

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

**LEILA MARIA MENDES SANTOS**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS  
PROVENIENTES DE MANGUEZAIS DA ILHA DE  
ITAPARICA E DO RIO PASSA VACA.**

Salvador  
2013

**LEILA MARIA MENDES SANTOS**

LEILA MARIA MENDES SANTOS

DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS  
PROVENIENTES DE MANGUEZAIS DA ILHA DE ITAPARICA E DO RIO  
PASSA VACA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, na Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vera Lúcia Câncio Souza Santos

Salvador  
2013

*Dedico este trabalho a Maria das Graças & José Reginaldo, exemplos de cumplicidade e de amor verdadeiro.*



DETERMINAÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS  
PROVENIENTES DE MANGUEZAIS DA ILHA DE ITAPARICA E  
DO RIO PASSA VACA.

por

Leila Maria Mendes Santos  
(Bacharel em Química, Universidade Federal da Bahia, - UFBA - 2011, Salvador - Bahia)

Orientadora: **Profa. Dra. Vera Lucia Cancio Souza Santos**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

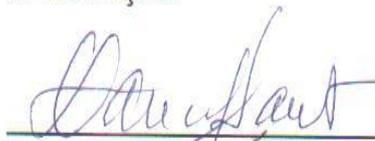
Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

**MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E AMBIENTAL**

À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA



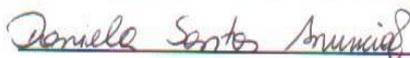
Profa. Dra. Vera Lucia Cancio Souza Santos (UFBA)



Prof. Dr. Walter Nei Lopes dos Santos (UNEB)



Profa. Dra. Zenira Cardoso Vilasboas Viana (UFBA)



Profa. Dra. Daniela Santos Anunciação (NEA/IGEO/UFBA)

## AGRADECIMENTOS

Acredito que Ciência e Religião precisam andar juntas para que o Conhecimento e a Fé sempre estejam de mãos dadas. Por isso, não posso deixar de agradecer a Deus pela força e coragem a cada obstáculo lançado, a Jesus Cristo, seu filho, por sua bondade e a Nossa Senhora Aparecida pela sua intercessão.

À meus pais, Maria das Graças e José Reginaldo por serem meu alicerce desde meu nascimento, amor ágape e incentivo constante na minha vida.

À meus irmãos, Reginho, Graça e Taiane pela amizade e palavras de coragem nos momentos difíceis. Em especial a Flávio José (meu ídolo), pelos conselhos e freqüente estímulo. Também à minha segunda mãe Tereza e meus afilhados Juan Henrique e Samara pela ternura.

Às amigas Cristiane Gomes e Tatiana de Jesus pela amizade, encorajamento e carinho nos momentos de desânimo.

À Erisson Oliveira, meu namorado pelo carinho e compreensão.

A professora Vera Cancio pela confiança e orientação.

À professora Zenira Viana pelas sugestões e direcionamento em muitas de todas as etapas deste trabalho.

Ao coordenador da Pós- graduação Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO), professor Antônio Fernando Queiroz, a todos os outros professores, coordenação e toda equipe técnica do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA).

À Daniela Anunciação, uma pessoa especial, um exemplo de perseverança e alegria. Dani: obrigada pelo carinho e incentivo sempre.

À Ícaro Moreira, por todo auxílio que me foi dado, pelo qual hoje nem sei como agradecer.

À colega de turma Naraiana Flora, pela simplicidade de se oferecer a realizar a coleta das amostras de sedimento no manguezal do rio Passa Vaca.

À Josana Mello, também colega de turma, pelo companheirismo e auxílio na confecção do mapa do manguezal do Rio Passa Vaca.

Às colegas de turma Maria Luiza, Andressa, Núria Mariana, Verônica, Isabel, Elaine, Daiane, pelo companheirismo. Não me esquecendo de Carine,

Ana Carina, Maria Clara, Leila Oliveira, Jaciara, Ketlyn, Fabiani, Joaquim e todos os outros passaram por mim nesta etapa. Pessoas que sempre lembrarei, devido a tudo que aqui foi vivido.

Ao professor Edevaldo da Silva, pelo auxílio nas análises estatísticas realizadas nos dados obtidos pelas amostras de manguezal do Rio Passa Vaca, Salvador.

À professora Maria das Graças Korn e todo o Grupo de Pesquisa em Química Analítica, em especial a Milena Pinelli, doutoranda em Química Analítica, pelas etapas de extrações e determinações de metais das amostras de sedimentos de manguezais coletados na ilha de Itaparica.

Ao professor Expedito e José Roberto do Laboratório de Física Nuclear pelo auxílio na etapa da liofilização das amostras de sedimento do manguezal do rio Passa Vaca.

À CAPES pela concessão da bolsa, o que me permitiu iniciar e concluir este trabalho.

À VOCÊS MINHA ETERNA GRATIDÃO E TODO MEU CARINHO:

OBRIGADA!

*O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.*

José de Alencar

## RESUMO

Este trabalho envolve duas pesquisas relacionadas à avaliação de contaminação ambiental por elementos químicos. A avaliação de ecossistemas de manguezais da Ilha de Itaparica e de uma região metropolitana de Salvador. Dessa forma consta de duas amostragens, onde uma foi realizada em dezembro de 2010, em sete regiões de manguezais da Ilha de Itaparica, Ba, sendo elas Baiacu (BA), Cacha Pregó (CP), Jeribatuba (JE), Misericórdia (MI), Mocambo (MU), Campinas (CA) e Ponta Grossa (PG). A outra no manguezal do rio Passa Vaca, em outubro de 2011, localizado na região metropolitana de Salvador, Ba. Todas as amostras coletadas foram devidamente acondicionadas, identificadas, liofilizadas, peneiradas e digeridas (digestão parcial) até análise no Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Os elementos determinados nessas amostras foram: cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), bário (Ba), estrôncio (Sr) e vanádio (V). As maiores faixas de concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) foram encontradas principalmente nas regiões de Misericórdia (Mn:  $20,54 \pm 1,47 - 36,35 \pm 1,14$ ; Ba:  $5,27 \pm 0,37 - 11,01 \pm 1,71$ ; V:  $5,26 \pm 0,23 - 10,55 \pm 1,81$ ; Mo:  $4,50 \pm 0,49 - 10,77 \pm 1,82$ ), Cacha Pregos (Mn:  $7,78 \pm 0,35 - 26,75 \pm 2,51$ ; Ba:  $2,71 \pm 0,38 - 9,77 \pm 1,42$ ; Cu:  $0,60 \pm 0,18 - 20,38 \pm 6,55$ ) e Jeribatuba (Ba:  $4,07 \pm 0,48 - 9,88 \pm 0,46$ ). Dados de matéria orgânica (MO) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) foram associados às concentrações de metais encontradas, através de análises estatísticas de matriz de correlação de Pearson e Análise de Componentes Principais. Foi indicado também a associação entre os metais Ba, Mo, Fe, V, Ni e Mn com o  $\text{CaCO}_3$  e forte relação entre o Ba e a MO. Além disso, as maiores faixas de sedimentos com granulometria fina foram encontradas em JE e MI podem justificar as maiores concentrações de metais encontradas nestas regiões. No manguezal do rio Passa Vaca foi avaliado o teor de metais em quatro pontos amostrais, além disso, foi também realizado um estudo da influencia do uso de diferentes materiais (polietileno e aço inoxidável) na coleta e preparação das amostras. Embora os resultados obtidos indicassem concentrações de metais levemente mais elevadas nas amostras manipuladas com material de aço inoxidável, o teste de hipótese nesses resultados apresentou interferência significativa somente entre o Cr e o Zn. Os maiores valores de concentrações encontrados foram na estação 4 ( $S_4$ ), para o Fe ( $28101,65 \mu\text{g g}^{-1}$ ), seguido de V ( $62,96 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Mn ( $60,57 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Cr ( $53,09 \mu\text{g g}^{-1}$ ), enquanto para o Zn ( $47,95 \mu\text{g g}^{-1}$ ) na estação 2 ( $S_2$ ).

**Palavra-chave:** metais, sedimento, manguezal, Ilha de Itaparica, Rio Passa Vaca

## ABSTRACT

This study involves two research related to the evaluation of environmental conditions of mangroves of Bahia, Br, for chemical elements. So two sampling were performed. The first was performed in December 2010, in seven regions of mangroves on the island of Itaparica, Baiacu (BA), Cacha Prego (PB) , Jeribatuba (JE) , Misericórdia (MI), Mocambo (MU), Campinas (CA) e Ponta Grossa (PG). The last one was carried out in the mangrove Passa Vaca, located in the metropolitan region of Salvador, in October 2011. All samples were properly packaged, identified, freeze-dried, sieved and digested (partial digestion) for the determination of elements by the Optical Emission Spectrometer with Inductively Coupled Plasma (ICP OES). The elements investigated were: copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), barium (Ba), strontium (Sr) and vanadium (V). The higher concentration ranges ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) were found mainly in the regions of Misericórdia (Mn:  $20,54 \pm 1,47 - 36,35 \pm 1,14$ ; Ba:  $5,27 \pm 0,37 - 11,01 \pm 1,71$ ; V:  $5,26 \pm 0,23 - 10,55 \pm 1,81$ ; Mo:  $4,50 \pm 0,49 - 10,77 \pm 1,82$ ) , Cacha Pregos (Mn:  $7,78 \pm 0,35 - 26,75 \pm 2,51$ ; Ba:  $2,71 \pm 0,38 - 9,77 \pm 1,42$ ; Cu:  $0,60 \pm 0,18 - 20,38 \pm 6,55$ ) e Jeribatuba (Ba:  $4,07 \pm 0,48 - 9,88 \pm 0,46$ ). Results of organic matter (MO) and calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) were associated with concentrations of metals found through statistical analysis of the correlation matrix of Pearson and Principal Components Analysis and indicated the association between the metals Ba, Mo, Fe , V, Ni and Mn with  $\text{CaCO}_3$  and strong relationship between Ba and MO. In addition, the highest concentrations of metals were found in JE and MI justified by larger areas containing sediments with finer grains. In the study of the mangrove of the river Passa Vaca, besides determining the metals in four sampling points was also performed a study of the influence on the results obtained from the use of different materials in the collection and preparation (polyethylene and stainless steel). Although the results indicate slightly higher concentrations of metals in samples handled with stainless steel material, the hypothesis test these results showed significant interference only between Cr and Zn. The highest values of concentrations were found at station 4 (S<sub>4</sub>), to Fe ( $28101,65 \mu\text{g g}^{-1}$ ), followed by V ( $62,96 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Mn ( $60,57 \mu\text{g g}^{-1}$ ) and Cr ( $53,09 \mu\text{g g}^{-1}$ ), whereas for Zn ( $47,95 \mu\text{g g}^{-1}$ ) in the station 2 (S<sub>2</sub>).

**Keyword:** metals, sediment, mangrove, Itaparica Island, River Passa Vaca.

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO</b>	<b>10</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
1.1 ELEMENTOS QUÍMICOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS E SEDIMENTOS	12
1.2 INTERAÇÕES QUÍMICAS E DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL	13
1.3 ELEMENTOS QUÍMICOS COMO CONTAMINANTES	16
1.4 MANGUEZAIS E BAÍA DE TODOS OS SANTOS	18
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
<b>3 ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>20</b>
3.1 ILHA DE ITAPARICA	20
3.2 MANGUEZAL DO RIO PASSA VACA	22
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>24</b>
4.1 AMOSTRAGEM	24
4.1.a Coleta de amostras nos manguezais da Ilha de Itaparica	24
4.1.b Coleta de amostras no manguezal do Rio Passa Vaca	26
4.2 LIOFILIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
4.3 DETERMINAÇÃO DE CARBONATO	29
4.4 GRANULOMETRIA E CARBONO ORGÂNICO TOTAL	30
4.5 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	31
4.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP OES	37
<b>5 AVALIAÇÃO DE METAIS EM MANGUEZAIS DA ILHA DE ITAPARICA – BAHIA, BRASIL</b>	<b>39</b>
<b>6 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE METAIS NO SEDIMENTO DO MANGUEZAL DO RIO PASSA VACA - SALVADOR – BAHIA</b>	<b>55</b>
<b>7 ESTUDO PRELIMINAR DO TEOR DE METAIS QUANTO A INTEGRIDADE DA AMOSTRA DE SEDIMENTO EMPREGANDO DIFERENTES MATERIAIS</b>	<b>71</b>
<b>8 CONCLUSÕES GERAIS</b>	<b>85</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>87</b>

## APRESENTAÇÃO

Esta dissertação é constituída por oito capítulos. O primeiro capítulo (**INTRODUÇÃO**) apresenta uma abordagem geral. O segundo capítulo (**OBJETIVOS**) trata dos objetivos com justificativas a cerca da problemática estudada. O terceiro capítulo (**ÁREA DE ESTUDO**) descreve a caracterização da área examinada, com uma breve descrição dos locais onde foram realizadas as coletas de sedimentos nas áreas de manguezais. No capítulo 4 (**MATERIAIS E MÉTODOS**) toda a metodologia aplicada a cada procedimento laboratorial e de campo ocorrido durante o trabalho é detalhada. Nos capítulos seguintes estão indicados os artigos que foram submetidos às revistas científicas. São eles:

- **CAPÍTULO 5:** este artigo é intitulado “**AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM MANGUEZAIS DA ILHA DE ITAPARICA – BAHIA, BRASIL**” e está sob formato Baseline de submissão da revista Marine Pollution Bolletin, cujo fator de impacto é de 2,531 e classificação Qualis (CAPES) é A1.
- **CAPÍTULO 6:** este artigo é intitulado “**ESTUDO PRELIMINAR DO TEOR DE METAIS QUANTO À INTEGRIDADE DA AMOSTRA DE SEDIMENTO EMPREGANDO DIFERENTES MATERIAIS**” e está sob formato de submissão da revista Natural Resources, cujo fator de impacto é de 0,98 e Classificação Qualis (CAPES) é B5.
- **CAPÍTULO 7:** este artigo é intitulado “**AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE METAIS NO SEDIMENTO DO MANGUEZAL DO RIO PASSA VACA - SALVADOR - BAHIA**” e está sob formato de submissão da revista Natural Resources, cujo fator de impacto é de 0,98 e Classificação Qualis (CAPES) é B5.

Por fim, no capítulo 8, serão apresentadas as **CONCLUSÕES GERAIS**, explanando as considerações finais deste trabalho, com posteriores **REFERÊNCIAS** que foram utilizadas na elaboração das seções iniciais e confecção dos artigos científicos.

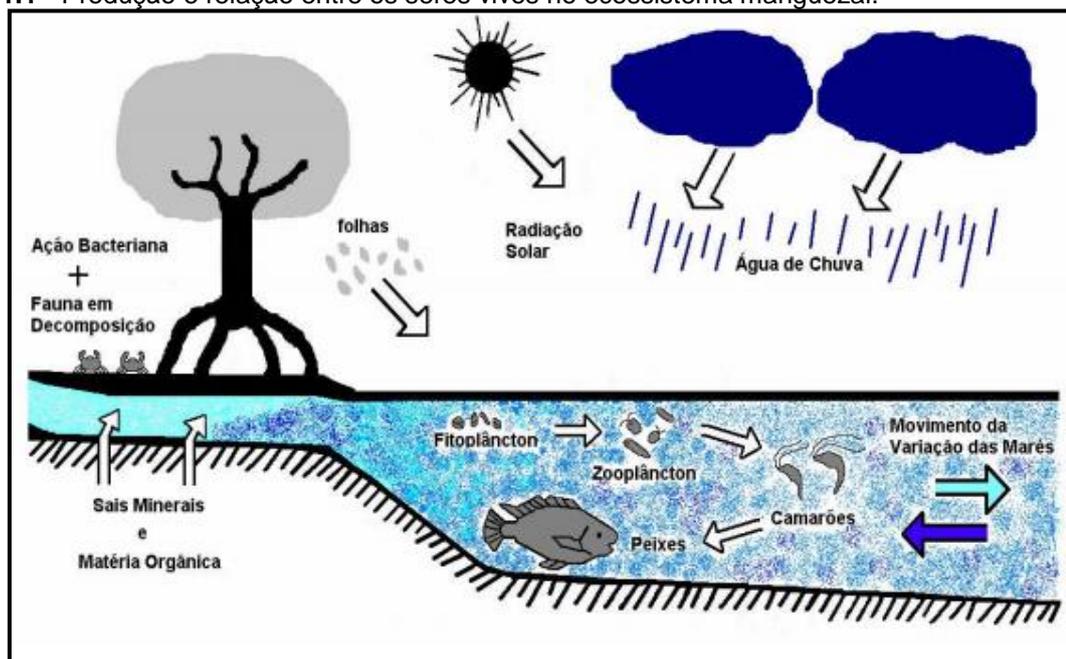
## 1 INTRODUÇÃO

Os manguezais são definidos como ecossistemas desenvolvidos em zonas intermediárias entre ambientes terrestres e marinhos, que sofrem influência das marés, que é o principal meio de penetração das águas salinas (QUEIROZ; CELINO, 2008). Devido a estas influências naturais, estes ambientes sofrem constantemente mudanças de pH e Eh, apresentando sedimentos e águas intersticiais com características permanentemente redutoras (VILHENA et al., 2009).

Estudos de mapeamento e quantificação de áreas de manguezal no mundo afirmam uma ocupação total de 160 a 180 mil Km<sup>2</sup>, sendo a Ásia e Indonésia locais de maiores ocorrência com cerca de 40% da ocupação (IUCN, 1983; FISHER E SPALDING, 1993; SPALDING et al., 1997). Em termos de mundo, o manguezal é encontrado em zonas tropicais e subtropicais, principalmente nas Américas Central e Latina e no Caribe. As maiores ocorrências estão na Índia, na Indochina, na Austrália e no Brasil. No litoral brasileiro os manguezais estão situados entre Cabo Orange, no estado do Amapá, e Laguna, no estado de Santa Catarina, tendo uma ocupação de uma área aproximada de 14 mil km<sup>2</sup>, classificando o Brasil como segundo maior possuidor de áreas de manguezais no mundo (SPALDING et al., 1997; HADLICH et al., 2008).

Os manguezais brasileiros assumem um importante papel em aspectos econômicos e social da região, dentre eles a pesca. Estes ecossistemas destacam-se também pela riqueza de material orgânico, flora e fauna, contribuindo para o equilíbrio ambiental das regiões costeiras onde se encontram, além de influenciar diretamente na produção e relação entre os seres vivos que neles habitam (Figura 1.1). Porém, na maioria dos países tropicais, incluindo o Brasil, os manguezais estão em permanente ameaça em função da exploração desordenada e exposição a contaminações oriundas de fatores antrópicos inseridos por atividades industriais desenvolvidas nas suas proximidades. Além disso, há que se considerar a contribuição de efluentes domésticos, já que cada vez mais se observa o surgimento de comunidades e desenvolvimento urbano próximo a manguezais (CORREIA E SOVIERZOSKI, 2005; FARIAS, 2007; HATJE E ANDRADE, 2009; MOURA et al., 2010).

**Figura 1.1** - Produção e relação entre os seres vivos no ecossistema manguezal.



Fonte: Correia e Sovierzoski (2005)

## 1.1 ELEMENTOS QUÍMICOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS E SEDIMENTOS

Geralmente, os metais de maior interesse, em estudos de contaminação ambiental, são os metais de transição, localizados na região central da Tabela Periódica, devido à capacidade de formar compostos complexos com uma variedade de espécies orgânicas e inorgânicas (CARAPETO, 2008; HATJE; ANDRADE, 2009).

Nas últimas décadas, muita atenção tem sido voltada para a determinação de metais presentes em diferentes compartimentos ambientais, espécies vegetais e animais locais. Estas determinações contemplam desde estudos de mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade às suas propriedades dependendo da associação química entre os diferentes componentes nas amostras (CASTILLO et al., 2011).

Do ponto de vista antrópico, é comum o lançamento de efluentes contendo espécies metálicas no meio aquático, que contribuem para a contaminação de rios e estuários em litorais e bacias hidrográficas, além do acúmulo ao longo da cadeia trófica (ROZAINI et al., 2010).

Após o contato com meio aquático, os metais podem se associar ao material particulado em suspensão e se depositar nos sedimentos de fundo e

no leito dos rios, formando acumulações estáveis. Porém, mudanças físico-químicas no meio podem causar a mobilização destes elementos e consequente liberação de formas mais biodisponíveis para a coluna d'água (HATJE; ANDRADE, 2009).

Associados aos sedimentos de manguezal, os íons metálicos se encontram em concentrações superiores a muitas ordens de grandeza em relação às águas correspondentes. Isto acontece devido a diversos fatores como granulometria do sedimento, conteúdo de matéria orgânica, associação dos metais com argilas, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, além de outros fatores que permitem que os manguezais retenham os metais em seus sedimentos, agindo como filtros biogeoquímicos na interface continente-oceano impedindo a maior dispersão pelo sistema aquático (BORGES et al., 2007; QUEIROZ; CELINO, 2008).

## **1.2 INTERAÇÕES QUÍMICAS E DISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL**

Fatores como processos químicos e físico-químicos de adsorção, coprecipitação e complexação tornam possível a retenção dos metais nos substratos de manguezal associados aos sedimentos. Enquanto, fatores como o teor da matéria orgânica, salinidade e mudanças de pH (potencial Hidrogeniônico) no meio podem influenciar na dessorção parcial ou liberação total dos metais em sedimentos (QUEIROZ; CELINO, 2008).

Nos sedimentos, os íons metálicos são mantidos em sua superfície por atração eletrostática dando origem a uma troca iônica com os íons circulantes, o que é denominado de adsorção. Isto é, neste processo, os íons ficam retidos na superfície de um sólido (MEURER, 2000; SKOOG, 2006). Para que haja a dessorção do metal na partícula, a energia de ativação envolvida tem que ser menor do que aquela envolvida em processos em que os metais retidos se encontram numa esfera mais interna da partícula (absorção). Metais que se ligam numa esfera externa podem ser facilmente liberados conforme alterações do meio. Quanto maior o número de ligações para um mesmo íon ou molécula, menor será a distância entre os núcleos e maior a energia de interação (MEURER, 2000).

O processo da adsorção pode ser descrito como resultado da formação de complexos entre os grupos funcionais expostos na superfície mineral do sedimento e as espécies químicas presentes em solução (SMITH, 1999).

A granulometria também é um fator que afeta a retenção de elementos químicos metálicos em sedimentos. Quando a granulometria do sedimento é fina, a capacidade de reter metais está relacionada à facilidade dos argilominerais, presentes nesses sedimentos, interagir com cátions e moléculas de água. Isto ocorre entre as lâminas que constituem sua estrutura, pois estas espécies apresentam sítios de cargas negativas atraindo assim os cátions metálicos. Por isso, cada tipo de argilomineral, dependendo de sua estrutura, apresenta capacidade de retenção diferenciada (LICHT, 1998).

Segundo Farias e colaboradores (2007) e Queiroz e Celino (2008), a distribuição dos metais entre sedimentos e água intersticial é basicamente controlada pela presença de partículas finas, pela quantidade e qualidade de matéria orgânica e pela produção de sulfetos. Ainda segundo estes autores, o tamanho das partículas e a matéria orgânica presente nos sedimentos contribuem para o enriquecimento de metais no meio. Isto porque a elevada quantidade de material orgânico e a granulometria fina de argilas e silte que possuem elevada área superficial tendem ao favorecimento de processos geoquímicos como a adsorção, absorção e complexação de metais em sedimentos.

Em outro estudo, Otero e colaboradores (2008) também mencionam a elevada dependência entre o grau de enriquecimento em metal e o tamanho da partícula do sedimento. De acordo com esta literatura, sedimentos com granulometria fina tendem a favorecer processos geoquímicos, citados no parágrafo anterior, que envolvem a retenção e distribuição de cátions metálicos.

A distribuição e possível fonte destas espécies metálicas podem estar associadas ainda a fatores autóctones (naturais da região), como carbonatos, óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. Estudos desenvolvidos por Schiff e Weisberg (1999) afirmaram que essas substâncias autóctones estão presentes na constituição geoquímica da região, como traçadores geoquímicos e apresentam concentrações naturais relativamente constantes nas rochas

formadoras durante os processos de intemperismo e de transporte, que resultam na formação de sedimentos.

Em se tratando dos carbonatos, estes são constituintes naturais predominantes na cobertura sedimentar da plataforma continental do nordeste brasileiro, possibilitando dessa forma sua utilização como traçadores de deposição marinha. No manguezal, que sofre forte influência do ambiente marinho, quanto maior a sedimentação continental, menor o teor de carbonatos nos sedimentos (ROCHA; MARTINS, 1998; VITAL et al., 2005).

Estudos apontam os carbonatos, óxidos de ferro e de manganês e a matéria orgânica como os fatores que mais provavelmente controlam a biodisponibilidade dos metais, além de agirem como suportes geoquímicos orgânicos e inorgânicos influenciando com isso a dinâmica de metais em uma área estudada (FARIAS, et al., 2007; MARQUES, et al. 2011).

Diferente da poluição orgânica, que pode ser submetida à biodegradação, os metais tendem a se acumular por um longo espaço de tempo quando associados a substratos de manguezal (ONOFRE et al., 2007). Por isso a contaminação por metais em sedimentos demonstra interesse especial. Muitos estudos declaram que em ambientes marinhos e costeiros os metais são persistentes, muitos são tóxicos em variadas concentrações e podem ser depositados nos sedimentos atingindo assim toda a biota (ONOFRE et al., 2007). Como consequências disto, são apresentados efeitos tóxicos agudos e/ou crônicos para os organismos bentônicos, representando sério risco à saúde dos consumidores, tornando-se uma ameaça para esses ambientes, uma vez que atravessam todo o ciclo ecológico envolvido no ecossistema (FARIAS et al., 2007).

O maior problema relacionado à contaminação dos metais no ambiente é a bioacumulação destes elementos pela biota. Em geral, os metais acumulados nos sedimentos se encontram expostos a organismos bentônicos ou pelágicos causando diversos efeitos negativos aos mesmos. Isto porque quando um metal substitui outro, que faz parte do metabolismo ou mesmo em uma proteína, provoca mudanças como resposta à toxicidade, inclusive oferecendo risco toxicológico para a saúde do homem (HATJE E ANDRADE, 2009).

Neste contexto, estão indicadas a seguir algumas informações sobre metais encontrados associados em sedimentos de manguezais e avaliados neste trabalho.

