórcio BTS Hydros CH2M Hill).
- DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT, A.C.S.P. Geologia. In: HATGE, V; ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, 2009, cap. 2, p. 25-66.
- EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPq, 1997. 212 p.
- ESCHRIQUE, S. A. **Hidrogeoquímica de fósforo no estuário do Rio Jaguaribe (CE)**. Fortaleza, 2007. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas e Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Brasil.
- GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M. da; MENDONÇA, E. de S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.
- HADLICH, G.M.; CELINO, J.J.; UCHA, J.M. Diferenciação físico-química entre apicuns,

manguezais e encostas na Baía de Todos os Santos, nordeste do Brasil. *Geociências*, v. 29, n.4, p. 439-447, 2010.

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, p.59-72.

HATJE, V.; ANDRADE, J.B. Contaminação química. In: HATGE, V; ANDRADE, J.B. **Baía de Todos os Santos**: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA, 2009. p. 19-22.

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 10 abr. 2010.

JESUS, H.C. de; COSTA, E. de 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.

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.

LEBIGRE, J.M. **Les marais à mangrove et lês 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/>. Acesso em: 01 nov. 2007.

LESSA, G.C.; LIMA, G.M.; CARVALHO, J.B.; OLIVEIRA, V. **Oceanografia física e geologia da BTS**, 2000. Disponível em: <<http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/bts>>. Acesso em: 12. jan. 2010.

MEDEIROS, C.; KJERFVE, B. Hydrology of a tropical estuarine system: Itamaracá, Brazil. **Estuarine, Coast and Shelf Science**, v. 36, p. 495-515, 1993.

MEIRELES, A.J. de A.; CASSOLA, R.; TUPINAMBÁ, S.V.; QUEIROZ, L. de S. Impactos ambientais decorrentes das atividades da carcinicultura ao longo do litoral cearense, Nordeste do Brasil. **Mercator**, v. 6, n. 12, p. 83-106, 2007. Disponível em: <<http://www.mercator.ufc.br/index.php/mercator/article/viewArticle/48>>. Acesso em: 17 dez. 2010.

MENDES-FILHO, N. E. **Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do Rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)**. João Pessoa, 2009. 162p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

MOITA-NETO, J. M.; MOITA, J. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v.21, p.467-469, 1998.

PEDRO, G.; DELMAS, A. B. Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. **Annales Agronomiques**, v. 21, p. 483-519, 1970.

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. 2010.

RIGONATO, J. **Diversidade de cianobactérias em manguezais do estado de São Paulo**. Piracicaba, 2010. 107p. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Brasil.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRON-MOLERO, G.; SOARES, M.L.G.; DE-ROSA, T. Brazilian mangroves. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 3, p. 561-570, 2000. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 2 abr. 2009.

SELINUS, O. S.; ESBENSEN, K. Separating anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 55, p.55-66, 1995.

SMITH, L. I. **A tutorial on Principal Component Analysis**. 2002. 27p. Disponível em: <www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2010.

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

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.

UCHA, J.M.; SANTANA, P.S.; GOMES, A.S.R.; BARRETO, E. DO N.; VILAS-BOAS, G. DA S.; RIBEIRO, L.P. Apicum: gênese nos campos arenosos e degradação dos manguezais em dois municípios baianos. **E.T.C. – Educação, Tecnologia e Cultura**, v. 3, p. 26-27, 2005.

VANUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed. (rev., ampl.). São Paulo: EDUSP, 2003. 1999. (p.659-74, cap. O Solo).

WONG, C.S.C., LI, X., THORNTON, I. Urban environmental geochemistry of trace metals. **Environmental Pollution**, v. 142, 2006. 16p.

ZHANG, M.; ALVA, A. K.; LI, Y. C.; CALVERT, D. V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. **Soil Science**, v. 162, p. 181-188, 1997.

ZHANG, Y.; DONG, J.; YANG, Z.; LING, J.; WANG, Y.; SHANG, S. Bacterial community structure of mangrove sediments in relation to environmental variables accessed by 16S RNA gene-denaturing gradient gel electrophoresis fingerprinting. **Scientia Marina**, Barcelona, v. 73, n. 3, p.487-498, 2009.

3. ÍNDICES DE CONTAMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM ENCOSTAS, MANGUEZAIS E APICUNS, MADRE DE DEUS, BAHIA

Artigo submetido à Revista Geociências (Anexo 1).

ÍNDICES DE CONTAMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM ENCOSTAS, MANGUEZAIS E APICUNS, MADRE DE DEUS, BAHIA

Sara Ferreira BOAVENTURA, Gisele Mara HADLICH, Joil José CELINO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências,
Universidade Federal da Bahia - UFBA.

Av. Barão de Jeremoabo, s/n. 40170-290 Salvador – BA, Brasil.

Endereços eletrônicos: sarafb@gmail.com; gisele@ufba.br; joil@ufba.br

Introdução
A Área de Estudo
Materiais e Métodos
Resultados e Discussão
Conclusão
Agradecimentos
Referências

RESUMO – Índices de contaminação podem ser utilizados para diferenciar a presença natural de metais e contaminações de origem antrópica no ambiente. Este trabalho objetivou identificar graus de contaminação por metais nos ambientes encosta, manguezal e apicum, em Madre de Deus. Além de análises estatísticas clássicas, foram determinados o Índice de Geoacumulação e o Grau de Contaminação Modificado para Cu, Zn, Cr, Ni, Fe e Mn em 45 amostras superficiais de solos e sedimentos. A área estudada foi dividida nos setores Fábrica de Asfalto – FA e Quitéria-Suape – QS. Não foi encontrada contaminação por Ni. O Cr apresentou contaminação moderada apenas no manguezal no setor FA. Os índices indicaram contaminação por Cu, Zn, Mn e Fe variável nos três ambientes. Ocorreu enriquecimento de metais sobretudo no setor FA. À exceção do Zn nos manguezais, não foram identificadas diferenças de contaminação entre os setores FA e QS pelo teste-T, o que mostra que os índices de contaminação fornecem melhor indicação do enriquecimento de metais no ambiente quando há grande variação nos dados. A proximidade da área com foz do Rio Subaé, a circulação das águas, a deposição atmosférica regional e as atividades antrópicas locais parecem determinar as diferenças nos setores estudados.

Palavras-chave: índices de contaminação, metais traço, Baía de Todos os Santos.

ABSTRACT – *S.F. Boaventura, G.M. Hadlich, J.J. Celino – Pollution indicators of trace metal in hillsides, mangroves and salt flat areas, Madre de Deus, Bahia.* Pollution indicators can be used to distinguish the natural presence of metals and anthropogenic contamination of the environment. This study aimed to identify levels of metal contamination in hillsides, mangroves and salt flats in Madre de Deus municipality. In addition to statistical analysis, we determined the modified Degree of Contamination and the Geoaccumulation Index for Cu, Zn, Cr, Ni, Mn and Fe in 45 samples of surface soil and sediment. The study area was divided into the sectors “Fábrica de Asfalto” (FA) and “Quitéria-Suape” (QS). No Ni contamination was found. Cr showed moderate contamination only in mangrove in the FA sector. The indicators showed contamination by Cu, Zn, Mn and Fe in the three variable environments. Enrichment of these metals was founded especially in the FA sector. Except for Zn in the mangroves, the T-test did not show differences in contamination between the sectors. These results show that the pollution indicators provide a better indication of the enrichment of metals in the environment when there are great variations in the data. The proximity of the area with the Subaé River mouth, the water circulation, the regional atmospheric deposition and the local human activities seem to determine differences in the two sectors studied.

Keywords: pollution indicators, trace metal, Todos os Santos Bay.

INTRODUÇÃO

As áreas costeiras protegidas são formadas por ambientes diversos. Os manguezais são ambientes morfodinâmicos onde espécies vegetais e animais e componentes geomorfológicos associados a variações de maré, contribuem para os processos construtivos e erosivos que os configuram (Kjerfve & Medeiros, 1993; Schaeffer-Novelli et al., 2000; Lacerda et al., 2006). Situados principalmente entre manguezais e encostas, apicuns são encontrados em áreas litorâneas em inúmeros países (Lebigre, 2007; Duke, 2006; Marius, 1985). Os apicuns são áreas planas, desprovidas de vegetação devido à elevada salinidade ou acidez, localizados em regiões de supra-maré e com granulometria predominantemente grosseira (Ucha et al., 2005; Schaeffer-Novelli, 1999, Hadlich et al., 2008). A montante destes encontram-se as encostas. Estes ambientes apresentam diferentes condições físico-químicas e, portanto, diferente comportamento geoquímico dos elementos traço.

Regiões costeiras favorecem a implantação e o desenvolvimento de atividades humanas em suas proximidades, podendo ser observadas áreas de complexos industriais e portuários e a expansão de atividades de turismo e do adensamento urbano. Os impactos ambientais associados a estas atividades vem, ao longo do tempo, degradando os ecossistemas locais em grande parte da faixa litorânea intertropical em todo o mundo (Hatje et al., 2006; Molisani et al., 2006; Wei, 2008; Nobi et al., 2010), o que inclui o enriquecimento dos ambientes com metais traço que, acumulados, podem se tornar biotóxicos.

As principais fontes antrópicas de inserção de metais no ambiente estão associadas ao uso de insumos na agricultura e pecuária, às emissões atmosféricas e aos rejeitos industriais, às emissões de motores veiculares e ainda à disposição de resíduos e efluentes urbanos. No ambiente, porém, a contribuição natural também deve ser considerada, pois o intemperismo das rochas locais e a erosão estabelecem níveis de *background* de metais em solos e sedimentos, os quais podem variar quando comparados ambientes similares localizados em diferentes domínios geológicos (Schiff &

Weisberg, 1999; Liaghati et al., 2003; Ranjan, 2008). Desta forma, a dispersão e deposição de metais traço em solos e sedimentos está associada a fatores físicos, incluindo a topografia, direção dos ventos e escoamento superficial (Aloupi & Angelidis, 2001; Wong et al., 2006; Meireles et al., 2007), bem como à hidrodinâmica fluvial e marinha, principalmente em se tratando de manguezais (Schaeffer-Novelli, 2000; Lacerda, 2006). A acumulação desses metais e a possibilidade de transferência estão sujeitas à quantidade de metais existente ou introduzida no sistema e ao seu comportamento geoquímico sob diferentes condições físicas, químicas e biológicas. Os manguezais, por exemplo, são reconhecidos como retentores de metais pois os complexos organometálicos ali formados são relativamente estáveis sob as condições caracteristicamente redutoras do manguezal (Lacerda, 1998; CRA, 2004). Assim, a variabilidade natural é consequência da heterogeneidade dos materiais geológicos, e a variabilidade devido à ação humana, por sua vez, depende de diversas fontes poluentes, o que dificulta a avaliação da contribuição antrópica em estudos sobre a presença de metais traço no ambiente. Esta contribuição pode ser avaliada a partir de índices de contaminação que estimam o acúmulo relativo de metais em relação a concentrações de ambientes não contaminados ou a valores de fundo (*background*), conforme citado por Christophoridis e outros (2009) para sedimentos marinhos.

Este artigo visa apresentar as concentrações e índices de contaminação de metais traço encontrados em manguezais, apicuns e encostas em Madre de Deus, região norte da Baía de Todos os Santos - BTS, Bahia. Serão analisados distintamente dois setores contíguos a fim de verificar a homogeneidade da distribuição dos metais na área de estudo.

