



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



BRUNNO DE ANDRADE FALCÃO

**ISÓTOPOS ESTÁVEIS E MULTI-ELEMENTOS DOS SEDIMENTOS
INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA,
BRASIL.**

Salvador, BA
2012

BRUNNO DE ANDRADE FALCÃO

**ISÓTOPOS ESTÁVEIS E MULTI-ELEMENTOS DOS SEDIMENTOS
INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA,
BRASIL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente ó POSPETRO, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Oliveira Mafalda Júnior
Orientadora: Prof^ª. Dra. Karina Santos Garcia

Salvador, BA
2012

ISÓTOPOS ESTÁVEIS E MULTI-ELEMENTOS DOS SEDIMENTOS INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL.

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

Banca Examinadora

Orientador:

.....
Prof. Dr. Paulo de Oliveira Mafalda Junior
Doutor em Oceanografia Biológica pela Universidade Federal do Rio Grande
Universidade Federal da Bahia

Membro:

.....
Prof^o Dr^o Joil José Celino
Doutor em Geologia Regional pela Universidade de Brasília
Universidade Federal da Bahia

Membro:

.....
Prof^a Dr^a Taíse Bonfim de Jesus
Doutora em Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro
Universidade Estadual de Feira de Santana

Salvador, BA agosto de 2012

A minha família e em especial à guerreira
e batalhadora, minha mãe!

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por me mostrar que sempre esteve presente na minha vida.

Em seguida um agradecimento em especial, com todo amor e carinho a minha MÃE, por sempre confiar em mim. De ter me educado e ensinado a ser esse homem que sou hoje. E aproveito para me desculpar pelos momentos de ausência. Amo a senhora.

Com todo amor e admiração agradeço a minha família pelo amor, carinho e pela compreensão nos momentos de ausência. Amo todos vocês Carol, tia Silma, Pilano, minha vózinha linda, meu afilhado, tios, tias, primos e primas.

Agradeço especialmente ao meu orientador Paulo Mafalda por ter cedido seu precioso tempo para me orientar, acreditando em mim, e passando um pouco do seu enorme conhecimento na carreira da biologia, oceanografia, estatística, dentre inúmeros conhecimentos. Muito obrigado professor.

Agradeço também a essa pessoa com quem tive o prazer de trabalhar junto. A minha co-orientadora, minha Mãe na carreira acadêmica, Karina Garcia, que aceitou a proposta de me orientar, acreditando também na minha pessoa, que até então não me conhecia. Obrigado name.

A uma pessoa muito especial, que esses últimos quatro anos veio me ensinando a crescer tanto na minha vida pessoal, como na minha vida acadêmica e irá me ajudar a crescer ainda mais juntinho por muitos e muitos anos. Incentivando-me, apoiando-me, me amando e me aturando. Obrigado AMOR, Te Amo! Minha seca Tai.

Aos meus amigos, que sempre me apoiam em todas as minhas decisões. Tiago, Oscar, Digão, Fabio, Igor, Esinho, Ernesto, Deza, enfim... a todos! Nesse momento agradeço em especial a Ícaro por me perturbar tanto e saber que é da boca pra fora, por ele acreditar no meu potencial e me incentivar a fazer o mestrado, um grande amigo que descobri desde a graduação e irá durar para sempre.

A Fernando, amigo sócio, que sempre me incentiva em tudo na minha vida: emprego, trabalho, estudo e até casamento. Onde decidir fazer este mestrado para poder compreender e desenvolver ainda melhor as atividades e os serviços realizados nas consultorias, e vejo meu crescimento no ramo. Valeu pela oportunidade!

Agradeço especialmente à equipe de laboratório: Sarah, Marcos, Jorginho, Gisele pelo aprendizado, por terem sido tão pacientes com o meu conhecimento de química (risos) e em especial a Dani por me aturar com meus esteróis pra não dizer outra coisa... e por me ajudar muito na finalização do trabalho. Um grande abraço.

Aos companheiros de mestrado, à família NEA e família POSPETRO que criei uma afinidade com todos sem exceção: A minha irmã acadêmica, Carine, que me ajudou tanto nesse título; ao meu outro irmão de mestrado que sempre se preocupava comigo, mesmo com as coisas dele a fazer, valeu Marcio. Amigos que adquiri durante esses dois anos: Olga, Joantina,

Cláudia, Rose, Consul, Sarah, Nara, Maria, Luiza, Jaci, Leila, Marcão, Jéssica, Lucas, Roberto, Mariana... e a todos.

A Cícero, Izabel, Naná, pessoas essas que fazem o diferencial do mestrado fora da sala de aula, que tenho enorme carinho.

A todos os professores da POSPETRO que contribuíram para minha formação nesse mestrado: Joil, Gisele, Catherine, Olívia, Triguis e a todos.

A família BP, Eduardo, Junior, Bárbara e Flávio, por compreender e segurar as atividades na minha ausência. Valeu pela força, principalmente agora no final!

Enfim, a todos aqueles que puderam me ajudar de alguma forma, diretamente ou indiretamente, aos lembrados e aos esquecidos me desculpem... Obrigado por tudo e a todos!

**Í Nunca perca a fé na humanidade, pois ela é como o oceano. Só porque existem algumas gotas de água suja nele, não quer dizer que ele esteja sujo por completo.Í
(Mahatma Gandhi)**

RESUMO

A contaminação por metais é um dos maiores problemas ambientais enfrentados na atualidade. Na literatura alguns metais têm sido mencionados como poluentes devido à alta toxicidade e por não serem facilmente eliminados dos ambientes aquáticos e sedimentares através de processos naturais. O presente trabalho teve como finalidade determinar a concentração dos elementos metálicos Cu, Pb, Zn, Cr, V, Ba, Fe, Ni, Cd e Mn e caracterizar por meio de avaliação geoquímica (Carbono, Nitrogênio, relação C/N e isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) e granulometria) o sedimento superficial do norte e oeste da Baía de Todos os Santos ó BTS. Foram coletadas 30 amostras de sedimento superficial na região intermareal, durante a maré baixa, em sete estações, nos períodos de janeiro a maio (primeira campanha); de agosto a novembro (segunda campanha) de 2010. As estações foram denominadas Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Santiago de Iguape (IG), Fabrica de Asfalto (FA), Saubara (SB) e Suape (SU). Através da análise granulométrica foi possível observar um predomínio de partículas mais grossas (areia) para as regiões citadas, exceto IG e CG que tiveram partículas mais finas (argila e silte). Outro aspecto importante é o comportamento diferente das frações granulométricas dessas duas campanhas. A caracterização da matéria orgânica juntamente com os isótopos estáveis de carbono (^{13}C) e nitrogênio (^{15}N), mostrou que a contribuição da matéria orgânica está sendo tanto de origem marinha quanto terrestre. A partir dos dados de concentração dos elementos metálicos, foi possível concluir que alguns analitos obtiveram os maiores teores nas estações com partículas granulométricas mais finas (IG e CG) e os menores teores na estação com fração granulométrica mais grossa (SB). As faixas de concentração dos analitos metálicos, em mg kg^{-1} foram de 0,78 (SB) a 20,97 (FA) para Cu; 1,15 (SB) a 17,53 (FA) para Pb; 3,43 (SB) a 43,62 (IG) para Zn; 2,13 (SB) a 28,67 (IG) para Cr; 2,78 (SB) a 26,26 (IG) para V; 0,57 (SB) a 110,18 (CG) para Ba; 2407,09 (SB) a 30416,02 (CG) para Fe; 1,24 (SB) a 17,70 (IG) para Ni; 0,52 (SB) a 1,09 (IG) para Cd e 6,18 (SB) a 154,27 (IG) para Mn. Os dados obtidos a partir da análise estatística corroboraram com os dados geoquímicos retratando uma correlação entre os dados metálicos e granulométricos. Apenas o elemento Cd apresentou valores próximos à faixa de toxicidade, quando comparados aos valores de referência (NOAA, Environment Canadá, GESAMP). De modo geral, comparando trabalhos já realizados na BTS, nota-se que ao longo do tempo tanto o Cd como os demais elementos metálicos tiveram suas concentrações reduzidas e contribuindo assim para menor toxicidade na área de estudo.