### **1.3 ELEMENTOS QUÍMICOS COMO CONTAMINANTES**

Muitos elementos químicos participam do metabolismo dos seres vivos, sendo classificados como essenciais, porém em altas concentrações, esses mesmos elementos, podem causar danos, a exemplo do cobre, zinco, ferro e outros (RODRIGUEZ, 1998). Elementos tais como chumbo e cádmio além de não participarem naturalmente do metabolismo dos seres vivos, podem ser altamente prejudiciais quando ingeridos ou absorvidos, mesmo em baixas concentrações (WHO, 1977; 1992).

De acordo com estudos desenvolvidos por Viana (2008) e Alegre (2009), o cádmio é considerado um poluidor ambiental, devido a sua elevada toxicidade. Em sedimentos de manguezais, este metal se encontra adsorvido na superfície de minerais ou de materiais orgânicos, de modo que quando há mudanças físico-químicas no meio, este elemento é liberado mais facilmente do que quando ligado a compostos de baixa solubilidade. Também no substrato de ecossistemas aquáticos, o cádmio apresenta maior afinidade com os grupos sulfeto (resultante da decomposição da matéria orgânica, podendo controlar a disposição dos íons metálicos livres), que está em grande quantidade em sedimentos de manguezais, o que promove bioacumulação e toxicidade. A absorção deste elemento por parte dos organismos ocorre de maneira inversamente proporcional às do zinco e do cobre. Em organismos aquáticos o cádmio causa prejuízos em organismos reprodutores, no fígado, nas brânquias e no rim, estando associado à anemia, anorexia, dificuldades e respiratórias, o que diminui o risco destes organismos sobreviverem.

Em se tratando do cobre, este é um elemento essencial, estando presente em todos os seres vivos. Em ambientes aquáticos ele encontra-se na fração solúvel (principalmente coloidal e particulada), tendo nesta fração o íon livre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ou complexado com ligantes orgânicos e/ou inorgânicos. A partir do sedimento este metal geralmente passa a ser ingerido por moluscos, fitoplâncton e peixes (COZZOLINO, 2005; ALEGRE, 2009).

Viana (2008) citou que o cobre estando em altas concentrações, em organismos aquáticos, pode ser absorvido pelo ser humano através da alimentação, podendo acarretar doenças como nefrite, lesões renais e anúria, tendo maiores concentrações em órgãos como fígado, rim, cérebro e coração.

Outro elemento citado por Viana (2008) e considerado como nutriente essencial para os organismos vivos é o zinco, que tem distribuição ampla na natureza e é considerado importante para organismos marinhos, pois ele age como cofator para ação das enzimas. Entretanto, quando em excesso nos sedimentos, o zinco pode causar efeitos tóxicos a organismos aquáticos, e, em alguns casos, atingir o homem.

Elementos metálicos como o níquel e vanádio têm sua contaminação geralmente associada ao petróleo e efluentes de indústrias petroquímicas. O primeiro é classificado como elemento essencial e é abundante na natureza, já o segundo participa da regulação de enzimas em animais superiores, além de possuir sua toxicidade em tolerâncias variadas e com influência de fatores como o pH e efeito provocado pela interação entre espécies químicas presentes no meio aquático. Ambos são encontrados no óleo bruto, fazendo parte da composição das porfirinas. O vanádio apresenta efeitos danosos aos organismos ainda não conhecidos, já o níquel em altas concentrações pode causar câncer em organismos vivos (OMS, 1998; BERG et al., 2004).

De um modo geral, os metais também são considerados poluentes prioritários em sedimentos de ecossistemas de água doce e estão associados ao que se refere a atividades de dragagens. Devido ao sério risco apresentado, suas concentrações máximas permitidas são estabelecidas pelo CONAMA 344 de 2004 (ALEGRE, 2009). Contudo, ainda não existe legislação brasileira que estabeleça critérios de qualidade para sedimentos estuarinos a fim de que possa ser utilizada para efeito de comparação ou para uma visão aproximada das consequências das concentrações de metais nestes substratos. Valores de referências são apresentados por agências ambientais internacionais, como a NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) e pela Lista Holandesa (STI), sendo considerado neste último caso para valores de intervenções (I).

#### 1.4 MANGUEZAIS E BAÍA DE TODOS OS SANTOS

O estado da Bahia apresenta grande número de estuários, num litoral de 1.180 km representando 13,2% da costa brasileira, cujas bordas caracterizam-se pela formação de áreas de manguezal, no qual residem numerosas espécies de elevada relevância sócio-econômica. Dentre estas regiões estuarinas, destaca-se a Baía de Todos os Santos (BTS) (BAHIA PESCA, 1994).

A BTS é a maior baía do Brasil com cerca de 1.200 km<sup>2</sup> de área total, tendo aproximadamente 460 km de extensão da costa brasileira, na qual a Ilha de Itaparica, segunda maior ilha do Brasil, ocupa 146 km<sup>2</sup> de superfície nesta área. Nela se encontram grandes barreiras de arenito de praia com colônias de corais, bancos de areia, lamaçais e manguezais que podem ser encontrados nas porções oeste e norte de quase toda a ilha. Os ambientes estuarinos contemplados pela BTS são constituídos por extensas áreas de manguezal vulneráveis a espécies químicas potencialmente tóxicas (FREITAS, 2008).

Esta vulnerabilidade decorre da existência de atividades ligadas à indústria petrolífera (como refinaria, porto e plataformas de produção em mar), somando-se a processos industriais, de transformação e petroquímica, além de atividades humanas da população presentes na região. Estas atividades geram problemas associados a riscos à saúde do homem, à fauna, flora, à segurança pública; restrições ao desenvolvimento urbano e redução da qualidade de vida do homem. Isto pode ser claramente observado pelo grande passivo ambiental registrado nos sedimentos superficiais de manguezal por diversos tipos de contaminação. Neste contexto, enquadra-se a Ilha de Itaparica que se encontra sujeita à ação destes fatores, que podem estar associados à presença de elementos químicos em elevadas concentrações, a exemplo de Co, Mn, Zn, Cu, Fe, Sb, Se, dentre outros (CELINO et al., 2008).

Muitos estudos associados à contaminação por metais em sedimentos na BTS já foram publicados (ONOFRE et al., 2007; QUEROZ; CELINO, 2008; BOAVENTURA et al., 2011) porém na região ocidental da ilha de Itaparica, onde se encontram os manguezais, pouco se tem informação a cerca destes contaminantes.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho apresenta uma avaliação no teor de metais em amostras de sedimento coletadas em manguezais da região ocidental da ilha de Itaparica, Bahia, os quais apresentaram teores elevados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) em um estudo anterior realizado na mesma região (SANTOS, 2012). Além disso, apresenta também os resultados de uma pesquisa no manguezal do Rio Passa Vaca (zona metropolitana de Salvador) sobre o teor de metais desse local, e um estudo da influencia, nos resultados, do tipo de material (aço inox ou polietileno) utilizado na amostragem e preparação das amostras.

Para a realização do exposto acima foi necessário:

- 1) uma análise preliminar das amostras do manguezal do rio Passa Vaca, coletadas e manipuladas com material de polietileno, para a determinação dos metais cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), bário (Ba), estrôncio (Sr), vanádio (V) e zinco (Zn) como também determinação desses metais nas amostras manipuladas com materiais de aço inox;
- 2) determinar os metais, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ba e V nas amostras dos sedimentos superficiais de manguezais de povoados da ilha de Itaparica;
- 3) relacionar as concentrações dos metais encontradas aos parâmetros geoquímicos dos sedimentos (matéria orgânica e granulometria);
- 4) determinar os teores de  $\text{CaCO}_3$  nas amostras de sedimentos investigadas e relacionar as quantidades encontradas às concentrações de metais obtidas.

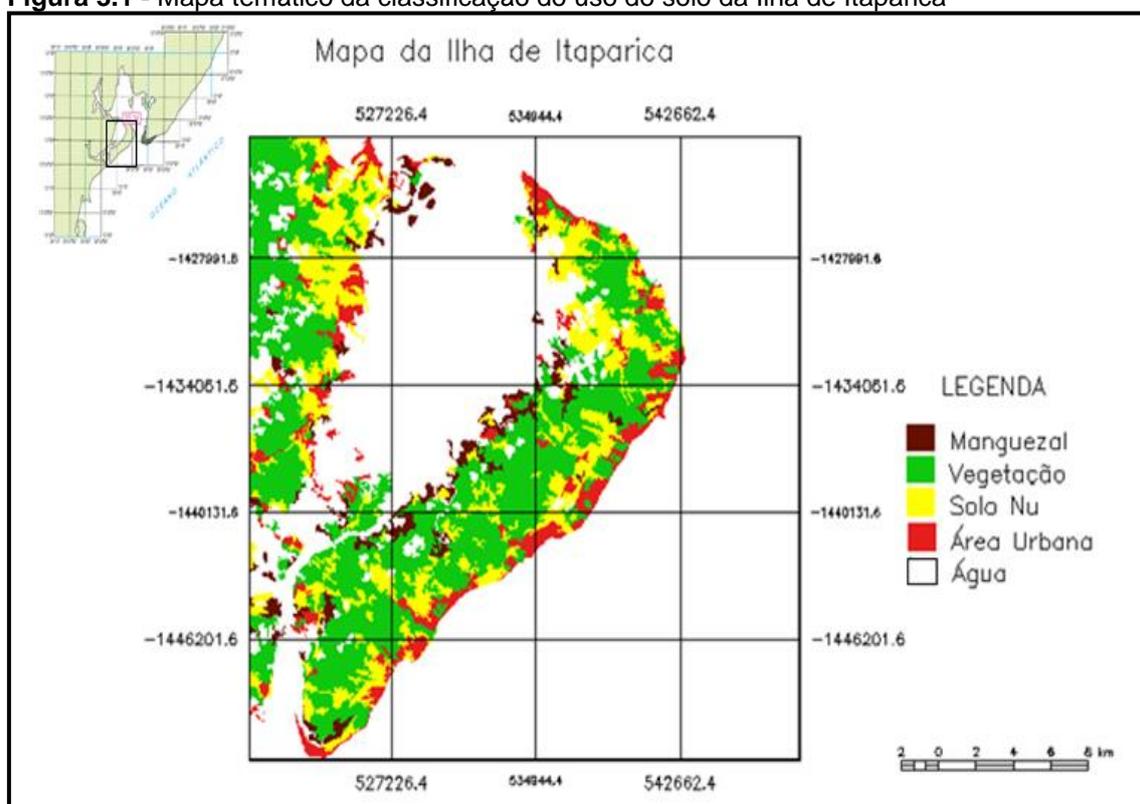
### 3 ÁREAS DE ESTUDO

As áreas de estudos abordadas neste trabalho são manguezais localizados em sete regiões da ilha de Itaparica, Bahia e o manguezal do rio Passa Vaca que se localiza em Salvador, Bahia e estes serão descritos a seguir.

#### 3.1 ILHA DE ITAPARICA

A Ilha de Itaparica é a maior das ilhas da BTS, com coordenadas delimitadas de  $38^{\circ}41'10''\text{W}$  e  $12^{\circ}53'00''\text{S}$  na ponta ao norte da vila de Itaparica e de  $13^{\circ}07'30''\text{S}$  e  $38^{\circ}46'50''\text{W}$  na ponta ao sul de Cacha Pregos (Figura 3.1). A ilha esta dividida em dois municípios: Itaparica e Vera Cruz, que juntos possuem cerca de 59.000 habitantes (LOPES et al, 1998; IBGE, 2002; IBGE 2010).

**Figura 3.1** - Mapa temático da classificação do uso do solo da Ilha de Itaparica



Esta ilha apresenta abundante vegetação tropical, onde predominam exuberantes coqueirais, fragmentos de mata atlântica e ricos manguezais, estes últimos são distribuídos a oeste da Ilha de Itaparica com exceção da sua porção oriental (Figura 3.2), que separa a ilha da cidade do Salvador, pela BTS (PEREIRA, 2009; HADLICH et al., 2008).

**Figura 3.2** – Vista da porção oriental da ilha de Itaparica



Fonte: Cerrado (2011)

As atividades de mariscagem desenvolvidas por comunidades próximas a Ilha de Itaparica são responsáveis pela relevância ecológica e grande importância sócio econômica do local (LOPES et al., 1998). No entanto, nas últimas décadas, os manguezais da Ilha de Itaparica têm sido submetidos a diversos tipos de impactos ambientais que podem ter provocado um enriquecimento de contaminantes. Entre eles, descartes de embarcações e de plataformas, despejos de lixo e de esgoto domésticos, além de atividades pesqueiras realizadas, de forma imprópria, pela população residente que ocupou de forma desordenada a área da ilha (HADLICH et al., 2008; SANTANA NETO et al., 2011).

### 3.2 MANGUEZAL DO RIO PASSA VACA

O manguezal do rio Passa Vaca, está localizado no bairro de Patamares, a  $12^{\circ} 57'37''\text{S}$  e  $38^{\circ}24'06''\text{W}$ , na região próxima a foz do rio Jaguaribe (Figura 3.3). O ecossistema é caracterizado pela formação de um Bosque de Manguezal, que hoje se encontra fortemente antropizado, restando apenas um fragmento com aproximadamente 14 mil  $\text{m}^2$  de área (CAETANO, 2003; NUNESMAIA, 2007). Este rio apresenta, dentro da área de influência do manguezal, uma extensão de 320m, partindo do seu estuário até o limite final do ecossistema.

**Figura 3.3** - Localização do manguezal do Rio Passa Vaca (Adaptada a partir de Andrade, 2011).



Segundo Andrade (2011), o rio Passa Vaca sofre agressão em toda sua extensão. Impactos ambientais como assoreamento, esgoto “*in natura*”, ocupação desordenada, inundações nas margens, eutrofização e desmatamento de mata ciliar são perceptíveis. Isto pode ter sido causado devido à pressão imobiliária, a construção de uma ponte e uma canalização na foz do rio (Figura 3.4), sendo então considerado como manguezal urbano.

**Figura 2.4** - Canalização na foz do rio Passa Vaca.



Fonte: Andrade (2011)

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Este trabalho envolveu duas amostragens de sedimentos de manguezal, cujas metodologias serão descritas a seguir.

### **4.1 AMOSTRAGEM**

Inicialmente foi realizada uma amostragem no manguezal do rio Passa Vaca; com o intuito de, além de avaliar o teor de metais do local, fazer uma pesquisa da possibilidade de utilizar amostras de manguezais da ilha de Itaparica, já utilizadas em outro estudo. Assim, dois lotes de amostras de sedimentos foram coletados de um mesmo local desse manguezal. Um utilizando espátula de aço inox e outro de polietileno para posteriormente averiguar a possível interferência do material de aço inoxidável sob a análise dos metais estudados.

#### **4.1.a Coleta de amostras nos manguezais da Ilha de Itaparica**

As amostras na Ilha de Itaparica utilizadas foram obtidas na maré baixa e constou de uma coleta sistemática de vinte e oito amostras de sedimentos superficiais (0,0 a 5,0 cm) do substrato lamoso do manguezal e regiões adjacentes, dentro de um quadrado 90 cm x 90 cm (Figura 4.1) de 10 em 10 metros em região de inter-maré, cujas coordenadas geográficas dos pontos amostrais estão representadas na Tabela 4.1.

A coleta foi realizada no mês de dezembro de 2010 nas regiões de Baiacu, Cacha Pregos, Jeribatuba, Misericórdia, Mocambo, Campinas e Ponta Grossa. As amostras ( $\approx$  150 gramas cada) foram obtidas através da homogeneização de sedimentos da região superficial de cada quadrado traçado nos manguezais da ilha. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro e imediatamente mantidas sob refrigeração.

**Tabela 4.1** - Coordenadas Geográficas dos pontos de amostragem nas regiões da Ilha de Itaparica, Ba

<b>Amostras</b>	<b>Coordenadas Geográficas</b>	<b>Amostras</b>	<b>Coordenadas Geográficas</b>
Campinas 1	13°00'0.62"S 38°43'0.01"W	Jeribatuba 3	13°03'6.58" S 38°47'8.670" W
Campinas 2	13°02'6.59"S 38°43'8.30"W	Jeribatuba 4	13°03'6.61" S 38°47'8.720" W
Campinas 3	13°02'3.74"S 38°43'2.32"W	Baiacu 1	12°59'5.20" S 38°42'3.570" W
Campinas 4	13°02'9.83"S 38°43'0.00"W	Baiacu 2	12°59'5.27" S 38°42'3.700" W
Misericórdia 1	12°55'8.50"S 38°40'2.06"W	Baiacu 3	12°59'1.37" S 38°42'3.670" W
Misericórdia 2	12°55'8.56"S 38°40'2.09"W	Baiacu 4	12°59'5.42" S 38°42'3.680" W
Misericórdia 3	12°55'8.63"S 38°40'2.17"W	Mocambo 1	12°54'2.19" S 38°41'4.250" W
Misericórdia 4	12°55'8.73"S 38°40'2.21"W	Mocambo 2	12°54'2.13" S 38°41'4.230" W
Cacha Pregos 1	13°07'3.41"S 38°47'5.73"W	Mocambo 3	12°54'2.08" S 38°41'4.220" W
Cacha Pregos 2	13°07'3.34"S 38°47'5.75"W	Mocambo 4	12°54'8.27" S 38°41'2.550" W
Cacha Pregos 3	13°07'3.71"S 38°47'4.66"W	Ponta Grossa 1	13°00'7.37" S 38°43'9310" W
Cacha Pregos 4	13°07'3.69"S 38°47'4.69"W	Ponta Grossa 2	13°00'0.30" S 38°43'6320" W
Jeribatuba 1	13°03'6.49"S 38°47'8.66"W	Ponta Grossa 3	13°00'9.97" S 38°43'2670" W
Jeribatuba 2	13°03'6.55"S 38°47'8.65"W	Ponta Grossa 4	13°00'0.62" S 38°43'0010" W

Todo material utilizado foi lavado utilizando solução aquosa de detergente alcalino (EXTRAN) a 2%, em seguida enxaguado em água corrente, depois em água destilada e levados à estufa à temperatura de 120° C para secar. Após secagem, o material foi submetido ao metanol, depois em acetona (P.A.) e em seguida levado novamente à estufa, já que inicialmente foi realizada a avaliação das condições ambientais em relação à contaminação orgânica nos sedimentos. Este procedimento é adequado para analitos orgânicos e não para metais, porém com a análise das soluções do branco foi possível observar que não houve interferência do procedimento descontaminação mencionado.

Todas as amostras foram mantidas em freezer à temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$  até liofilização.

**Figura 4.1** - Fotografia do sedimento de manguezal num quadrado (90 cm x 90 cm) da região de Baiacu, Ilha de Itaparica, Ba



Fonte: Santos (2012)

#### **4.2.b Coleta de amostras no manguezal do Rio Passa Vaca**

Esta amostragem foi realizada, em 14 de outubro de 2011, no manguezal do Rio Passa Vaca utilizando todo material previamente descontaminado.

Este manguezal está localizado em Salvador a  $12^{\circ}57'37''\text{S}$  e  $38^{\circ}24'06''\text{W}$ , no bairro de Patamares. O ecossistema é caracterizado pela formação de um Bosque de Manguezal, que nos últimos anos têm sido fortemente antropizado (Figura 4.2), restando apenas um fragmento com aproximadamente 16 mil metros de área (NUNESMAIA, 2007).

**Figura 3.2** - Fotografia do manguezal do Rio Passa Vaca em Patamares, Salvador, Ba



Fonte: Fernandes (2010)

Devido à pequena extensão do manguezal do rio Passa Vaca, foram definidos somente quatro estações de amostragem ao longo de todo percurso, procurando-se estabelecer uma distancia de aproximadamente 80m de um ponto ao outro, tendo como ponto inicial a saída do estuário. As coordenadas geográficas dos pontos amostrais foram obtidas através de um GPS (Global Positioning System) e estão indicadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** - Coordenadas Geográficas das estações amostrais no manguezal do Rio Passa Vaca.

<b>ESTAÇÕES</b>	<b>COORDENADAS GEOGRÁFICAS</b>
<b>S<sub>1</sub> (A<sub>1</sub>/P<sub>1</sub>)</b>	12° 57' 41.9286" S 38° 23' 59.7948" W
<b>S<sub>2</sub> (A<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>)</b>	12° 57' 41.2014" S 38° 24' 00.7410" W
<b>S<sub>3</sub> (A<sub>3</sub>/P<sub>3</sub>)</b>	12° 57' 40.1976" S 38° 24' 01.5906" W
<b>S<sub>4</sub> (A<sub>4</sub>/P<sub>4</sub>)</b>	12° 57' 38.9736" S 38° 24' 02.0658" W

As amostras de sedimentos superficiais (cerca de 50g cada) do manguezal do rio Passa Vaca foram coletadas dentro de um quadrado com aproximadamente 25 x 25 cm. Cada amostra foi acondicionada em sacos de polietileno, identificadas e transportadas em uma caixa térmica até o laboratório

do NEA (Núcleo de Estudos Ambientais) para o armazenamento à temperatura de 0° C. A partir daí, as amostras foram liofilizadas, peneiradas, digeridas (digestão parcial) até análise no Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) simultâneo com visão axial.

Uma alíquota de cada amostra foi guardada como contra prova. Todo o material de polietileno e utensílios usados nas análises foram previamente lavados com água e colocados em solução de extran 0,5% por 24 horas. Em seguida, após enxágüe com água destilada, foi imersa em solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 10%) pelo mesmo período e, subseqüentemente, lavados três vezes com água destilada seguida de lavagem com água MILLI-Q® (resistividade de 18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>) e armazenados em recipientes até análises, etapa também realizada para o material e vidraria utilizada na liofilização e pré-tratamento das amostras.

## 4.2 LIOFILIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras coletadas na Ilha de Itaparica foram liofilizadas através do liofilizador modelo L101 tipo Liotop (Figura 4.3) para eliminação da água, por um período de 48h. Enquanto as amostras coletadas no manguezal do Rio Passa Vaca, foram liofilizadas no liofilizador de marca TERRONI FAUVEL e modelo LT6000 (Figura 4.4), do laboratório de Física Nuclear, Departamento de Geofísica.

**Figura 3.3** - Fotografia do liofilizador modelo L101 tipo Liotop.



**Figura 3.4** - Fotografia do liofilizador marca TERRONI FAUVEL e modelo LT6000



### 4.3 DETERMINAÇÃO DE CARBONATO

A determinação de carbonato foi realizada nas amostras coletadas na Ilha de Itaparica, para posterior associação com os teores de metais encontrados nestas amostras. Esse procedimento foi realizado baseado no método sugerido pela EMBRAPA (SILVA, 1999) e representa a quantidade equivalente de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). O princípio desse método se fundamenta no ataque da amostra com excesso de uma solução padrão de ácido clorídrico (HCl) e posterior titulação do excesso do ácido com a solução de hidróxido de sódio (NaOH) padrão. A representação do percentual de  $\text{CaCO}_3$  na amostra é indicada pela diferença entre os mols  $\text{L}^{-1}$  adicionados e os titulados na mesma (Expressão 4.1) (SILVA, 1999).

**Expressão 4.1** - Fórmula para determinação de  $\text{CaCO}_3$

$$\text{CaCO}_3 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{\text{a} \times 2 - \text{b}}{\text{p}} \times 12,5$$

No qual “a” equivale a quantidade de HCl 0,5 mols L<sup>-1</sup> (mL); “b” equivale a quantidade de NaOH 0,25 mols L<sup>-1</sup> (mL) e “p” a massa da amostra em gramas.

#### 4.4 GRANULOMETRIA E CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Nas amostras coletadas na Ilha de Itaparica também foi realizado o estudo da granulometria, para verificar a quantidade de areia, silte e argila e a obtenção dos valores referentes ao Carbono Orgânico Total (% COT). Todas as etapas realizadas neste tópico foram desenvolvidas por Santos (2012).

A análise granulométrica foi realizada pesando-se cerca de 12g da amostra, com posterior transferência da mesma para um cadinho e aquecimento na mufla a 500°C por 5h para retirada da matéria orgânica, até manter peso constante. Logo após, as amostras foram tamisadas em peneiras de aço inox com abertura de malha indicadas no Quadro 4.1.

**Quadro 4.1** - Abertura das malhas e normas utilizadas das peneiras durante o processo de tamisação das amostras de sedimentos coletadas na ilha de Itaparica

<b>Peneiras</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>Abertura de Malha</b>	2,00 mm	0,59 mm	0,150 mm
<b>Normas</b>	ABNT nº 10	ABNT nº 30	ABNT nº 100

O procedimento de peneiramento foi realizado com as peneiras encaixadas uma sobre a outra, mantendo a de malha maior por cima, com agitação dessas peneiras por 5 minutos (agitador mecânico marca RETSCH AS200, amplitude 1,51 mm g<sup>-1</sup>), no qual as frações retidas em cada peneira foram retiradas e pesadas (SILVA, 1999).

Para a obtenção da %COT foi realizado um procedimento com pesagem da amostra (10 a 12 mg) de sedimento em uma cápsula de estanho e posterior análise elementar (COSTA et al., 2011). O equipamento utilizado nesta determinação foi o analisador elementar CHNS-O Analyser Costech Instruments Modelo ECS 4010. O carbono orgânico total (COT) foi determinado em triplicatas com um desvio padrão relativo inferior a 1% (SANTOS, 2012). A Expressão 4.2 indica o cálculo utilizado para converter os dados de COT (%) em percentagem de Matéria Orgânica (% MO) (CONCEIÇÃO et al., 1999).