MATERIAIS E MÉTODOS

A ÁREA DE ESTUDO

A BTS, com 1.233 km², apresenta dez terminais portuários de grande porte, o que possibilita o desenvolvimento econômico da região. No entorno da BTS há um contingente populacional superior a três milhões de habitantes (Hatje & Andrade, 2009), e ocorrem 177,6 km² de manguezais

e 10,6 km² de apicuns (Hadlich et al., 2008) localizados a jusante de encostas formadas sobre rochas sedimentares da Baía do Recôncavo (Dominguez & Bittencourt, 2009; Lessa et al., 2000).

O norte da BTS chama atenção pelo fato de ter sido nessa região que ocorreu o início da exploração e produção de petróleo no Brasil, por volta de 1950, com a instalação da Refinaria de Mataripe, atual Refinaria Landulpho Alves – RLAM da Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobrás. Nesta porção norte, o município de Madre de Deus destaca-se pela elevada densidade demográfica (1.525,7 habitantes/km²; IBGE, 2009) e pela presença de complexos industriais. Abriga o Terminal Almirante Álvares Câmara – Temadre (responsável pelo escoamento da produção da RLAM), a Fábrica de Asfalto, áreas de estocagem e armazenamento de derivados do petróleo e uma importante malha dutoviária (Pimentel, 2006).

A área específica de estudo compreende a parte norte do município de Madre de Deus (delimitada pelas coordenadas 541200-542300mE e 8592900-8591500mN, WGS-84), e foi dividida em dois setores: (A) Fábrica de Asfalto – FA e (B) bairros de Quitéria e Suape – QS (Figura 1).

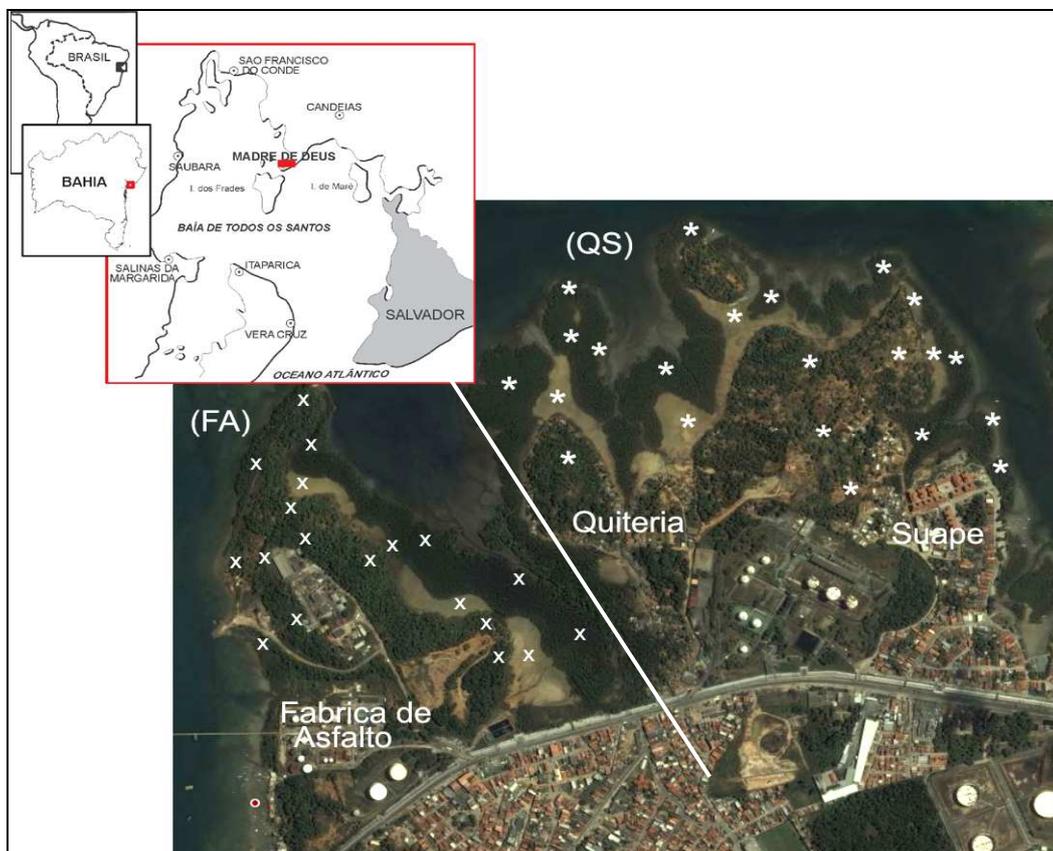


FIGURA 1. Localização do município de Madre de Deus, região norte da Baía de Todos os Santos, e recorte da área específica de estudo; setor (FA) - Fábrica de Asfalto (amostras “x”); setor (QS) - Quitéria-Suape (amostras *). Adaptado de Google Earth (12 dez. 2010.).

COLETA E ANÁLISES DE AMOSTRAS

Foram coletadas 45 amostras distribuídas nos três diferentes ambientes estudados: manguezal, apicum, encosta vegetada (Figura 1). As amostras, superficiais (0-10 cm de profundidade), foram divididas em dois setores: “FA” nos entornos da Fábrica de Asfalto e “QS” que contempla os bairros Quitéria e Suape.

A campanha de coleta ocorreu em período seco (janeiro de 2010). Foi utilizado um GPS acoplado a uma câmera fotográfica (Ricoh Caplio 500SE) para registrar as coordenadas de cada ponto coletado. As amostras, com cerca de 200 gramas, foram armazenadas em embalagens plásticas e mantidas sob temperatura em torno de 4° C durante o transporte até o laboratório.

Em laboratório as amostras foram congeladas para posterior liofilização. Em seguida, o material foi desagregado, homogeneizado e peneirado a 250 mesh.

Foi medido o pH através do método de potenciometria utilizando pHmetro (modelo HandyLab1, SchottGlaswerkeMainz). A salinidade foi medida por meio do índice de refração, utilizando refratômetro portátil (Atogo S/Mill-E). A granulometria foi determinada com analisador de partículas com difração a laser (modelo Cilas 1064). O teor de nitrogênio total (N-total) foi obtido através de análise realizada pelo método de Kjeldahl por via úmida (Embrapa, 1997) e o de carbono orgânico (C.O.) utilizando o método do dicromato de potássio (Walkey-Black, 1947).

Para determinação do teor de metais (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni) foi realizada extração parcial das amostras em forno microondas utilizando ácido nítrico (HNO₃ 50%) (ASTM, 1996), o que possibilita identificar os metais biodisponíveis (Torres et al., 2008). Os reagentes possuíam pureza analítica. Após filtração do digerido, as amostras foram lidas utilizando Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Para o Cu, o limite de detecção - LDM e comprimento de onda foram, respectivamente, 0,35 mg Kg⁻¹ e 324,7 nm; para o Mn, 0,13 mg Kg⁻¹ e 279,5 nm; para o Zn, 0,47 mg Kg⁻¹ e 213,9 nm; para o Fe, 0,03 mg Kg⁻¹ e 372,0 nm; para o Cr, 2,50 mg Kg⁻¹ e 357,9 nm; para o Ni, 2,50 mg Kg⁻¹ e 232,0 nm.

Os resultados foram explorados estatisticamente utilizando o programa Statistica 7.0 (Statsoft Inc., 2004), considerando os três ambientes separadamente.

Foram utilizados dois índices (Abrahim & Parker, 2008; Christophoridis et al., 2009):

(1) o Grau de Contaminação modificado – *Degree of Contamination* – mC_d , expresso por:

$$mC_d = \frac{\sum_{i=1}^n C_f^i}{n}$$

onde C_f^i equivale à relação entre o teor médio de metal detectado e o *background* do metal para a área em estudo, e n corresponde ao número de amostras consideradas;

(2) o Índice de Geoacumulação – *Geoaccumulation Index* – I_{geo} , expresso por:

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1,5B_n} \right)$$

onde C_n e B_n são, respectivamente, o teor e o *background* do metal na área de estudo.

Os índices de contaminação utilizados tomaram como referência (valores de *background*) estudos anteriores realizados sobre apicuns, manguezais e encostas distribuídos na BTS (Hadlich, 2008; Hadlich et al., 2010) que utilizaram a mesma metodologia para extração parcial de metais utilizada neste trabalho, garantindo assim a possibilidade de comparação dos valores encontrados. Destaca-se que os valores de *background* foram obtidos a partir de amostras coletadas em diversas profundidades, o que é desejável pois representa o produto de um longo período de deposição de sedimentos para o caso de manguezais (Abrahim & Parker, 2008; Christophoridis et al., 2009) e evita significativa influência de possíveis deposições atmosféricas em superfície.

Segundo os índices obtidos, os conjuntos de amostras podem obedecer a diferentes classes (Quadro 1).

QUADRO 1. Classes de contaminação ambiental segundo os índices mCd e I_{geo} .

mCd	Grau de contaminação modificado	I_{geo}	Índice de Geoacumulação
<1,5	sem contaminação ou muito baixo	<0	sem contaminação
1,5<2	baixo	0-1	sem contaminação a moderado
2<4	moderado	1-2	moderado
4<8	alto	2-3	moderado a alto
8<16	muito alto	3-4	alto
16<32	extremamente alto	4-5	alto a extremamente alto
>32	ultra-alto	>5	extremamente alto

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dados médios dos ambientes manguezal, apicum e encosta, considerando os dois setores em conjunto (FA + QS), mostram que manguezal e apicum diferem significativamente (teste-t, $p < 0,05$) de encostas nos parâmetros pH (superior nos manguezais – média de 6,96 – e apicuns – 7,04 – devido à influência das águas marinhas) e granulometria (sendo mais grosseira no manguezal e no apicum e com textura mais fina nas encostas). Os teores de C.O. e de N-total são superiores nos manguezais (2,42% e 0,18%, respectivamente), estando acima dos valores encontrados nos apicuns (0,73% e 0,13%) e encostas (1,12% e 0,11%). Nos apicuns a elevada salinidade atua como forte dispersante e a ausência de vegetação contribui para as baixas concentrações de C.O. e de N-total. A salinidade, muito baixa nas encostas (valor médio de 2,54) e intermediária nos manguezais (49,25), é muito elevada nos apicuns (98,0 em média) e é o único parâmetro que diferencia os três ambientes, constatando ser o mais indicado para diferenciá-los (conforme indicado por Hadlich et al., 2010).

Para o Ni todas as amostras apresentaram valores inferiores ao limite de detecção do método. Em relação aos demais metais, os valores médios encontrados em manguezais situam-se próximos ou nas faixas de valores contemplados por outros manguezais analisados na BTS (Queiroz & Celino, 2008).

Apenas o Mn e o Fe apresentaram diferença significativa (teste-T) entre manguezal e encosta, sendo que as encostas possuem concentrações superiores. Destaca-se que material de origem predominante, Grupo Ilhas, é formado por sedimentos finos de origem fluviolacustre (Dominguez

& Bittencourt, 2009), o que justifica uma granulometria mais fina nas encostas. Estas rochas, que geram solos autóctones, naturalmente apresentam maiores valores de metais que outras (CRA, 2004), como as rochas encontradas na porção sudoeste da BTS ou áreas drenadas pelo rio Subaé cuja foz está próxima a Madre de Deus. Isto pode justificar, em parte, a maior concentração de Mn e Fe nas encostas do que nos sedimentos de manguezal oriundos da dinâmica fluvio-marinha e, portanto, sedimentos parcialmente alóctones mais pobres naturalmente em Mn e Fe. Entretanto, fatores de origem antrópica devem ser considerados, haja vista o reconhecimento da presença de fontes com grande potencial poluidor e os indícios de contaminação apontados por trabalhos anteriores (Mestrinho, 1998; Orge et al., 2000; Pletsch, 2002; Leão, 2004; Queiroz & Celino, 2008; CRA, 2008). É importante salientar que a BTS, principalmente a parte norte, é receptora da carga de compostos químicos atmosféricos resultantes das atividades antropogênicas do Recôncavo Baiano, destacando-se os oriundos do Pólo Petroquímico de Camaçari e Centro Industrial de Aratu - CIA (CRA, 2004). A hipótese de contribuição antrópica para os teores de Fe e, principalmente, de Mn encontrados, é corroborada quando se observa os valores obtidos para os dois setores separadamente, FA e QS (Tabela 1).