Palavras-chave: Sedimento, matéria orgânica, metais, isótopo de Carbono, isótopo de Nitrogênio

ABSTRACT

The metal contamination is one of the biggest environmental problems facing today. In literature some metals have been mentioned as pollutant due to their high toxicity and because , they are not easily eliminated from the aquatic and sedimentary environments through natural processes. This study aimed to determine the concentration of the metallic elements Cu, Pb, Zn, Cr, V, Ba, Fe, Ni, Cd and Mn and characterize through geochemistry evaluation (Carbon, Nitrogen, C/N relation, stable isotopes of carbon and ($\delta^{13}\text{C}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and granulometry) the surface sediments of north and west of the Baía de Todos os Santos - BTS. Thirty sediment samples in the intertidal area were collected during low tide at seven stations between january and may (dry season), august and november (rainy season) of 2010. The stations were named Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Santiago de Iguape (IG), Fábrica de Asfalto (FA), Saubara (SB) and Suape (SU). Through analysis of particle size it was observed a predominance of coarser particles (sand) in the mentioned regions, except for IG and CG where the particles were finer (silt and clay), another important point is the behavior of different granulometric fractions of these two season. The characterization of organic matter and the stable isotopes of carbon (^{13}C) and nitrogen (^{15}N) showed that the contribution of the organic matter is of both marine and terrestrial origin. From the concentration data of the metallic elements it could be concluded that some analytes had the highest concentrations in the stations where the particles sizes were finer (IG and CG) and the lowest values in the station where the particles were coarser (SB). The range of concentrations of the metallic analytes, in mg kg^{-1} , were from 0.78 (SB) to 20.97 (FA) for Cu; 1.15 (SB) to 17.53 (FA) for Pb; 3.43 (SB) to 43.62 (IG) for Zn; 2.13 (SB) to 28.67 (IG) for Cr; 2.78 (SB) to 26.26 (IG) for V; 0.57 (SB) to 110.18 (CG) for Ba; 2407.09 (SB) to 30416.02 (CG) for Fe; 1.24 (SB) to 17.70 (IG) for Ni; 0.52 (SB) to 1.09 (IG) for Cd and from 6.18 (SB) to 154.27 (IG) for Mn. The data obtained from statistical analysis corroborated with the geochemical data that represented a correlation between metallic and granulometric data. Only the element Cd showed values close to the range of toxicity as compared to baselines (NOAA, Environment Canada, GESAMP). In general, by comparing works that had already been done at BTS, it is noted that over time both Cd and other metal elements showed a reduction in their concentrations and consequently on their toxicity in the study area.

Keywords: Sediment, organic matter, metals, Carbon isotope, Nitrogen isotope

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	8
3. CARBONO, NITROGÊNIO E COMPOSIÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS COMO INDICADORES POTENCIAIS DE ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL.....	12
3.1 INTRODUÇÃO	13
3.2 MATERIAL E MÉTODOS	14
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	23
3.5 REFERÊNCIAS	24
4. GEOQUÍMICA DE MULTI-ELEMENTOS E A QUALIDADE DOS SEDIMENTOS COSTEIROS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA.....	27
4.1 INTRODUÇÃO	27
4.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	38
4.5 REFERÊNCIAS	39
5. CONCLUSÃO GERAL.....	43
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	44
7. REFERÊNCIAS	45

1. INTRODUÇÃO

A caracterização da matéria orgânica depositada no ambiente é fundamental para compreender as alterações ocorridas no ecossistema, inclusive decorrentes de esgotamento sanitário, com o estabelecimento de proporções relativas entre cada uma das fontes (naturais e antrópicas) para o meio ambiente (ENGEL e MACKO, 1993). tirar todos os espaçamentos de antes/depois do parágrafo; já existe indentação para mostrar que é parágrafo novo

Estudos realizados com a matéria orgânica têm sido utilizados como ferramentas em diferentes níveis de investigação. Dados a respeito do teor de carbono orgânico total, composições elementares, isotópicas e moleculares da matéria orgânica, bem como a combinação de todos estes parâmetros, são capazes de fornecer uma avaliação da origem, transformação e destino final da matéria orgânica (SALIOT et al., 1991; ZHOU et al., 2006; AMORIM et al., 2009).

Para determinar a origem da matéria orgânica, têm sido utilizados as razões C/N e os isótopos estáveis de carbono (^{13}C) e nitrogênio (^{15}N), através dos quais é possível diferenciar a matéria orgânica proveniente de fontes marinhas da matéria orgânica oriunda de fontes terrestres (PRAHL et al., 1988; MEYERS, 1997). A análise isolada de um desses parâmetros não é conclusiva em termos de determinação da origem da matéria orgânica, sendo portanto recomendada a análise comparativa do maior número possível de parâmetros independentes, a exemplo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e saturados (STEIN, 1991).

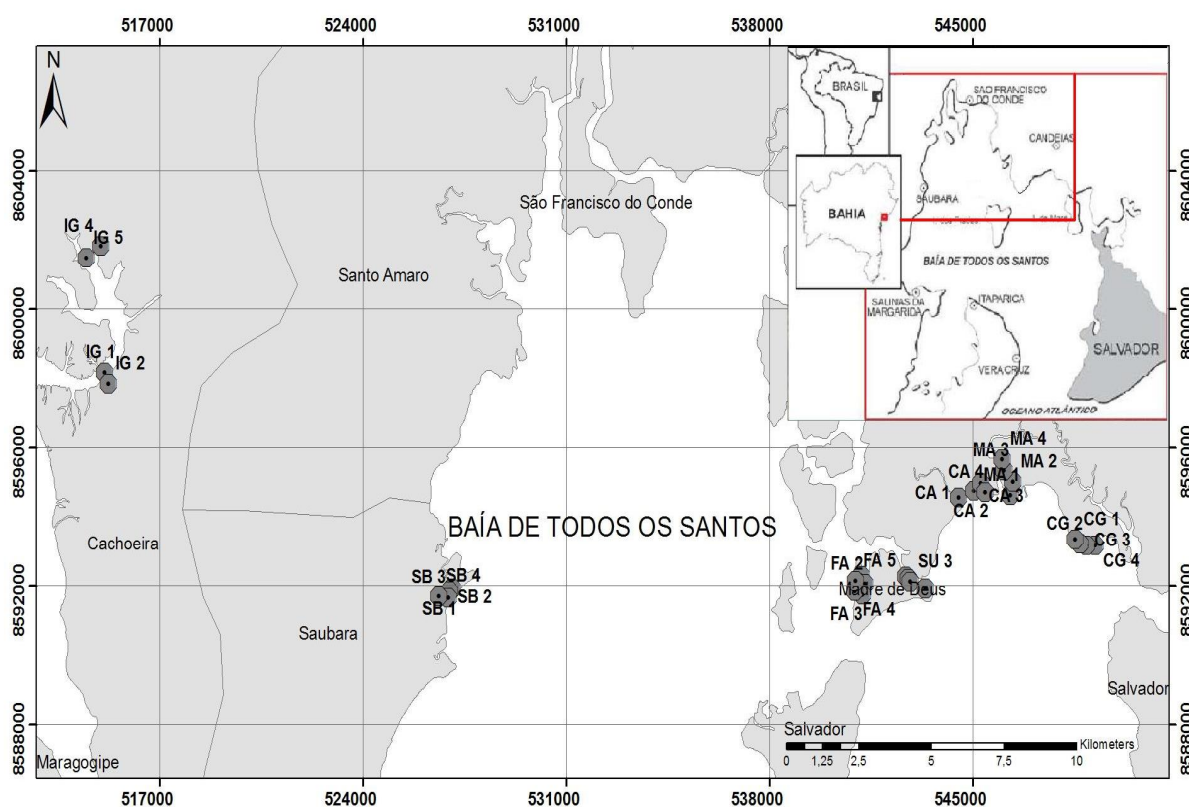
O sedimento tem sido utilizado como importante indicador da qualidade dos ecossistemas aquáticos. Em função da capacidade de acumular contaminantes ao longo do tempo, pode ser considerado tão importante em avaliações ambientais quanto a coluna d'água ou a bioacumulação dos compostos nos organismos (FENILI et al., 2011). Uma ferramenta importante na caracterização de uma área contaminada consiste na determinação de metais em sedimentos (GARCIA, 2009), até mesmo porque mais de 90% da carga dos metais em ecossistemas aquáticos estão associados ao material particulado em suspensão e ao sedimento (CACCIA et al., 2003; ACEVEDO-FIGUEROA et al., 2006). A precipitação de metais é favorecida por elevados valores de pH do meio e pela disponibilidade de sulfetos, devido às condições de redução na camada sub-superficial do sedimento (SALOMONS e FORSTNER, 1984, HARBINSON, 1986). Pesquisas tendo como foco a presença de metais em sedimentos vêm sendo constantemente aplicadas na Baía de Todos os Santos ó BTS (ONOFRE, 2007; QUEIROZ e CELINO, 2008).