**Expressão 4.2** - Fórmula para conversão dos valores de COT (%) para MO (%)

$$\%MO = \% COT \times 1,724$$

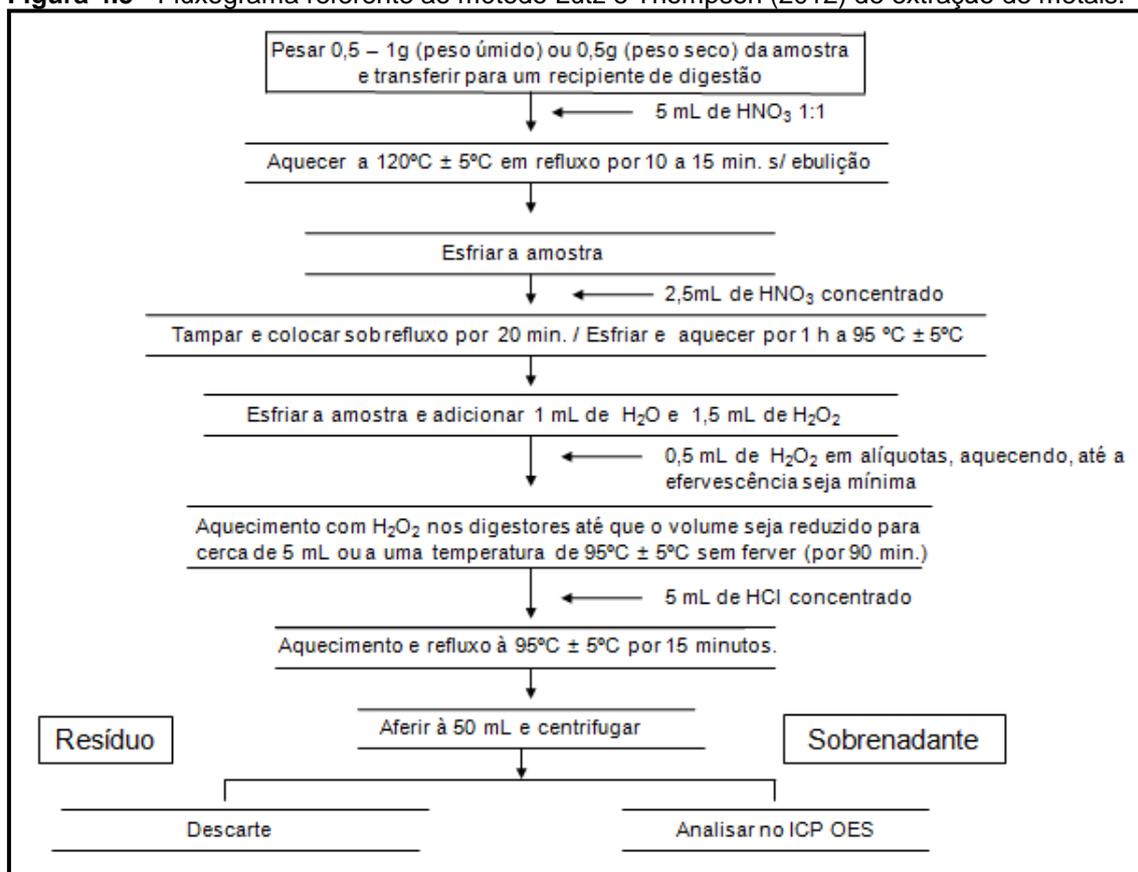
#### 4.5 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Antes de realizar a digestão para a extração dos metais, as amostras foram peneiradas para a retirada do material grosseiro (pedaços de madeira, pequenos crustáceos) coletado com o sedimento.

A título de comparação, as peneiras utilizadas nas amostras de sedimentos do manguezal do Rio Passa Vaca, foram de dois tipos: 1) de aço inoxidável de 2 mm para as amostras coletadas com espátula de aço inox e 2) de polietileno contendo espessura similar para aquelas coletadas com espátula de polietileno.

Após essa etapa, nas amostras de sedimentos coletadas no manguezal do Rio Passa Vaca foi realizada a extração de metais utilizando-se o método desenvolvido por E. Lutz e M.I. Thompson (2012). Este método é baseado no método EPA 3050B, no qual uma parte (0,5 - 1 g de peso molhado ou, pelo menos, 0,5 g de peso seco) da amostra, é digerida em HNO<sub>3</sub> e peróxido de hidrogénio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), conforme é descrito na Figura 4.5. Em um bloco digestor, a solução aquecida e mantida em refluxo utilizando “dedo frio” é então adicionado o HCl concentrado. Este método é aplicável para a extração/dissolução com ácido em amostras de solo, sedimentos e tecidos.

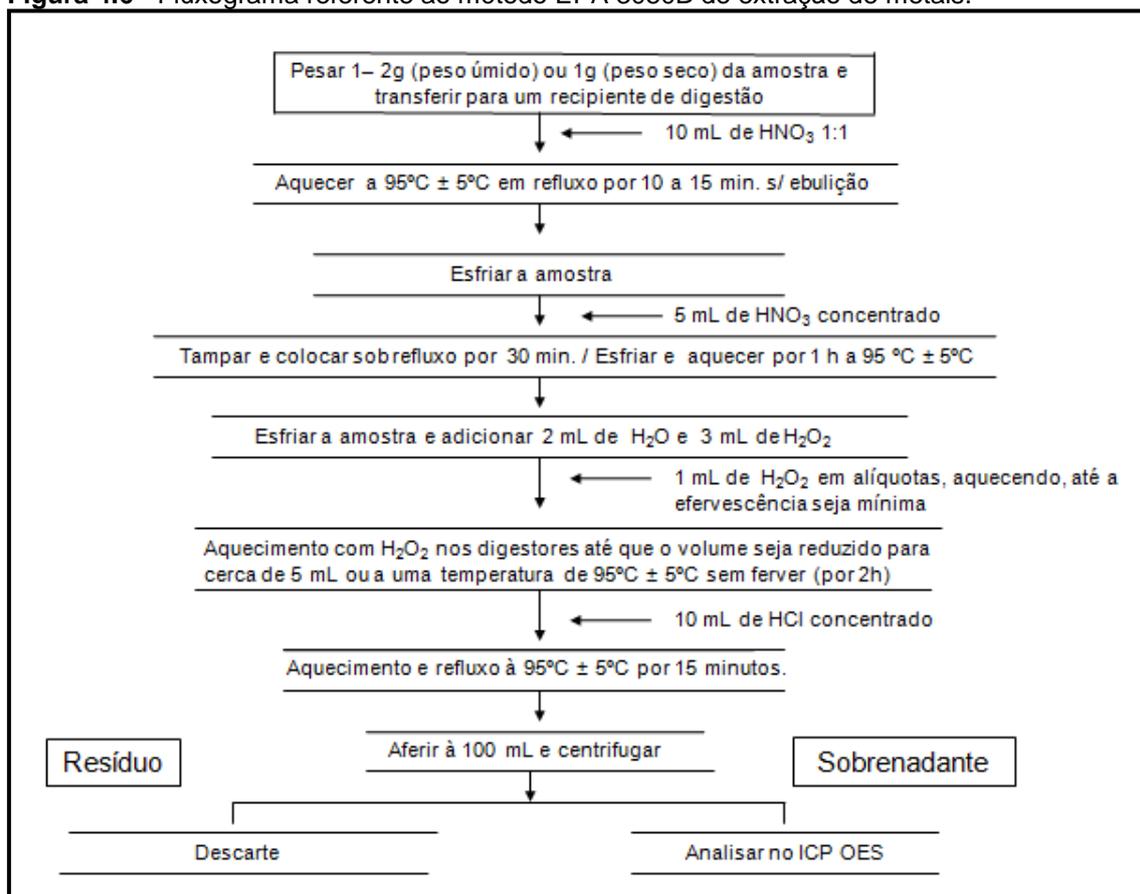
**Figura 4.5** - Fluxograma referente ao método Lutz e Thompson (2012) de extração de metais.



Contudo, nas amostras coletadas na Ilha de Itaparica não foi possível utilizar o método de Lutz e Thompson, pois o alto teor de matéria orgânica presente nestas amostras provocou muita efervescência e em consequência à projeção e perda. Dessa forma, utilizou-se o método EPA 3050B, cujo fluxograma encontra-se ilustrado na Figura 4.6.

Ambos os métodos descritos acima utilizam o  $\text{HNO}_3$  e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  como reagente para extração dos elementos químicos avaliados. Segundo Skoog e contribuintes (2006) o  $\text{HNO}_3$  é um oxidante forte que dissolve todos os metais mais comuns em combinação com outros ácidos e agentes oxidantes tais como  $\text{H}_2\text{O}_2$  é utilizado de forma ampla na extração de metais para determinação de suas concentrações.

**Figura 4.6** - Fluxograma referente ao método EPA 3050B de extração de metais.



De acordo com o fluxograma da Figura 4.6, a aferição é realizada a 100 mL de água MILLI-Q®, porém foram utilizados tubos Falcon de 50,00 mL para esta etapa, necessitando de posterior diluição de 50% nas amostras coletadas na Ilha de Itaparica. Vale salientar que mesmo utilizando o método EPA 3050B, foi necessário um período de pré-digestão de 2 horas, devido às características das amostras, apresentadas no parágrafo anterior.

De forma similar ao método anterior, o método 3050B utiliza o HNO<sub>3</sub>, HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresentando dois procedimentos para digestão de metais. Um para amostras de sedimentos, lamas e solo para análises em Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS) e Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e outro procedimento para a digestão das mesmas amostras em análises de Absorção Óptica com Forno de Grafite (GFAAS) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP MS) (EPA, 1996). No entanto, a temperatura utilizada neste método é de 95°C ± 5°C, possibilitando o término do procedimento.

Em ambos os procedimentos foi utilizado um bloco digestor acoplado a um calibrador de temperatura (marca MARCONI e modelo MA 4025) (Figura 4.7) utilizando-se tubos de ensaio tampados com um aparato de vidro denominado “dedo frio”, para evitar perda por evaporação e causar o efeito do refluxo. Neste aparato é colocada água fria para resfriar a parte superior do tubo digestor causando refluxo e condensação das espécies voláteis (FEREIRA et al., 2012).

Ainda segundo Ferreira e colaboradores (2012), outra vantagem de preparar amostras geológicas, biológicas e alimentos em bloco digestor é que o processo de digestão não necessita a adição dos reagentes como em procedimentos convencionais com sistema aberto. Neste há a condensação dos ácidos utilizados durante a digestão por refluxo. Com o sistema de refluxo formado pelo dedo frio menos reagente é consumido e conseqüentemente há um menor risco de contaminação. Além disso, parâmetros como massas da amostra e volumes de reagentes não são considerados críticos, como ocorre em digestão assistida por microondas e outros métodos que fazem o uso recipiente fechado sob pressão.

**Figura 4.7** - Fotografia dos equipamentos utilizados na extração dos metais: (a) bloco digestor contendo os tubos e dedos frios para refluxo (b) calibrador de temperatura.



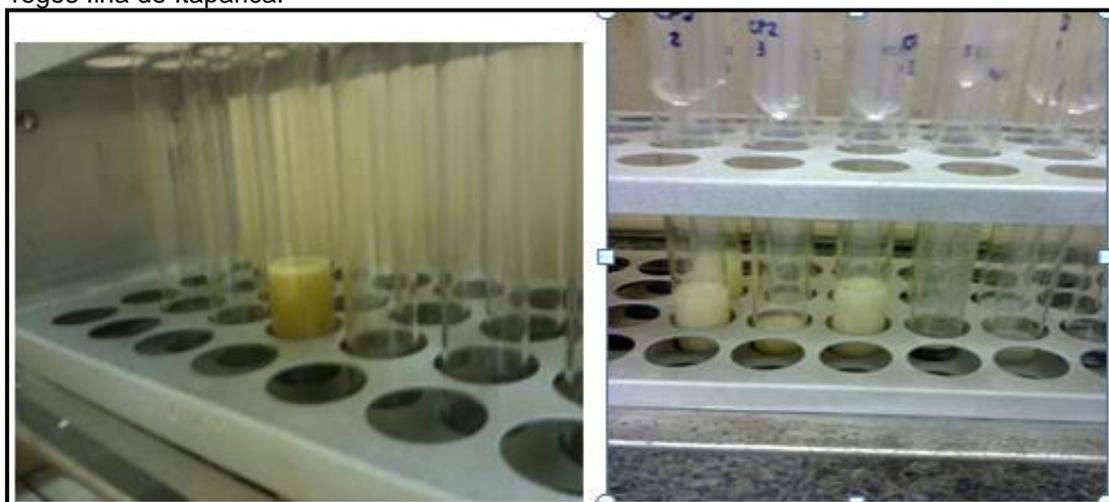
(a)

(b)

Durante o procedimento da extração, com a adição do peróxido de hidrogênio nas amostras, algumas delas efervesceram (Figura 4.8), ambos os métodos sugerem a adição de alíquotas de  $H_2O_2$ , para a minimização da efervescência excessiva. Foram adicionadas 3 a 5 alíquotas de 0,5 mL de  $H_2O_2$

(Método Lutz e Thompson) nas amostras do manguezal do rio Passa Vaca e 1,0 mL de  $H_2O_2$  (Método EPA 3050B) nas amostras das regiões da ilha de Itaparica.

**Figura 4.8** - Fotografia do tubo contendo a solução da amostra em processo de efervescência: (a) amostra do manguezal do Rio Passa Vaca (b) amostra do manguezal da região de Cacha Pregos Ilha de Itaparica.



(a)

(b)

Após o procedimento, as amostras digeridas (Figura 4.9a) foram avolumadas para 50 mL em tubos de polietileno (Falcons), como citado anteriormente, (Figura 4.9b) e levadas à centrífuga (Figura 4.10) de marca MARCONI, modelo MA-1810 com programação indicada no Quadro 4.2. Por fim, foram transferidas para frascos de polietileno para posterior análise no ICP OES.

**Figura 4.9** - Fotografia contendo a solução da amostra digerida em bloco digestor: (a) amostra no tubo digestor (b) amostra no tubo falcon.



(a)

(b)

**Figura 4.10** - Fotografia do processo de centrifugação das amostras: (a) tubos com amostras em posição de centrifugar (b) centrífuga fechada.



(a)

(b)

**Quadro 4. 2** - Condições da programação do uso da Centrífuga

ACELERAÇÃO INICIAL (s)	TEMPO (min)	ROTAÇÃO POR MINUTO (RPM)	MASSA (g)
40	10	2500	1190

Após o procedimento descrito acima, a amostra estava pronta para a determinação dos elementos de interesse pela técnica analítica ICP OES.

Todas as amostras foram digeridas em triplicata juntamente com 20 soluções do branco, que continham todos os reagentes utilizados na análise, exceto os analitos. Todas as etapas realizadas para as soluções contendo amostras foram realizadas também para as soluções do branco. É importante salientar a importância de ter realizado as análises das soluções do branco, pois são essas determinações que revelam erros que ocorrem devido a interferentes presentes nos reagentes e todos os materiais utilizados durante o procedimento (SKOOG, 2006).

Análise do material de referência certificado (CRM) de sedimento estuarino, adquirido do *Nacional Institute of Standard and Technology* – NIST 1646a (Estuarine Sediment) foi também realizada. Conforme Skoog (2006) essa é a melhor maneira de estimar a exatidão de um método analítico, pois estes materiais de referência padrão contêm um ou mais analitos em níveis de concentração conhecidos, uma vez que estas concentrações foram definidas por um método de referência previamente validado, por uma rede de

laboratórios cooperados com pleno conhecimento do material a ser utilizado ou pela análise de dois ou mais métodos de medidas confiáveis (SKOOG, 2006).

Mediante a análise do material de referência foi possível verificar a exatidão do método analítico desenvolvido para a determinação dos elementos químicos. O CRM foi submetido ao mesmo procedimento aplicado à preparação das amostras de sedimento.

A precisão do método analítico, que é expressa pela concordância entre os resultados obtidos, foi avaliada com o cálculo do Desvio Padrão Relativo (DPR) ou *Relative Standard Deviation* (RSD). A precisão é determinada através do desvio padrão associada à média de um conjunto de ensaios independentes, aplicando-se um mesmo método várias vezes em condições pré-definidas (RIBEIRO, 2006).

Os limites de detecção (LOD) e o de quantificação (LOQ) foram calculados de acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

De acordo com a IUPAC, o limite de detecção é traduzido pela menor quantidade de analito na amostra que verdadeiramente pode ser distinguida de zero. Já o limite de quantificação pode ser definido como a característica de desempenho que expressa à habilidade de um processo de medida química na quantificação de um analito de forma apropriada (CURRIE, 1995; THOMPSON et al., 2002).

#### **4.6 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ICP OES**

A técnica utilizada para as determinações analíticas dos elementos nas soluções das amostras de sedimentos de manguezal foi a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, que se trata de uma técnica multielementar associada à boa sensibilidade, ampla faixa de trabalho, alta frequência analítica, além de baixos limites de detecção (ANUNCIAÇÃO, 2011). As análises foram realizadas, em triplicata, por ICP OES simultâneo com visão axial, de marca Vista-PRO e modelo Varian, cujas características gerais estão inseridas no Quadro 4.3.

As soluções de referência para obtenção das curvas analíticas de calibração foram preparadas a partir da solução estoque contendo 1000 mg L<sup>-1</sup>

de cada elemento químico. Os brancos e as soluções padrões de calibração foram analisados seguindo o mesmo método aplicado às amostras para minimizar efeitos de matriz e correção de fundo.

**Quadro 4.3** - Características do equipamento ICP OES empregado para determinação dos elementos nas amostras de sedimentos coletadas no manguezal do Rio Passa Vaca e nos manguezais da Ilha de Itaparica.

PARÂMETROS	CARACTERÍSTICAS	ICP OES Varian Vista PRO
<b>Sistema óptico</b>	Policromador	Grade de difração <i>Echelle</i> e prisma de dispersão de CaF <sub>2</sub>
	Densidade da grade de difração (linhas mm <sup>-1</sup> )	95
	Faixa de comprimento de onda (nm)	167 – 785
	Distância focal (nm)	400
	Fenda de entrada (mm)	Altura = 0,029; largura = 0,051
<b>Sistema de introdução de amostras</b>	Câmara de nebulização	Sturman-Masters
	Nebulizador	V-Groove com câmara de spray de PTFE
	Potência de medida (W)	1300
	Tempo de integração do sinal (s)	2,0
	Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
<b>Operacionais</b>	Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
	Vazão de bombeamento da amostra (L min <sup>-1</sup> )	0,70
	Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
	Tempo de estabilização (s)	15
	Tempo total da medida (seg)	1

## 5 AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM MANGUEZAIS DA ILHA DE ITAPARICA – BAHIA, BRASIL<sup>1</sup>

### RESUMO

Os teores de Fe, Mn, Mo, Ni, Cu, Ba e V são relatados em sedimentos superficiais dos manguezais dos povoados de Baiacu, Cacha Pregos, Jeribatuba, Misericórdia, Mocambo, Campinas e Ponta Grossa da Ilha de Itaparica. Valores equivalentes ao percentual de matéria orgânica e de carbonato de cálcio e da análise granulométrica também são apresentados nas amostras investigadas. Maiores concentrações foram encontradas principalmente nas regiões de Misericórdia (Mn:  $36,35 \pm 1,14$ ; Ba:  $11,01 \pm 1,71$ ; V:  $10,55 \pm 1,81$ ; Mo:  $10,77 \pm 1,82$ ), Cacha Pregos (Mn:  $26,75 \pm 2,51$ ; Ba:  $9,77 \pm 1,42$ ; Cu:  $20,38 \pm 6,55$ ) e Jeribatuba (Ba:  $9,88 \pm 0,46$ ). Concentrações elevadas de Mn em Baiacu e Ponta Grossa também foram identificadas. Análises estatísticas expressas por Matriz de Correlação de Pearson e Análise de Componentes Principais (PCA) estabeleceram relações entre as variáveis e amostras estudadas, corroborando com as concentrações de metais encontradas nas amostras de Misericórdia, Cacha Pregos e Jeribatuba.

**PALAVRAS-CHAVE:** Metais, Ilha de Itaparica, manguezais, sedimentos

### ABSTRACT

The contents of Fe, Mn, Mo, Ni, Cu, Ba and V are reported in surface sediments of mangrove regions (Baiacu, Cacha Pregos, Jeribatuba, Misericórdia, Mocambo, Campinas and Ponta Grossa) from Itaparica Island. Percentages of organic matter, calcium carbonate and grain size of the sediment samples investigated are presented and discussed. Higher concentrations of the investigated elements were found mainly in the regions of Misericórdia (Mn:  $36.35 \pm 1.14$ ; Ba:  $11.01 \pm 1.71$ , V:  $10.55 \pm 1.81$ , Mo:  $10.77 \pm 1.82$ ), Cacha Pregos (Mn:  $26.75 \pm 2.51$ , Ba:  $9.77 \pm 1.42$ , Cu:  $20.38 \pm 6.55$ ) and Jeribatuba (Ba:  $9.88 \pm 0.46$ ). High concentrations of Mn in Ponta Grossa and Baiacu were also observed. Statistical analyzes expressed by Pearson Correlation Matrix and Principal Component Analysis (PCA) established the relationship between the variables studied and samples, confirming the concentrations of metals found in samples of Misericórdia, Cacha Pregos and Jeribatuba.

**KEYWORDS:** Metals, Island of Itaparica, mangrove, sediment

Durante a evolução natural da vida, elementos metálicos foram largamente utilizados e alguns deles classificados como essenciais aos seres vivos. No entanto, os metais, a depender do elemento e da sua concentração, têm sido considerados como contaminantes globais. Isto devido à elevada toxicidade, propriedades não biodegradáveis, ação acumulativa além da

associação de alguns destes elementos a diversas fontes de contaminação (CARAPETO, 2008; IRABIEN; VELASCO, 1998).

Ecossistemas aquáticos, em geral, são mais vulneráveis a contaminantes, quando comparados a outros ecossistemas. A ocorrência de atividades portuárias, dentre outras ações antrópicas promovem o lançamento de efluentes contendo diferentes tipos de espécies tóxicas em tais ambientes. Neste contexto, encontram-se os manguezais, que são zonas úmidas costeiras, altamente valiosas em termos de importância ecológica, social e econômica. Por outro lado, estes ecossistemas possuem sedimentos, água, vegetação e organismos sujeitos à exposição a metais (QUEIROZ; CELINO, 2008; GAN et al., 2013).

Pesquisas voltadas para a contaminação de metais em sedimentos de manguezal têm despertado grande interesse em estudiosos, uma vez que o sedimento se comporta como principal suporte na deposição de elementos químicos. A decomposição da matéria orgânica, presença de partículas finas (silte e argila) e hidróxidos de ferro e magnésio são fatores que podem explicar a acumulação destes elementos nos substratos de manguezal. Além disso, materiais calcários, constituídos principalmente de esqueletos de corais e de outras estruturas de carbonato de cálcio de origem orgânica, como carapaças e conchas, são observados neste ecossistema. Tais materiais, a depender das condições de pH do meio, formam compostos pouco solúveis com íons metálicos como Cu, Zn e Pb (VANUCCI, 1999; WANG; CHEN, 2000; CORREIA; SOVIERZOSKI, 2005; FORTUNATO, 2009; BOAVENTURA, 2011) comprometendo a qualidade das águas. Em consequência disso pode haver a incorporação dos metais pela biota local, que por sua vez pode conduzir a efeitos tóxicos ao longo da cadeia alimentar (DOU et al., 2013).

A ilha de Itaparica, localizada no Estado da Bahia, apresenta uma série de manguezais dispostos ao longo de sua porção ocidental. Estes manguezais são localizados em regiões, dentre as quais se destacam os municípios de Baiacu, Cacha Pregos, Jeribatuba, Misericórdia, Mocambo, Campinas e Ponta Grossa.

Nas últimas décadas, estes manguezais tenham sido submetidos a muitos impactos ambientais decorrentes da ação antrópica, a exemplo de derramamento de petróleo e descarte de efluentes (PREDETUR-NE, 2006;

FREITAS, 2008), estudos relacionados à contaminação de metais em sedimentos dos manguezais presentes na Ilha de Itaparica ainda são escassos. A importância do desenvolvimento de estudos desta natureza pode ser justificada pelas atividades econômicas e sociais desenvolvidas nos manguezais, como pesca e mariscagem. Uma vez que muitas famílias pescam e mariscam espécies presentes nos manguezais para consumo próprio, além da comercialização. O consumo contínuo de organismos presentes em manguezais contaminados por metais pode promover a acumulação desses elementos alterando a qualidade de vida dos indivíduos que os consomem.

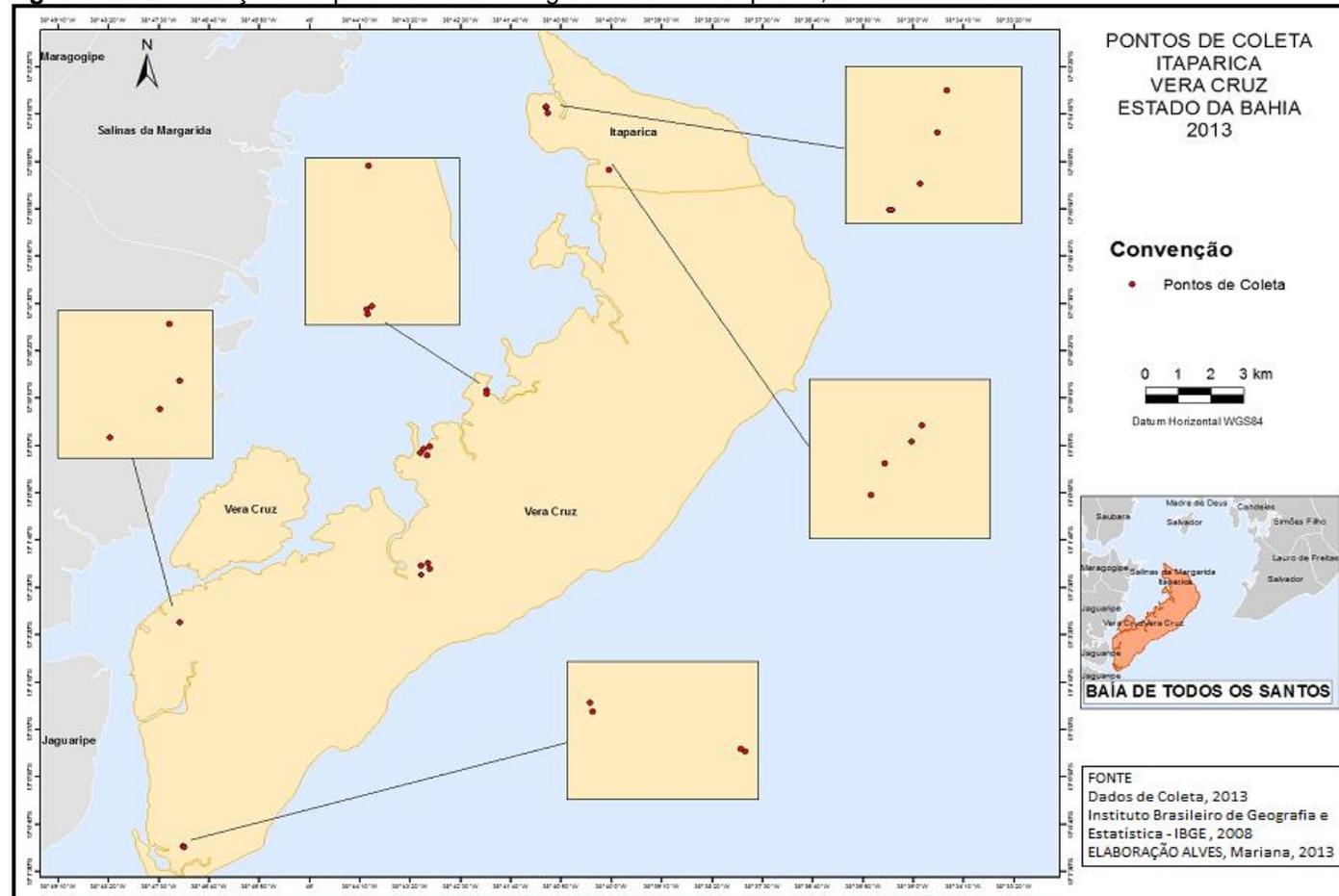
Este consumo contínuo, a depender do tipo de elemento químico e da concentração presente no sedimento que será disponibilizada para os organismos locais, pode promover a acumulação de elevadas concentrações ao longo da cadeia trófica que por sua vez pode alterar a qualidade de vida dos indivíduos que consomem estes alimentos.