TABELA 1. Resultados analíticos (média e desvio padrão) encontrados na área de estudo, por ambiente (manguezal, apicum e encosta) e, em cada ambiente, por setor (QS – Quitéria-Suape; FA – Fábrica de Asfalto). Valores médios seguidos por letras diferentes, na mesma linha, diferem significativamente (teste-t, $p < 0,05$); n = número de amostras analisadas.

Parâmetro	MANGUEZAL (n = 24)				APICUM (n = 8)				ENCOSTA (n = 13)			
	QS	δ	FA	δ	QS	δ	FA	δ	QS	δ	FA	δ
pH	7,16	0,83	6,76	0,49	6,73	0,43	7,35	0,42	5,60	1,34	5,05	0,79
Salinidade	50,47	11,99	47,22	11,48	93,00	10,92	95,00	10,00	2,67	2,58	2,43	1,61
Ar grossa ¹ (%)	12,28	5,10	11,73	7,24	10,77	5,37	13,41	4,83	11,83	6,78	24,03	11,33
Ar fina ² (%)	69,92	10,00	60,71	18,27	76,35	7,72	76,05	12,87	61,94	9,35	39,61	16,24
Silte (%)	17,36	8,78	26,40	21,67	12,51	10,15	10,43	8,05	25,19	6,82	36,34	12,61
Argila (%)	0,43	0,38	0,88	0,97	0,38	0,44	0,12	0,12	1,06	0,53	1,42	0,58
N-total (%)	0,13	0,08	0,25	0,21	<LDM	-	<LDM	-	0,09	0,05	0,13	0,06
C.O. (%)	1,98a	1,06	3,15b	1,60	0,78	0,10	0,67	0,14	1,01	0,45	1,22	0,92
P (mg Kg ⁻¹)	71,06	73,68	136,29	100,59	19,73	16,27	59,80	34,06	35,40	72,59	19,21	79,23
Cu (mg Kg ⁻¹)	8,53	5,17	14,72	11,49	3,74	6,65	9,96	13,68	7,48	5,01	19,21	13,18
Zn (mg Kg ⁻¹)	13,93a	5,98	23,01b	14,87	9,24	6,69	12,09	10,49	10,19	5,03	37,47	54,04
Mn (mg Kg ⁻¹)	20,07	12,54	35,53	25,	13,17	12,08	222,22	399,92	45,22	19,20	164,52	173,91
Cr (mg Kg ⁻¹)	5,38	4,12	7,45	7,17	1,98	1,46	5,72	7,21	4,53	2,70	5,97	5,13
Fe (%)	0,53	0,28	0,75	0,48	0,36	0,40	1,19	1,70	0,89	0,46	0,99	0,73

¹ Inclui areia grossa e média (0,42-4,8mm). ² Inclui areia fina e muito fina (0,05-0,42mm)

Observando-se as médias dos dados analíticos obtidos, verifica-se que em FA a concentração desses metais é bem superior à QS, apesar de o teste-T não apontar diferenças significativas devido à grande variação dos dados obtidos.

Chama a atenção a elevada concentração e variação de Mn nos apicuns, mesmo que não haja diferença estatisticamente significativa entre estes e os manguezais. Os apicuns são formados por sedimentos oriundos das encostas (Ucha et al., 2005; Hadlich et al., 2008; Lebigre, 2007). Os processos erosivos carregam, juntamente com os sedimentos, os metais Mn e também o Fe que, sob condições ora redutoras ora oxidantes, tendem a se “agrupar”. No caso do Fe, o mosqueamento produzido pela redução (Fe^{+2} , móvel) e oxidação de Fe (Fe^{+3} , precipitado) foi constatado em campo durante a descrição de perfis (Hadlich et al., 2008).

Considerando os dois setores separadamente, FA e QS (Tabela 1), o teste-T evidencia diferença estatisticamente significativa somente para os parâmetros C.O. e Zn. Os manguezais no setor FA possuem maior teor de C.O. e de Zn que em QS.

Destaca-se que nenhuma correlação significativa foi encontrada entre estes parâmetros nos ambientes estudados, seja considerando os setores separadamente, seja considerando-os em conjunto.

Apesar de a análise estatística não evidenciar diferença entre os setores para a maior parte dos metais, os índices de contaminação apontam diferenças importantes (Quadro 2).

QUADRO 2. Graus de contaminação segundo os índices I_{geo} (Índice de Geocacumulação) e mCd (Grau de Contaminação modificado) para metais nos setores QS (Quitéria-Suape) e FA (Fábrica de Asfalto), segundo os ambientes manguezal, apicum e encosta.

Ambiente-índice-setor		Cu	Cr	Zn	Mn	Fe	
Manguezal	I_{geo}	QS	1,57 Moderado	0,22 Sem contaminação a moderado	0,71 Sem contaminação a moderado	0,35 Sem contaminação a moderado	0,20 Sem contaminação a moderado
		FA	2,35 Moderado a alto	0,69 Sem contaminação a moderado	1,44 Moderado	1,18 Moderado	0,70 Sem contaminação a moderado
	mCd	QS	4,45 Alto	1,75 Baixo	2,46 Moderado	1,92 Baixo	1,73 Baixo
		FA	7,67 Alto	2,42 Moderado	4,06 Alto	3,39 Moderado	2,44 Moderado
Apicum	I_{geo}	QS	-0,39 Sem contaminação	-1,76 Sem contaminação	0,12 Sem contaminação a moderado	-0,12 Sem contaminação	-0,88 Sem contaminação
		FA	1,03 Moderado	-0,23 Sem contaminação	0,51 Sem contaminação a moderado	3,95 Alto a extremamente alto	0,84 Sem contaminação a moderado
	mCd	QS	1,15 Sem contaminação a muito a baixo	0,44 Sem contaminação a muito a baixo	1,63 Baixo	1,38 Sem contaminação a muito a baixo	0,82 Sem contaminação a muito a baixo
		FA	3,06 Moderado	1,28 Sem contaminação a muito a baixo	2,13 Moderado	23,22 Extremamente alto	2,69 Moderado
Encosta	I_{geo}	QS	1,43 Moderado	-1,56 Sem contaminação	1,26 Moderado	2,50 Moderado a alto	2,17 Moderado a alto
		FA	2,79 Moderado a alto	-0,20 Sem contaminação	3,14 Alto	4,37 Alto a extremamente alto	2,33 Moderado a alto
	mCd	QS	4,05 Alto	0,51 Sem contaminação a muito a baixo	3,60 Moderado	8,50 Muito alto	6,74 Alto
		FA	10,39 Muito alto	1,31 Sem contaminação a muito a baixo	13,24 Muito alto	30,92 Extremamente alto	7,57 Alto

Segundo esses índices, o Cr apresenta nenhuma contaminação ou muito baixa nos apicuns e encostas. Somente no ambiente manguezal no setor FA há contaminação “moderada” (com concentração média de 7,45 mg Kg⁻¹), melhor indicada pelo mCd . Estatisticamente, porém, não houve diferença com o setor QS ou com os outros ambientes (apicum e encosta) (Tabela 1).

Para os demais metais os índices de contaminação mostram maiores diferenças nos ambientes e setores analisados.

O Zn, que é o único metal que apresenta diferença estatística entre os setores FA (concentração média de 23,01 mg Kg⁻¹) e QS (13,93 mg Kg⁻¹) no manguezal (Tabela 1),

também apresenta diferença segundo o índice *mCd* (Quadro 2). Percebe-se, entretanto, que para os outros ambientes também há diferença segundo os índices utilizados, com maior contaminação em FA para *mCd* no apicum (“moderado” em FA e “baixo” em QS) e para ambos os índices na encosta (“alto” e “muito alto” para FA e “moderado” para QS). Numericamente, a concentração de Zn em FA na encosta (37,47 mg Kg⁻¹) é notoriamente superior ao setor QS (10,19 mg Kg⁻¹), porém esta diferença não aparece no teste de diferenciação de médias (Tabela 1).

Resultados semelhantes, com maior contaminação em FA que em QS, ocorrem também para o Cu em todos os ambientes (considerando pelo menos um dos índices utilizados), sendo mais evidente nos apicuns e encostas, porém sem diferenciação estatística. Na encosta, o *mCd* apresenta grau de contaminação “muito alto” e a concentração é de 19,21 mg Kg⁻¹.

Na BTS, o Zn possui um fator de enriquecimento maior no rio Subaé (Hatje et al., 2006) e o Cu aparece enriquecido em toda a BTS refletindo, segundo Hatje e Andrade (2009), a importância das fontes antrópicas difusas distribuídas nos entornos da baía.

Em todos os ambientes ocorre também maior contaminação por Mn em FA que em QS, sendo o único metal que apresenta a classe de grau de contaminação “extremamente alto”. O *background* de Mn é considerado relativamente alto na BTS devido à litologia (CRA, 2004, conforme citado anteriormente), porém há evidência, pelos índices de contaminação considerados, de uma acumulação desse metal em relação ao *background*. Tem sido registrado enriquecimento de Mn no rio Subaé (Hatje e Andrade, 2009) cuja foz está a noroeste de Madre de Deus. O fato de haver maior contaminação em FA também nas encostas, e não somente nos sedimentos superficiais de manguezais, mostra que a origem do Mn não é somente via fluvio-marinha, mas também atmosférica. A ocorrência de grau de contaminação “extremamente alto” em FA nos apicuns, em contraposição ao grau “sem contaminação” em QS, reforça a indicação de contaminação por via atmosférica, haja vista

que os apicuns são áreas planas desprovidas de vegetação, o que facilita a deposição e acúmulo de poluentes em superfície.

O Fe apresenta igualmente maior contaminação em FA em manguezais e encostas, porém sem elevado grau de contaminação e sem importantes diferenças entre FA e QS (a diferença ocorre somente para *mCd* no manguezal). A contaminação é maior nas encostas, porém sem apresentar diferenças entre os setores.

Os resultados indicam influência da foz do rio Subaé e da circulação fluviomarinha sobre a distribuição e contaminação diferenciada nos manguezais dos setores FA e QS. Observando cartas de circulação de correntes da BTS (Lessa et al., 2009; 2001; Barroso Júnior, 2009), verifica-se que o setor FA recebe, antes de QS, águas do rio Subaé na maré vazante (de noroeste) e águas de sul-sudoeste, onde se situa o Temadre, na maré enchente.

Além disso, a localização da Fábrica de Asfalto no setor FA pode ser outro fator antrópico de contaminação superficial dos ambientes próximos, necessitando de maiores estudos para comprovação.

Em relação aos índices utilizados, observa-se uma coerência entre os dois utilizados, com poucas diferenças nos graus de contaminação para um mesmo ambiente e setor.

CONCLUSÕES

Índices de contaminação foram utilizados para avaliar o enriquecimento de metais em solos de encostas e em sedimentos de apicuns e de manguezais. Os resultados mostraram graus variando de não contaminado à contaminação muito ou extremamente alta segundo os ambientes e/ou setores analisados.

O Ni não foi detectado. O Cr apresentou enriquecimento apenas no manguezal no setor FA.

A literatura indica elevado *background* de metais devido às características das rochas, porém os índices de contaminação confirmam que há enriquecimento de Cu, Zn, Fe e Mn nos três ambientes estudados.