O trabalho aqui apresentado teve como objetivo determinar as concentrações dos analitos metálicos (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, Cd, Pb, V e Ba); nitrogênio; carbono orgânico total e razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$); bem como caracterizar granulometricamente o sedimento no norte e oeste da Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, Brasil.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A Baía de Todos os Santos, conhecida como BTS (Figura 1), está localizada no entorno da terceira maior cidade do Brasil, Salvador, no estado da Bahia. Centrada entre os pontos de latitude $12^{\circ}50'0''S$ e longitude $38^{\circ}38'0''W$, a BTS apresenta uma área de 1.233 km^2 , sendo a segunda maior baía do Brasil, inferior apenas à baía de São Marcos, no Maranhão. No entorno da BTS há hoje um contingente populacional superior a três milhões de habitantes. Dentre as baías da costa leste brasileira, é a única que apresenta dez terminais portuários de grande porte, um canal de entrada naturalmente navegável e canais internos profundos, o que a têm tornado um elemento facilitador do desenvolvimento da região. Sua riqueza natural, com expressiva extensão de recifes de corais, estuários e manguezais e sua forte relação com a história do Brasil faz da BTS um pólo turístico por excelência (HATJE et al., 2009).

Figura 1. Localização dos pontos de coleta de sedimento na região intermareal da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil: Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Santiago de Iguape (IG), Fabrica de Asfalto (FA), Saubara (SB) e Suape (SU).



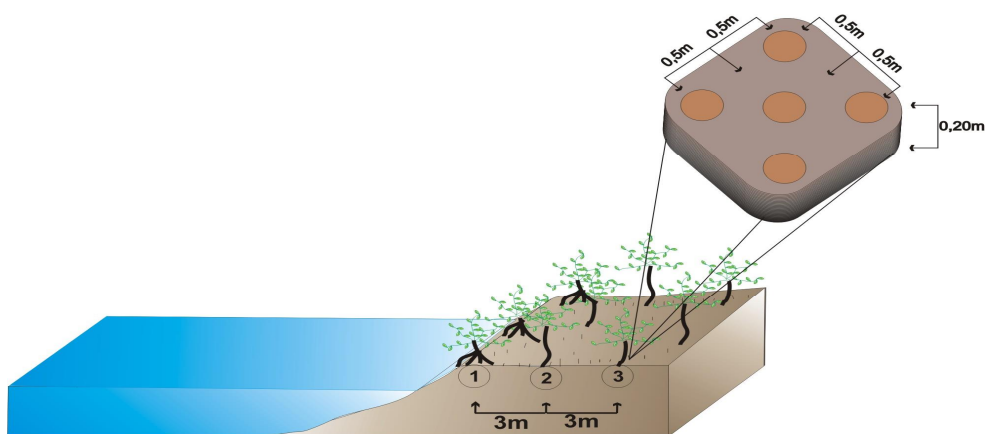
A metodologia foi dividida em duas etapas: campo e laboratório. O levantamento bibliográfico ocorreu durante todo o estudo com o intuito de selecionar dados importantes para serem comparados e discutidos no desenvolvimento da pesquisa.

2.1 Amostragem

Foram coletadas amostras de sedimento superficial na região intermareal do Norte e Oeste da BTS (Figura 1). As coletas foram realizadas em duas campanhas: uma entre os meses de janeiro e fevereiro de 2010 (primeira campanha) e a outra em novembro de 2010 (segunda campanha), durante a maré baixa, em sete estações, totalizando 30 amostras. As estações foram denominadas Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Santiago de Iguape (IG), Fabrica de Asfalto (FA), Saubara (SB) e Suape (SU).

A coleta dos sedimentos superficiais foi realizada por método de amostragem composta, com o auxílio de uma espátula de aço inox. A amostragem composta consistiu em uma malha amostral de cinco pontos espaçados em torno de 0,5m um do outro (Figura 2). Uma vez coletadas as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro de 100 mL, previamente descontaminados com água destilada.

Figura 2. Disposição dos pontos de amostragem das estações de coleta.



Em seguida, o material foi acondicionado em caixa térmica refrigerada com gelo e transportado para o Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) do Instituto de Geociências (IGEO) da UFBA. As amostras foram armazenadas em congelador para em momento posterior serem liofilizadas. O intuito deste procedimento é interromper a atividade microbiana e adquirir a quantidade desejada de 20g de sedimento seco. Ainda em campo foram mensurados os parâmetros não conservativos: pH (potencial hidrogeniônico), Eh (potencial redox) e temperatura, através do pH-metro, portátil e digital, *Handylab LF*.

2.2 Análises

Para atingir os objetivos propostos foram determinados os seguintes compostos com seus respectivos métodos analíticos:

1. CN (Carbono e Nitrogênio) e isótopos estáveis de carbono (^{13}C) e nitrogênio (^{15}N) ó As amostras passaram pelo processo de pulverização através de um moinho de bolas de carbeto de tungstênio (Moinho modelo SPEX 8000M) no Laboratório de Oceanografia Química (IQ-UFBA). Após a pulverização, as amostras foram submetidas a um processo de descarbonatação com 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹ no intuito de eliminar a fração inorgânica e posteriormente determinar o percentual do carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total. Em seguida, foram pesados cerca de 10 mg de amostra em cápsulas de estanho. A determinação dos teores de carbono orgânico total e nitrogênio total foi realizada no analisador elementar CHNS-O (modelo ECS 4010) do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (Instituto de Física Nuclear ó UFBA). A amostra foi oxidada a 925° C em uma coluna de combustão temporariamente enriquecida com O₂ ultra-puro. Os produtos da combustão, uma mistura de CO₂, NO_x e H₂O, são carreados com hélio ultra-puro para uma coluna de redução mantida a 640°C. Em outro compartimento, os constituintes da mistura de gases são separados através de uma coluna cromatográfica e detectados em função da termcondutividade.