O presente trabalho apresenta um estudo do teor de metais presentes em amostras de sedimentos superficiais de manguezais da Ilha de Itaparica, a fim de avaliar as condições ambientais e contribuir com informações que possam auxiliar em medidas mitigadoras destinadas a prevenir ou reduzir impactos negativos nestes ecossistemas. Com esse propósito, foi realizada a investigação dos níveis dos metais Cu, Ba, Mo, V, Fe, Ni e Mn nas referidas amostras, estabelecendo uma relação com a granulometria dos sedimentos, a presença da matéria orgânica e carbonatos nos mesmos através de análises estatísticas.

Vinte e oito amostras de sedimentos superficiais (0,0 – 5,0 cm) de manguezais foram coletadas, no mês de dezembro de 2010, em sete regiões da Ilha de Itaparica (Fig. 5.1) utilizando-se um sistema de posicionamento global (GPS) para mapear a posição de cada ponto de amostragem. As coletas foram realizadas nos povoados de Baiacu (**BA**), Cacha Pregos (**CP**), Jeribatuba (**JE**), Misericórdia (**MI**), Mocambo (**MU**), Campinas (**CA**) e Ponta Grossa (**PG**). Para cada região, foram selecionados 4 pontos, em quadrados de 90 x 90 cm, a cada 10 m, totalizando 4 amostras homogêneas de aproximadamente 150 g. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em recipientes de vidro, identificadas e transportadas sob refrigeração para o laboratório, onde foram congeladas para posterior

liofilização. Após liofilização, as amostras foram peneiradas com peneira de 2 mm.

**Figura 5.1-** Localização dos pontos de amostragem na Ilha de Itaparica, Ba



A análise granulométrica foi realizada pesando-se cerca de 12g da amostra, com posterior transferência da mesma para um cadinho e aquecimento na mufla a 500°C por 5h para decomposição da matéria orgânica, até que a massa se mantivesse constante. Em seguida, as amostras foram tamisadas em peneiras de aço inox com as seguintes aberturas de malha: 2,00mm (ABNT nº10), 0,59mm (ABNT nº30) e 0,150mm (ABNT nº100) (SANTOS, 2012).

A análise do carbonato foi realizada baseada no método da EMBRAPA (SILVA, 1999). Foram pesados 2,0 g da amostra de sedimento seco e adicionados 200 mL de água ultra pura obtida através de um sistema de purificação MILLI-Q® *Pluswater* (Millipore Molsheim, França) e 50 mL ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O sistema foi aquecido por 5 minutos em placa aquecedora com posterior titulação utilizando solução padrão de NaOH 0,25mol L<sup>-1</sup>, empregando fenolftaleína 1% como indicador.

Para a obtenção da percentagem do carbono orgânico total (% COT) foi realizado um procedimento mediante pesagem da amostra (10 - 12mg) de sedimento em uma cápsula de estanho seguido de análise elementar, conforme aplicado por Costa et al. (2011). O equipamento utilizado nesta determinação foi o analisador elementar Marca CHNS-O *Analyser Costech Instruments* Modelo ECS 4010. O carbono orgânico total (COT) foi determinado em triplicata com um desvio padrão relativo inferior a 1% (SANTOS, 2012).

Para a obtenção da quantidade de matéria orgânica (MO), foi realizado um cálculo multiplicando-se os valores de COT pelo fator 1,724, convertendo assim COT em MO (% MO = % COT x 1,724). Este cálculo foi realizado tendo como base o conceito de que a quantidade de carbono de MO é de 58% (CONCEIÇÃO et al., 1999).

O procedimento da extração parcial dos elementos metálicos foi realizado baseado no método 3050B EPA (EPA, 1996). Uma massa de 1,0 g de amostra de sedimento foi pesada em tubos de vidro aos quais foram adicionados 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>) e 5 mL de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% (v v<sup>-1</sup>) para posterior digestão em bloco digestor com refluxo utilizando dedo frio, a uma temperatura de 95°C por 3 horas; em seguida, foram adicionados 10 mL de HCl 12 mol L<sup>-1</sup>. Após o resfriamento do

tubo, em temperatura ambiente, a solução foi transferida para tubos de centrífuga e o volume foi ajustado para 50 mL.

Após a digestão, as amostras foram diluídas com água ultra pura (50%) e submetidas à análise por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), simultâneo com visão axial, para determinação dos elementos Cu, Ba, Mo, V, Fe, Ni e Mn. As seguintes linhas espectrais utilizadas foram: Ba (455.403, II); Cu (237.395,I); Fe (238.204,II); Mn (257.610,II); Mo (202.032,); Ni (231.604,II); V (292.401,II). A Tabela 5.1 representa as condições de operação do ICP OES.

**Tabela 5.1** - Parâmetros do equipamento ICP OES empregado para determinação dos elementos nas amostras de sedimentos coletadas nos manguezais dos povoados da Ilha de Itaparica

PARÂMETROS	VALORES
Potência RF (kW)	1,3
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Tempo de integração (s)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (min)	1
Replicatas	3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de Nebulização	Ciclônica

Todas as amostras foram digeridas em triplicatas juntamente com as soluções do branco e o material de referência certificado (CRM) de sedimento estuarino, adquirido do *National Institute of Standard and Technology* – NIST 1646a. Para cada lote de amostras digeridas foram preparados 3 brancos de digestão a fim de verificar possíveis contaminações no procedimento de digestão.

Foi preparada uma solução multielementar para determinação dos elementos traço com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> a partir de soluções estoque monoelementares (Merck - Darmstadt, Alemanha). Foram preparados 09 padrões numa faixa de concentração de 0,05 a 5 mg L<sup>-1</sup>.

A exatidão do método foi verificada por meio de análises em triplicata do material de referência certificado de sedimento estuarino (NIST 1646a). Os valores de recuperação para as amostras de sedimentos do CRM variaram de 62% para o Zn a 87% para o V.

Para avaliar a precisão do método utilizado, as amostras foram analisadas em triplicata, considerando-se os valores médios aceitáveis, sendo o desvio padrão relativo entre as réplicas inferior a 15%.

Os dados obtidos foram submetidos à análise estatística empregando Matriz de Correlação de Pearson (estatística descritiva) através do programa Microsoft Excel 2007, e a análise multivariada, Análise de Componentes Principais (PCA), utilizando o programa Statistica 8.0.

Estão apresentadas na Tabela 5.2 as faixas de concentração média calculadas para os elementos determinados nas amostras de sedimentos e seus respectivos desvios padrão.

Os valores expressos para limite de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados com base nas expressões:  $LOD = 3s/S$  e  $LOQ = 10s/S$ , respectivamente, em que  $s$  é o desvio padrão referente a 10 medidas do branco e  $S$  é o coeficiente angular da curva de calibração (TEMPLETON et. al., 2000). Os valores dos referidos limites de cada analito estão expressos na tabela 5.3.

**Tabela 5.2** - Faixa de concentração e seus desvios padrão dos elementos Fe ( $\mu\text{g g}^{-1} \times 10000$ ) e Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn e Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinados nas amostras de sedimento de manguezal das regiões da Ilha de Itaparica, Ba (n=28).

	CA	MI	CP	JE	BA	MU	PG
Ba	0,62 ± 0,02 – 3,94 ± 1,51	5,27 ± 0,37 – 11,01 ± 1,71	2,71 ± 0,38 – 9,77 ± 1,42	4,07 ± 0,48 – 9,88 ± 0,46	3,28 ± 0,26 – 8,74 ± 1,75	1,68 ± 0,31 – 2,34 ± 0,45	4,83 ± 1,10 – 8,63 ± 1,21
Cu	0,87 ± 0,21 – 1,12 ± 0,66	1,84 ± 0,22 – 3,42 ± 0,04	0,60 ± 0,18 – 20,38 ± 6,55	0,61 ± 0,14 – 2,47 ± 0,88	1,11 ± 0,37 – 1,46 ± 0,28	0,36 ± 0,00 – 0,56 ± 0,11	0,66 ± 0,10 – 1,56 ± 0,17
Fe	0,04 ± 0,00 – 0,19 ± 0,05	0,35 ± 0,03 – 0,61 ± 0,09	0,10 ± 0,02 – 0,47 ± 0,04	0,07 ± 0,01 – 0,10 ± 0,02	0,17 ± 0,02 – 0,39 ± 0,04	0,08 ± 0,00 – 0,12 ± 0,00	0,12 ± 0,02 – 0,33 ± 0,03
Mn	2,07 ± 0,20 – 8,60 ± 2,57	20,54 ± 1,47 – 36,35 ± 1,14	7,78 ± 0,35 – 26,75 ± 2,51	3,51 ± 0,92 – 4,51 ± 0,68	11,90 ± 1,28 – 26,68 ± 2,22	10,55 ± 0,24 – 11,82 ± 1,46	9,02 ± 2,62 – 32,74 ± 3,21
Ni	0,41 ± 0,17 – 1,60 ± 0,36	2,41 ± 0,46 – 4,72 ± 1,06	1,41 ± 0,25 – 3,62 ± 0,51	0,26 ± 0,10 – 1,31 ± 0,45	1,31 ± 0,42 – 2,85 ± 0,49	0,58 ± 0,16 – 0,92 ± 0,09	0,92 ± 0,32 – 1,61 ± 0,45
V	0,63 ± 0,21 – 3,02 ± 1,03	5,26 ± 0,23 – 10,55 ± 1,81	1,87 ± 0,45 – 5,55 ± 0,57	1,37 ± 0,43 – 1,65 ± 0,37	2,37 ± 0,29 – 6,05 ± 0,79	1,79 ± 0,29 – 2,40 ± 0,11	2,41 ± 0,69 – 6,00 ± 0,88
Mo	0,33 ± 0,00 – 2,84 ± 0,94	4,50 ± 0,49 – 10,77 ± 1,82	1,28 ± 0,46 – 6,77 ± 1,53	0,72 ± 0,06 – 1,02 ± 0,22	1,89 ± 0,23 – 6,30 ± 1,15	0,93 ± 0,14 – 1,35 ± 0,29	1,50 ± 0,55 – 5,21 ± 0,60

**Tabela 5.3** - Limite de Detecção (LOD) e Limite de Quantificação (LOQ) dos elementos Fe ( $\mu\text{g g}^{-1} \times 10000$ ) e Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, V, Zn e Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) determinados nas amostras de sedimento de manguezal das regiões da Ilha de Itaparica, Ba (n=28).

<b>METAIS</b>	<b>LOD</b>	<b>LOQ</b>
Ba	0,022	0,074
Cu	0,004	0,012
Fe	0,278	0,928
Mn	0,002	0,006
Ni	0,007	0,024
V	0,003	0,010
Mo	0,025	0,082

Estudos desenvolvidos em diversas áreas da Baía de Todos os Santos (BTS) e outras regiões, inclusive a ilha que está sendo estudada no presente trabalho, mostraram variações de concentração de alguns metais encontrados em sedimentos de manguezais e encontram-se descritas na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** - Variação dos valores de concentração dos elementos Al e Fe ( $\mu\text{g g}^{-1} \times 10000$ ) e Mn, Cu, Pb, Zn, Cd e Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em sedimentos de manguezais da BTS, comparados com teores obtidos em outras regiões.

<b>Regiões</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>
Alcobaça-Mucurí	3,5-5,0	100-1000	7-13
Baía de Camamu	0,4-9,5	20-430	6-31
Baía de Aratu	0,6-2,5	64-5148	11-34
BTS	0,7-3,2	44-308	11-35
Baía de Iguape	0,3-8,3	42-316	5-23
Estuário Rio Paraguaçu	1,4-3,4	63-276	19-43
Estuário Rio Jaguaripe	2,6-4,0	108-1200	16-32
Ilha de Pati	3,3-4,5	2-29	1,5-2,6
Ilha de Itaparica	1,6-3,4	52-91	6-16
Rio Joanes	Na	0,0010,03	11,8
Barra de Sepetiba	0,3-4,0	Na	0-0,02
Kumarakam	1,3-6,1	0,03-0,06	19-92
Folhelho Padrão	Na	Na	45

Fonte: Queiroz; Celino (2008, Na: não analisado; Nd: não detectado)

Resultados de Fe, Mn e Cu obtidos em regiões da BTS e na Ilha de Itaparica demonstraram faixas de concentração superiores às encontradas neste estudo. Apenas o Cu apresentou uma variação superior à encontrada nos estudos anteriores. Segundo os autores, as localidades próximas a áreas de atividades petrolíferas (Madre de Deus) e locais sob a influência do Rio Subaé e atividades humanas na região de São Francisco do Conde na BTS

justificam as concentrações maiores para os analitos mencionados em relação ao presente trabalho (QUEIROZ; CELINO, 2008).

Na Tabela 4.5 são observadas maiores variações de matéria orgânica (MO) nas regiões de Misericórdia, seguida por Campinas, este fato pode ser justificado pela maior presença de vegetação do mangue que ficam superficialmente acumuladas nos sedimentos e sobre condições anaeróbicas são decompostas formando o material orgânico. Por outro lado, nos povoados de Mocambo e Jeribatuba, as faixas destes teores foram inferiores.

Também na Tabela 4.5, estão indicados valores de frações granulométricas mais finas encontradas nas regiões Jeribatuba, Misericórdia e Mocambo e menor quantidade encontrada na região de Ponta Grossa.

Já as mais elevadas variações equivalentes a Carbonato de Cálcio verificadas neste estudo foram observadas nas regiões de Cacha Pregos e Mocambo (Tabela 4.5), que provavelmente provém de fragmentos de conchas de moluscos e algas calcárias presentes neste ambiente.

**Tabela 4.5** - Porcentagens dos teores de matéria orgânica (%MO), de silte+argila e Carbonato de Cálcio (%CaCO<sub>3</sub>) das amostras de sedimentos superficiais de manguezais da Ilha de Itaparica – BA.

Estações	%MO*	% Silte + Argila*	% CaCO <sub>3</sub>
CP	0,19 — 0,94	21,5 — 26,3	2,41 — 4,59
BA	0,27 — 0,98	14,4 — 17,3	0,72 — 1,16
JE	0,12 — 0,43	13,5 — 43,2	0,57 — 1,11
MU	0,10 — 0,17	12,9 — 34,3	4,00 — 7,96
MI	0,97 — 3,26	16,5 — 35,8	0,73 — 0,81
PG	0,19 — 0,69	2,20 — 8,8	0,62 — 1,01
CA	0,50 — 1,59	14,9 — 21,5	0,00 — 0,68

\*Fonte: Santos (2012)

Análises estatísticas expressas na matriz de correlação de Pearson e na PCA podem estabelecer relações entre as variáveis medidas e as concentrações de metais encontradas. Além disso, propõe semelhanças entre grupos das amostras de sedimentos de manguezais coletados na ilha de Itaparica. Segundo Boaventura (2011), a PCA além de mostrar similaridade no comportamento dos grupos estudados, realiza a redução dos dados originais para alguns fatores, chamados de Componentes Principais (PC).

Os coeficientes de correlação entre os elementos metálicos determinados e a quantidade de matéria orgânica e carbonato estão expressos na Tabela 4.6. Neste estudo, foi observado forte correlação positiva entre os

elementos metálicos Ba, Mo, Fe, V, Ni e Mn. Somente o Cu apresentou baixo coeficiente de correlação com os outros elementos determinados.

Há o destaque da correlação do Fe com os metais analisados, que pode ser atribuído à co-precipitação destes metais com óxidos-hidróxidos de Fe, apresentando este elemento como importante provável indicador, importante, dos óxidos e ou hidróxidos de Fe suporte geoquímico dos metais supracitados (MARQUES et al., 2011)

Correlações positivas também foram observadas entre o  $\text{CaCO}_3$  e os metais Ba, Mo, Fe, Mn, Ni e V. Considerado como uma das principais fases ligantes de metais presentes nos sedimentos, o  $\text{CaCO}_3$  é classificado como suporte geoquímico na retenção de elementos metálicos. Isto pode explicar os elevados resultados de coeficientes na associação entre estes compostos de baixa solubilidade e os elementos metálicos estudados (FAGANI et al., 2011; BELO et al., 2010).

A matéria orgânica apresentou forte correlação com os metais Fe e Mn, como pode ser observado na Tabela 4.6. Quimicamente este fato pode ser justificado pela ação das bactérias redutoras de sulfato. Esses microrganismos na presença da matéria orgânica agem transferindo elétrons, oxidando a matéria orgânica que dispõe de sítios de troca superficiais e reduzindo o sulfato, formando sulfetos de ferro e manganês. Em conseqüência disso pode haver a presença destes metais em ambientes anaeróbicos, ambientes costeiros, que são caracterizados pela acumulação de matéria orgânica (FAGANI et al., 2011; KERNDORFF; SCHMITZER, 1980).

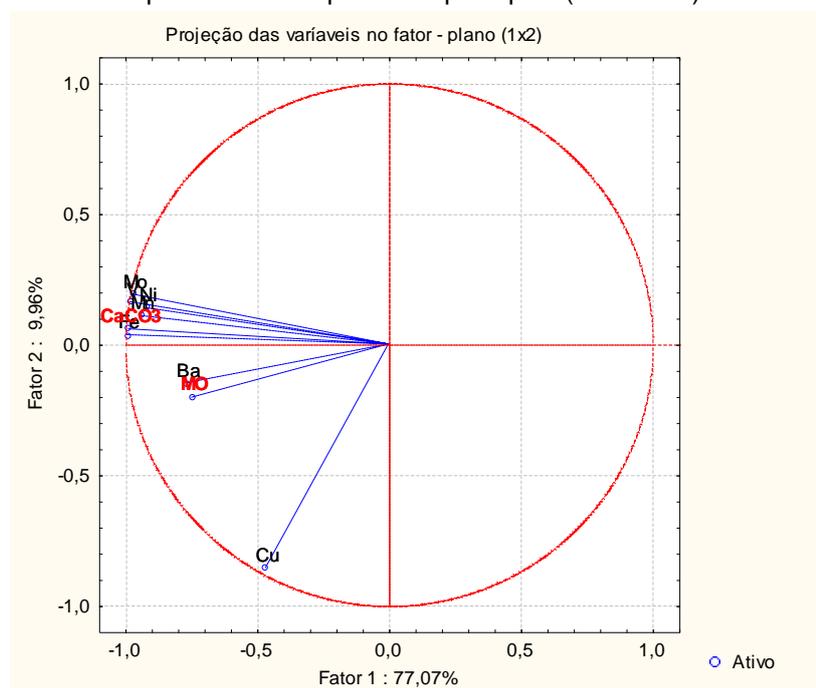
Além disso, uma correlação moderada (0,500 a 0,800) entre a MO e os demais metais foi observada. Isto porque em ambientes com grandes quantidades de matéria orgânica, como manguezais, há uma maior tendência à imobilização de metais e por interações químicas de superfícies (quelação), além de associações à rede molecular não superficial nas moléculas constituintes da matéria orgânica (SAMADFAM et al., 1996).

**Tabela 4.6** - Matriz de correlação de Pearson dos elementos metálicos, Matéria Orgânica (MO) e Carbonato de Cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) das amostras de sedimentos superficiais de manguezais da Ilha de Itaparica – BA ( $p < 0,05$ ).

Parâmetros	Ba	Mo	Cu	Fe	Mn	Ni	V	$\text{CaCO}_3$	MO
Ba	1,000								
Mo	<b>0,701</b>	1,000							
Cu	0,424	0,302	1,000						
Fe	<b>0,717</b>	<b>0,970</b>	0,445	1,000					
Mn	0,685	<b>0,927</b>	0,338	<b>0,929</b>	1,000				
Ni	0,623	<b>0,892</b>	0,352	<b>0,928</b>	<b>0,818</b>	1,000			
V	<b>0,700</b>	<b>0,986</b>	0,335	<b>0,983</b>	<b>0,914</b>	<b>0,933</b>	1,000		
$\text{CaCO}_3$	<b>0,700</b>	<b>0,986</b>	0,335	<b>0,983</b>	<b>0,914</b>	<b>0,933</b>	<b>0,999</b>	1,000	
MO	0,476	0,653	0,424	<b>0,721</b>	<b>0,710</b>	0,576	0,665	0,665	1

A análise estatística de componentes principais mostrou que a soma das duas primeiras componentes principais explicou 86,13% da variabilidade dos dados, sendo a primeira componente principal com maior contribuição explicando 77,07% da variância total dos dados (Figura 4.2).

**Figura 4.2** - Gráfico de pesos das componentes principais (PC1xPC2)



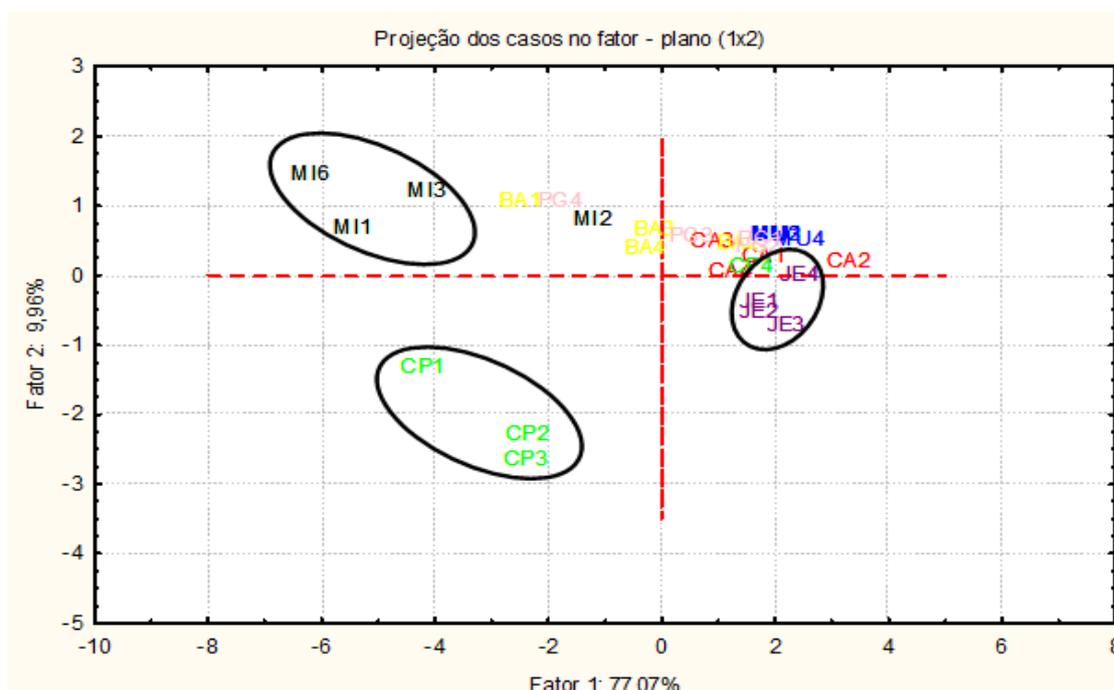
Mostrando um efeito secundário na variação dos dados, o PC2 apresentou 9,96% dessa variação.

São corroborados, na Figura 4.2, os elevados valores de coeficientes de correlação encontrados na Tabela 4.5, justificando a forte associação entre os metais Mo, Fe, Mn, Ni, V e Ba com os parâmetros avaliados ( $\text{CaCO}_3$  e MO).

Na Figura 4.3 está ilustrado o gráfico de escores das amostras analisadas por ICP OES, indicando uma tendência de separação das mesmas em função do local da coleta, com destaque para as amostras provenientes de Misericórdia e Cacha Pregos. Este fato pode ser justificado pelas maiores quantidades de MO presentes nas amostras **MI** e  $\text{CaCO}_3$  nas amostras de **CP**, as quais estão de acordo com os resultados expressos na Figura 4.2.

Também é observada uma tendência de separação nas amostras JE. A diferença da variação na quantidade de MO e as maiores concentrações de Ba, indicadas na Tabela 4.2, aliada à elevada faixa de silte e argila (Tabela 4.5) encontrada neste local podem ter contribuído para essa tendência de separação das amostras desta região. A interação de grãos finos (silte e argila) com a matéria orgânica em suspensão e a solubilidade dos metais em água intersticial causa a diminuição da energia do sistema (SOLOMONS; FORSTNER, 1984; CHEN, 1999; DOHERTY, 2000). Como consequência, a sedimentação que contribui para a adsorção dos elementos químicos supracitados, pode tornar este ponto um reservatório de contaminantes.

**Figura 4.3** - Gráfico de escores das componentes principais (PC1xPC2)



A análise das amostras sedimentos de manguezal coletadas nas regiões da ilha de Itaparica evidenciou a presença de maiores concentrações de Ba, V, Mo e Cu principalmente nas regiões de Misericórdia, Cacha Pregos e Jeribatuba comparando-se com as demais regiões.

As análises estatísticas empregadas permitiram discriminar as amostras em relação aos pontos de coleta, bem como identificar algumas relações existentes entre os dados obtidos dos elementos metálicos e as variáveis avaliadas.

De acordo com os resultados registrados na matriz de correlação ficou evidente a interação entre os metais Ba, Mo, Fe, V, Ni e Mn e o  $\text{CaCO}_3$  presente nas amostras de sedimento, além da forte relação entre a MO e os elementos Fe e Mn. Os resultados de PCA confirmaram os dados encontrados na matriz de correlação, além de indicarem correlação similar entre a MO e o Ba no gráfico de pesos.