Destaca-se maior contaminação no setor FA (que em QS) nos manguezais para o Cr, Zn, Mn e Fe, e nos apicuns e encostas para Cu, Zn, Mn e Fe. Esta maior contaminação em FA possivelmente decorre de sua localização – maior proximidade com a foz do rio Subaé e com o Temadre que, associada à circulação fluviomarina, favorece contaminantes atingirem antes FA do que QS –, da circulação atmosférica – que propicia o deslocamento de poluentes do CIA e Pólo Petroquímico de Camaçari para a região norte da BTS –, e da presença local de atividades industriais e portuárias – Fábrica de Asfalto e Temadre.

O índice *mCd* mostrou maior sensibilidade que o *Igeo*, indicando mais diferenças nos graus de contaminação entre os setores FA e QS (para Cr e Fe no manguezal, Zn no apicum e Cu na encosta). Os resultados apresentados por ambos os índices, contudo, são coerentes.

A utilização de índices foi, portanto, útil para identificar e diferenciar graus de contaminação entre localidades vizinhas. Estas diferenças não foram evidenciadas pelo teste-T (estatística clássica) que apontou diferença significativa somente para o Zn que apresenta maior concentração nos manguezais do setor FA, o que também foi observado através dos índices de contaminação. É importante, portanto, utilizar diferentes técnicas para avaliar o possível enriquecimento de metais no ambiente.

Os resultados indicam, ainda, a importância do planejamento da coleta de amostras em campo e a fragilidade de se inferir, a partir de poucas estações de amostragem, situações de contaminação para regiões mais amplas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro através do projeto “Disponibilidade de metais-traço na Baía de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto 4493/2009).

REFERÊNCIAS

1. ABRAHIM, G. M. S. & PARKER, R. J. Assesment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, p. 227-238, 2008.
2. ALOUPI, M. & ANGELIDIS, M.O. Geochemistry of natural and anthropogenics metals in the coastal sediments of the island of Lesvos, Aegean Sea. **Environmental Pollution**, v. 113, p. 211-219, 2001.
3. ASTM. American Society for Testing and Materials. **Annual book of ASTM standards – 1996**. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1996. Designation: D 5258 – 92 – Reapproved 1996.
4. BARROSO JÚNIOR, V. **Metodologia para geração de cartas de correntes de maré em sistemas estuarinos e recintos portuários com aplicação na Baía de Todos os Santos, BA**. Rio de Janeiro, 2009. 157 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

5. CHRISTOPHORIDIS, C.; DEDEPSIDIS, D.; FYTANOS, K. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1082–1091, 2009.
6. CRA - Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos: diagnóstico da contaminação química**. Salvador: Consórcio BTS Hydros CH2M Hill, Governo do Estado da Bahia, 394 p., 2004. (Relatório Técnico, Vol. II).
7. CRA - Centro de Recursos Ambientais. **Inventário de atividades com potencial de contaminação/poluição e de produtos químicos na Baía de Todos os Santos**. Salvador: Hydros Engenharia e Planejamento Ltda.; Governo do Estado da Bahia, 269 p., 2008. (Relatório Preliminar).
8. DOMINGUEZ, J.M.L. & BITTENCOURT, A.C.S.P. Geologia. In: HATGE, V. & ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: Edufba, 2009, p. 25-66.
9. DUKE, N. **Australia's mangroves: the authoritative guide to Australia's mangrove plants**. Brisbane: University of Queensland, 200 p., 2006.
10. EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa-CNPS, 212 p., 1997.

11. HADLICH, G.M. **Mapeamento e caracterização de apicuns na Baía de Todos os Santos, Bahia**. Salvador: UFBA, 2008. (Relatório técnico CNPq Processo 483733/2006-7).
12. 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. (Organizadores). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: Ufba, p.59-72, 2008.
13. HADLICH, G.M., CELINO, J.J., UCHA, J.M. Diferenciação físico-química entre apicuns, manguezais e encostas na Baía de Todos os Santos, nordeste do Brasil. **Geociências** (São Paulo. Online), v. 29, n. 4, p. 439-447, 2010.
14. HATGE, 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.
15. HATJE, V. & ANDRADE, J.B. Contaminação química. In: HATGE, V. & ANDRADE, J.B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: Edufba, 2009. p. 19-22.
16. IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Cidades: Madre de Deus** (2009). Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>> Acessado em 10abr2010.

17. KJERFVE, B. & MEDEIROS, C. Hydrology of a Tropical Estuarine System: Itamaracá, Brazil. **Estuarine, Coast and Shelf Science**, v. 36, p. 495-515, 1993.
18. LACERDA, L.D. **Trace metals biochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystem**. Okinawa: ISMR, Mangrove Ecosystems Occasional Papers, v. 2, p.1-61, 1998.
19. 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.
20. LEÃO, C. S. **Caracterização geoambiental de zonas manguezal da Baía de Aratu – Bahia – Brasil**. Salvador, 2004, 133p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.
21. 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/>. Acessado em: 01nov2007.
22. LESSA, G.C.; CIRANO, M.; GENZ, F.; TANAJURA, C.A.S.; SILVA, R.R. Oceanografia física. In: HATGE, V. & ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: Edufba, p. 69-119, 2009.
23. LESSA, G.C.; DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT A.C.S.P.; BRICHTA, A. The tides and tidal circulation of Todos os Santos Bay, northeast Brazil: a general

- characterization. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 73, n. 2, p. 245-261, 2001.
24. LESSA, G.C.; LIMA, G.M.; CARVALHO, J.B.; OLIVEIRA, V. **Oceanografia física e geologia da BTS**. 2000. Disponível em: <<http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/bts>>. Acessado em: 12jan2002.
25. LIAGHATI, T.; PREDA, M.; COX, M. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. **Environment International**. v. 29, p. 935– 948, 2003.
26. MARIUS, C. **Mangroves du Senegal et de la Gambie: ecologie – pédologie – géochimie, mise en valeur et aménagement**. Paris: Orstom, 1985. (Collection Travaux et Documents, 193).
27. MEIRELES, A.J. DE A. ; CASSOLA, R. ; TUPINAMBÁ, S.V. ; QUEIROZ, L. DE S. Impactos ambientais decorrentes das atividades da carcinicultura ao longo do litoral cearense, Nordeste do Brasil. **Mercator**, v. 6, n. 12, p. 83-106, 2007. Disponível em: <<http://www.mercator.ufc.br/index.php/mercator/article/viewArticle/48>>. Acessado em: 17dez2010.
28. 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.

29. MESTRINHO, S.S.P. **Estudo do comportamento geoquímicos dos metais pesados nos sedimentos da Região Estuarina do Rio Paraguaçu – Bahia**. São Paulo, 1998. 158p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrologia) - Universidade de São Paulo.
30. NOBI, E.P.; DILIPAN, E.; THANGARADJOU, T.; SIVAKUMAR, K.; KANNAN, L. Geochemical and geo-statistical 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.
31. ORGE, M.D.R. ; PORSCHÉ, I.J. ; COSTA, M.C.; LIMA, J.S.; SOARES, S.E.D.; JUSTINO, R. Assesment of oil refinery waste on Rizphora mangle L. seedling growth in mangroves of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Managaement**, v. 3, p. 471-477, 2000.
32. 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>>. Acessado em: 28 jan. 2010.
33. PLETSCHE, A.L. **Distribuição espacial de compostos orgânicos de estanho e metais em sedimentos costeiros e em Phallusia Nigra de áreas da Baía de Todos os Santos e Litoral Norte da Bahia**. Salvador, 2002. 216p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Brasil.

34. QUEIROZ, A.F. & CELINO, J.J. Manguezais e ecossistemas estuarinos da Baía de Todos os Santos. 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, p. 39-58, 2008.
35. RANJAN, R. K. & SINGH, G. Assessment of metal enrichments in tsunamigenic sediments of Pichavaram mangroves, southeast coast of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 411, p. 147-389, 2008.
36. SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRON-MOLERO, G.; SOARES, M.L.G.; DE-ROSA, T. Brazilian mangroves. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 3, p. 561-570, 2000.
37. SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Grupo de ecossistemas**: manguezal, marisma e apicum. São Paulo, 1999, 119 p. (Programa Nacional da Diversidade Biológica – Pronabio. Projeto de Conservação e Utilização Sustentável da Diversidade Biológica Brasileira – Probio. Subprojeto Avaliação e Ações Prioritárias para a Conservação da Biodiversidade da Zona Costeira e Marinha.). Disponível em: <<http://www.bdt.fat.org.br/workshop/costa/mangue/>>. Acessado em: 03abr2006.
38. SCHIFF, K. C. & WEISBERG, S. B. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. **Marine Environmental Research**, v. 48, p. 161-176, 1999.
39. STATSOFT INC. **Statistica Versão 7.0**. Statsoft®, Tulsa (OK): USA. 2004.

40. 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.
41. UCHA, J.M.; SANTANA, P.S.; GOMES, A.S.R.; BARRETO, E. DO N.; VILAS-BOAS, G. DA S.; RIBEIRO, L.P. Apicum: gênese nos campos arenosos e degradação dos manguezais em dois municípios baianos. **E.T.C. – Educação, Tecnologia e Cultura**, v. 3, p. 26-27, 2005.
42. WALKEY-BLACK, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Sci.**, v. 63, p. 251-263, 1947.
43. 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.
44. WONG, C.S.C., LI, X., THORNTON, I. Urban environmental geochemistry of trace metals. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 1, p. 1-16, 2006.

4. DISPONIBILIDADE DE METAIS EM MANGUEZAIS E APICUNS AVALIADA POR EXTRAÇÃO SVA-MES

RESUMO.

Manguezais são ambientes anóxicos onde, não havendo mais oxigênio livre, o sulfato marinho é utilizado pelas bactérias para redução da matéria orgânica, elevando assim a concentração de sulfetos nestes ambientes. Os sulfetos retém os cátions metálicos, regulando a disponibilidade destes elementos no meio de acordo com os processos geoquímicos ali predominantes. A avaliação da disponibilidade de metais em ambientes costeiros sujeitos ao regime de marés é realizada por muitos pesquisadores utilizando a relação $\Sigma[\text{MES}]/[\text{SVA}]$ que, quando é superior 1, indica que os metais no meio estão em excesso em relação aos sulfetos. O presente trabalho teve como propósito avaliar a disponibilidade dos metais Cu, Zn, Cd, Pb e Ni em manguezais e apicuns e compará-la com outras variáveis físico-químicas e, ainda, com a concentração de metais determinadas pela técnica de extração parcial. Os resultados apontaram para a não disponibilidade de metais-traço nos manguezais; apenas um ponto no apicum apresentou disponibilidade, com alta concentração de Ni. As concentrações de MES (inclusive de Fe, Mn e Al extraídos simultaneamente aos SVA), de SVA e de metais extraídos parcialmente apresentaram várias correlações significativas entre si.

Palavras-chaves: metais-traço, sulfetos voláteis, manguezais, apicuns.

AVAILABILITY OF METALS IN MANGROVES AND SALT FLAT AREAS EVALUATED BY AVS-SEM EXTRACTION

ABSTRACT.

Mangroves are anoxic environments and having no more free oxygen, sulphate is used by marine bacteria to digest organic matter, thereby increasing the concentration of sulfides in these environments. The sulphide retains the metal ions, regulate the availability of these elements in the middle according to the predominant geochemical processes. The evaluation of metal availability in coastal environments subject to tidal regime is held by many researchers using the relation $\Sigma[\text{SEM}]/[\text{AVS}]$ which is higher than 1, indicates that the metals in the environment are in excess of the sulfide. This study was designed to assess the availability of Cu, Zn, Mn, Fe, Ni and Al in mangroves and apicuns and compare it with other physical-chemical variables, and also with the concentration of metals determined by extraction partial technique. The results showed that the trace-metals are not available in the mangrove swamps. In the salt flats one point had availability with high concentration of Ni. The concentrations of SEM (including Fe, Mn and Al), AVS and metals extracted partially partially presented several significant correlations between them.