2. Granulometria (frações areia, silte e argila) - Estas análises foram realizadas em um analisador de partículas com difração a Laser Modelo Cilas 1064. O método consiste em pré-tratamento da amostra com peróxido de hidrogênio para degradar a matéria orgânica e posterior adição de hexametáfosfato de sódio, para evitar floculação. Após leitura no equipamento, os dados são tratados através de um programa livre de análises granulométricas GRADSTAT, desenvolvido por Simon Blott (London University);

3. Metais - Para a determinação dos elementos metálicos Zn, Cu, Fe, Mn, Cr, Ni, Cd, Pb, V e Ba, pesou-se cerca de 0,5 g de amostra, adicionou-se 10 mL de HNO₃ concentrado e o sistema foi submetido à digestão em microondas com cavidade, conforme procedimento estabelecido pela metodologia D 5258-92 do *Standard Practice for Acid - Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating* (ASTM - American Society for Testing and Materials, 1992). A programação do forno de microondas, marca Provecto, modelo DGT 100 plus, seguiu a metodologia número 13 do manual do equipamento, adaptada, conforme descrito por Garcia *et al*, 2007. A validação do método foi realizada por estes autores, através da análise do material de referência certificado STSD-4.

Para o processo de abertura das amostras, o controle de qualidade foi considerado satisfatório por esses autores uma vez que atingiu de 80 a 109% de recuperação dos analitos.

As amostras foram submetidas a análise em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e configuração axial equipado com um detector de estado sólido que permite medidas simultâneas numa faixa de 167 a 785 nm. As linhas espectrais foram selecionadas considerando ausência de interferências espectrais e sensibilidade adequada para a determinação dos elementos selecionados. Os parâmetros instrumentais utilizados, os analitos determinados e suas respectivas linhas espectrais estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do ICP OES com configuração axial.

Parâmetro	Valor / especificação
Potência	1300 W
Vazão do plasma	15,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão do nebulizador	0,8 L min ⁻¹
Sistema de nebulização	<i>V-Groove</i> com câmara de spray de PTFE <i>Sturman-Masters</i>
Linhas espectrais selecionadas (nm)	Zn (213,857); Cu (327,395); Fe (238,204); Mn (257,610); Cr (267,716); Ni (230,299); Cd (226,502); Pb (220,353); V (311,837) e Ba (455,403)

Visando investigar a ocorrência de variabilidade espacial nos dados geoquímicos, o tratamento estatístico inferencial envolveu a análise de variância não paramétrica de Kruskal-Wallis e o teste de comparações múltiplas de Dunn (ZAR, 1984), em função do tamanho da amostra formado por 4 ou 5 elementos por área de estudo. Além disso, para verificar a existência de diferenças significativa entre as duas campanhas foi aplicado o teste não paramétrico de Mann ó Whitney. Estas análises foram realizadas através dos programas STATISTICA 7.0 e o BIOESTAT 5.3.

3. ISÓTOPOS ESTÁVEIS COMO INDICADORES POTENCIAIS DE ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL

Brunno de Andrade Falcão¹, Carine S. Silva¹, Tainã Cádija A.de Mamede¹, Karina S. Garcia², Maria do R. Zucchi³, Paulo de O. Mafalda Junior^{1,4}

¹ Programa de Pós-graduação em Geoquímica: petróleo e meio ambiente (POSPETRO), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil. falcaob@yahoo.com.br

² Núcleo de Estudos Ambientais, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.

³ Centro de Pesquisa em Geofísica e Geologia. Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.

⁴ Laboratório de Plâncton. Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.

ABSTRACT

The decomposition of organic matter in sediments is an important process in carbon and nitrogen cycles and from the C/N ratio it is possible to establish its origin. This study aimed to determine the concentrations of nitrogen, total organic carbon and isotope ratios of carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and granulometrically characterize the sediment in the north and west of the Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, Brazil. Samples were collected in two campaigns: one between the months of January and February 2010 (first campaign) and the other in November 2010 (second campaign), during low tide, in seven seasons, totaling 30 samples. The stations were named Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Santiago de Iguape (IG), Fábrica de asfalto (FA), Saubara (SB) and Suape (SU). The sediments analyzed were characterized by the predominance of coarse grains classified as sand, except for Iguape sediment which presented itself thinner, being classified as clay. The content of organic matter in sediments ranged from 0.25 to 3.91% for the first campaign and from 0.30 to 8.10% for the second campaign. Thus, the results of carbon isotope and C / N ratio in the mixture proved a source of organic matter from both terrestrial and marine origin.

Descriptors: Geochemistry, sediment, carbon, nitrogen, gran size

RESUMO

A decomposição da matéria orgânica nos sedimentos é um importante processo nos ciclos de carbono e nitrogênio e a partir da relação C/N é possível estabelecer sua origem. Este estudo teve como objetivo determinar as concentrações de nitrogênio, carbono orgânico total e razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$), bem como caracterizar granulometricamente o sedimento no norte e oeste da Baía de Todos os Santos (BTS), Bahia, Brasil. As coletas foram realizadas em duas campanhas: uma entre os meses de janeiro e fevereiro de 2010 (primeira campanha) e a outra em novembro de 2010 (segunda campanha), durante a maré baixa, em sete estações, totalizando 30 amostras. As estações foram denominadas Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Santiago de Iguape (IG), Fábrica de Asfalto (FA), Saubara (SB) e Suape (SU). Os sedimentos avaliados foram caracterizados pela predominância de grãos grossos classificados como areia, exceto Iguape cujo sedimento apresentou-se mais fino, classificando-se como argila. O teor de matéria orgânica nestes sedimentos variou de 0,25 a 3,91% para a primeira campanha e 0,30 a 8,10% para a segunda campanha. Assim, os resultados do isótopo de carbono e da razão C/N comprovaram uma mistura nas fontes da matéria orgânica, de origem tanto terrestre quanto marinha.

Descritores: Geoquímica, sedimento, carbono, nitrogênio, granulometria.

3.1. INTRODUÇÃO

A decomposição e a degradação da matéria orgânica nos sedimentos recentes representam dois importantes processos no ciclo do carbono, sendo que a decomposição ocorre a poucos metros abaixo da interface sedimento ó água e representa a transferência do carbono orgânico da biosfera para a geosfera. Já a degradação do material orgânico inicia na coluna d'água e continua após a sedimentação (Stefens, 2006).

A aplicação de técnicas de análise granulométrica para a determinação do tamanho do grão é de fundamental importância para auxiliar na avaliação dos sedimentos em um ambiente impactado. Devido à sua capacidade de reter os contaminantes presentes na coluna d'água (Harbison, 1986; Warnken et al., 2001), o sedimento atua transportando, acumulando e estocando poluentes (Jesus et al., 2004). Assim as concentrações tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes, possibilitando o uso do sedimento como indicador ambiental tanto atual como remoto (Jesus et al., 2004).

A investigação sobre o ciclo da matéria orgânica na zona costeira envolve a integração de informações sobre a composição atômica (elementar e isotópica) e molecular da matéria orgânica (Saliot et al. 1991; Dachs et al. 1999; Carreira e Wagener 2003). A aplicação de marcadores moleculares permite inferências sobre a origem e os processos de evolução da matéria orgânica, uma vez que tais compostos são sintetizados por organismos específicos (Zimmerman e Canuel, 2000; Canuel 2001; Jaffé et al. 2001; Saliot et al. 2002).