Em relação à origem dos substratos coletados, foi mostrada no gráfico de escores uma predisposição de separação das amostras, o qual foi mais evidente para as regiões de Misericórdia, Cacha Pregos e Jeribatuba. Nestas regiões, as concentrações de alguns metais foram superiores em relação às demais, devido a associação com o  $\text{CaCO}_3$  e a MO e possivelmente pelas características granulométricas do sedimento obtidas em estudos preliminares, com maior fração de silte e argila, que possuem maior superfície de contato e capacidade de adsorção dos elementos metálicos.

Confirmando as concentrações de metais encontradas no presente estudo e justificadas pelas análises estatísticas, sugere-se a aplicação de medidas de gerenciamento e por parte de políticas públicas, que possam minimizar a contaminação, visando à reabilitação das áreas estudadas.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem ao GPQA (Grupo de Pesquisa em Química Analítica/IQ/UFBA) pelo apoio durante as análises químicas.

## REFERÊNCIAS

BELO, A., QUINÁIA S.P., PLETSCHE, A.L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. **Química Nova**. v.33, n. 3, p.613-617, 2010.

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

CAPARETO C. Metais. **Universidade Aberta**. p.1-12. 2008.

CHEN, M.L., Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal Environmental Quality**. v. 28, p. 1173-1181, 1999.

CONCEIÇÃO, M.DA, MANZATTO, C.V., ARAÚJO, W.S.DE, NETO, L.M., SAAB, S.DA C., CUNHA, T.J.F., FREIXO, A.A. EMBRAPA. Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de Matéria Orgânica em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro. **Ministério da Agricultura e do Abastecimento**. v. 3, p. 1-5. ISSN 1516-702X. 1999.

COSTA, A.B., NOVOTNY, E.H., BLOISE, A.C., AZEVEDO, E.R. DE, BONAGAMBA, T.J., ZUCCHI, M.R., SANTOS, V.L.C.S., & AZEVEDO, A.E.G. Characterization of organic matter in sediment cores of the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, by elemental analysis and <sup>13</sup>C NMR. **Marine Pollution Bulletin**. v. 62, p. 1883-1890, 2011.

CORREIA, M.D., SOVIERZOSKI, H.H. **Série: Conservando sobre ciências em Alagoas. Ecossistemas Marinhos: recifes, praias e manguezais**. EdUFAL, Macéio. p.55. 2005. CDU:574.

DOHIERTY, G., BRUNSKILL G., RIDD M. Natural and enhanced concentrations of trace metals in sediments of Cleveland Bay, Great Barrier Reef Lagoon, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 41, p. 337-344, 2000.

DOU, Y., LI J., ZHAO J., HU B., YANG S. Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**. 67, 137-145, 2013.

*ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. Method 3050B: Acid digestion of sediments, sludges, and soils*. Revision 2. CD-ROM. 1996.

FAGANI E., GUIMARÃES J.R., MOZETO A.A., FADINI, P.S. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. **Química Nova**. v. 34, n. 9, p. 1618 – 1628, 2011.

FORTUNATO, J.M. **Comportamento dos íons chumbo, cobre, níquel e zinco em área de manguezal associado ao antigo lixão no município de Santos - SP.** 75 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

FREITAS, M.A.de Levantamento da avifauna de duas ilhas da Baía de Todos os Santos: Ilha de Itaparica e Ilha Bimbarras/ Bahia/ Brasil. **Atualidades Ornitológicas On-line.** v.145, p. 33-35, 2008. ISSN 1981-8874.

GAN, H.; LIN, J.; LIANG, K.; XIA, Z. Selected trace metals (As, Cd and Hg) distribution and contamination in the coastal wetland sediment of the northern Beibu Gulf, South China Sea. **Marine Pollution Bulletin.** v. 66, p. 252-258, 2013.

IRABIEN, M.J., VELASCO, F. Heavy metals in Oka Rive sediments (Urdaibai National Biosphere Reserve, Northern Spain): Lithogenic and antropogenic effects. **Journal of Environmental Geology.** v.37, p. 54-63, 1999.

KERNDORFF, H. E SCHMITZER, M. Sorption of metals on humic acid. **Geochimica et Cosmochimica Acta.** v. 44, p. 1701-1708, 1980.

MARQUES J.S.J., RANGEL, T.P., BRITO, F.P., ALMEIDA, M.G., SALOMÃO, M.S.M.B., GOBO, A.A.R., SOUZA-SANTOS, L.P., ARAÚJO-CASTRO, C.M.V., COSTA, M.F., REZENDE, C.E. Geoquímica de Metais em Sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE – Brasil. **Revista da Gestão Costeira Integrada.** v. 11, n. 4, p. 379-387, 2011.

PROGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DO TURISMO NO NORDESTE - PRODETUR NE II, **Aspectos Sócio-Ambientais.** PDITS - Salvador e Entornos. p. 238-293, 2006.

QUEIROZ, A.F. DE S., CELINO, J.J. **Manguezais e ecossistemas estuarinos na Baía de Todos os Santos.** In: Queiroz, A.F. de S.; Celino, J.J. Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1. ed. Salvador: EDUFBA, v.1, p. 37-39; p. 101-115, 2008.

SAMADFAM, M., NIITSU, Y., SATO, S., OHASHI, H. Complexation thermodynamics of Sr (II) and humic acid. **Radiochimica Acta.** v. 73, p. 211-216, 1996.

SANTOS E. C. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) e Saturados em sedimentos superficiais de manguezais da ilha de Itaparica, Bahia, Brasil.** 2012. 190 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2012.

SILVA, F. C. da. EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia. Brasília, DF. 370 p. 1999.

SOLOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Spring Verlag. 349 p. 1984.

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L.G., MUNTAU, H., LEEUWEN, H.P., LOBINSKI, R. IUPAC. Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches. **Pure and Applied Chemistry**. v. 72, p.1453-14470, 2000.

VANUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed. rev., ampl. São Paulo: EDUSP. 2003.

WANG, F., CHEN, J.S. Relation of sediment characteristics to trace metal concentration: A statistical stud. **Journal of Water Research**. v. 34, p. 694-698. 2000.

## 6 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE METAIS NO SEDIMENTO DO MANGUEZAL DO RIO PASSA VACA - SALVADOR – BAHIA<sup>1</sup>

### RESUMO

Elementos potencialmente tóxicos, presentes no meio ambiente, podem ser responsáveis por efeitos adversos com repercussão na economia e saúde pública. A contaminação de um ecossistema aquático poderá ocorrer naturalmente ou devido ao lançamento de poluentes que se disseminam interagindo com o meio. No caso do ecossistema manguezal, os elementos contaminantes são um dos fatores responsáveis pela deterioração da área, interferindo na regeneração das plantas e no seu metabolismo. Uma situação como esta é encontrada no manguezal do rio Passa Vaca, localizado a 12°57'37"S e 38°24'06"W, precisamente na região da foz do rio Jaguaribe, Salvador (BA). Este trabalho tem o objetivo de realizar uma avaliação prévia nas condições ambientais com relação ao aporte de concentrações de elementos metálicos no sedimento do manguezal do rio Passa Vaca. Os metais determinados foram cromo (Cr), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni), bário (Ba), estrôncio (Sr), vanádio (V) e zinco (Zn). Nesta área foram realizadas duas visitas, sendo a primeira para escolha dos locais de amostragem, levando em consideração possíveis fontes de contaminação antrópica. Na segunda visita, em quatro pontos (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub>), foram realizadas coletas de sedimentos superficiais, formadores do leito do rio Passa Vaca, para a realização de digestões ácidas e posterior determinações de metais por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Os maiores valores de concentrações encontrados foram no P<sub>4</sub>, para o Fe (28101,65 µg g<sup>-1</sup>), seguido de V (62,96 µg g<sup>-1</sup>), Mn (60,57 µg g<sup>-1</sup>) e Cr (53,09 µg g<sup>-1</sup>), enquanto para o Zn (47,95 µg g<sup>-1</sup>) em P<sub>2</sub>. Análises estatísticas através da Matriz de Correlação de Pearson e Análise de Componentes (PCA) foram aplicadas aos dados obtidos e foi observado forte correlação entre os elementos químicos estudados e entre as frações mais finas do sedimento e os metais Fe, Cr e Ni, confirmando as concentrações diferenciadas no P<sub>4</sub>. Levando-se em consideração os valores dos efeitos limiares de efeitos adversos (TEL) do National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), as concentrações de Cu e Cr em P<sub>4</sub>, superaram este índice. No entanto, quando se comparou com a Lista Holandesa (que disponibiliza valores mínimos para intervenções), apenas o Ba, para os P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub>, esteve acima dos valores estabelecidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** metais, contaminação, manguezal, ICP OES

---

<sup>1</sup> Submetido à revista *Natural Resources* em maio de 2013.

## ABSTRACT

Potentially toxic elements present in the environment, can be responsible for adverse effects with repercussions on the economy and public health. The contamination of an aquatic ecosystem may occur naturally or due to release of pollutants that spread interacting with the environment. In the case of the mangrove ecosystem, the contaminants are one of the tensioners responsible for the deterioration of the area, affecting the regeneration of plants and their metabolism. A situation like this is found in the mangrove river Passa Vaca, located at  $12^{\circ} 57'37''$  S and  $38^{\circ} 24'06''$  W, precisely in the region of the mouth of the river Jaguaribe, Salvador (BA). This paper aims to conduct a preliminary assessment in environmental conditions with respect to the size of concentrations of metallic elements in the sediment of mangrove Passa Vaca. The elements Chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), barium (Ba), strontium (Sr), vanadium (V) and zinc (Zn) were determined. In this area two visits were conducted. The purpose of the first visit was choosing the locations for sampling, taking into account possible sources of anthropogenic contamination. The second visit was carried out to collect samples of surface sediments in four preselected points (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> and P<sub>4</sub>) in the riverbed Passa Vaca. The samples were subjected to acid digestion and analyzed by Optical Emission Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP OES) for determination of the elements. The highest values were found at P<sub>4</sub>. Fe (28101.65 mg g<sup>-1</sup>), followed by V (62,96 mg g<sup>-1</sup>), Mn (60,57 mg g<sup>-1</sup>) and Cr (53,09 mg g<sup>-1</sup>). However, the highest value of Zn (47.95 mg g<sup>-1</sup>) was observed in P<sub>2</sub>. Statistical analyzes by Pearson Correlation Matrix and Component Analysis (PCA) were applied to the data obtained and it was observed strong correlation between the chemical elements studied, among the finest fractions of the sediment and the metals Fe, Cr and Ni, confirming different concentrations in P<sub>4</sub>. Statistics through the Pearson Correlation Matrix and Component Analysis (PCA) analyzes the data obtained was applied and strong correlation was observed between the chemical elements studied and by finer sediment fractions and Fe, Cr and Ni metals, confirming the individualized concentrations in P<sub>4</sub>. Statistics through the Pearson Correlation Matrix and Component Analysis (PCA) analyzes the data obtained was applied and strong correlation was observed between the chemical elements studied and by finer sediment fractions and Fe, Cr and Ni metals, confirming the individualized concentrations in P<sub>4</sub>. Taking into account the values of the thresholds of adverse effects (TEL) of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), the concentrations of Cu and Cr in P<sub>4</sub>, outperformed this index. However, when compared with the Dutch List (which provides for minimum intervention), only Ba, for P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> and P<sub>4</sub> was above the values established.

**KEYWORDS:** metals, contamination, mangrove, ICP OES

## 6.1 INTRODUÇÃO

Os principais fatores para a contaminação de sistemas aquáticos são as descargas de efluentes domésticos ou industriais e a lixiviação de pesticidas em áreas agrícolas. Quando alcançam a água, o solo ou o ar, esses ambientes podem ser contaminados, assim como a biota presente nessas áreas, o que pode levar a efeitos tóxicos ao longo da cadeia alimentar (PEREIRA; EBECKEN, 2009).

O ecossistema manguezal tem grande importância para a vida e para a economia global, sendo ambientes estabilizadores e protetores das linhas de costa contra a erosão e assoreamento. Apesar da sua grande importância socioeconômica, o manguezal vem sofrendo ações antrópicas, tais como o extrativismo vegetal e animal, instalações de minerações e áreas portuárias, dentre outros. A crescente expansão urbana pode causar grande impacto, causado por lançamentos diretos de efluentes industriais ou esgotos domésticos (ESTEVES, 1998), ou pela supressão direta desses ecossistemas. Os produtos químicos, não biodegradáveis, lançados constantemente no ambiente, mesmo em pequenas quantidades, podem ao longo da teia alimentar, se bioacumular e biomagnificar em níveis letais pelos organismos aquáticos. O que pode se tornar um sério problema ambiental principalmente para as espécies de pássaros e mamíferos que habitualmente consomem esses organismos, sendo são expostos, por sua vez, a níveis ainda mais concentrados destes elementos tóxicos (PRIMACK, 2001).

O rio Passa Vaca, situado em Salvador/BA, insere-se nesse contexto, cujo manguezal constitui viveiro natural para as diversas espécies de aves, moluscos, crustáceos e peixes. A urbanização do estuário deste rio provocou prejuízos ecológicos para a zona costeira, podendo ser fonte de contaminação de alguns metais (ANDRADE, 2011).

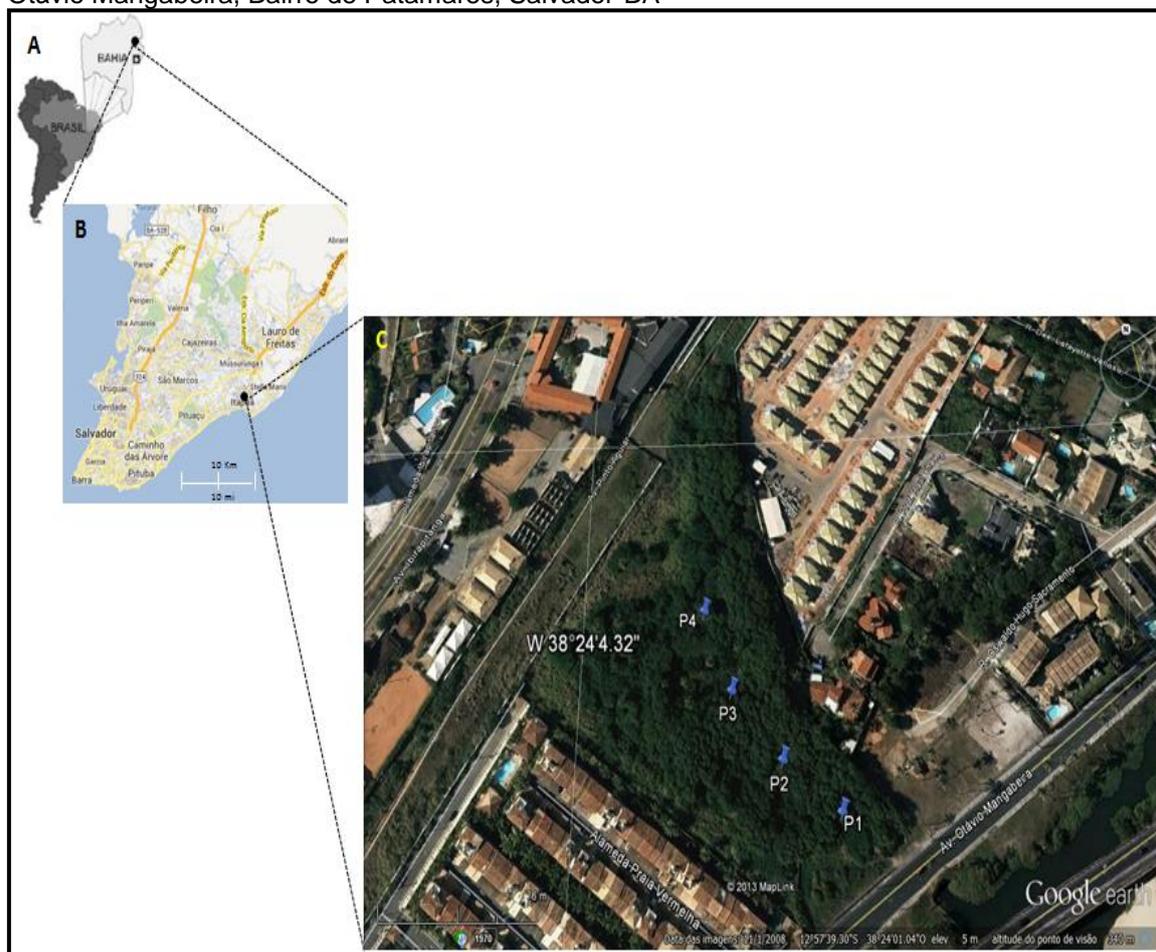
A intoxicação por elementos contaminantes pela biota local provoca um conjunto específico de sintomas danosos à saúde destes seres vivos. Os dois principais mecanismos de ação destes, no ser vivo são: a formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares, podendo impedir completamente o transporte de substâncias essenciais, tais

como os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , bem como de substâncias orgânicas (BERG et al., 2004). As discussões sobre contaminação por metais têm tido grande repercussão no meio científico, pois grande parte dos elementos se encontra naturalmente presente nos solos e rochas (FERNANDES, 2004). Desta forma, este trabalho apresenta e discute o teor dos metais Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ba, Sr, V e Zn encontrados nos sedimentos superficiais do manguezal do rio Passa Vaca.

## 6.2 MATERIAL E MÉTODOS:

O manguezal do rio Passa Vaca fica localizado no bairro de Patamares, a  $12^\circ 57'37''\text{S}$  e  $38^\circ 24'06''\text{W}$ , na região próxima a foz do rio Jaguaribe (Figura 6.1).

**Figura 6.1** - Localização da área de estudo no estuário do rio Passa Vaca, situado na Avenida Otávio Mangabeira, Bairro de Patamares, Salvador-BA



O ecossistema é caracterizado pela formação de um bosque de manguezal, que hoje se encontra fortemente antropizado, restando apenas um fragmento com aproximadamente 16 mil metros de área (NUNESMAIA, 2007). Este rio apresenta, dentro da área de influência do manguezal, uma extensão de 320m, partindo do seu estuário até o limite final do ecossistema.

Segundo Andrade (2011), o rio Passa Vaca sofre agressão em toda sua extensão. Impactos ambientais como assoreamento, esgoto *in natura*, ocupação desordenada, inundação nas margens, eutrofização e desmatamento de mata ciliar são perceptíveis. Estes impactos podem ter sido causados devido à pressão imobiliária, a construção de uma ponte e uma canalização na foz do rio (Figura 6.2), sendo então considerado como manguezal urbano.

Devido à pequena área do manguezal do rio Passa Vaca, 3,76 km<sup>2</sup> de extensão, foram definidos somente quatro pontos de amostragem ao longo de todo percurso, procurando-se estabelecer uma distancia de aproximadamente 80m de um ponto ao outro, tendo como ponto inicial o estuário (ALMEIDA, 2009).

**Figura 6.2** - Canalização na foz do rio Passa Vaca.



Fonte: Andrade (2011)

As coordenadas geográficas dos pontos amostrais foram obtidas através de um GPS (Global Positioning System) e estão indicadas na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1** - Coordenadas Geográficas dos pontos amostrais no manguezal do Rio Passa Vaca.

AMOSTRAS	COORDENADAS GEOGRÁFICAS
S <sub>1</sub> : P <sub>1</sub> e A <sub>1</sub>	12° 57' 41.9286" S 38° 23' 59.7948" W
S <sub>2</sub> : P <sub>2</sub> e A <sub>2</sub>	12° 57' 41.2014" S 38° 24' 00.7410" W
S <sub>3</sub> : P <sub>3</sub> e A <sub>3</sub>	12° 57' 40.1976" S 38° 24' 01.5906" W
S <sub>4</sub> : P <sub>4</sub> e A <sub>4</sub>	12° 57' 38.9736" S 38° 24' 02.0658" W

A amostragem constou de uma coleta sistemática em sedimentos superficiais (0,0 a 5,0 cm) do substrato do manguezal, dentro de um quadrado 25cm x 25cm, realizada em 14 de outubro de 2011 em estação seca, na maré baixa (CETESB, 2011). Cada amostra foi acondicionada em sacos de polietileno, identificada e transportada em uma caixa térmica com gelo, para sua conservação. Após a coleta, as amostras foram levadas ao laboratório do NEA (Núcleo de Estudos Ambientais) onde foram armazenadas sob refrigeração, para preservação destas amostras até a análise laboratorial.

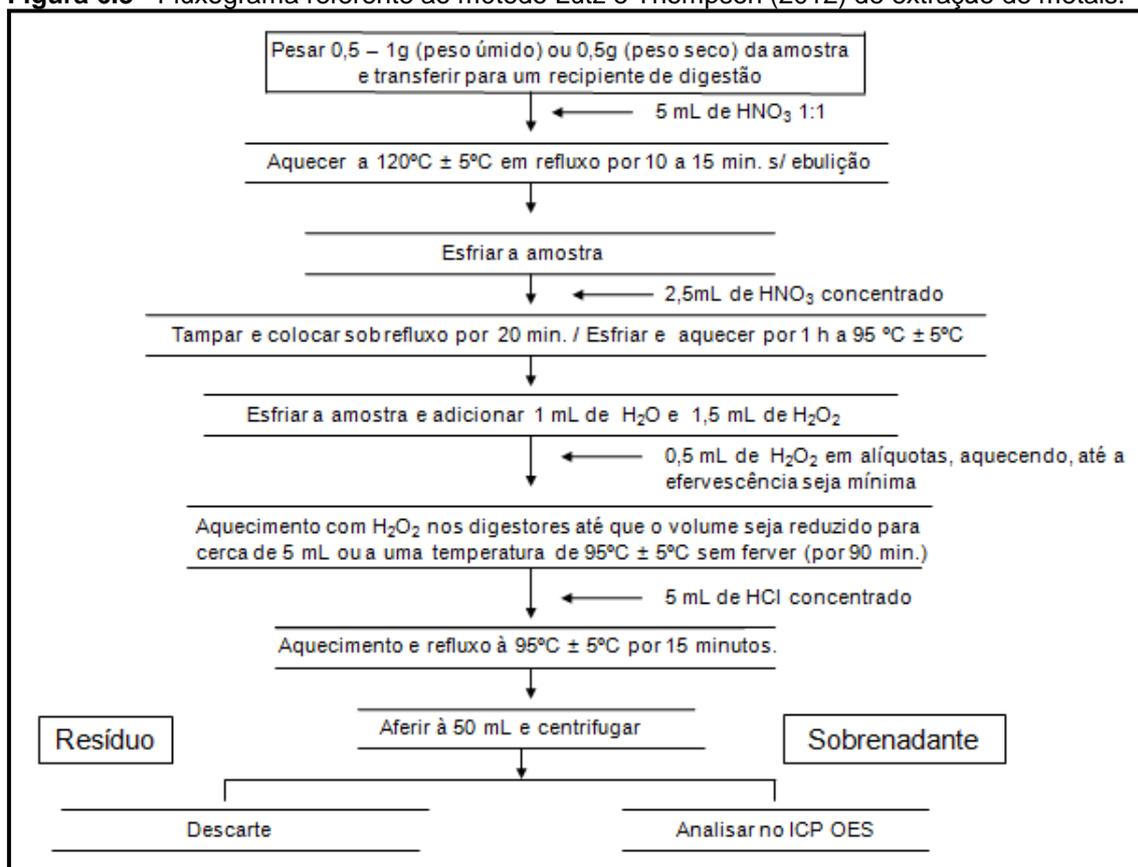
### 6.2.1 Preparo das amostras

As amostras foram liofilizadas (liofilizador de marca TERRONI FAUVEL e modelo LT6000), tamisadas a 2 mm (para a retirada de todo o material grosseiro como pedaços de madeira, pequenos crustáceos e outros), quarteadas e digeridas em bloco digestor com refluxo para mineralização, conforme o método desenvolvido por E. Lutz e M.I. Thompson (2012). Cada amostra (cerca de 0,5 g) foi pesada, em balança analítica e digerida com 5,0 mL de HNO<sub>3</sub> 14,4 mol L<sup>-1</sup> e 3,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v v<sup>-1</sup>) em bloco digestor, utilizando tubos de vidro (250mm x 50mm) e dedos frios. O tempo utilizado na digestão foi 30 minutos à 120°C e 1,5 horas à 95°C, em seguida foi adicionado 5,0 mL de HCl 12 mol L<sup>-1</sup>. Após resfriamento em temperatura ambiente, a solução foi transferida para tubos de centrífuga e o volume foi ajustado para 50 mL com água MILLI-Q® (Figura 6.3).

Para o preparo das amostras e da solução padrão foi utilizada água deionizada obtida de um sistema de purificação MILLI-Q® Pluswater (Millipore Molsheim, França).

Todo o material de polietileno e utensílios usados foram previamente lavados com água e colocados em solução de detergente por 24 horas. Em seguida, após enxágüe com água destilada, foi imersa em solução de HNO<sub>3</sub> (10%) pelo mesmo período e, subseqüentemente, lavados três vezes com água destilada seguida de lavagem com água MILLI-Q® (resistividade de 18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>) e armazenados em recipientes até análises.

**Figura 6.3** - Fluxograma referente ao método Lutz e Thompson (2012) de extração de metais.



Todos os solventes e reagentes utilizados apresentaram grau de pureza analítico. Para dissolução da amostra foi usado HCl (37% Merck) e HNO<sub>3</sub> (65% m m<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% Merck, Alemanha).

### 6.2.2 Determinação dos elementos

Os elementos foram determinados por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), cujas condições operacionais são apresentadas na Tabela 6.2. Para as confecções das tabelas de dados dos

metais determinados por ICP OES foram utilizadas as linhas de emissão mais sensíveis e livres de interferência de acordo com o equipamento. São elas: Ba (455.403,II); Cr (267.716,II); Cu (237.395,I); Fe (238.204,II); Mn (257.610,II); Mo (202.032,); Ni (231.604,II);Sr(407.771,I); V (292.401,II); Zn (213.857,I), no qual “I” corresponde a linha de emissão atômica e “II” corresponde a linha de emissão iônica.

**Tabela 6.2** - Parâmetros do equipamento ICP OES empregado para determinação dos elementos nas amostras de sedimentos coletadas no manguezal do Rio Passa Vaca.