Keywords: trace metals, volatile sulfides, mangroves, salt flat areas.

4.1 INTRODUÇÃO

Manguezais e apicuns ocorrem em uma estreita faixa costeira entre os trópicos, no espaço entre as terras emersas e o mar. Os manguezais abrigam formações florestais em um substrato com granulometria variada sujeito às oscilações de maré, cuja variação no litoral brasileiro é de menos de 1 metro (sudeste) a mais de 4 metros (costa norte). Apesar de pequena, a área tomada por manguezais é dinâmica e possuidora de uma riqueza biológica, juntamente com outros ecossistemas costeiros, fazendo destas áreas grandes berçários naturais, favorecendo assim o desenvolvimento de diversas espécies animais (LACERDA, 2006; SCHAFFER-NOVELLI, 1999). Já os apicuns são áreas de elevada salinidade, desprovidos de vegetação ou com vegetação rasa, também sujeito a variações de marés e que, por definição, localizam-se junto a manguezais, entre estes e as terras mais elevadas (LEBIGRE, 2007; HADLICH et al., 2008; UCHA et al., 2005; DUKE, 2006).

Manguezais são ecossistemas importantes na ciclagem do enxofre que pode atuar na co-precipitação de metais traço em sulfetos de ferro e pirita, ou na formação de complexos estáveis e solúveis com sulfetos e polissulfetos. Assim, a mobilidade de muitos metais em sedimentos anóxicos, solos e águas é controlada pelo equilíbrio entre a precipitação de sulfetos metálicos e a complexação com polissulfetos (HOWARTH; STEWART, 1992).

Lacerda (2002) explica que os manguezais são ambientes anóxicos devido à alta taxa de utilização do oxigênio livre para decomposição bacteriana da matéria orgânica presente nos sedimentos de manguezais. Quando não há mais oxigênio disponível, as bactérias passam a utilizar o oxigênio proveniente dos sulfatos marinhos, reduzindo este composto a sulfetos que precipitam os metais com muita facilidade.

As concentrações de metais nos sedimentos de áreas sujeitas ao regime de maré se apresentam em maior magnitude do que as concentrações em solução (RAE, 1997). Uma das razões para seu estudo é o fato de que estes elementos são conservativos, podendo ser bioacumulados e transferidos ao longo do ciclo ecológico que envolve os ecossistemas costeiros (RAE, 1997; ONOFRE, 2007).

O ferro (Fe), o manganês (Mn) e o zinco (Zn) são elementos essenciais, sendo necessários em pequenas quantidades para o crescimento das plantas, bem como à saúde animal, inclusive humana. O cobre (Cu), o cromo (Cr) e o níquel (Ni) não são considerados elementos essenciais, porém os animais têm desenvolvido uma dependência destes elementos para manutenção dos seus processos metabólicos (BENNET, 1993; JOHNSTON, 2005).

Nos manguezais, os metais podem se fixar no sedimento anóxico, formando complexos organometálicos e sulfetos, que podem representar mais de 60% da concentração de vários metais (LACERDA, 1994). Segundo Mozeto (2001), os metais divalentes encontrados associados aos sulfetos são Cd, Cu, Ni, Pb e Zn.

Assim, o estudo da disponibilidade destes elementos vem se tornando objeto de muitas pesquisas, sendo a determinação de Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação (SVA) e a concentração dos Metais Extraídos Simultaneamente (MES), resultantes da extração dos sulfetos, bastante utilizada para verificar a possível toxicidade dos sedimentos. Para esta avaliação adota-se como padrão a relação $\Sigma[MES]/[SVA]$ (em base molar); sendo esta inferior a 1, os efeitos tóxicos letais estão ausentes (onde MES indica a relação de metais extraídos simultaneamente aos sulfetos volatizáveis) (VAN DEN HOOP et al., 1997).

AVS e MES foram analisados por Nizoli e Luiz-Silva (2009) em sedimentos contaminados do estuário de Santos-Cubatão, SP, em diferentes épocas do ano. As condições redox (Eh), o teor de M.O. e a granulometria foram os principais parâmetros que controlaram a distribuição dos MES. Entretanto, relações claras entre estas variáveis e AVS não foram observadas. A relação MES/AVS foi geralmente superior à unidade no verão, indicando maior biodisponibilidade de metais (Hg, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) neste período quente e úmido do ano. Influência da época do ano também foi constatada por Man et al. (2004) em manguezais no litoral da China.

Este trabalho teve como finalidade analisar a disponibilidade de metais (Cd, Zn, Cu, Pb, Ni) através da determinação da relação $\Sigma[MES]/[SVA]$ em sedimentos superficiais de manguezais e apicuns possivelmente contaminados, localizadas em Madre de Deus, porção norte da Baía de Todos os Santos (BTS), e comparar estes resultados com aqueles obtidos através de extração parcial de metais e outros parâmetros físico-químicos.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo está inserida o município de Madre de Deus, localizado na porção norte da BTS (Figura 1) e caracterizado por uma densidade demográfica de 1.525,7 habitantes/km² (IBGE, 2009). O Terminal Almirante Álvares Câmara, conhecido como TEMADRE, responsável pelo escoamento da produção da Refinaria Landulpho Alves, a Fábrica de Asfalto, áreas de estocagem e armazenamento de derivados do petróleo e uma malha dutoviária coexistem com os ecossistemas costeiros da região, onde são encontrados manguezais e apicuns.

Foram coletados 32 padrões amostrais 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 (janeiro de 2010). Foi utilizado um GPS acoplado a uma câmera fotográfica (Ricoh Caplio 500SE) para registrar as coordenadas de cada ponto coletado (Figura 1).

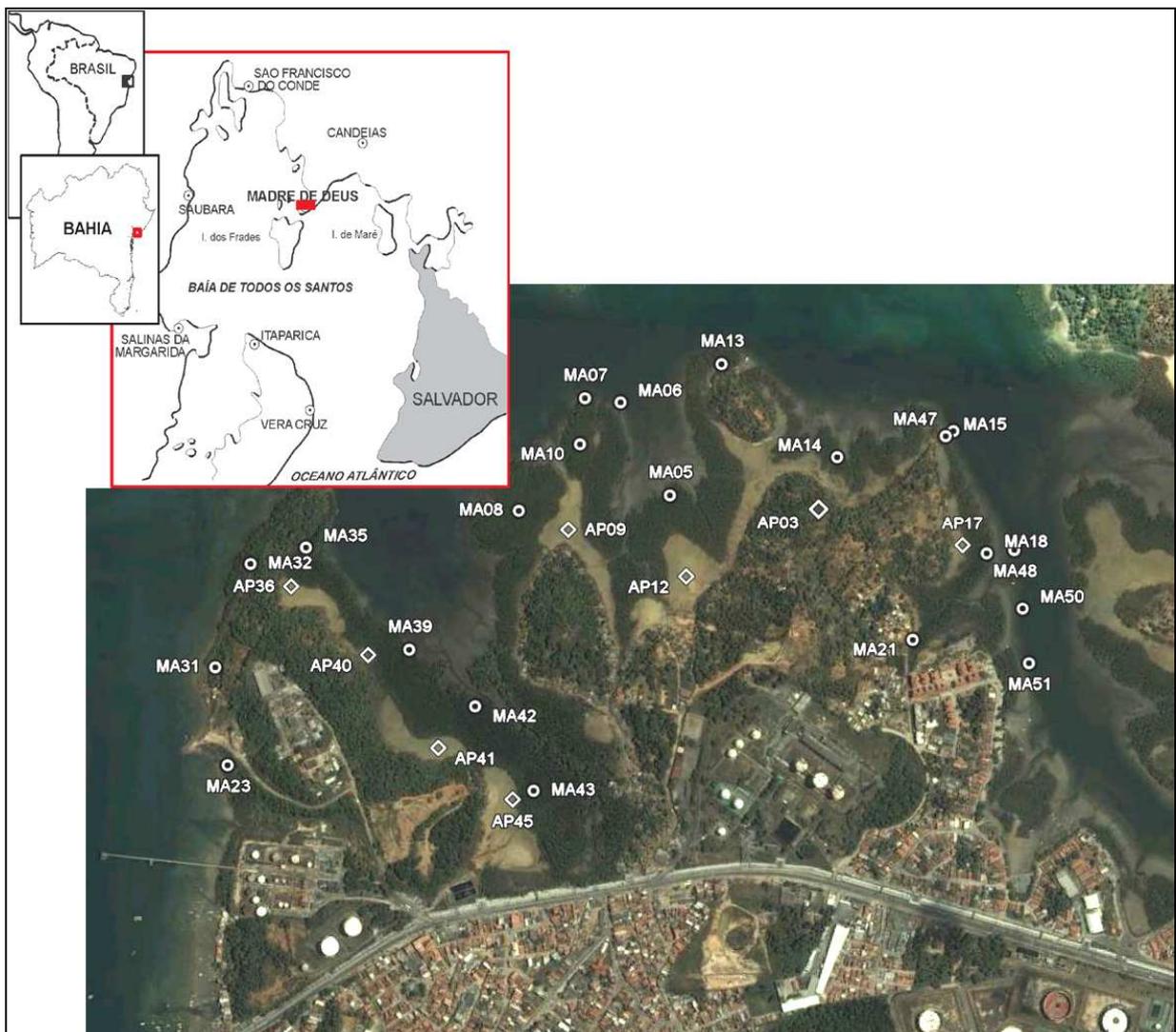


Figura 1. Área específica de estudo situada no retângulo delimitado pelas coordenadas métricas 541200E e 542300E e 8592900N e 8591500N (WGS-84) envolvendo a parte norte de Madre de Deus, e localização dos pontos de coleta de amostras de manguezais (MA) e apicuns (AP). (Fonte: imagem GoogleEarth, 2010, adaptada).

Em laboratório, após liofilização, peneiramento (2 mm) e homogeneização das amostras, foram realizadas as medições de pH e Eh através do método de potenciometria utilizando o pHmetro/mV HandyLab1, SchottGlaswerkeMainz. A granulometria foi obtida com analisador de partículas com difração a Laser Modelo Cilas 1064. O teor de nitrogênio total (N-total) foi obtido através de análise realizada pelo método de Kjeldahl por via úmida e o de carbono orgânico (C.O.) 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 Atago S/Mill-E.

Para determinação do teor de metais (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni) utilizou-se extração parcial das amostras em forno microondas utilizando ácido nítrico (HNO_3 50%) (ASTM, 1992), o que possibilita identificar os metais biodisponíveis (TORRES et al., 2008). Após filtração do digerido, as amostras foram lidas utilizando Espectrometria de Absorção Atômica com Chama para Cu (Limite de Detecção do Método - LDM $0,35 \text{ mg kg}^{-1}$), Mn (LDM $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$), Zn (LDM $0,47 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($0,03 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($2,50 \text{ mg kg}^{-1}$) e Ni ($2,50 \text{ mg kg}^{-1}$).

As determinações das concentrações de SVA e dos MES (Cd, Ni, Pb, Cu e Zn, além de Al, Mn e Fe) das amostras foram realizadas segundo a metodologia descrita por Allen et al. (1993). Foi realizado ataque com ácido clorídrico 2 M em 5,000 g de amostra úmida, em sistema fechado. Os sulfetos metálicos reagem com HCl e liberam gás sulfídrico (H_2S) que é arrastado com nitrogênio molecular ultrapuro. Os sulfetos extraídos foram lidos através de espectrometria de absorção molecular. As determinações analíticas das concentrações dos MES foram realizadas por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS).