A composição dos isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) tem sido utilizada para fornecer informações aplicadas à identificação da origem e o destino da matéria orgânica, além de caracterizar a estrutura da teia alimentar nos ecossistemas costeiros (Fredriksen, 2003; Cole et al. 2004; Mccallister et al. 2004). Assim, a diferença entre o traçador químico ^{13}C e a matéria orgânica produzida por plantas terrestres e algas tem sido utilizada gradualmente para traçar as fontes de distribuição da matéria orgânica no sedimento (Amorim, 2009). Por sua vez, o isótopo de nitrogênio ^{15}N é utilizado basicamente para a identificação de processos, principalmente os de degradação no sistema (Meyers, 1994).

A Baía de Todos os Santos - BTS, localizada no Estado da Bahia é a segunda maior baía navegável do Brasil, com uma área máxima (preamar de sizígia) de aproximadamente 1.233 km² de espelho d'água (Lima e Lessa, 2002). Em 1995, a BTS apresentava instalada em seu entorno, 44 indústrias potencialmente poluidoras, que direta ou indiretamente lançavam efluentes industriais, além da contribuição de efluentes domésticos em suas águas. A ocupação desordenada provocou também a destruição de parte do ecossistema que contribuiu

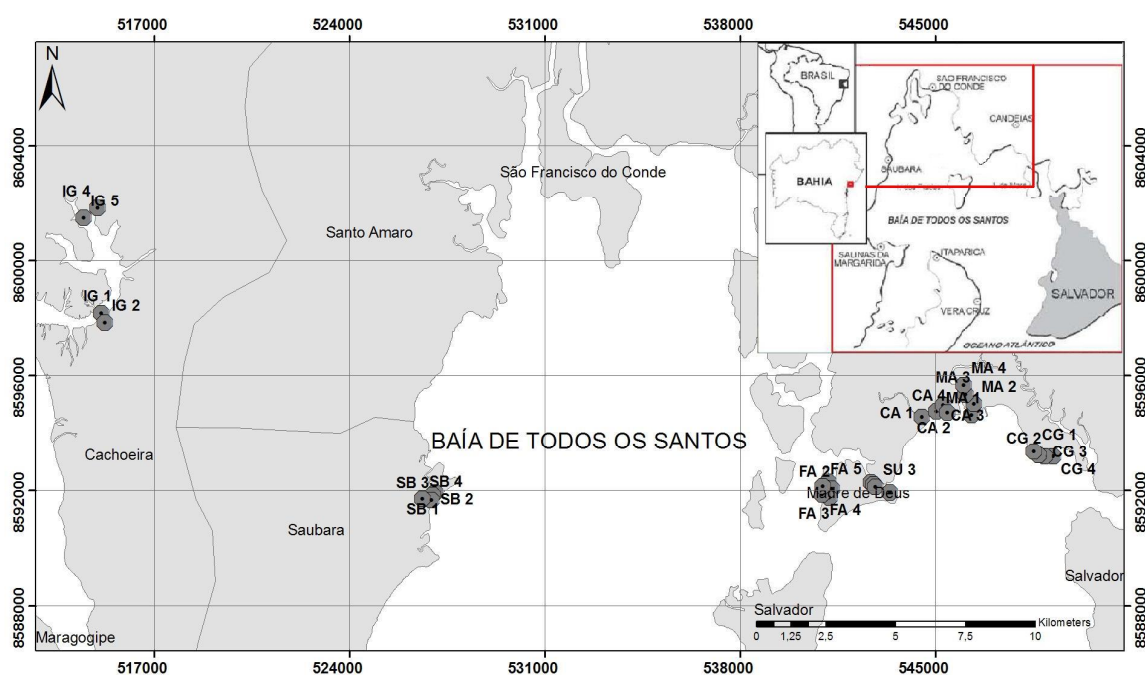
para a degradação do solo e das águas superficiais, comprometendo assim a qualidade das águas e sedimentos da BTS (CRA, 2000).

O objetivo do presente estudo foi caracterizar, com base no tamanho de seus grãos e no teor orgânico/isotópico, os sedimentos superficiais nas porções norte e oeste da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil, a fim de determinar a origem desta matéria orgânica e a dinâmica destes sedimentos em áreas sob influência de atividades petrolíferas.

3.2. MATERIAL E MÉTODOS

A Baía de Todos os Santos, conhecida como BTS (Figura 1), esta localizada nas bordas da terceira maior cidade do Brasil, Salvador, no estado da Bahia. Centrada entre os pontos de latitude $12^{\circ}50'S$ e longitude $38^{\circ}38'W$, a BTS apresenta uma área de 1.233 km^2 , sendo a segunda maior baía do Brasil, inferior apenas à baía de São Marcos, no Maranhão. No entorno da BTS há hoje um contingente populacional superior a três milhões de habitantes. Dentre as baías da costa leste brasileira, é a única que apresenta dez terminais portuários de grande porte, um canal de entrada naturalmente navegável e canais internos profundos, o que a têm tornado um elemento facilitador do desenvolvimento da região. Sua riqueza natural, com expressiva extensão de recifes de corais, estuários e manguezais e sua forte relação com a história do Brasil faz da BTS um pólo turístico por excelência (Hatje et al., 2009).

Figura 1. Localização dos pontos de coleta de sedimento na região intermareal da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Legenda: IG-Baía do Iguape; CA-Caipe; MA-Mataripe, CG-Coqueiro Grande, FA-Fabrica de Asfalto, SU-Suape, SB-Saubara.



As coletas foram realizadas entre janeiro e maio de 2010 (primeira campanha) e de agosto a novembro de 2010 (segunda campanha), durante a maré baixa, em sete estações, totalizando 30 amostras. As estações foram denominadas Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Santiago de Iguape (IG), Fabrica de Asfalto (FA), Saubara (SB) e Suape (SU).

O procedimento amostral constituiu-se em uma coleta de amostras composta (cinco porções de sedimento distando 0,5m uma das outras, homogêneas em bandeja plásticas) com o auxílio de uma espátula de aço inox e acondicionadas em frascos de vidro de 100 mL, previamente descontaminados e identificados. Todas as amostras de sedimento foram armazenadas em freezer para posterior liofilização. Após as amostras estarem totalmente secas, houve à remoção de fragmentos grosseiros e pedaços de raízes, valvas de moluscos e outros, em peneira de aço inox de 2,0 mm.

Ainda em campo, foram mensurados os parâmetros não conservativos: pH (potencial hidrogeniônico), Eh (potencial redox) e temperatura, através do pH-metro, portátil e digital, *Handylab LF1*.

Para a determinação da granulometria do sedimento as amostras passaram por um pré-tratamento com peróxido de hidrogênio para degradar a matéria orgânica e, em seguida, adicionou-se hexametáfosfato de sódio (dispersante), sob agitação *over night*, para evitar floculação. Após esse pré-tratamento, as amostras foram encaminhadas ao Analisador de Partículas com Difração a Laser modelo Cilas 1064. A classificação das frações granulométricas foi realizada com software GRADISTAT V 5.0®.

A determinação das concentrações de nitrogênio (N), carbono orgânico total (COT) e análise das razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) iniciaram-se com o preparo das amostras envolvendo a fragmentação do sedimento através de um moinho (Modelo SPEX 8000M) que emprega bolas de carbeto de tungstênio. Após a pulverização, as amostras foram submetidas a um processo de descarbonatação com 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹ com o intuito de eliminar a fração inorgânica. Em seguida, foram pesados 10 mg de amostra em uma cápsula de estanho (Harris et al., 2001). As amostras foram encaminhadas para o analisador elementar CHNS-O (Modelo ECS 4010), onde passaram pelo processo de oxidação à 925° C em uma coluna de combustão temporariamente enriquecida com O₂ ultra-puro. Os produtos da combustão, uma mistura de CO₂, NO_x e H₂O, foram carreados com hélio ultra-puro para uma coluna de redução mantida a 640°C. Em outro compartimento, os constituintes da mistura de gases foram separados através de uma coluna cromatográfica e detectados em função da termo-condutividade.