PARÂMETROS	VALORES
Potência RF (kW)	1,3
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Tempo de integração (s)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (min)	1
Replicatas	3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de Nebulização	Ciclônica

Todas as análises das amostras foram realizadas em triplicata. As soluções estoque utilizadas para preparo das soluções padrão foram de alto grau de pureza e monoelementar (Merck - Darmstadt, Alemanha).

Foi preparada uma solução multielementar para determinação de elementos traço com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. A curva analítica de calibração foi feita pela diluição da solução multielementar em cada ponto da curva, numa faixa de concentração de 0,05 a 5 mg L<sup>-1</sup>.

Para a determinação dos elementos químicos Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ba, Sr, V e Zn foi utilizado o Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) simultâneo com visão axial. Os brancos e as soluções padrão de calibração foram analisados seguindo a mesma metodologia das amostras. Para cada batelada de trabalho, no bloco digestor, foram adicionados três brancos com o mesmo processo de digestão.

A validação do método foi realizada por meio de análises em triplicata do material de referência NIST Standard Reference Material 1646a (Estuarine Sediment) introduzidos nas análises aleatoriamente e tendo o mesmo tratamento que as amostras digeridas. A exatidão do método foi determinada

em termos percentuais do coeficiente de variação a partir dos valores de referência reportados para o material certificado (CRM).

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), para cada analito, foram calculados como a concentração que correspondem a 3 e 10 vezes, respectivamente, o desvio padrão de 10 medidas independentes do branco (medidas de intensidade para o ICP OES) dividido pelo seu coeficiente da curva de calibração (ICP OES).

Um estudo da granulometria nas amostras coletadas, também foi realizado para verificar a quantidade de areia, silte e argila e posteriormente associar a estas quantidades os valores de concentração dos metais em estudo (EMBRAPA, 1999).

### **6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

As concentrações dos elementos metálicos estudados neste trabalho estão indicadas na Tabela 6.3. Em todos os pontos investigados, as maiores concentrações encontradas nas amostras de sedimento foram do elemento químico Fe, ratificando os resultados encontrados no ecossistema estudado por Andrade (2011), mesma área citada deste estudo. Destaca-se o ponto de coleta P<sub>4</sub>, onde, além do Fe, são apontadas maiores concentrações dos metais V, Mn, Cr e Ni e Ba.

A maior retenção desses elementos pode ser justificada, por esse ponto amostral P<sub>4</sub> ficar na parte mais interna do rio e por isso haver uma maior predominância de sedimentos com as frações mais finas (areia fina, silte e argila), na Tabela 6.4 são reportadas as frações da granulometria obtida nas amostras coletadas.

Como reportado por outros autores (SOLOMONS; FÖRSTNER, 1984; CHEN, 1999; DOHERTY, 2000), a interação destes grãos com a matéria orgânica em suspensão e a solubilidade dos metais pela água intersticial (água que ocupa os espaços entre as partículas do sedimento), causa a diminuição da energia do sistema e conseqüentemente a sedimentação, o que contribui para a adsorção dos elementos químicos supracitados pelos sedimentos, tornando este ponto um reservatório de contaminantes.

**Tabela 6.3** - Médias ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e desvios padrão das concentrações dos elementos químicos investigados nas amostras de sedimento nos quatro pontos de coleta do manguezal do rio Passa Vaca.

<b>METAIS/AMOSTRAS</b>	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>3</sub></b>	<b>P<sub>4</sub></b>
Cr	7,70± 0,65	28,28±0,95	31,48± 1,07	53,09±0,51
Cu	6,63± 0,16	26,67±1,57	16,44± 0,26	23,70±1,30
Fe	3961.41± 191.26	19181,59± 674.39	19882,12±237,06	28101.65±727,27
Mn	10,84±0,15	27, 36±1,26	22,93±0,53	60,57±2,67
Zn	8,30± 0,48	47,95± 2,66	17,04±0,20	37,21±0,94
Sr	11,77± 1,50	27, 39±3,04	15,41± 0,54	26,24±0,54
Ba	5,48± 0,16	19, 96±0,79	13,81±1,05	23,19±1,03
Ni	1,42± 0,25	4,12± 0,11	3,34± 0,41	5,84± 0,57
V	8,54±0,49	36, 54±2,03	37,54 ±0,52	62,96±1,92
Mo	< 0,03	1,23± 0,07	0,74± 0,01	0,71± 0,14

P: Ponto de Coleta

**Tabela 6.4** - Distribuição granulométrica encontrada nas amostras de sedimento do manguezal do rio Passa Vaca.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>AREIA GROSSA (%)</b>	<b>AREIA FINA (%) + SILTE (%) + ARGILA (%)</b>
P <sub>1</sub>	38,56	61,44
P <sub>2</sub>	33,36	66,64
P <sub>3</sub>	26,82	73,18
P <sub>4</sub>	21,16	78,84

Também são notados valores menores de concentrações de metais em P<sub>1</sub>, que em oposição ao P<sub>4</sub>, este ponto encontra-se na interface do manguezal com o ambiente marinho, tendo um possível predomínio do material arenoso em relação aos outros pontos de coleta.

Segundo Andrade (2011), a construção da ponte e a canalização realizada na foz do rio Passa Vaca que corresponde à Avenida Otávio Mangabeira na orla de Salvador ocasionou a redução da taxa de aporte de sedimentos de forma parcial entre o estuário e a face da praia. Há também indicação de uma redução na taxa de sedimentos além da presença, observada, de sedimentos arenosos e de areia de construção, cujo local é coincidente com o ponto de coleta P<sub>1</sub> (Tabela 6.4).

Explicando-se a associação entre as concentrações dos elementos químicos encontradas e as frações granulométricas das amostras coletadas, foram realizadas análises estatísticas pelo *Software Statistic* versão 8.0. Primeiramente foi verificada a normalidade dos dados obtidos, depois foi aplicado a Matriz de Correlação de Pearson e a Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*). Os resultados estão expressos na Tabela 6.5 e na Figura 6.4, respectivamente.

No geral, observa-se correlação forte ( $0,80 \leq r < 1,00$ ) a moderada ( $0,50 \leq r < 0,80$ ) positiva entre os elementos químicos estudados, destacando a baixa correlação entre os elementos Sr e Ba com o Cr, Ni e Fe (Tabela 6.5). Fortes correlações entre as frações mais finas (Areia Fina + Silte + Argila) e os metais Cr, Fe e Ni sugerem o controle das concentrações encontradas destes elementos nestas frações, o que pode justificar as diferenciadas concentrações encontradas dos metais Cr e Fe (Tabela 6.5). Assim como os valores negativos dos coeficientes de correlação mostrados na matriz, confirmam a não associação dos metais com a fração Areia Grossa (AG).

A Figura 6.4 corresponde aos gráficos de pesos e escores referentes às duas primeiras componentes principais que representam 68,50% e 29,69% da variância explicada, respectivamente, totalizando 98,19% da informação acumulada.

É observada no gráfico dos pesos a elevada correlação dos metais Ni, Fe e Cr e as frações mais finas da granulometria dos sedimentos, corroborando

com os valores encontrados na matriz de correlação indicada na Tabela 6.5, bem como forte relação entre os elementos Cu, Mn, Mo, Zn e V

Avaliando a disposição dos pontos no gráfico dos escores (Figura 6.4b) e pela interpretação das concentrações encontradas pode-se analisar qual(s) local(s) é passível de contaminação ambiental entre os pontos estudados. O ponto 4 é o que está mais sujeito ao impacto avaliado e o ponto 1 o menos impactado.

A Tabela 6.6 apresenta as concentrações dos elementos determinados e os valores de referência apresentados pelo NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) e pela Lista Holandesa (STI), sendo considerado neste último caso para valores de intervenções (I).

Conforme valores das agências apresentadas na tabela acima, apenas as concentrações de Cu e Cr no ponto 4 superaram os valores da NOAA. Mesmo sendo essencial para os organismos vivos, o cobre apresenta alta toxicidade aos invertebrados marinhos, podendo produzir efeitos significativos no zooplâncton (PASCOE et al., 2000). De acordo com Moore e Ramamoorthy (1984), o cromo é menos tóxico em ecossistemas estuarinos, uma vez que sua ação é inibida, devido à competição por cátions, o que altera seu efeito tóxico por causa da variação da salinidade. Contudo, dentre as consequências do aumento da concentração deste metal no manguezal, vale destaque para a redução nas taxas de reprodução e sobrevivência de invertebrados marinhos. O cromo, assim como a maioria dos metais apresenta alto potencial de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar, sendo o zooplâncton muito importante já que é o mediador entre o fitoplâncton (produtores primários) e o homem (consumidor de topo). Todavia, quando os valores encontrados foram comparados com aqueles apresentados na Lista Holandesa (que disponibiliza valores mínimos para intervenções em sedimentos), apenas os valores do Ba, nos pontos P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> ficaram acima daqueles da organização. Isto indica que é necessária a aplicação de alguma medida para a remediação na área

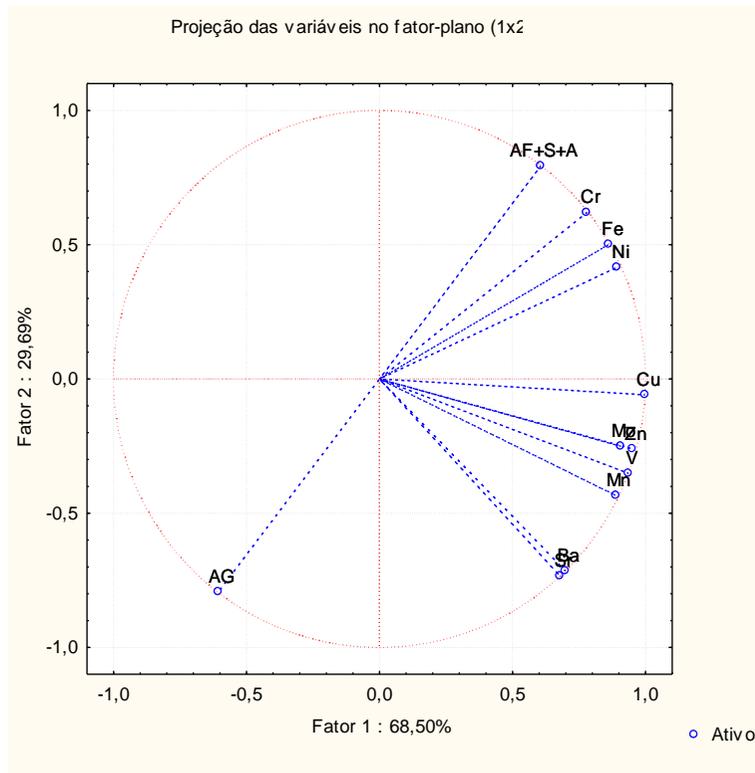
**Tabela 6.5** - Matriz de correlação entre parâmetros ambientais e estruturais estimados no estuário do rio Passa Vaca, Salvador-BA ( $p < 0,05$ )

	Cr	Cu	Fe	Mn	Zn	Sr	Ba	Ni	V	Mo	AG	AF+S+A
Cr	1,00											
Cu	0,74	1,00										
Fe	<b>0,98</b>	<b>0,83</b>	1,00									
Mn	0,44	<b>0,91</b>	0,54	1,00								
Zn	0,59	<b>0,96</b>	0,68	<b>0,98</b>	1,00							
Sr	0,07	0,72	0,22	<b>0,92</b>	<b>0,83</b>	1,00						
Ba	0,10	0,74	0,25	<b>0,93</b>	<b>0,84</b>	<b>0,99</b>	1,00					
Ni	<b>0,97</b>	<b>0,86</b>	<b>0,96</b>	0,64	0,77	0,30	0,32	1,00				
V	0,51	<b>0,96</b>	0,63	<b>0,98</b>	<b>0,98</b>	<b>0,89</b>	<b>0,91</b>	0,69	1,00			
Mo	0,52	<b>0,93</b>	0,68	<b>0,87</b>	<b>0,87</b>	<b>0,80</b>	<b>0,83</b>	0,65	<b>0,94</b>	1,00		
AG	<b>-0,96</b>	-0,56	<b>-0,92</b>	-0,18	-	0,17	0,14	<b>-0,86</b>	-0,29	-0,37	1,00	
AF+S+A	<b>0,96</b>	0,56	<b>0,92</b>	0,18	0,36	-0,17	-0,14	<b>0,86</b>	0,29	0,37	-1,00	1,00

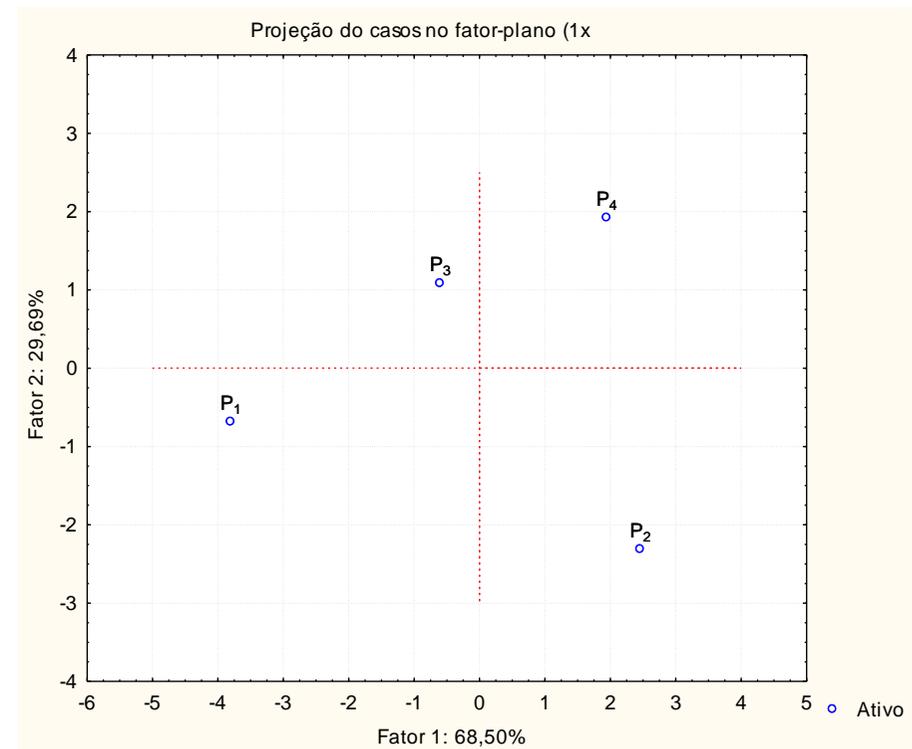
**Tabela 6.6** - Médias de concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de metais encontrados em amostras de sedimento do rio Passa Vaca e seus respectivos valores de referência pelo NOAA e pela Lista Holandesa (STI).

METAIS	NOAA (TEL)	Lista Holandesa	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>4</sub>
Cr	52,30	300	7,70	28,28	31,48	<b>53,09</b>
Cu	18,70	190	6,63	<b>26,67</b>	16,44	<b>23,70</b>
Fe	-	-	3961,41	19181,59	19882,12	28101,65
Mn	-	-	10,84	27,36	22,93	60,57
Zn	124,00	720	8,30	47,95	17,04	37,21
Sr	-	-	11,77	27,39	15,41	26,24
Ba	-	12,0	5,48	<b>19,96</b>	<b>13,81</b>	<b>23,19</b>
Ni	15,90	210	1,42	4,12	3,34	5,84
V	-	-	8,54	36,54	37,54	62,96
Mo	-	-	< LOQ	1,23	0,74	0,71

**Figura 6.4** - Análise de Componentes Principais (PCA) entre as concentrações de metais e frações granulométricas das amostras coletadas no manguezal do rio Passa Vaca, Salvador-BA: (a) Gráfico de pesos das variáveis (b) Gráficos de escores dos pontos amostrais.



(a)



(b)

## 5.4 CONCLUSÕES

Com este estudo prévio, pode-se considerar que rio Passa Vaca, apesar de estar em uma zona urbana, de uma forma geral, apresenta baixas concentrações de metais tóxicos, provavelmente devido à ciclagem destes elementos pelas espécies vegetais de mangue.

Análises estatísticas sugeriram que concentrações dos metais nos sedimentos podem estar sendo controladas pela presença de frações granulométricas mais finas nos sedimentos analisados, justificando as maiores concentrações no ponto amostral 4 (P<sub>4</sub>).

Contudo, deve-se ter uma maior atenção para aqueles metais que já se enquadraram nos índices do NOAA, especialmente para o Ba, considerado pela Lista Holandesa, um risco para o ecossistema de manguezal estudado.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. A. A. Degradação ambiental em áreas de preservação permanente dabacia do rio Passa Vaca (Salvador-BA). In INGÁ. **Gestão de recursos hídricos**. 1. ed. Salvador: Ingá, 164 p., p.157-166, 2009.

ANDRADE, C. L. N. de. **Biogeoquímica do ambiente estuarino do rio Passa Vaca em área urbana de Salvador, Ba**. 2011. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

BERG, J.M.; TYMOCZKO, J.L.; STRYER, L. **Bioquímica**. Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, p.1059, 2004.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; ANA – Agência Nacional de Água. **GUIA NACIONAL DE COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS: Água, Sedimento, Comunidades aquáticas e Efluentes líquidos**. Brasília, DF. 2011. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>> Acesso em 12 jun. 2013.

CHEN, M., L.; HARRIS W. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal Environmental Quality**. v. 28, p.1173-1181, 1999.

DOHERTY, G., BRUNSKILL, G. RIDD, M. Natural and enhanced concentrations of trace metals in sediments of Cleveland Bay, Great Barrier Reef Lagoon, Australia. **Marine Pollution Bulletin**. v.41, p.337-344, 2000

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasil. 1999.

ESTEVEZ, F.A. **Fundamentos de limnologia**. 2ed. Rio de Janeiro: Interciências, p.602, 1998.

FERNANDES, R. B. A.; FONTES, M. P. F. & LUZ, W. V. Heavy metals presence in agricultural soils, irrigation waters and vegetables from Minas Gerais state, Brazil. **4th International Symposium Environmental Geochemistry In. Tropical countries**. Book of Abstract, p. 511-513, 2004.

LUTZ, E. THOMPSON, M. I. **Hot block digestion of soil, sediment, waste and tissue samples for total recoverable metals**. Revision, 01 mar. 2012. Disponível em <<ftp://ftp.dep.state.fl.us/pub/labs/labs/sops/5441.pdf>> Acesso em: 22 abr. 2012.

MOORE, J. W; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural Waters: Applied monitoring and impact assessment**. New York: Springer-Verlag, p. 268, 1984.

NUNESMAIA, B. J. B. Relação entre as ações antrópicas e a população de *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Decapoda) ocorrentes no manguezal do Rio Passa Vaca, Salvador – Bahia. **Biologia Fácil: Compartilhe esta idéia**. Salvador, dezembro 2007. Artigos, documentários e mais. Disponível em: <http://biofacio.blogspot.com/2007/12/relao-entre-as-aes-antrópicas-epopulao.html>>. Acesso em: 30 out. 2011.

PASCOE, D. The development of toxicity tests for freshwater pollutants and their validation in stream and pond mesocosms. **Water Research**. v. 34, n.8, p.2323-2329, 2000.

PEREIRA, G.C.; EBECKEN, N.F.F. Knowledge discovering for coastal waters classification. **Expert Systems with Applications**. v.36, n.4, p. 8604 – 8609, 2009.

PRIMACK, R.B.; E. RODRIGUES. **Biologia da conservação**. Londrina, Midiograf, p.106, 2001.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Spring Verlag. 349 p., 1984.

SOUZA, A. **Coefficiente de Correlação Linear de Pearson**. Disponível em: <[http://www.aurea.uac.pt/pdf\\_MBA/coef\\_correl\\_Pearson.pdf](http://www.aurea.uac.pt/pdf_MBA/coef_correl_Pearson.pdf)> Acesso em: 06 ago. 2013.

## 7 ESTUDO PRELIMINAR DO TEOR DE METAIS QUANTO A INTEGRIDADE DA AMOSTRA DE SEDIMENTO USANDO PENEIRA E ESPÁTULA DE AÇO INOX<sup>2</sup>

### RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo comparativo entre os resultados do teor de metais (Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ba, Sr, V e Zn) presentes em sedimentos manipulados (coleta e peneiramento) com materiais de aço inoxidável e de polietileno. A coleta das amostras foi realizada em outubro de 2011 no manguezal do Rio Passa Vaca–Salvador/Ba. Após a liofilização, tratamento e digestão, as amostras foram analisadas para a determinação dos elementos por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Resultados obtidos indicaram maiores concentrações de metais nas amostras manipuladas com material de aço inoxidável, que se aplicando o teste de hipóteses, observou-se um valor de  $p$  abaixo de 0,05 considerando interferência significativa somente para o Cr e o Zn, sendo o Cr considerado como significativo e o Zn com extrema significância na análise. Também foi realizado a PCA (*Principal Component Analysis*) mostrando correlações positivas entre os metais Ni, Cr, Ba e Fe, Zn e Sr corroborando com as concentrações destes elementos químicos determinados nas amostras de sedimento avaliadas, além de indicar quatro agrupamentos formados em função do local da coleta ilustrado pelo gráfico de escores.

**PALAVRAS-CHAVE:** metais, aço inoxidável, polietileno, manguezal, ICP OES

### ABSTRACT

This paper presents a comparative study between the results of the metal content (Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ba, Sr, V and Zn) present in sediment manipulated (collecting and screening) with stainless steel materials and polyethylene. The sample collection was held in October 2011 in mangrove Passa Vaca-Salvador/Ba. After lyophilization, the treatment and the digestion, the samples were analyzed for the determination of elements by Optical Emission Spectrometry Inductively Coupled Plasma (ICP OES). Results showed higher concentrations of metals in samples handled with stainless steel material. However, when applying hypothesis testing, it was observed a p-value below 0.05, it considering significant interference only for Cr and Zn. The Cr considered significant and Zn with extreme significance in the analysis. It was also performed PCA (*Principal Component Analysis*) showing positive correlations between Ni, Cr, Ba and also between Fe, Zn and Sr corroborating the concentrations of these elements in the sediment samples evaluated,

---

<sup>2</sup> Submetido à revista *Natural Resources* em maio de 2013.

besides indicating the four groups formed on the basis of collection site illustrated by the graphic scores

**KEYWORDS:** metals, stainless steel, polyethylene, mangrove, ICP OES

## 7.1 INTRODUÇÃO

Importantes ecossistemas largamente utilizados em estudos geológicos e biogeoquímicos são os manguezais. Estes assumem um importante papel para aspectos econômicos da região onde são encontrados e destacam-se também pela riqueza de material orgânico, flora e fauna, contribuindo para manutenção de valores ambientais (FARIAS, 2007). Desta forma, suas amostras biológicas e geológicas devem ser criteriosamente coletadas e manipuladas.

Em uma avaliação ambiental representativa, além da seleção adequada do método de análise, é de grande importância uma manipulação criteriosa na coleta e no tratamento das amostras para garantir resultados confiáveis.

Na maioria das vezes os ambientes a serem amostrados encontram-se bastante impactados, possuindo materiais grosseiros associados a amostras de sedimentos e biota. Por isso se faz necessário tratamento destas amostras desde a amostragem a etapas anteriores à extração e determinação de espécies químicas. Em alguns trabalhos que envolvem estas análises, é comum a utilização de materiais como espátulas, peneiras, aparelhos de moagem e tritamento inadequados, comprometendo a segurança dos resultados da análise.

Segundo Nogueira (2003), um correto procedimento de coleta e preparação de amostras geológicas e biológicas oferece uma avaliação eficiente e segura nos dados obtidos de concentrações das espécies químicas avaliadas. É essencial que etapas de amostragem, preparação e solubilização destas amostras sejam bem realizadas de modo satisfatório e adequadas, pois erros significativos podem ser introduzidos durante estas etapas.

Um número limitado de estudos aborda a contaminação pelo material utilizado durante a coleta, tratamento e armazenamento das amostras. É denominado de contaminação primária, o primeiro contato com a superfície de materiais que podem adicionar teores do analito que será determinado nas análises requeridas. Geralmente a maioria dos estudos enfatiza a

contaminação por outras amostras anteriormente manipuladas, que se encontram nas superfícies dos materiais adversos e equipamentos e que não foram descontaminados de forma correta e eficiente (contaminação cruzada) (SERTEK, 2010).

Pesquisas pioneiras realizadas por Thompson e Bankston, em Massachusetts (1970), afirmaram que houve adição de concentrações de Fe, Zn, Ni, Co e Mn pelo uso de peneiras de aço inoxidável, durante a manipulação de amostras de solo.

Em estudos mais recentes, Sertek (2010), publicou que material de aço utilizado na redução granulométrica de amostras geológicas contribuiu para a contaminação de Fe, Cr e Mn em maiores concentrações e de Cu, Ni, Zn, W, Nb, Mo, Sc em menores concentrações. Neste estudo britadores, moinhos e prensas de aço foram utilizados para cominuição de amostras geológicas.

Para fins de comparação entre dois materiais de coleta e peneiramento, no presente trabalho, amostras de sedimento foram coletadas no manguezal do rio Passa Vaca, Salvador /BA, utilizando-se material de aço inoxidável e polietileno durante o procedimento de amostragem e tratamento.

Para isso, amostras de sedimentos foram coletadas, ao mesmo tempo e nos mesmos pontos coletas do manguezal, sendo metade delas manipuladas com material (espátula e peneira) de aço inox, enquanto a outra metade com material de polietileno. Os metais avaliados neste trabalho foram Fe, Mn, Cr, Cu, Zn, Sr, Ba, Ni, V e Mo e as concentrações metálicas foram obtidas empregando-se a técnica analítica Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES).