Para análise dos resultados foram aplicados o teste-T para diferenciação de médias ($p < 0,05$), correlação através dos coeficientes de Pearson. As análises estatísticas foram realizadas utilizando-se o software Statistica 7.0 (STATSOFT INC., 2004).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH, o Eh e a salinidade são parâmetros que contribuem para que os cátions metálicos adsorvidos aos sedimentos possam se tornar (in)disponíveis no meio (ONOFRE et al., 2007). Com o pH elevado estes cátions tenderão a ser precipitados. Em toda a área de estudo, o pH das amostras variou de ácido a básico, em torno da neutralidade. Já os valores reduzidos de Eh apontaram em algumas amostras as condições redutoras típicas de um ambiente de manguezal (Tabela 1).

O teste de diferenciação de médias demonstrou que a granulometria que constitui os manguezais e apicuns são similares (Tabela 1). Os coeficientes de correlação de Pearson apontaram correlação significativa entre a fração fina do sedimento (silte e argila) com os metais obtidos por extração parcial, exceto o Mn.

Apicuns são caracterizados pela alta salinidade e ausência de vegetação, ou vegetação rara, em contraposição ao manguezal onde a presença de materiais orgânicos é elevada em decorrência da decomposição das raízes do mangue e da biomassa de organismos do sedimento (LACERDA et al., 2006; VANUCCI, 1999; HADLICH et al., 2008). Estas características foram evidenciadas pelos resultados encontrados para C.O. e N-total (Tabela 1).

Tabela 1: Resultados analíticos encontrados nas amostras de manguezais (MA) e apicuns (AP) de Madre de Deus – BA. MES_: metais extraídos simultaneamente ao SVA. Valores seguidos de letras diferentes na mesma linha diferem significativamente (teste-t, $p < 0,05$).

	Média MA (n=24)	δ (MA)	Média AP (n=8)	δ (AP)	Média Geral (n=32)	Mínimo	Máximo	Desvio Padrão
pH	7,01	0,74	7,04	0,52	7,02	5,86	8,38	0,68
Salinidade	49,25 ^a	11,67	94,00 ^b	9,75	60,44	30,00	100,00	22,58
Eh	14,67	35,12	15,38	24,98	14,84	-59,00	66,00	32,50
Areia grossa (%)	5,96	3,74	5,09	5,16	5,74	1,09	17,35	4,07
Areia média (%)	6,12	4,91	7,00	4,73	6,34	0,00	18,28	4,80
Areia fina (%)	48,79	14,85	57,72	12,16	51,02	2,91	68,48	14,57
Areia muito fina (%)	17,68	6,30	18,48	4,61	17,88	7,55	31,15	5,86
Silte (%)	20,75	15,18	11,47	8,56	18,43	2,72	76,38	14,29
Argila (%)	0,60	0,69	0,25	0,34	0,51	0,00	3,03	0,63
N-total (%)	0,18 ^a	0,15	0,04 ^b	0,00	0,14	0,04	0,64	0,15
CO (%)	2,45 ^a	1,46	0,70 ^b	0,13	2,01	0,49	6,63	1,47
Cu (mg kg⁻¹)	10,85	8,46	6,85	10,50	9,85	0,18	39,23	9,01
Zn (mg kg⁻¹)	17,34	10,90	10,66	8,29	15,67	4,25	54,07	10,60
Mn (mg kg⁻¹)	25,87	19,63	117,70	284,78	48,83	3,15	821,51	142,23
Fe (%)	6,16	0,38	0,78	1,23	0,65	0,14	3,74	0,67
P (mg kg⁻¹)	95,52	88,69	39,74	32,75	81,58	0,02	337,50	81,73
MES_Cu (mg kg⁻¹)	9,73	12,80	11,01	10,19	10,05	0,52	60,05	12,05
MES_Zn (mg kg⁻¹)	12,56 ^a	8,60	6,03 ^b	2,49	10,93	0,65	31,43	8,04
MES_Mn (mg kg⁻¹)	12,83	13,61	43,62	80,28	20,52	1,57	239,27	42,15
MES_Fe (mg kg⁻¹)	1469,04	1002,81	1289,47	1166,97	1424,15	267,30	4017,84	1029,50
MES_Ni (mg kg⁻¹)	453,51	693,94	599,21	760,50	489,93	0,04	2646,60	701,42
MES_Al (mg kg⁻¹)	538,05 ^a	279,64	261,64 ^b	178,52	468,94	127,68	1327,03	282,84
SVA (μmol g⁻¹)	15,11	27,97	0,08	0,06	11,35	0,03	113,62	24,98

Os teores de metais no sedimento foram obtidos a partir de duas técnicas de extração de sedimentos: a extração parcial (ASTM, 1992), sendo que os metais extraídos são os que estão mais fracamente ligados ao sedimento, ou seja, mais facilmente disponível à biota, e por

extração ácida dos sulfetos volatilizáveis, o que possibilita a determinação destes sulfetos e dos teores de metais aos quais estão ligados.

O Ni ficou abaixo do limite de detecção em todas as amostras analisadas através da extração parcial. Entretanto, a presença deste elemento foi detectada entre os MES-SVA em todas as amostras, indicando que os sulfetos foram determinantes para a retenção deste metal na área avaliada. No apicum, destacam-se duas amostras onde os teores de Ni foram os mais elevados (899,9 e 2274,6 mg kg⁻¹), sendo que o valor mais elevado levou a uma relação $\Sigma[\text{MES}]/[\text{SVA}]$ superior a 1 (Tabela 2), indicando contaminação ambiental com disponibilidade de metais, sobretudo do Ni. Nenhuma outra amostra apresentou disponibilidade de metais.

Quanto à concentração de metais, os resultados de Cd e Pb ficaram abaixo do limite de detecção nas amostras analisadas, exceto para este último que apresentou uma concentração de 66,2 mg kg⁻¹ no manguezal (MA31) que pode estar relacionada com alguma fonte pontual de contaminação por este elemento. A disponibilidade de metais nesse ponto, entretanto, é nula (Tabela 2).

Dentre os MES, o Zn, assim como o Al, foi encontrado em teores significativamente diferentes entre as amostras de manguezais e apicuns (Tabela 1). As maiores concentrações destes metais foram encontradas no manguezal.

Os sulfetos são espécies altamente instáveis, possíveis de sofrer perdas por volatilização do S ou oxidação, afetando diretamente o sistema de extração de coleta de SVA (SCHNITZLER et al., 2009).

Os maiores valores $\Sigma[\text{MES}]/\text{SVA}$ foram encontrados no apicum (Tabela 2). Isto decorre dos menores teores de SVA encontrados neste ambiente haja vista que há menor formação de sulfetos ou maior oxidação destes devido à oscilação de marés que os deixa menos cobertos por água que os manguezais, pois estão situados a montante destes ecossistemas, na região de supra-maré. Esta diferença, entretanto, não se reflete em todos os MES (Tabela 1). Em sedimentos oxidantes, a biodisponibilidade dos metais é controlada por outras fases ligantes, tais como C.O. particulado, íons carbonato e óxidos de Fe e Mn (USEPA, 2005).

Já nos manguezais, a concentração de SVA é bem maior, restando os metais e dificultando sua disponibilização.

À exceção do ponto AP12, portanto, não há disponibilidade de metais nos manguezais e apicuns avaliados no município de Madre de Deus (Tabela 2), segundo a relação $\Sigma[\text{MES}]/\text{SVA}$.

Tabela 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 $\Sigma[\text{MES}]/\text{SVA}$: Cu, Zn, Ni, Pb. Para todas as amostras, os valores de Cd foram inferiores ao Limite de Detecção do Método.

	Cu* mg kg ⁻¹	Zn* mg kg ⁻¹	Ni* mg kg ⁻¹	Pb* mg kg ⁻¹	Mn mg kg ⁻¹	Fe mg kg ⁻¹	Al mg kg ⁻¹	SVA μmol g ⁻¹	$\Sigma[\text{MES}]/$ SVA
AP03	14,45	4,13	899,9	< LDM	26,74	790,0	563,9	0,0341	0,47
AP09	1,70	5,43	9,6	< LDM	3,01	553,9	127,7	0,0364	0,01
AP12	31,68	9,14	2274,6	< LDM	7,40	1391,7	288,9	0,0352	1,14
AP17	6,13	3,82	335,3	< LDM	11,34	540,7	149,3	0,0959	0,06
AP36	1,87	4,34	10,6	< LDM	9,62	607,5	138,8	0,0805	0,00
AP40	15,06	10,04	131,2	< LDM	239,27	4017,8	511,9	0,1411	0,02
AP41	14,34	7,37	854,4	< LDM	45,30	1559,5	173,0	0,1977	0,08
AP45	2,82	3,99	277,9	< LDM	6,28	854,7	139,7	0,0310	0,16
MA05	15,31	4,13	899,86	< LDM	26,74	789,97	563,87	1,5966	0,01
MA06	3,90	20,05	281,1	< LDM	6,21	701,2	390,0	0,2952	0,02
MA07	3,44	6,42	10,4	< LDM	4,87	772,0	287,4	2,5106	0,00
MA08	3,92	16,08	164,2	< LDM	17,36	2005,6	687,1	0,8008	0,00
MA10	1,08	3,67	130,5	< LDM	1,63	267,3	171,7	0,8689	0,00
MA13	0,52	2,56	4,7	< LDM	1,57	377,6	217,2	0,6720	0,00
MA14	17,26	5,82	1336,1	< LDM	3,42	1044,3	488,0	0,5273	0,04
MA15	1,00	4,58	< LDM	< LDM	2,83	385,4	338,1	0,7467	0,00
MA18	30,04	14,84	2646,6	< LDM	7,89	1938,0	808,9	65,7457	0,00
MA21	1,13	10,45	25,1	< LDM	21,60	1484,1	770,1	0,1811	0,00
MA23	5,97	7,70	102,1	< LDM	24,57	1272,9	442,4	0,1613	0,01
MA31	8,11	0,65	27,8	66,2	65,20	2611,0	518,2	2,6819	0,00
MA32	1,59	6,56	8,8	< LDM	3,64	596,6	244,3	14,0368	0,00
MA33	3,81	19,50	30,1	< LDM	7,43	785,3	366,5	1,0131	0,00
MA34	60,05	29,51	913,8	< LDM	18,38	3480,6	1030,8	43,5545	0,00
MA35	16,02	7,91	1546,6	< LDM	2,02	784,8	265,0	4,1085	0,01
MA39	10,96	31,43	66,9	< LDM	18,05	3933,2	1327,0	53,6718	0,00
MA42	4,67	17,63	22,0	< LDM	8,02	1297,3	473,2	2,6066	0,00
MA43	5,33	11,20	391,8	< LDM	2,58	806,0	283,4	2,9457	0,00
MA47	6,68	10,76	52,2	< LDM	13,59	1486,2	396,8	11,0031	0,00
MA48	3,21	11,11	147,8	< LDM	7,07	1383,7	652,1	32,5698	0,00
MA49	8,67	15,95	386,2	< LDM	15,17	2560,1	789,6	3,1485	0,00
MA50	5,08	14,02	41,7	< LDM	8,64	1518,8	680,5	3,4542	0,00
MA51	15,85	28,90	1647,9	< LDM	19,35	2975,0	720,8	113,6248	0,00

Limite de Detecção do Método (LDM), em mg kg⁻¹: Cu 0,35; Zn 0,47; Ni 2,50; Pb 2,50; Mn 0,13; Fe 3,00; Al 10,00.