Visando investigar a ocorrência de variabilidade espacial nos dados geoquímicos, o tratamento estatístico inferencial envolveu a análise de variância não paramétrica de Kruskal-Wallis e o teste de comparações múltiplas de Dunn (Zar, 1984), em função do tamanho da amostra formado por 4 ou 5 elementos por área de estudo. Além disso, para verificar a existência de diferenças significativa entre as duas campanhas foi aplicado o teste não paramétrico de Mann ó Whitney. Estas análises foram realizadas através do programa BIOESTAT 5.3.

A análise multivariada empregou a Análise de Componentes Principais (PCA), com o objetivo de verificar a existência de um gradiente geoquímico entre as estações de amostragens. Esta análise permite hierarquizar os fatores responsáveis pela variância dos dados e sintetizar as principais tendências através da sua representação gráfica em um número reduzido de planos fatoriais (componentes ou eixos). A matriz formada com os dados geoquímicos foi submetida a transformação (Raiz quadrada), para reduzir o efeito das diferentes escalas. Após o cálculo da similaridade por correlação, computou-se os autovalores da matriz de dispersão, que medem a variância associada a cada componente principal. O primeiro eixo descreve a maior dimensão da elipsóide multidimensional, enquanto que os eixos seguintes passam por dimensões gradativamente menores (Legendre & Legendre, 1984). A análise multivariada foi realizada por intermédio do programa STATISTICA 7.0.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Granulometria

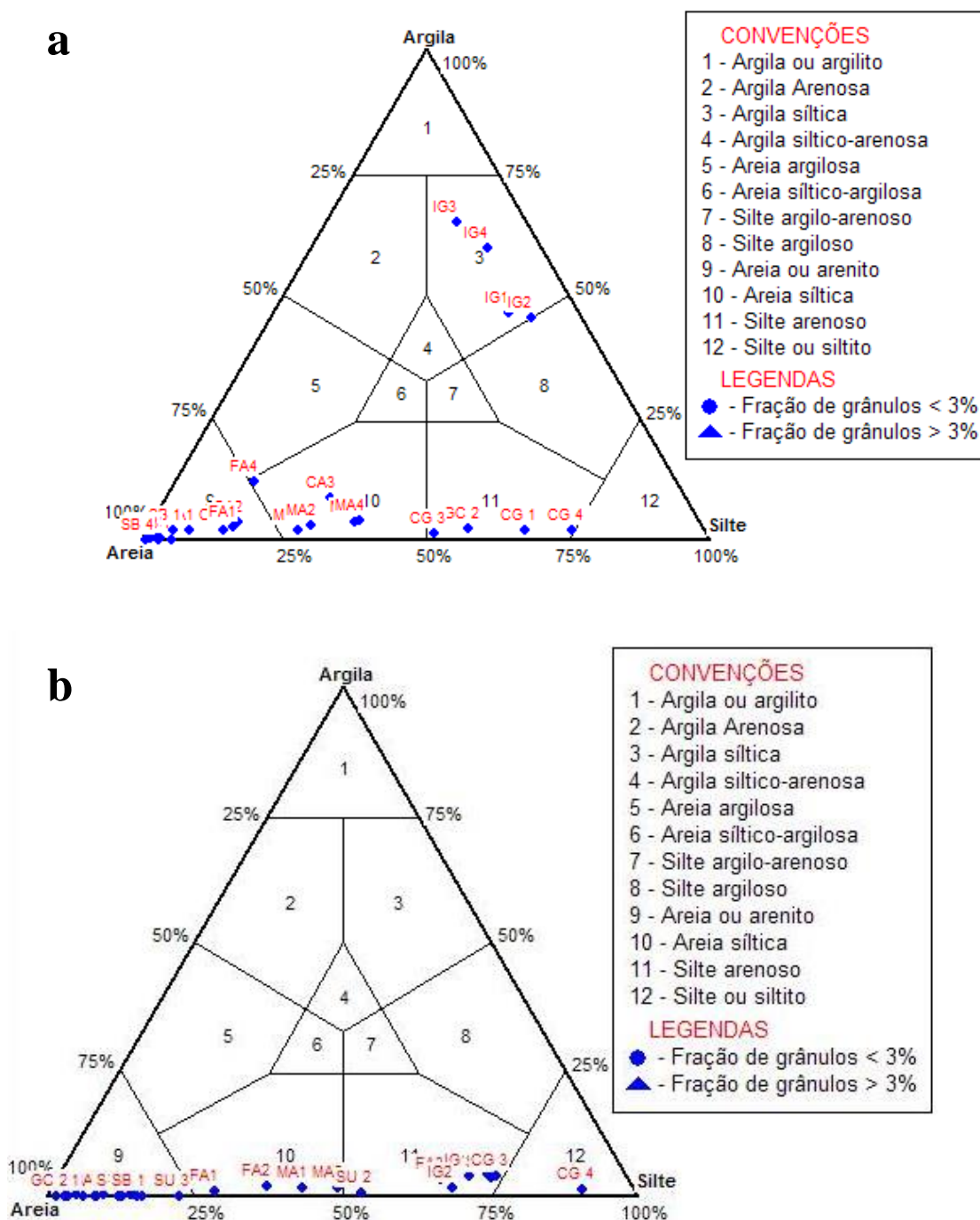
A distribuição das frações sedimentares (Figura 2) demonstra um predomínio da fração areia na maior parte da área amostrada nas duas coletas, à exceção da estação Iguape (IG). Para a primeira campanha houve um predomínio apenas da fração areia nas estações CA (79,6%); FA (87,2%); SB (97,0%) e SU (97,2%). Já a estação MA além da fração de areia (65,0%), a fração silte apresentou-se significativa com 31,8%. A estação de CG com distribuição granulométrica inversa à estação MA teve como fração sedimentar predominante o silte (62,1%) e a fração areia (35,9%) apresentou-se significativa. Na estação IG houve predominância da fração de argila (52,7%) e silte (31,8%), totalizando 84,5% de fração fina.

Já para a segunda campanha, nas estações FA (85,2%) e SB (97,1%) houve predomínio quase absoluto de areia. Já nas estações CA (67,4%); SU (71,9%) e MA (76,3%) predominou a fração de areia com os respectivos valores significativos para silte de 31,3; 27,0

e 23,4%. No caso das estações CG (68,7 %) e IG (74,1%) houve predominância da fração silte, seguida de areia com 27,8 e 23,0%, respectivamente.

As estações de IG apresentaram um padrão diferente na distribuição granulométrica, ou seja, de argilo-siltica, na primeira coleta para silte-arenosa na segunda coleta. Essa diferença na fração granulométrica pode estar associada ao período da primeira coleta que antecede um período chuvoso, em que a hidrodinâmica é maior, impedido a sedimentação da fração mais fina do sedimento (Garcia, 2009).

Figura 2. Proporção das frações granulométricas por ponto de amostragem mensuradas nos sedimentos superficiais das estações amostrais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. A) Primeira coleta. B) Segunda coleta.