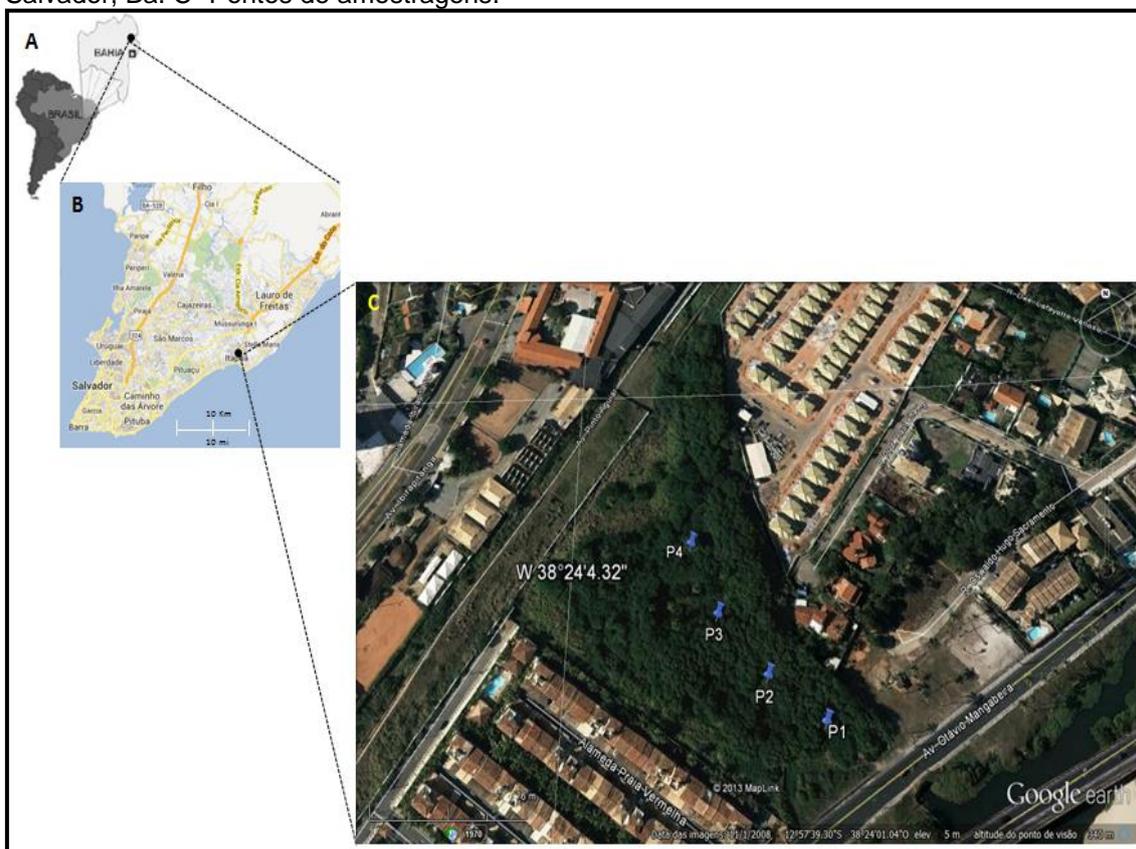
## **7.2 MATERIAL E MÉTODOS**

A amostragem foi realizada em 14 de outubro de 2011 em estação seca, na maré baixa (CETESB, 2011). Constou de uma coleta sistemática de sedimentos superficiais (0,0 a 5,0 cm) do substrato do manguezal do rio Passa Vaca, localizado a 12° 57'37"S e 38°24'06"W, na região próxima a foz do rio Jaguaribe.

Foram definidos quatro pontos de amostragem (Figura 7.1), coletando-se oito amostras (cerca de 50g cada) de sedimentos superficiais do manguezal.

Metade delas utilizando espátula de polietileno e a outra metade utilizando espátula de aço inox. Cada tipo de espátula, previamente e adequadamente descontaminada, foi ambientado nas águas da beira do rio. Este procedimento foi realizado, colhendo-se as amostras lado a lado, dentro de um quadrado com aproximadamente 25 x 25 cm. Uma distancia de aproximadamente 80m foi estabelecida de um ponto ao outro, tendo como ponto inicial o estuário (ALMEIDA, 2009).

**Figura 7.1** – Área de estudo, estuário do rio Passa Vaca, situado na Avenida Otávio Mangabeira, Bairro de Patamares, Salvador-BA: A- América Latina, Brasil, Bahia. B- Cidade de Salvador, Ba. C- Pontos de amostragens.



As coordenadas geográficas dos pontos amostrais foram obtidas através de um GPS (Global Positioning System) e estão indicadas na Tabela 7.1.

Após a coleta, cada amostra foi acondicionada em sacos de polietileno, identificada e transportada em uma caixa térmica com gelo, para sua conservação. Em seguida as amostras foram levadas ao laboratório do NEA (Núcleo de Estudos Ambientais) onde foram armazenadas sob refrigeração, para preservação dessas amostras até a análise laboratorial.

**Tabela 7.1** - Coordenadas Geográficas dos pontos amostrais no manguezal do Rio Passa Vaca.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>COORDENADAS GEOGRÁFICAS</b>
S <sub>1</sub> : P <sub>1</sub> e A <sub>1</sub>	12° 57' 41.9286" S 38° 23' 59.7948" W
S <sub>2</sub> : P <sub>2</sub> e A <sub>2</sub>	12° 57' 41.2014" S 38° 24' 00.7410" W
S <sub>3</sub> : P <sub>3</sub> e A <sub>3</sub>	12° 57' 40.1976" S 38° 24' 01.5906" W
S <sub>4</sub> : P <sub>4</sub> e A <sub>4</sub>	12° 57' 38.9736" S 38° 24' 02.0658" W

S: Estação de amostragem; P: amostras manipuladas com material de polietileno; A: amostras manipuladas com material de aço inoxidável.

### 7.2.1 Preparo das amostras

As amostras foram liofilizadas (liofilizador de marca TERRONI FAUVEL e modelo LT6000), tamisadas a 2 mm (para a retirada de todo o material grosseiro como pedaços de madeira, pequenos crustáceos e outros (utilizando peneiras aço inoxidável ou de polietileno). Em seguida, quarteadas e digeridas em bloco digestor com refluxo para mineralização, conforme o método desenvolvido por Lutz e Thompson (2012).

Para o preparo das amostras e da solução padrão foi utilizada água ultra pura obtida de um sistema de purificação MILLI-Q® Pluswater (Millipore Molsheim, França).

Todos os materiais utilizados foram previamente lavados com água e colocados em solução de detergente por 24 horas. Em seguida, após enxague com água destilada, foi imersa em solução de HNO<sub>3</sub> (10%) pelo mesmo período e, subseqüentemente, lavados três vezes com água destilada seguida de lavagem com água MILLI-Q® (resistividade de 18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>) e armazenados em recipientes até análises.

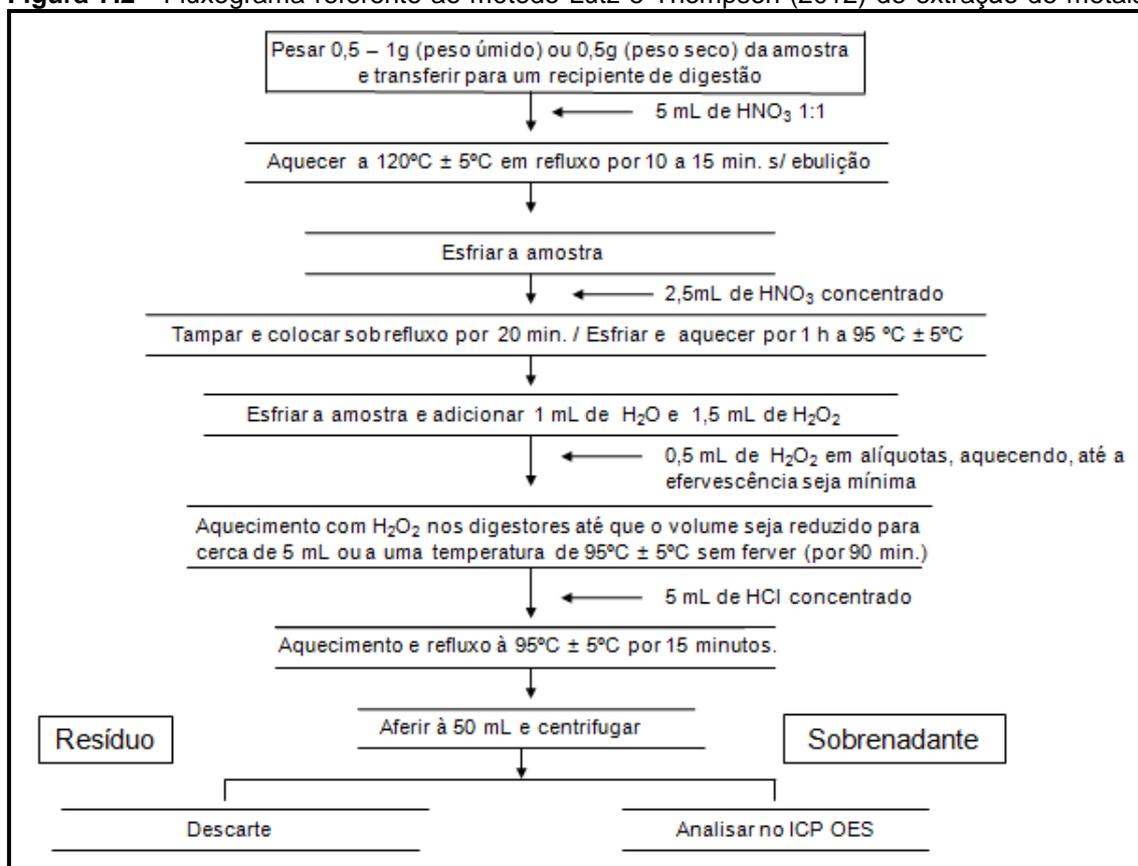
Todos os solventes e reagentes utilizados foram de grau de analítico comercialmente. Para dissolução da amostra foi usado HCl (37% Merck) e HNO<sub>3</sub> ultrapuro (65% m m<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% Merck, Alemanha).

### 7.2.2 Extração e determinação dos elementos

As amostras em triplicata foram digeridas, por digestão parcial, utilizando o método de Lutz e Thompson (2012), que é baseado no método 3050B EPA cujo fluxograma está ilustrado na Figura 7.2. A digestão consistiu na pesagem em balança analítica, das amostras (aproximadamente 0,5 g), em tubos

digestores de vidro (250 mm x 50 mm). Nos quais 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  14,4 mol  $\text{L}^{-1}$  e 3,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% ( $\text{v v}^{-1}$ ) foram adicionados e aquecidos em bloco digestor, utilizando dedos frios para o refluxo. O tempo utilizado na digestão foi 30 minutos à 120°C e 1,5 horas à 95°C. Em seguida, foram adicionados 5,0 mL de  $\text{HCl}$  12 mol  $\text{L}^{-1}$ . Após resfriamento em temperatura ambiente, a solução foi transferida para tubos de centrífuga de polietileno (Falcon) e o volume foi ajustado para 50 mL com água MILLI-Q®. Uma alíquota de cada amostra foi guardada como contra prova.

**Figura 7.2** - Fluxograma referente ao método Lutz e Thompson (2012) de extração de metais



Os elementos foram determinados por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) simultâneo com visão axial, cujas condições estão descritas na Tabela 7.2. Para as confecções das tabelas de dados dos metais determinados pelo ICP OES foram utilizadas as linhas de emissão mais sensíveis de acordo com equipamento. São elas: Ba (455.403,II); Cr (267.716,II); Cu (237.395,I); Fe (238.204,II); Mn (257.610,II); Mo (202.032,); Ni (231.604,II); Sr(407.771,I); V (292.401,II); Zn (213.857,I), no qual “I”

corresponde a linha de emissão atômica e “II” corresponde a linha de emissão iônica.

Todas as análises das amostras foram realizadas em triplicatas. As soluções estoque utilizadas para preparo das soluções padrão foram de alto grau de pureza e monoelementar (Merck - Darmstadt, Alemanha). Uma solução multielementar foi preparada para determinação de elementos traço com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup>. A curva analítica de calibração foi feita pela diluição da solução multielementar em cada ponto da curva, para isto foram preparados 09 padrões numa faixa de concentração de 0,05 a 5 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 7.2** - Parâmetros do equipamento ICP OES empregado para determinação dos elementos nas amostras de sedimentos coletadas no manguezal do Rio Passa Vaca.

Parâmetros	Valores
Potência RF (kW)	1,3
Vazão do gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,70
Vazão do gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Vazão do gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Tempo de integração (s)	1,0
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de leitura (min)	1
Replicatas	3
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de Nebulização	Ciclônica

Os brancos e as soluções padrão de calibração foram analisados seguindo a mesma metodologia das amostras. Para cada batelada de amostras, no bloco digestor, foram adicionados três brancos com o mesmo processo de digestão.

A validação do método foi realizada por meio de análises do material de referência NIST Standard Reference Material 1646a (Estuarine Sediment) introduzidos nas análises aleatoriamente e tendo o mesmo tratamento que as amostras digeridas. A exatidão do método foi determinada em termos percentuais do coeficiente de variação a partir dos valores de referência reportados para o material certificado (CRM). E a precisão do método foi determinada com a avaliação dos valores médios de Desvio Padrão Relativo (RSD) calculados pela triplicata, considerando-se estes aceitáveis sendo inferior a 15%.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), para cada analito, foram calculados como a concentração que corresponde a 3 e 10 vezes,

respectivamente, o desvio padrão ( $s$ ) de 10 medidas independentes do branco (medidas de intensidade para o ICP OES) dividido pelo seu coeficiente da curva de calibração ( $S$ ; TEMPLETON et. al, 2000).

### 7.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores médios e respectivos desvios padrão das concentrações dos metais encontrados nas amostras de sedimentos coletados encontram-se discriminados na Tabela 7.3. Foram obtidas maiores concentrações destas espécies metálicas das amostras coletadas e manipuladas com espátulas e peneiras de aço inoxidável. Com destaque nos altos teores de Mn, V e Zn.

O teste de hipóteses foi realizado no programa GraphPad Software Instat, avaliando-se o nível de significância entre as concentrações obtidas nos dois materiais empregados.

Na Tabela 7.4 estão apresentados os valores de  $p$  encontrados, para a avaliação de cada material utilizado, a fim de verificar se os dados são compatíveis com hipótese de que não há interferência do material utilizado sobre a determinação das espécies químicas estudadas.

De acordo com a literatura, quando o valor de  $p$  é menor que 0,05, há a obtenção de resultados significativos, tendo que aceitar a Hipótese Nula ( $H_0$ : hipótese que traduz a ausência do efeito que se quer verificar). Por outro lado para valores acima de 0,05 ( $p > 0,05$ ), resultam em dados obtidos não significativos, podendo-se assim rejeitar a  $H_0$  e adotar a Hipótese Alternativa (que quer se verificar), pois há 5 chances de 100 de que a Hipótese Nula esteja correta, possuindo assim 95% de confiança. Alguns autores consideram valores de  $p$  menores que 0,01 muito significativos (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Conforme os resultados obtidos no teste de hipóteses, os elementos Cr e Zn foram considerados significantes e de extrema significância, respectivamente, pois o Cr apresentou-se significativo em 50% das amostras investigadas e o Zn em todas elas, levando a conclusão de que o material de aço inoxidável interferiu significativamente na análise destes metais, sugerindo a não utilização destes materiais em análises similares.

**Tabela 7.3** - Médias e desvios padrão das concentrações dos elementos químicos investigados Fe ( $\mu\text{g g}^{-1} \times 10000$ ) e Cr, Cu, Mn, Zn, Sr, Ba, Ni, V, Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) nos quatro pontos de coleta de amostras de sedimento de manguezal do rio Passa Vaca.

	<b>S<sub>1</sub></b>		<b>S<sub>2</sub></b>		<b>S<sub>3</sub></b>		<b>S<sub>4</sub></b>	
	<b>P</b>	<b>A</b>	<b>P</b>	<b>A</b>	<b>P</b>	<b>A</b>	<b>P</b>	<b>A</b>
Cr	7,70± 0,65	10,85± 0,65	28,28±0,95	36,26± 2,59	31,48± 1,07	35,63±1,39	53,09±0,51	60,88± 0,12
Cu	6,63± 0,16	9,09±1,59	26,67±1,57	29, 91±2,61	16,44± 0,26	19,82± 1,18	23,70±1,30	34,03± 0,47
Fe	0,40± 0,02	0,57±0,03	0,19±0,07	0,23±0,11	0,20±0,24	0,21±0,05	0,28±0,07	0,35±0,03
Mn	10,84±0,15	14,65± 0,85	27, 36±1,26	36, 18±0,94	22,93±0,53	23,86±0,50	60,57±2,67	105,71± 1,23
Zn	8,30± 0,48	15,12± 1,73	47,95± 2,66	51,53± 0,61	17,04±0,20	22,17±2,10	37,21±0,94	51,54±] 0,35
Sr	11,77± 1,50	12,97± 1,06	27, 39±3,04	35, 84±1,82	15,41± 0,54	17,90±0,55	26,24±0,54	35,80± 1,06
Ba	5,48± 0,16	6,73±0,12	19,96±0,79	22,00± 1,95	13,81±1,05	15,87±0,26	23,19±1,03	34,49± 1,39
Ni	1,42± 0,25	1,43±0,01	4,12± 0,11	4,49± 0,05	3,34± 0,41	4,45± 0,39	5,84± 0,57	8,00± 0,20
V	8,54±0,49	13,09±0,75	36, 54±2,03	41,83±3,40	37,54 ±0,52	43,46±1,93	62,96±1,92	73,14±0,34
Mo	< LoQ	0,67± 0,03	1,23± 0,07	1,55± 0,33	0,74± 0,01	0,87± 0,27	0,71± 0,14	0,46± 0,21

S: Estação de Coleta; P: Polietileno; A: Aço inoxidável

Análises estatísticas foram realizadas através de Software Estatística versão 8, avaliando-se valores de coeficientes da correlação de Pearson e Análise de Componentes Principais.

**Tabela 7.4** - Médias ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) das concentrações, desvios padrão e valores de  $p$  dos elementos químicos determinados das amostras de sedimento do manguezal do rio Passa Vaca.

Amostras/Elementos	P	A	p value
Cr	S1: 7.70±0.65	S1: 10.85±0.65	0.2877 não significante
	S2: 28.28 ±0.95	S2: 36.26±2.59	0.5169 não significante
	S3: 31.48±1.07	S3: 35.63±1.39	<b>0.0193</b> <b>significante</b>
	S4: 53.09±0.51	S4: 60.88±0.12	<b>0.0189</b> <b>significante</b>
Cu	S1: 6.53±0.16	S1: 9.09±0.59	0.1428 não significante
	S2: 26.67±1,57	S2: 29.91±2.61	0.6855 não significante
	S3: 16.44±0.26	S3: 19,88±1,18	0.1903 não significante
	S4: 27,70±1,30	S4: 34.03±0.47	0.6001 não significante
Fe	S1: 3961,41±191,26	S1: 5734,74±284,74	0.2302 não significante
	S2: 19181,59±674,39	S2: 23034,30±1183,03	0.9519 não significante
	S3: 19882,12±237,06	S3: 21728.06±545.89	0.0653 não tão significante
	S4: 28101.65±727,27	S4: 35552,34±260,13	0.5622 não significante
Ni	S1: 60,57±2,67	S1: 0,46±0,21	0.6642 não significante
	S2: 4,12±0,11	S2: 4,49±0,05	0.5668 não significante
	S3: 3,34±0,41	S3: 4,45±0,39	0.3223 não significante
	S4: 5,84±0,57	S4: 8,00±0,20	0.0263 <b>significante</b>
Ba	S1: 5,48±0,16	S1: 6,73±0,12	0.1473 não significante
	S2: 19,96±0,79	S2: 22,00±1,95	0.2531 não significante
	S3: 13,81±1,05	S3: 15,87±0,26	0.9406 não significante
	S4: 23,19±1,03	S4: 34,49±1,39	0.0018 <b>significante</b>
Sr	S1: 11,77±1,50	S1: 12,97±1,06	0.6964 não significante
	S2: 35,84±1,82	S2: 27,39±3,04	0.7828 não significante
	S3: 15,41±0,54	S3: 17,90±0,55	0.8359 não significante
	S4: 26,24±0,54	S4: 35,80±1,06	0.4958 não significante
V	S1: 8,54±0,49	S1: 13,09±0,75	0.2117 não significante
	S2: 36,54±2,03	S2: 41,83±3,40	0.8530 não significante
	S3: 37,54±0,52	S3: 43,46±1,93	0.0439 <b>significante</b>
	S4: 62,96±1,92	S4: 73,14±0,34	0.2891 não significante
Zn	S1: 8,30±0,48	S1: 15,12±1,73	<b>&lt; 0.0001</b> <b>extremamente significante</b>
	S2: 47,95±2,66	S2: 51,53±4,61	<b>0.0005</b> <b>extremamente significante</b>
	S3: 17,04±1,20	S3: 22,17±2,10	<b>0.0009</b> <b>extremamente significante</b>
	S4: 37,21±0,94	S4: 51,54±0,35	<b>&lt; 0.0001</b> <b>extremamente significante</b>
Mn	S1: 10,84±0,15	S1: 14,65±0,85	0.0318 <b>significante</b>
	S2: 27,36±1,26	S2: 36,18±2,94	0.4729 não significante
	S3: 22,93±0,53	S3: 23,86±0,50	0.0548 não tão significante
	S4: 60,57±2,67	S4: 105,71±1,23	<b>&lt; 0.0001</b> <b>extremamente significante</b>
Mo	S1: <LOQ	S1: 0,67±0,03	0.4031 não significante
	S2: 1,55±0,33	S2: 1,23±0,07	0.7058 não significante
	S3: 0,74±0,01	S3: 0,87±0,27	0.4393 não significante
	S4: 60,57±2,67	S4: 0,46±0,21	0.6642 não significante

Objetivando avaliar as possíveis relações entre os teores dos metais encontrados nos sedimentos, foram calculadas as correlações de Pearson, considerando um nível de significância  $p < 0,01$  e  $p < 0,05$ . Na Tabela 7.5, são indicados coeficientes de correlação de Pearson, no qual se observa forte correlação positiva entre os elementos Fe, Ni, Cr, Ba e V, enquanto destaca-se valores de coeficiente negativo indicando a fraca correlação negativa entre os metais Mn e Mo. Este último elemento apresenta ínfima correlação com todos os outros metais estudados.

**Tabela 7.5** - Matriz de correlação entre as concentrações de elementos químicos encontrados nas amostras de sedimento coletadas no manguezal do rio Passa Vaca. Valores extremamente significativos a  $p < 0,01$ , para o Zn. Valores significativos a  $p < 0,05$ , para o Cr.

	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Ba	Sr	V	Zn
Cr	1,00									
Cu	<b>0,89</b>	1,00								
Fe	<b>0,99</b>	<b>0,93</b>	1,00							
Mn	<b>0,89</b>	<b>0,79</b>	0,85	1,00						
Mo	0,21	0,50	0,31	<b>-0,08</b>	1,00					
Ni	<b>0,98</b>	<b>0,92</b>	<b>0,98</b>	<b>0,92</b>	0,20	1,00				
Ba	<b>0,94</b>	<b>0,96</b>	<b>0,96</b>	<b>0,92</b>	0,29	<b>0,98</b>	1,00			
Sr	<b>0,76</b>	<b>0,93</b>	<b>0,81</b>	<b>0,69</b>	0,64	<b>0,81</b>	<b>0,88</b>	1,00		
V	<b>0,99</b>	<b>0,89</b>	<b>0,99</b>	<b>0,88</b>	0,22	<b>0,98</b>	<b>0,94</b>	<b>0,78</b>	1,00	
Zn	<b>0,71</b>	<b>0,95</b>	<b>0,76</b>	0,68	0,58	<b>0,78</b>	<b>0,88</b>	<b>0,93</b>	<b>0,72</b>	1,00

Para identificar grupos de elementos com comportamento similar e o comportamento geral dos dados, foi utilizado o gráfico da projeção das variáveis e das amostras, explorando a primeira e a segunda componentes principais numa PCA.

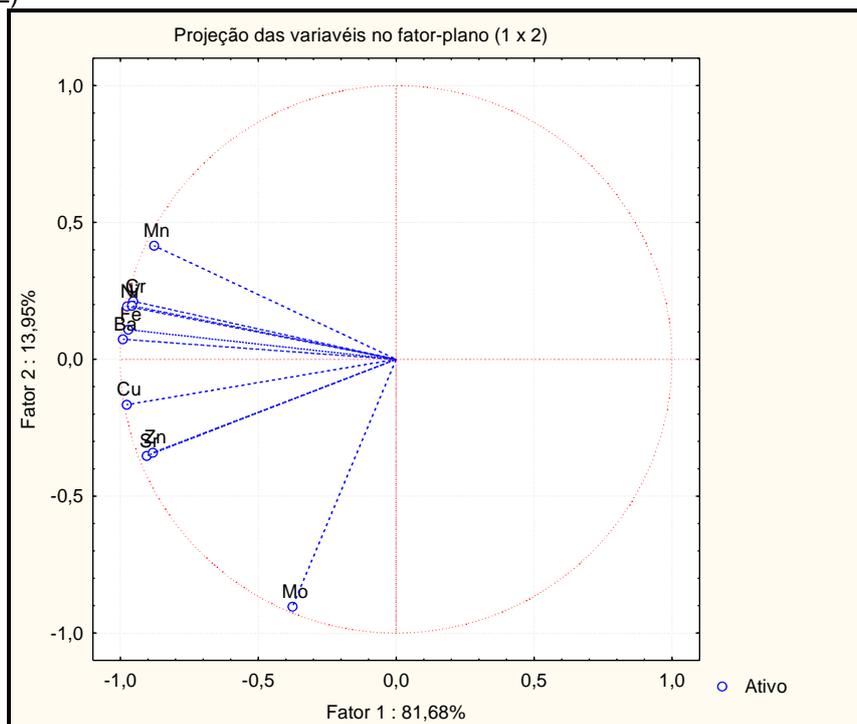
Observando a Figura 7.3 (gráfico de pesos das variáveis) nota-se que a primeira componente principal explicou 81,68% da variância dos dados e a segunda componente sintetizou 13,95% da variância, perfazendo um total de 95,03% da variabilidade dos dados.

Os valores estão bem representados no gráfico, onde há forte correlações entre os metais Ni, Cr, Ba, Fe e V, seguido do Cu, Zn e Sr que estão isolados no terceiro quadrante e também apresentam forte correlação, corroborando os resultados mostrados na correlação de Pearson.

A análise da PCA, no gráfico de pesos, também mostrou a posição do Mo no terceiro quadrante, justificando as independentes concentrações deste metal em comparação as concentrações dos outros metais estudados. Isto

confirma as baixas concentrações encontradas na Tabela 7.3 para este metal. Além disso, é ilustrada também a não associação do Mo com o Mn, fato já mencionado no valor negativo do coeficiente de correlação na matriz de Pearson.