Os coeficientes de correlação (Tabela 3) sugerem que o Fe e o Mn (extraídos parcialmente e MES) possuem comportamento semelhante. Assim, nas amostras com maiores teores de Mn e de Fe, ocorre maior presença desses metais sob a forma de sulfetos. Deve-se considerar a instabilidade dos SVA, o que remete à extração dos MES durante a extração parcial.

As correlações entre o teor de SVA e os MES são significativas para todos os MES, à exceção do MES-Mn (Tabela 3). De alguma forma, os MES correlacionam-se entre si, e destaca-se o MES-Fe que apresenta significativa correlação com os metais extraídos parcialmente, indicando uma maior concentração de metais onde há, também, maior ocorrência de pirita (FeS_2).

Tabela 3. Coeficientes de correlação de Pearson entre os MES e SVA e demais parâmetros analisados (físico-químicos e metais extraídos parcialmente). Em vermelho: correlações significativas para $p < 0,05$.

	MES_Cu	MES_Zn	MES_Mn	MES_Fe	MES_Ni	MES_Al	SVA
pH	-0,15	-0,26	0,01	-0,01	-0,02	-0,05	-0,02
Salinidade	0,30	-0,07	0,30	0,10	0,31	-0,25	-0,02
Eh	0,14	0,28	0,02	0,08	-0,05	0,06	0,04
Areia grossa + média	0,21	0,10	0,19	0,13	0,13	-0,08	-0,08
Areia fina + muito fina	-0,07	-0,28	-0,12	-0,28	0,19	-0,33	-0,11
Silte	0,02	0,29	0,11	0,30	-0,25	0,46	0,15
Argila	0,03	0,33	0,04	0,35	-0,28	0,50	0,20
N	0,37	0,84	-0,18	0,50	0,11	0,67	0,54
CO	0,04	0,32	-0,19	0,00	-0,08	0,21	0,05
Cu	0,20	0,36	0,39	0,45	-0,16	0,40	0,17
Zn	0,17	0,27	0,32	0,39	-0,17	0,34	0,09
Mn	0,10	0,02	0,96	0,55	-0,18	0,13	-0,09
Fe	0,09	0,18	0,70	0,48	-0,21	0,26	-0,02
P	0,15	0,63	0,13	0,60	-0,22	0,60	0,24
MES_Cu	1,00	0,41	0,12	0,50	0,68	0,44	0,40
MES_Zn		1,00	-0,03	0,64	0,16	0,73	0,66
MES_Mn			1,00	0,57	-0,09	0,11	-0,06
MES_Fe				1,00	0,14	0,76	0,53
MES_Ni					1,00	0,16	0,45
MES_Al						1,00	0,56
SVA							1,00

4.4 CONCLUSÕES

A análise de MES e de SVA e sua relação permite afirmar que os metais traço encontrados nas áreas de manguezais e apicum amostradas não se encontram disponíveis no meio, à exceção de uma ocorrência pontual no apicum.

Apesar da grande variação da concentração de SVA nos manguezais, a média encontrada ($15,1 \mu\text{mol g}^{-1}$) foi bem superior à encontrada nos apicuns ($0,08 \mu\text{mol g}^{-1}$), 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. Neste ambiente é importante considerar outros elementos para avaliar a dinâmica geoquímica de disponibilidade de metais.

Em geral, os MES, os SVA e os metais extraídos parcialmente apresentam correlações entre si, sugerindo a concentração de metais em algumas amostras ligadas ao ambiente redutor que favorece a formação de sulfetos.

4.5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro através do projeto “Disponibilidade de metais-traço na Baía de Todos os Santos: aplicação dos métodos Tessier e SVA-MES” (projeto 4493/2009).

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 potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 12, p.1441-1453, 1993.

ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for Extraction of Trace Elements From Sediments**, 1992. 11p.

BENNETT, W.F. (ed.). **Nutrient deficiencies & toxicities in crop plants**. St. Paul, MN: APS Press, 1993.

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

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

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, p.59-72.

HOWARTH, R. W.; STEWART, J. W. B. The interactions of sulphur with other element cycles in ecosystems. In: HOWARTH, R. W.; STEWART, J. W. B.; IVANOV, M. V.

Sulphur cycling on the Continents: wetlands, terrestrial ecosystems, and associated water bodies. Paris: Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE, 48), 1992. Disponível em: <<http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope48/chapter04.html>>. Acesso em: 30 jan. 2011.

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 10 abr. 2010.

JOHNSTON, A.E. **Trace elements in soil:** status and management. In: ESSENTIAL TRACE ELEMENTS FOR PLANTS, ANIMALS AND HUMANS; NJF SEMINAR N. 370, Reykjavik, Iceland, 2005, p. 71–74.

LACERDA, L. D. **Biogeoquímica de metais pesados em ecossistema de manguezal.** Tese (Concurso público para professor titular) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 1994. 68 p.

LACERDA, L.D. **Os filtros biológicos da natureza.** 2002. Disponível em: <http://www.faperj.br/boletim_interna.phtml?obj_id=356>. Acesso em: 30 jan. 2011.

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/les-marais-a-mangrove-et-les-tannes_683/c3/221/p1/>. Acesso em: 01 nov. 2007.

MAN, K.W.; ZHENG, J.; LEUNG, A. P.K.; LAM, P. K.S.; LAM, M. H.W.; YEN, Y.F. Distribution and behavior of trace metals in the sediment and porewater of a tropical coastal wetland. **Science of the Total Environment** v. 327 p. 295–314, 2004.

MOZETO, A. A. **Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados:** Fundamentos teóricos e técnicos para implementação. São Carlos: Laboratório de Bioquímica Ambiental, UFCar, 2001. 86p.

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.

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.

RAE, J.E. **Trace metals in deposited intertidal sediments.** In: JICKELLS, T.D.; RAE, J.E. Biogeochemistry of intertidal sediments. Cambridge University Press: Cambridge, 1997. p16-41.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Grupo de ecossistemas: manguezal, marisma e apicum**. São Paulo, 1999, 119 p. (Programa Nacional da Diversidade Biológica – Pronabio. Projeto de Conservação e Utilização Sustentável da Diversidade Biológica Brasileira – Probio. Subprojeto Avaliação e Ações Prioritárias para a Conservação da Biodiversidade da Zona

Costeira e Marinha.). Disponível em: <<http://www.bdt.fat.org.br/workshop/costa/mangue/>>. Acesso em: 3 abr. 2006.

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.

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

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.

UCHA, J.M.; SANTANA, P.S.; GOMES, A.S.R.; BARRETO, E. DO N.; VILAS-BOAS, G. DA S.; RIBEIRO, L.P. Apicum: gênese nos campos arenosos e degradação dos manguezais em dois municípios baianos. **E.T.C. – Educação, Tecnologia e Cultura**, v. 3, p. 26-27, 2005.

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.

VAN DEN HOOP, M.A.G.T.; DEN HOLLANDER, H.A.; KERDIJK, H.N. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulphide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. **Chemosphere**, vol. 35, n°10, p2307-2316, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 30 jan. 2011.

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.

VANUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed. (rev., ampl.). São Paulo: EDUSP, 2003. 1999. (p.659-74, cap. O Solo).

5. CONCLUSÕES GERAIS

As avaliações realizadas em amostras superficiais de solos e sedimentos permitiram caracterizar diferenças geoquímicas nos ambientes costeiros localizados no município de Madre de Deus, e verificar a distribuição de metais nestes ambientes.

Os resultados obtidos em laboratório e tratados através da estatística clássica e multivariada demonstraram que manguezais, apicuns e encostas são ambientes com características distintas do ponto de vista geoquímico. Manguezais e encostas demonstraram ser ambientes diferentes através da maioria das variáveis geoquímicas analisadas. A distinção entre manguezais e apicuns em superfície é estabelecida pela salinidade extremamente elevada nos apicuns e pelos seus baixos teores de C.O. e de N-total relacionados à ausência de vegetação.

As determinações geoquímicas encontradas nos ambientes estudados mostraram diferença na concentração de Mn e de Fe nas encostas e nos manguezais. Os demais metais-traço não demonstraram diferenças significativas nos ambientes.

A ACP permitiu verificar a importância da granulometria fina na distribuição dos metais no manguezal e do C.O. e Mn nas encostas.

Entretanto, análises estatísticas podem não ser suficientes para avaliação de alterações geoquímicas de uma área. A aplicação de diferentes índices que refletem o grau de contaminação para as áreas estudadas demonstraram resultados coerentes quanto às alterações dos teores de metais existentes na área. Os índices calculados retornaram resultados variando de não contaminado a muito ou extremamente alto, demonstrando que há um acréscimo não natural dos teores de alguns metais na área de estudo. A utilização desses índices evidenciou diferenças no acréscimo dos metais Mn, Cu e Zn entre os dois setores analisados, apontando para a relevância da amostragem bem distribuída espacialmente.

Nos manguezais e apicuns, a determinação dos MES e SVA e a análise de sua relação apontou para a não disponibilidade de metais traço.

Para melhor explicação quanto às diferenças nos teores de metais nas áreas estudadas, faz-se necessário uma avaliação mais completa onde sejam identificadas e analisadas possíveis interferências da circulação de águas fluviomarinhas e atmosféricas.

REFERÊNCIAS

- ABRAHIM, G.M.S.; PARKER, R.J. Assesment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 136, p. 227-238, 2008.
- 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.
- ALOUPI, M.; ANGELIDIS, M.O. Geochemistry of natural and anthropogenics metals in the coastal sediments of the island of Lesvos, Aegean Sea. **Environmental Pollution**, v. 113, p. 211-219, 2001.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GOMES, M. F.; VELLOSO, A. C. X.; OLIVEIRA, C. de. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 21, p. 17-21, 1997.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. **Standard practice for Extraction of Trace Elements From Sediments**, 1992. 11p.
- BAHIA. **Decreto Estadual nº 7.595, de 5 de junho de 1999**. Cria a Área de Proteção Ambiental – APA Baía de Todos os Santos e dá outras providências. Disponível em: <www.sema.ba.gov.br>. Acesso em: 15 nov. 2010.
- BARROSO-JÚNIOR, V. **Metodologia para geração de cartas de correntes de maré em sistemas estuarinos e recintos portuários com aplicação na Baía de Todos os Santos, BA**. Rio de Janeiro, 2009. 157 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- BENNETT, W.F. (ed.). **Nutrient deficiencies & toxicities in crop plants**. St. Paul, MN: APS Press, 1993.
- BIGARELLA, J. J. Contribuição ao estudo da planície litorânea do Estado do Paraná. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 1946-2001, p. 65-110, 2001. (Artigo original: Boletim Geográfico, 1947, n. 55, p. 747-779)
- BRADLEY, S.P.; DANTAS, Z.M.; SALDANHA, M. G. **Gestão ambiental de uma cidade-indústria: o caso de Madre de Deus**. Salvador, 2000, 38p. Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria). Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia.
- BRASIL. **Lei Federal nº 9.985, de 18 de julho de 2000**. Regulamenta o art. 225, § 1o, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br>. Acesso em: 15 nov. 2010.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. **Mapa Exploratório de Solos**. Escala 1: 1.000.000. Salvador – Folha SD.24. Projeto RADAMBRASIL. Rio de Janeiro, 1981.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 303, de 20 de março de 2002**. Dispõe sobre parâmetros, definições e limites de Áreas de Preservação Permanente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res02/res30302.html>>. Acesso em: 15 nov. 2010.

CHRISTOPHORIDIS, C.; DEDEPSIDIS, D.; FYTANOS, K. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1082–1091, 2009.

COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, p. 308-315, 2007.

CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos**: volume II - diagnóstico da contaminação química. Salvador: Governo do Estado da Bahia, 2004. 394 p. (Relatório Técnico. Consórcio BTS Hydros CH2M Hill).

CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Inventário de atividades com potencial de contaminação/poliuição e de produtos químicos na Baía de Todos os Santos**. Salvador: Governo do Estado da Bahia, 2008. 269 p. (Relatório Preliminar, Tomo I. Hydros Engenharia e Planejamento LTDA)

DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT, A.C.S.P. Geologia. In: HATGE, V; ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos**: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA, 2009, cap. 2, p. 25-66.

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

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

ESCHRIQUE, S. A. **Hidrogeoquímica de fósforo no estuário do Rio Jaguaribe (CE)**. Fortaleza, 2007. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas e Tropicais). Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Brasil.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M. da; MENDONÇA, E. de S. Extração fracionada de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.

HADLICH, G.M., CELINO, J.J., UCHA, J.M. Diferenciação físico-química entre apicuns, manguezais e encostas na Baía de Todos os Santos, nordeste do Brasil. **Geociências** (São Paulo. Online), v. 29, n. 4, p. 439-447, 2010.

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, p.59-72.

HATGE, 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.

HATJE, V.; ANDRADE, J.B. Contaminação química. In: HATGE, V; ANDRADE, J.B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, 2009, p. 19-22.

HOWARTH, R. W.; STEWART, J. W. B. The interactions of sulphur with other element cycles in ecosystems. In: HOWARTH, R. W.; STEWART, J. W. B.; IVANOV, M. V. **Sulphur cycling on the Continents: wetlands, terrestrial ecosystems, and associated water bodies**. Paris: Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE, 48), 1992. Disponível em: <<http://www.icsu-scope.org/downloadpubs/scope48/chapter04.html>>. Acesso em: 30 jan. 2011.

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 10 abr. 2010.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Chemistry And Human Health Division Clinical Chemistry. “Heavy metals”— a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**. v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002. (IUPAC Technical Report). Disponível em: <iupac.org/publications/pac/pdf/2002/pdf/7405x0793.pdf>. Acesso em: 5 dez. 2010.

JESUS, H.C. de; COSTA, E. de 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.

JOHNSTON, A.E. **Trace elements in soil: status and management**. In: ESSENTIAL TRACE ELEMENTS FOR PLANTS, ANIMALS AND HUMANS; NJF SEMINAR N. 370, Reykjavik, Iceland, 2005, p. 71–74.

LACERDA, L. D. **Biogeoquímica de metais pesados em ecossistema de manguezal**. Tese (Concurso público para professor titular) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 1994. 68 p.

LACERDA, L.D. **Os filtros biológicos da natureza**. 2002. Disponível em: <http://www.faperj.br/boletim_interna.phtml?obj_id=356>. Acesso em: 30 jan. 2011.

LACERDA, L.D. **Trace metals biochemistry and diffuse pollution in mangrove ecosystem**. Okinawa: ISMR, Mangrove Ecosystems Occasional Papers, n. 2, p.1-61, 1998.

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.

LEÃO, C. S. **Caracterização geoambiental de zonas manguezal da Baía de Aratu – Bahia – Brasil**. Salvador, 2004, 133p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.

LEÃO, Z.M.A.N.; DOMINGUEZ, J.M.L. Tropical coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, p. 112–122, 2000.

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/>. Acesso em: 01 nov. 2007.

LESSA, G.C.; CIRANO, M.; GENZ, F.; TANAJURA, C.A.S.; SILVA, R.R. Oceanografia física. In: HATGE, V; ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, p. 69-119, 2009.

LESSA, G.C.; DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT A.C.S.P.; BRICHTA, A. The tides and tidal circulation of Todos os Santos Bay, northeast Brazil: a general characterization. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 73, n. 2, p. 245-261, 2001.

LESSA, G.C.; LIMA, G.M.; CARVALHO, J.B.; OLIVEIRA, V. **Oceanografia física e geologia da BTS**. 2000. Disponível em: <<http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/bts>>. Acesso em: 12. jan. 2002.

LIAGHATI, T.; PREDA, M.; COX, M. Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. **Environment International**, v. 29, p. 935-948, 2003.

LUOMA, N.S. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms. A review. **Sci. Tot. Environ.**, v. 28, p. 1–22, 1983.

MAN, K.W.; ZHENG, J.; LEUNG, A. P.K.; LAM, P. K.S.; LAM, M. H.W.; YEN, Y.F. Distribution and behavior of trace metals in the sediment and porewater of a tropical coastal wetland. **Science of the Total Environment** v. 327 p. 295–314, 2004.

MARIUS, C. **Mangroves du Senegal et de la Gambie: ecologie – pédologie – géochimie, mise en valeur et aménagement**. Paris: ORSTOM, 1985. (Collection Travaux et Documents, 193).

MEDEIROS, C.; KJERFVE, B. Hydrology of a tropical estuarine system: Itamaracá, Brazil. **Estuarine, Coast and Shelf Science**, v. 36, p. 495-515, 1993.

MEIRELES, A.J. de A.; CASSOLA, R.; TUPINAMBÁ, S.V.; QUEIROZ, L. de S. Impactos ambientais decorrentes das atividades da carcinicultura ao longo do litoral cearense, Nordeste do Brasil. **Mercator**, v. 6, n. 12, p. 83-106, 2007. Disponível em: <<http://www.mercator.ufc.br /index.php/mercator/article/viewArticle/48>>. Acesso em: 17 dez. 2010.

MENDES-FILHO, N. E. **Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do Rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)**. João Pessoa, 2009. 162p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Brasil.

MESTRINHO, S.S.P. **Estudo do comportamento geoquímicos dos metais pesados nos sedimentos da Região Estuarina do Rio Paraguaçu – Bahia**. São Paulo, 1998. 158p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrologia da Universidade de São Paulo).

MOITA-NETO, J. M.; MOITA, J. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v.21, p.467-469, 1998.

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.

MORSE, J.W.; MILLERO, F.J.; CORNWELL, J.C.; RICKARD D. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. **Earth Sci Rev.**, v. 24, p. 1-42, 1987.

MOZETO, A. A. **Critérios de qualidade de sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação.** São Carlos: Laboratório de Bioquímica Ambiental, UFCar, 2001. 86p.

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 geo-statistical 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.

ORGE, M.D.R. ; PORSCHE, I.J. ; COSTA, M.C.; LIMA, J.S.; SOARES, S.E.D.; JUSTINO, R. Assesment of oil refinery waste on *Rizophora mangle* L. seedling growth in mangroves of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Aquatic Ecosystem health & Management**, v. 3, p. 471-477, 2000.

PEDRO, G.; DELMAS, A. B. Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. **Annales Agronomiques**, v. 21, p. 483-519, 1970.

PERIN, G., FABRIS, R., MANENTE, S., WAGNER REBELLO, 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 Research**, 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. 2010.

PLETSCH, A.L. **Distribuição espacial de compostos orgânicos de estanho e metais em sedimentos costeiros e em *Phallusia Nigra* de áreas da Baía de Todos os Santos e Litoral Norte da Bahia.** Salvador, 2002. 216p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, Brasil.

QUEIROZ, A.F. de S.; CELINO, J.J. Manguezais e ecossistemas estuarinos da Baía de Todos

os Santos. In: QUEIROZ, A.F. DE S.; CELINO, J.J. (Organizadores). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos.** Salvador, UFBA, p39-58, 2008.

RAE, J.E. **Trace metals in deposited intertidal sediments.** In: JICKELLS, T.D.; RAE, J.E. *Biogeochemistry of intertidal sediments.* Cambridge University Press: Cambridge, 1997. p16-41.

RANJAN, R. K.; SINGH, G. **Assessment of metal enrichments in tsunamigenic sediments of Pichavaram mangroves, southeast coast of India.** *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 411, p. 147-389, 2008.

RIGONATO, J. **Diversidade de cianobactérias em manguezais do estado de São Paulo.** Piracicaba, 2010. 107p. Tese (Doutorado em Ciências). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Brasil.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Grupo de ecossistemas: manguezal, marisma e apicum.** São Paulo, 1999, 119 p. (Programa Nacional da Diversidade Biológica – Pronabio. Projeto de Conservação e Utilização Sustentável da Diversidade Biológica Brasileira – Probio. Subprojeto Avaliação e Ações Prioritárias para a Conservação da Biodiversidade da Zona Costeira e Marinha.). Disponível em: <<http://www.bdt.fat.org.br/workshop/costa/mangue/>>. Acesso em: 3 abr. 2006.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CINTRON-MOLERO, G.; SOARES, M.L.G.; DE-ROSA, T. Brazilian mangroves. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 3, p. 561-570, 2000.

SCHIFF, K.C.; WEISBERG, S.B. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. **Marine Environmental Research**, v. 48, p. 161-176, 1999.

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.

SELINUS, O. S.; ESBENSEN, K. Separating anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 55, p.55-66, 1995.

SMITH, L. I. **A tutorial on Principal Component Analysis**, 2002. 27p. Disponível em <[ww.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf](http://www.cs.otago.ac.nz/cosc453/student_tutorials/principal_components.pdf)>. Acesso em: 13 jan. 2011.

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

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.

UCHA, J.M.; SANTANA, P.S.; GOMES, A.S.R.; BARRETO, E. DO N.; VILAS-BOAS, G. DA S.; RIBEIRO, L.P. Apicum: gênese nos campos arenosos e degradação dos manguezais em dois municípios baianos. **E.T.C. – Educação, Tecnologia e Cultura**, v. 3, p. 26-27, 2005.

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.

VAN DEN HOOP, M.A.G.T.; DEN HOLLANDER, H.A.; KERDIJK, H.N. Spatial and seasonal variations of acid volatile sulphide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) in Dutch marine and freshwater sediments. **Chemosphere**, vol. 35, n°10, p2307-2316, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 30 jan. 2011.

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.

VANUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed. (rev., ampl.). São Paulo: EDUSP, 2003. 1999. (p.659-74, cap. O Solo).

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.

WONG, C.S.C., LI, X., THORNTON, I. Urban environmental geochemistry of trace metals. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 1, p. 1-16, 2006.

ZHANG, C.; SELINUS, O., Statistics and GIS in environmental geochemistry – some problems and solutions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 64, p.339-354, 1998.

ZHANG, M.; ALVA, A. K.; LI, Y. C.; CALVERT, D. V. Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils. **Soil Science**, v. 162, p. 181-188, 1997.

ZHANG, Y.; DONG, J.; YANG, Z.; LING, J.; WANG, Y.; SHANG, S. Bacterial community structure of mangrove sediments in relation to environmental variables accessed by 16S RNA gene-denaturing gradient gel electrophoresis fingerprinting. **Scientia Marina**, Barcelona, v. 73, n. 3, p.487-498, 2009.

ANEXO: CARTA DE SUBMISSÃO À REVISTA GEOCIÊNCIAS

Ofc. geoc sub.12-11

Rio Claro, 14 de janeiro de 2011.

À

Sara Ferreira Boaventura.

sarafb@gmail.com

Instituto de Geociências.

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica

Universidade Federal da Bahia.

Salvador, BA.

Ilma. Sr^a,

Vimos pela presente agradecer a submissão do artigo “**Índices de Contaminação de Metais Traço em Encostas, Manguezais e Apicuns, Madre de Deus, Bahia**”, que está em análise pelo corpo consultivo da Revista Geociências.

Atenciosamente


Prof. Dr. Antonio José Ranalli Nardy
DPM-IGCE-Unesp
Editor Adjunto - Revista Geociências
nardy@rc.unesp.br