Em geral, a estação de Iguape apresenta uma deposição preferencial de sedimentos finos e uma baixa seleção, características comuns em ambientes de baixa energia, sugerindo a inexistência de um mecanismo de transporte eficiente, cujo sedimento apresenta uma grande capacidade adsortiva e assim, tende a registrar também altos teores de matéria orgânica. Nas estações CA e MA, diretamente associadas à desembocadura dos rios Caípe e Mataripe, assim como na Estação de Madre de Deus com amostras coletadas em um canal, fácies arenosas são comuns. Nestes trechos, a hidrodinâmica tende a ser elevada, dificultando a deposição de partículas finas. Vale salientar o comportamento diferente das frações granulométricas nas estações conforme descrito anteriormente. O mesmo pode estar associado à hidrodinâmica da BTS em geral e da baía de Iguape, em especial. Semelhante comportamento foi encontrado em estudos na BTS realizados por Venturine et al., 2004 e Silva, 2011.

3.3.2 Matéria Orgânica

Os elementos constituintes da matéria orgânica são apresentados nas Tabelas 1 e 2, assim como o resultado dos testes não paramétricos de Kruskal-Wallis e de comparação múltipla de Dunn.

Os teores de carbono orgânico nos sedimentos superficiais da BTS variaram de 0,25 a 3,91 % para a primeira campanha e de 0,30 a 8,10% para a segunda campanha (Tabela 1). As maiores médias foram registradas na estação IG, o que pode estar relacionado com o rio Paraguaçu, a baixa hidrodinâmica da baía e a presença de extensas áreas de manguezal, favorecendo assim concentrações mais elevadas já que a porcentagem de sedimentos finos e a vegetação atuam como importantes fontes de matéria orgânica (Bittencourt *et al.*, 1976; Venturine et al., 2004; Garcia, 2009; Silva, 2011).

Os teores de nitrogênio total foram relativamente baixos, variando entre 0,03 e 0,30% para a primeira campanha e de 0,04 a 0,44% para a segunda campanha, estando próximos aos reportados pelo CRA (2004) em uma análise de áreas críticas de contaminação na BTS. Sabe-se que a disponibilidade deste elemento depende do estado de decomposição da matéria orgânica presente no substrato (Holtvoeth et al., 2003).

Com relação à razão molar entre carbono e nitrogênio (C/N), que indica possíveis fontes de matéria orgânica, os valores apresentaram uma elevada heterogeneidade (de 5,23 à 25,45 na primeira campanha e de 7,34 a 38,99 na segunda campanha), evidenciando uma matéria orgânica rica em nitrogênio. Estes resultados estão abaixo dos obtidos por Amorim, (2009) que registrou uma média de 10,87 (seco) e 13,56 (chuvoso) na BTS.

Tabela 1: Médias e valores mínimo e máximo dos parâmetros geoquímicos orgânicos obtidos no período seco e chuvoso e resultados dos testes de Kruskal-Wallis e de comparações múltiplas de Dunn.

AMOSTRA		CA	CG	FA	IG	MA	SB	SU	T.Kruska l-Wallis	T.Dunnos
n		4	4	5	4	4	4	5	-	-
% C	1ª coleta	0,57 (0,49 ó 0,66)	1,19 (0,56 ó 1,97)	1,19 (0,55 ó 2,21)	3,44 (2,30 ó 3,91)	1,4 (0,98 ó 2,07)	0,43 (0,27 ó 0,79)	0,7 (0,25 ó 0,99)	0,0053 (MS)	CA x IG p<0,05 (SG) IG x SB p<0,01 (MS)
	2ª Coleta	3,14 (2,70 ó 3,57)	3,76 (2,65 ó 4,83)	1,71 (0,91 ó 3,76)	5,4 (4,70 ó 6,41)	3,09 (1,38 ó 8,10)	0,57 (0,30 ó 0,76)	2,67 (1,14 ó 4,22)	0,0041 (MS)	IG x SB p<0,01(MS)
	M.Whitney 1ª X 2ª	p= 0,0286 (SG)	p= 0,0286 (SG)	p= 0,3095 (NS)	p= 0,0286 (SG)	p= 0,6857 (NS)	p= 0,6857 (NS)	p= 0,0079 (MS)	-	-
% N	1ª coleta	0,06 (0,06 ó 0,08)	0,18 (0,11 ó 0,25)	0,18 (0,11 ó 0,25)	0,24 (0,15 ó 0,30)	0,13 (0,09 ó 0,18)	0,04 (0,03 ó 0,05)	0,09 (0,04 ó 0,13)	0,0032 (MS)	CG x SB p<0,05 (SG) IG x SB p<0,01 (MS)
	2ª Coleta	0,22 (0,17 ó 0,26)	0,28 (0,24 ó 0,32)	0,14 (0,06 ó 0,37)	0,39 (0,35 ó 0,44)	0,14 (0,10 ó 0,21)	0,06 (0,04 ó 0,08)	0,25 (0,11 ó 0,38)	0,0033 (MS)	IG x SB p<0,01(MS)
	M.Whitney 1ª X 2ª	p= 0,0286 (SG)	p= 0,1143 (NS)	p= 0,3095 (NS)	p= 0,0286 (SG)	p= 0,8857 (NS)	p= 0,1143 (NS)	p= 0,0159 (SG)	-	-
C/N	1ª coleta	9,14 (8,74 ó 9,73)	6,36 (5,23 ó 7,94)	16,26 (11,69 ó 22,90)	15,51 (10,97 ó 25,45)	10,65 (9,17 ó 11,67)	10,82 (8,08 ó 15,55)	7,35 (5,55 ó 8,86)	0,0005 (ES)	CG x FA p<0,01 (MS) CG x IG p<0,05 (SG) FA x SU p<0,01 (MS)
	2ª Coleta	14,41 (13,28 -15,79)	13,57 (10,17 ó 18,48)	13,85 (10,17 ó 18,48)	13,93 (13,29 ó 14,55)	19,05 (11,79 ó 38,99)	9,6 (7,34 ó 12,12)	10,5 (10,04 ó 11,04)	0,0163 (SG)	(NS)
	M.Whitney 1ª X 2ª	p= 0,0286 (SG)	p= 0,0286 (SG)	p= 0,4206 (NS)	p= 0,3429 (NS)	p= 0,0286 (SG)	p= 0,6857 (NS)	p= 0,0079 (MS)	-	-
¹⁵ N	1ª coleta	6,77 (5,06 ó 8,44)	5,22 (4,22 ó 5,71)	2,38 (0,96 ó 4,65)	4,75 (3,18 ó 6,25)	9,03 (8,28 ó 9,79)	2,55 (0,76 ó 5,58)	4,55 (2,76 ó 5,50)	0,0025 (MS)	FA x MA p<0,01 (MS) MA x SB p<0,05 (SG)
	2ª Coleta	5,37 (4,51 ó 6,71)	6,43 (5,18 ó 8,05)	3,27 (1,81 ó 4,28)	4,95 (4,71 ó 5,35)	6,77 (3,40 ó 9,38)	2,53 (0,55 ó 3,52)	4,53 (4,09 ó 5,11)	0,0030 (MS)	CG x FA p<0,05 (SG) CG x SB p<0,05 (SG)
	M.Whitney 1ª X 2ª	p= 0,2000 (NS)	p= 0,3429 (NS)	p= 0,4206 (NS)	p= 0,8857 (NS)	p= 0,1143 (NS)	p= 0,8857 (NS)	p= 0,5476 (NS)	-	-
¹³ C	1ª coleta	-21,37 (-22,09 ; -20,86)	-20,00 (-21,90 ; -18,51)	20,39 (-23,89 ; -14,06)	-27,77 (-35,32 ; -24,95)	-30,69 (-56,04 ; -21,35)	-18,13 (-24,98 ; -13,02)	-19,52 (-20,9 ; -18,13)	0,0153 (SG)	IG x SU p<0,05 (SG)
	2ª Coleta	-24,47 (-29,08;-21,22)	-10,68 (-12,98 ; -8,82)	-22,12 (-24,91;-14,93)	-25,75 (-26,18 ; -25,33)	-21,33 (-27,31 ; -18,02)	-18,61 (-18,95 ; -18,33)	-22,78 (-24,07 ; -21,12)	0,0033 (MS)	CG x IG p<0,01(MS)
	M.Whitney 1ª X 2ª	p= 0,1143 (NS)	p= 0,0286 (SG)	p= 0,3095 (NS)	p= 0,6857 (NS)	p= 0,2000 (NS)	p= 0,8857 (NS)	p= 0,0079 (MS)	-	-

(NS) Não Significante, (SG) Significante, (MS) Muito Significante e (ES) Extremamente Significante.