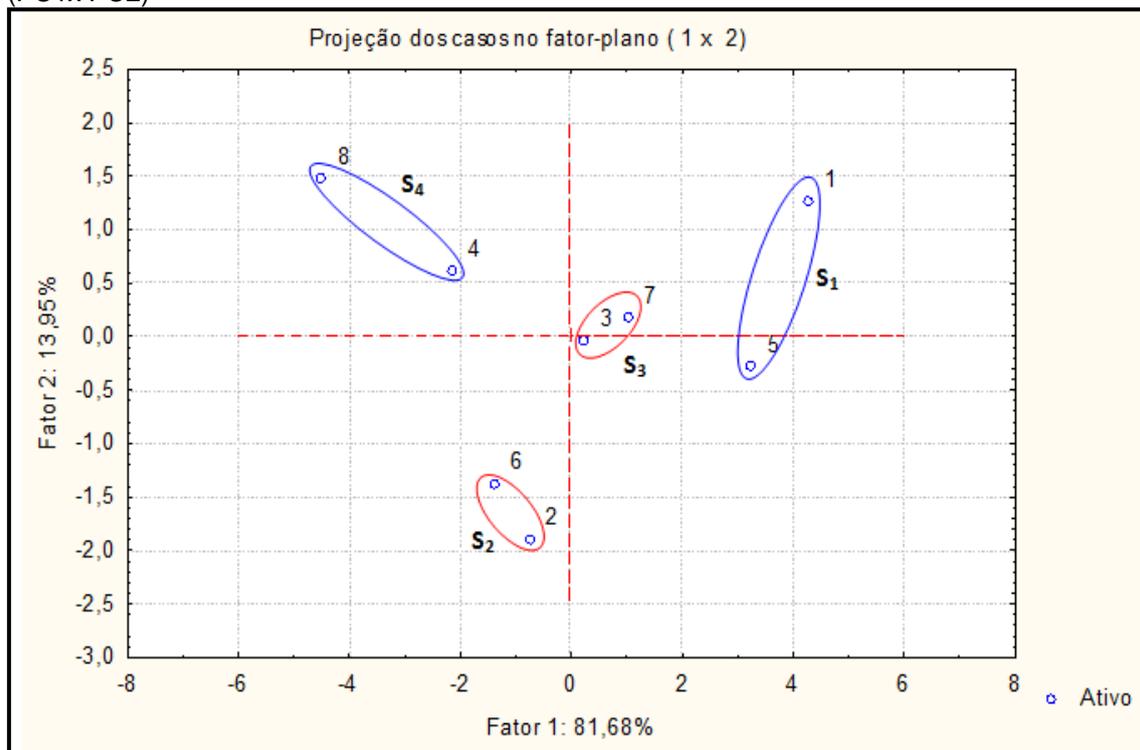
**Figura 7.3** - Projeção das variáveis estudadas nas duas primeiras componentes principais (PC1 x PC2)



No gráfico ilustrado na Figura 7.4, foram produzidos quatro agrupamentos em função do local de coleta e tipo de amostragem, na qual, a primeira componente é responsável pela diferenciação entre as estações de amostras coletadas.

Observa-se que os pares de amostras 2, 6 e 3, 7, em vermelho (correspondentes às amostras P e A das estações de coleta S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub>, respectivamente) estão melhor agrupados, demonstrando pequena diferença entre os valores nas concentrações dos metais determinados. Por outro lado, os pares amostrais 1, 5 e 4,8, em azul, (P e A das estações S<sub>1</sub> e S<sub>4</sub>), encontram-se agrupados, porém mais afastados. Na estação de amostragem S<sub>1</sub>, a influência da diferença nas concentrações de Zn e em menor intensidade das concentrações de Mn ocasionou a separação das amostras ao passo que no ponto S<sub>4</sub>, a grande diferença nas concentrações de Mn, seguido do Zn e Sr.

**Figura 7.4** - Projeção das amostras coletadas nas duas primeiras componentes principais (PC1x PC2)



## 6.4 CONCLUSÕES

Apesar das maiores concentrações encontradas nas amostras coletadas e manipuladas com material de aço inoxidável, neste trabalho foram obtidos valores de concentrações não significativos para os metais Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ba, Sr e V na comparação entre os estudos, com exceção do Cr e principalmente do Zn, que influenciaram na análise. A análise estatística multivariada foi aplicada nas amostras através do PCA (*Principal Component Analysis*), indicando um melhor agrupamento entre as amostras coletadas nos pontos S<sub>2</sub> e S<sub>3</sub> e maior separação entre as amostras dos locais S<sub>1</sub> e S<sub>4</sub>. Fato que sugere uma maior investigação para este tipo de análise e cuidado na escolha dos processos de amostragem e tratamento das amostras numa análise química.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R. A. A degradação ambiental em áreas de preservação permanente da bacia do rio Passa Vaca (Salvador-BA). 2009. Ingá. **Gestão de recursos hídricos**. 1ªed. Salvador, Ingá, série Águas da Bahia 3: 157-166pp.

CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; ANA – Agência Nacional de Água. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: Água, Sedimento, Comunidades aquáticas e Efluentes líquidos**. Brasília, DF. 2011. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>> Acesso em 12 jun. 2013.

FARIAS C. O.; HAMACHER C.; WAGENER A. DE L. R.; CAMPOS C DE R.; GODOY J. M.; Trace metal contamination in mangrove sediments, Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 6, p.1194-1206, 2007.

LUTZ, E. THOMPSON, M. I. **Hot block digestion of soil, sediment, waste and tissue samples for total recoverable metals**. Revision, 01 mar. 2012. Disponível em <<ftp://ftp.dep.state.fl.us/pub/labs/labs/sops/5441.pdf>> Acesso em: 22 abr. 2012.

NOGUEIRA, A. R. de A. Preparo de Amostras. In: VIII Encontro Nacional sobre Métodos dos laboratórios da Embrapa. 4-7 nov. 2003. Jaguariúna. **Anais**. Jaguariúna, São Paulo. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/preparoa-mostras.pdf>> Acesso em: 22 abr. 2013.

SERTEK, J. P. **Estudos das contaminações provenientes do processo de cominuição de amostras geológicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Petrologia Ígnea e Metamórfica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44143/tde-08012011-205641/>. Acesso em: 23 abr. 2013

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L.G., MUNTAU, H., LEEUWEN, H.P., LOBINSKI, R. IUPAC. Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches. **Pure and Applied Chemistry**. v. 72, p.1453-14470, 2000.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**. v. 29, n.2, p. 338-350, 2006.

THOMPSON, G.; BANKSTON, D. C. Sample Contamination from Grinding and Sieving Determined by Emission Spectrometry. **Applied Spectroscopy**. v. 24, n. 2, p. 210-219, 1970

## 8 CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos no estudo de comparação entre métodos de coleta e manipulação de amostras para determinação de metais mostraram maiores concentrações nas amostras manipuladas com material de aço inoxidável. No entanto, a partir do teste de hipóteses somente foi indicada a interferência nos teores dos metais Zn e Cr, avaliando-se a partir de 50% das amostras. Indicando a necessidade de uma busca de mais estudos que confirmem este fato.

Também nesse estudo foi evidenciada com análises estatísticas através da PCA e Matriz de Correlação de Pearson, a forte relação entre alguns metais estudados, bem como a interação destes metais com frações mais finas do sedimento. Permitindo verificar a importância da granulometria fina na distribuição dos metais no manguezal do rio Passa Vaca. Fato que merece destaque por trata-se de um manguezal urbano sujeito a pressão imobiliária da região, além de inúmeras construções urbanas que contribuem para a diminuição da penetração das marés, descaracterizando a geoquímica do local.

No Brasil, já que não existe legislação que estabeleça critérios de qualidade para sedimentos estuarinos, os valores obtidos foram comparados a valores de referências da Lista Holandesa e da NOAA, agências ambientais internacionais utilizadas para uma avaliação aproximada das conseqüências das concentrações de metais nestes substratos. Concluiu-se que os valores dos metais Cr e Cu nos pontos 2 e 4 do manguezal do rio Passa Vaca, superaram os critérios de efeitos limiars de efeitos adversos (TEL) da NOAA. Um maior destaque foi dado ao Ba que foi superior ao valor sugerido pela Lista Holandesa nos pontos 2, 3 e 4 do manguezal, que segundo ao que diz respeito a contaminação de águas o bário é um elemento muito tóxico acima de 1 mg L<sup>-1</sup>. Este metal quando transferido para as águas correspondentes pode levar ao ser humano elevação da pressão sanguínea e bloqueio do sistema nervoso.

Análises realizadas nas amostras coletadas nas sete regiões da ilha de Itaparica indicaram maiores concentrações de elementos metálicos como Mn, Ba, V, Mo e Cu nas regiões de Misericórdia, Jeribatuba e Cacha Pregos. Avaliando estatisticamente por PCA e pelos coeficientes da Matriz de correlação de Pearson, observou-se que há uma associação entre os

parâmetros avaliados ( $\text{CaCO}_3$  e MO) e as concentrações metálicas obtidas. É importante salientar também a presença de faixas de frações mais finas nas amostras de sedimentos provenientes de Jeribatuba e Miserocórdia. Fatos que corroboram a tendência de separação das amostras destes locais e confirmam os resultados das concentrações de metais encontrados neste estudo.

Entretanto análises estatísticas não podem ser suficientes para avaliar as áreas estudadas do ponto de vista da contaminação ambiental. Para isto faz-se necessário também um estudo de comparação com os valores de concentrações dos metais estudados com valores de referências sugeridos por agências ambientais internacionais, conforme realizado no estudo do manguezal do rio Passa Vaca, ou a aplicação de cálculos de índices de contaminação por metais (Grau de Contaminação modificado e Índice de Geoacumulação).

Neste sentido, é clara a necessidade de ampliação do conhecimento geoquímico na contaminação de metais nos substratos lamosos das áreas de manguezal da ilha de Itaparica, para um melhor entendimento da biodisponibilidade destes elementos para a biota e conseqüentemente a absorção pelo ser humano.

## REFERÊNCIAS

ALEGRE, G. F. **Avaliação etoxicológica de sedimento do Ro Tietê, entre os municípios Salesópolis e Suzano, SP.** 2009.121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área da Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares autarquia associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ALMEIDA, R. A. A degradação ambiental em áreas de preservação permanente dabacia do rio Passa Vaca (Salvador-BA). In: INGÁ. **Gestão de recursos hídricos.** 1. ed. Salvador: Ingá, p.157-166, 164 p., 2009.

ANDRADE, C. L. N. de. **Biogeoquímica do ambiente estuarino do rio Passa Vaca em área urbana de Salvador, Ba.** 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

ANUNCIAÇÃO, D. S. **Avaliação nutricional e determinação de elementos tóxicos em *Brassica Oleracea* utilizando técnicas espectroanalíticas e emprego de nanopartículas de selênio para estimativa de efeitos tóxicos em células.** 2011. 105 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

BAHIA PESCA. **Perfil do setor pesqueiro (litoral do Estado da Bahia).** Salvador, Governo do Estado da Bahia, Secretaria da Agricultura, 75p., 1994.

BELO, A., QUINÁIA S. P., PLETSCHE, A. L. Avaliação da contaminação de metais em sedimentos superficiais das praias do lago de Itaipu. **Química Nova.** v. 33, n. 3, p. 613-617, 2010.

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. **Bioquímica.** 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 2004

BOAVENTURA, S. F.; HADLICH, G. M.; CELINO, J. J. Índices de contaminações de metais traço em encostas, manguezais e apicuns, Madre de Deus, Bahia. **Geociências**, v. 30, n.4, p. 631-639, 2011.

BORGES, A. C.; DIAS, J. C.; MACHADO, W.; PATCHINEELAM, S. L. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na Baía de Guanabara (estado do Rio de Janeiro) . **Revista Química Nova.** v. 30, n. 1, p. 66-69, 2007.

CAETANO, C. **Manguezal do Rio Passa-Vaca: uma proposta de política pública em Salvador-BA.** Salvador: Edição do autor 144 p., 2003.

CARAPETO, C. Metais. **Universidade Aberta**. 2008. Disponível em: <<http://www.antonio-fonseca.com/Unidades%20Curriculares/2-Ano/Poluicao/1%20Licoes/13%20-%2014%20-%2015/METAIS.pdf>> Acesso em: 03 mai. 2013

CASTILLO, A. M. L.; ALONSO, V. E.; CORDERO, S. M. T.; PAVÓN C. J. M.; TORRES G. de A. Fractionation of heavy metals in sediment by using microwave assisted sequential extraction procedure and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**. v. 98, p. 234-239, 2011.

CELINO, J. J.; OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. de S.; GARCIA, K. S. Assessment of contamination by trace metals and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary of Todos os Santos Bay, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 38, n. 4, p. 753-760, 2008

CERRADO, J. Cidades da Bahia, Itaparica. 2011. Disponível em: <<http://www.skyscrapercity.com/showthread.php?t=823558>> Acesso em: 01 ago. 2013

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL; ANA – AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: Água, Sedimento, Comunidades aquáticas e Efluentes líquidos**. Brasília, DF. 2011. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>> Acesso em 12 jun. 2013.

CHEN, M. L.; HARRIS W. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **Journal of Environmental**. v. 28, p.1173-1181,1999.

CONCEIÇÃO, M. da; MANZATTO, C. V.; ARAÚJO, W. S. de; NETO, L. M.; SAAB, S. da C.; CUNHA, T. J. F.; FREIXO, A. A. EMBRAPA. Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de Matéria Orgânica em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro. **Ministério da Agricultura e do Abastecimento**. v. 3, p. 1-5. ISSN 1516-702X,1999.

CORREIA, M. D.; SOVIERZOSKI, H. H. **Série: Conservando sobre ciências em Alagoas. Ecossistemas Marinhos: recifes, praias e manguezais**. EdUFAL, Macéio. p.55. CDU:574, 2005.

COSTA, A. B.; NOVOTNY, E. H.; BLOISE, A. C.; AZEVEDO, E. R. de; BONAGAMBA, T. J.; ZUCCHI, M. R., SANTOS, V. L. C. S.; AZEVEDO, A. E. G. Characterization of organic matter in sediment cores of the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, by elemental analysis and <sup>13</sup>C NMR. **Marine Pollution Bulletin**. v. 62, p. 1883-1890, 2011.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. Barueri, São Paulo: Manole, p. 878, 2005.

CURRIE, L. A. IUPAC. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. **Pure and Applied Chemistry**. v. 67, p. 1699-1723, 1995.

DOHERTY, G.; BRUNSKILL, G.; RIDD, M. Natural and enhanced concentrations of trace metals in sediments of Cleveland Bay, Great Barrier Reef Lagoon, Australia. **Marine Pollution Bulletin**. v.41, p.337-344, 2000

DOU, Y., Li J., ZHAO J., Hu B., YANG S. Distribution, enrichment and source of heavy metals in surface sediments of the eastern Beibu Bay, South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**. v. 67, p. 137-145, 2013.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B**: Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2. CD-ROM. 1996

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro. Interciências, 602 p., 1998.

FAGANI E.; GUIMARÃES J. R.; MOZETO A. A.; FADINI, P. S. Sulfetos volatilizáveis por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce. **Química Nova**. v. 34, n. 9, p. 1618 – 1628, 2011.

FARIAS C. O.; HAMACHER C.; WAGENER A. DE L. R.; CAMPOS C DE R.; GODOY J. M.; Trace metal contamination in mangrove sediments, Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 6, p.1194-1206, 2007.

FERNANDES, R. B. A.; FONTES, M. P. F.; LUZ, W. V. Heavy metals presence in agricultural soils, irrigation waters and vegetables from Minas Gerais state, Brazil. **Anais do 4th International Symposium Environmental Geochemistry**. In. Tropical countries. Book of Abstract, p. 511-513, 2004.

FERREIRA, S. L. C.; SILVA, L. O. B.; SANTANA, F. A. de; JUNIOR, M. M. S.; MATOS, G. D.; SANTOS, W. N. L. dos. A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements. **Microchemical Journal**. v. 106, p. 307-310, 2012. <<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.08.015>>

FISHER P.; SPALDING M. D. Protected Areas with Mangrove Habitat. Draft Report. **World Conservation Monitoring Centre**, Cambridge, UK. p. 60, 1993.

FORTUNATO, J. M. **Comportamento dos íons chumbo, cobre, níquel e zinco em área de manguezal associado ao antigo lixão no município de Santos - SP**. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2009.

FREITAS, M. A. de. Levantamento da avifauna de duas ilhas da Baía de Todos os Santos: Ilha de Itaparica e Ilha Bimarras/Bahia/Brasil. **Atualidades Ornitológicas On-line**. n. 145, p. 33-35, 2008.

GAN, H.; LIN, J.; LIANG, K.; XIA, Z. Selected trace metals (As, Cd and Hg) distribution and contamination in the coastal wetland sediment of the northern Beibu Gulf, South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**. v. 66, p. 252-258, 2013.

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. **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos**: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1 ed. Salvador: EDUFBA, cap.2, p. 59-72.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. de. **Baía de Todos os Santos**: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA, 2009.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Resolução nº 05, de 2002. **Área Territorial Oficial**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/areaterritorial/resolucao.shtm>> Acesso em: 02 nov. 2011.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo Brasileiro 2010**. 2010. Disponível em: < <http://www.censo2010.ibge.gov.br/>> Acesso em: 02 nov. 2011.

IRABIEN, M. J.; VELASCO, F., Heavy metals in Oka Rive sediments (Urdaibai National Biosphere Reserve, Northern Spain): Lithogenic and antropogenic effects. **Journal of Environmental Geology**. v. 37, p. 54-63, 1999.

INTERNATIONAL UNION FOR CONSERVATION OF NATURE - IUCN. Global Status of Mangrove Ecosystems. Commission on Ecology Papers. International Union for Conservation of Nature and Natural Resources, **Gland, Switzerland**. n. 3, p. 88. 1983.

KERNDORFF, H.; SCHMITZER, M. Sorption of metals on humic acid. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. v. 44, p. 1701-1708, 1980.

LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica**: princípios, técnicas e métodos. Rio de Janeiro: CPRM, 1998.

LOPES P. R. D.; OLIVEIRA-SILVA, J. T. de; FERREIRA-MELO, A. S. A. Contribuição ao conhecimento da ictiofauna do manguezal de Cacha-Pregos, Ilha de Itaparica, Baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Brasileira de Zoologia**. v. 15, n. 2, p. 315-325, 1998.

LUTZ, E.; THOMPSON, M. I. **Hot block digestion of soil, sediment, waste and tissue samples for total recoverable metals**. Revision, 01 mar. 2012. Disponível em <<ftp://ftp.dep.state.fl.us/pub/labs/labs/sops/5441.pdf>> Acesso em: 22 abr. 2012.

MARQUES J. S. J.; RANGEL, T. P.; BRITO, F. P.; ALMEIDA, M. G.; SALOMÃO, M. S. M. B.; GOBO, A. A. R.; SOUZA-SANTOS, L. P.; ARAÚJO-CASTRO, C. M. V.; COSTA, M. F.; REZENDE, C. E. Geoquímica de Metais em Sedimentos da Zona Estuarina do Complexo Industrial Porto de Suape, PE – Brasil. **Revista da Gestão Costeira Integrada**. v.11, n. 4, p. 379-387, 2011.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Gênese, 2000.

MOREIRA, I. T. A. **Avaliação da eficiência de modelos de Remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. 2011. 167 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

MOORE, J. W; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural Waters: Applied monitoring and impact assessment**. New York: Springer-Verlag, p. 268, 1984.

MOURA, I. B. M.; GOMES, D. F.; FREIRE, G. S. S.; NETO, I. O. de L. Geoquímica de sedimentos do ecossistema manguezal na região de São Francisco do Conde- Bahia. **Revista de Geologia**. v. 23, n. 1, p. 7-17, 2010.

NOAA - NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Valores-guias de qualidade de sedimento de metais-traço em sedimentos de água doce adotados pela NOAA (mg.Kg-1, base seca)**. 2010. Disponível em: <[http://response.restoration.noaa.gov/book\\_shelf/122\\_new-squirts.pdf](http://response.restoration.noaa.gov/book_shelf/122_new-squirts.pdf)> Acesso em: 05 jul. 2013.

NOGUEIRA, A. R. de A. Preparo de Amostras. In: VIII ENCONTRO NACIONAL SOBRE MÉTODOS DOS LABORATÓRIOS DA EMBRAPA. 4-7 nov. 2003. Jaguariúna. **Anais**. Jaguariúna, São Paulo. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/preparoa mostras.pdf>> Acesso em: 22 abr. 2013.

NUNESMAIA, B. J. B. Relação entre as ações antrópicas e a população de *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Decapoda) ocorrentes no manguezal do Rio Passa Vaca, Salvador – Bahia. **Biologia Fácil: Compartilhe esta idéia**. Salvador, dezembro 2007. Artigos, documentários e mais. Disponível em: <http://biofacio.blogspot.com/2007/12/relao-entre-as-aes-antropicas-epopulao.html>>. Acesso em: 30 out. 2011.

ONOFRE, C. R. de; QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO J. J.; NANO R. M. W. Biodisponibilidade de metais traço em 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.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Elementos traços na nutrição e saúde humana**. Genebra. Tradução Andréa Favano, São Paulo: Roca, 297p., 1998.

OTERO, O. M. F.; BARBOSA, R. M.; QUEIROZ, A. F. de S.; CASTRO, A. M.; MÂCEDO, B. L. F. Valores de referência para metais traços nos sedimentos de manguezais da Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos**: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1 ed. Salvador: EDUFBA, ago 2008, cap.1, p. 101-114.

PASCOE, D. The development of toxicity tests for freshwater pollutants and their validation in stream and pond mesocosms. **Water Research**. v. 34, n.8, p. 2323-2329, 2000.

PEREIRA, G. C.; EBECKEN, N. F. F. Knowledge discovering for coastal waters classification. **Expert Systems with Applications**. v.36, n.4, p. 8604 - 8609, 2009.

PROGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DO TURISMO NO NORDESTE - PRODETUR NE II, **Aspectos Sócio-Ambientais**. PDITS - Salvador e Entornos. p. 238 - 293, 2006.

PRIMACK, R. B.; RODRIGUES, E. **Biologia da conservação**. Londrina: Midiograf, p.106, 2001.

QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. Manguezais e ecossistemas estuarinos na Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos**: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1. ed. Salvador: EDUFBA, ago 2008, cap.1, p.37 - 39; 101 - 115.

RIBEIRO, C. M. C. da M. **Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal)**: contribuição para a reconstituição paleoambiental da região. 182f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Ambiente - Área de Especialização em Qualidade Ambiental) – Departamento de Ciências da Terra, Universidade do Minho, Portugal. 2006.

ROCHA, C.A.; MARTINS, I. X. Estudo da macrofauna bentônica na plataforma continental do litoral oeste do estado do Ceará, Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 31, p. 65-72, 1998.

RODRIGUEZ, A. F. Os caminhos das águas. **Agroanalysis**, v. 18, p. 6-22, 1998.

ROZAINI, M. Z.; RAMLI, A. N. B.; JAAFAR, M. B. The determination of heavy metal concentration in sediment from Kerteh River, Terengganu. **Journal of Sustainability Science and Management**, v.5, n.2, p.1-11, 2010.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer Verlag. 349 p., 1984.

SAMADFAM, M.; NIITSU, Y.; SATO, S.; OHASHI, H. Complexation thermodynamics of Sr (II) and humic acid. **Radiochimica Acta**, v. 73, p. 211-216, 1996.

SANTANA NETO, S. P. de; SILVA, I. R.; LIVRAMENTO, F. C. Padrões de deposição e origem do lixo marinho em praias da Ilha de Itaparica- Bahia. In: V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE OCEANOGRAFIA. 17-20 abr. 2011. Santos. **Anais eletrônicos Oceanografia e Políticas Públicas**. Santos: USP, 2011. Disponível em < <http://vsbo.io.usp.br/trabs/165.pdf>> Acesso em: 27 out. 2011.

SANTOS, E. C. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) e Saturados em sedimentos superficiais de manguezais da ilha de Itaparica, Bahia, Brasil**. 2012. 190 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2012.

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.

SERTEK, J. P. **Estudos das contaminações provenientes do processo de cominuição de amostras geológicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Petrologia Ígnea e Metamórfica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SILVA, F. C. da. EMBRAPA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia. Brasília, DF, 370 p., 1999.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo, SP: Thomson: Cengage Learning, xvii, p.999, ISBN 8522104360 (broch.) 2006.

SMITH, K. S. The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A. In: PLUMLEE, G. S.; LOGSDON, M. J. **Society of Economic Geologists**, Reviews in Economic Geology, cap. 7, 1999.

SPALDING, M.; BLASCO, F.; FIELD, C. D. **World mangrove atlas**. Okinawa: International Society for Mangrove Ecosystems, p. 178, 1997.

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L.G., MUNTAU, H., LEEUWEN, H.P., LOBINSKI, R. IUPAC. Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects and methodological approaches. **Pure and Applied Chemistry**. v. 72, p.1453-14470, 2000.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n.2, p. 338 - 350, 2006.

THOMPSON, G.; BANKSTON, D. C. Sample Contamination from Grinding and Sieving Determined by Emission Spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 24, n. 2, p. 210 - 219, 1970.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 835-855, 2002.

VANUCCI, M. **Os manguezais e nós: uma síntese de percepções**. 2. ed., rev. ampl., São Paulo: EDUSP, 2003.

VIANA, Z. C. V. **Avaliação da composição mineral e centesimal em peixes no Estado da Bahia**. 2008.155 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2008.

VILHENA, M. D. P. S. P.; COSTA, M. L. D.; BARRÊDO, J. F. Continental and marine contributions to formation of mangrove sediments in an Eastern Amazonian mudplain: The case of the Marapanim Estuary. **Journal of South American Earth Scienc**. v.29, p. 427–438, 2010.

VITAL, H.; ESTEVES, L. S.; ARAÚJO, T. C. M. Patchineelam, S.M. Oceanografia geológica e geofísica da plataforma continental brasileira. In: SOUZA, C. R. G.; SUGUIO, K.; OLIVEIRA, A. M. S.; OLIVEIRA, P. E. **Quartenário do Brasil**. E. da USP, São Paulo, cap. 8. p.153-173, 2005.

WANG, F.; CHEN, J. S. Relation of sediment characteristics to trace metal concentration: A statistical stud. **Journal of Water Research**. v. 34, p. 694-698, 2000.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 3, IPCS, Geneva. 1977. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc003>> Acesso em: 10 jun. 2013.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental Health Criteria 135, IPCS, Geneva. 1992. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc135>> Acesso em: 10 jun. 2013.