Tabela 2: Valores dos isótopos de carbono (^{13}C) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) e da razão C/N e comparação com outros trabalhos em diferentes regiões.

Trabalhos	Área de estudo	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
Ruttenberg e Goñi (1997)	Estuário do rio Amazonas	7,5	-24,1 a -19,7	-
Ruttenberg e Goñi (1997)	Estuário do rio Mississipe	6,5	-25,8 a -24,1	-
Santos (2007)	Estuário do rio São Francisco	11 a 45	-28,2 a -20,3	2 a 8
Costa et al. (2008)	Sedimento da Baía de Todos os Santos	1,9 a 16,8	-35,6 a -26,4	-
Mendes Filho (2009)	Manguezais do estuário do rio Paciência	10,2 a 39,7	-26,7 a -22,3	1,74 a 9,24
Andrade (2011)	Estuário do rio Passa Vaca	15 a 23	-40,5 a -27,9	4,7 a 7,8
Falcão et al. (este trabalho)	Manguezais da Baía de Todos os Santos	5,2 a 25,5	-56,0 a -13,0	5,04

A razão molar C/N apresentou valores médios variaram de 6,36 a 16,26 para primeira campanha e 9,60 a 19,05 para segunda campanha, coincidindo com os resultados (6,8 a 16,8) encontrados por Costa et al.,(2008) para a Baía de Todos os Santos e também com os resultados obtidos por Burone et al. (2003) na baía de Ubatuba. É possível sugerir a fonte de matéria orgânica a partir da razão molar C/N, em que valores entre 6 e 8 estão relacionados à matéria orgânica marinha e valores superiores a 20 caracterizam a matéria orgânica terrestre (Amorim et al., 2009; Meyers, 1994; Meyers, 1997; Saito et al., 1989). Segundo Stein (1991), valores em torno de 10, sugerem que os componentes do sedimento podem ser tanto de origem marinha quanto terrestre. Assim, a relação C/N do presente trabalho indicam uma origem mista de matéria orgânica com contribuição tanto marinha quanto continental.

O ^{13}C dos sedimentos superficiais, da Baía de Todos os Santos variou entre -56,04 e -13,02 % para primeira campanha e -29,08 e -8,82 % para segunda campanha (Tabela 2), ou seja, quase todas as estações encontraram-se dentro do limite dos valores de razões isotópicas para sedimentos, manguezais que varia entre -30 e -10 % (Cifuentes et al., 1996), exceto a estação de Mataripe que apresentou um valor divergente (-56,04 %). Segundo Andrade (2011), essa discordância pode estar relacionada com o enriquecimento de ^{13}C proveniente de fontes alóctones, como por exemplo, a contaminação através de efluentes domésticos. Segundo Tissot et. al., 1984, valores para isótopos de carbono entre -30 e -20 % tendem a ser de origem de óleo. Já Alves et. al. (2005) sugerem que estes mesmos valores para isótopos de carbono podem ser de origem de um determinado grupo de plantas como dicotyledoneae, bryophyta e gymnospermae.

De acordo com a literatura (Gonçalves, 2001; Andrade, 2011), o isótopo estável de ^{13}C corresponde a uma variação entre -28 e -21 %, o que significa uma representatividade de plantas superiores. Outros autores descrevem que a faixa entre -24 e -18 % está relacionada ao fitoplâncton marinho (Fry e Sherr, 1984). Os resultados obtidos em outras regiões costeiras

indicam que os valores de ^{13}C variaram em um intervalo mais estreito do que o verificado na BTS que foi bem mais amplo (Tabela 2). Valores esses de ^{13}C que levam a determinar que a matéria orgânica é de origem tanto terrestre quanto marinha.

Os resultados de $\delta^{15}\text{N}$ variaram entre 0,76 e 9,79 % para a primeira campanha e 4,71 e 9,38 % para a segunda campanha. Dessa forma, valores encontrados para sedimento têm sido reportados em um faixa entre 5 e 20 %, a depender do tipo de ecossistema (Florentine, 2007). Constatou-se também nesta análise uma mistura em relação à variação encontrada, com influência tanto terrestre quanto marinha. Contudo, a diferença isotópica entre as fontes de nitrogênio é preservada no $\delta^{15}\text{N}$ das matérias orgânica das algas (8,5%) e por plantas (0,5%) (Peterson et al.,1987). Entretanto quando os valores de $\delta^{15}\text{N}$ é de aproximadamente ou igual a 0% indicam que esta é a forma fixada pelas plantas terrestres (Meyers, 1994).

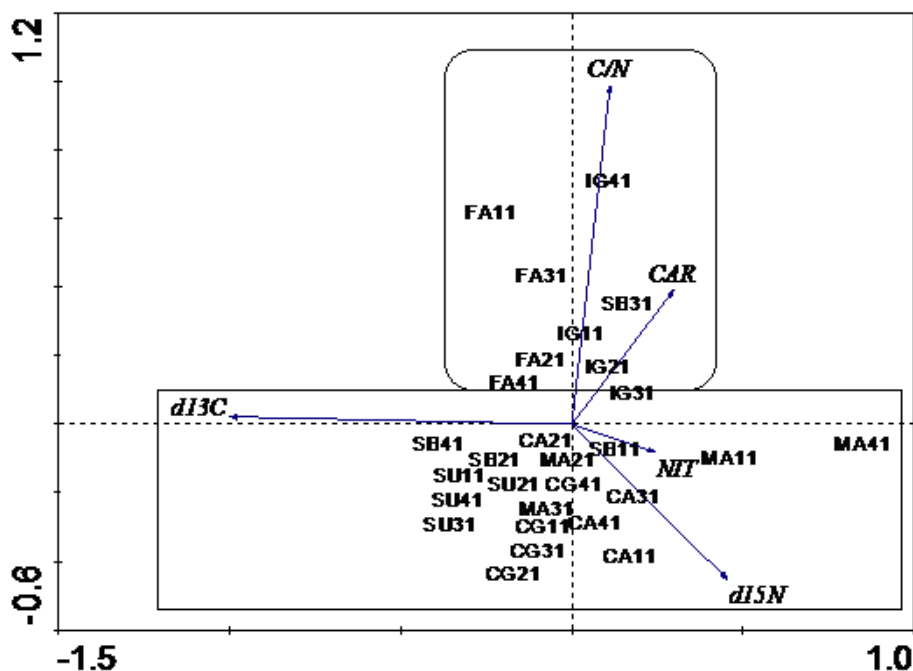
Em todas as áreas de estudo, a percentagem de isótopo estável de nitrogênio (^{15}N), não apresentou diferença estatística significativa, entre os períodos da primeira e segunda campanha (Tabela 2). Todas as outras variáveis apresentaram diferença significativa em pelo menos uma das áreas de estudo, conforme evidenciou o teste de Mann Whitney, cujos dados encontram-se também na Tabela 2. Para o carbono, destacam-se as diferenças entre as estações CA, CG, IG e SU. Para o nitrogênio pode-se observar a diferença significativa entre as estações de CA, IG e SU. Já a variável da relação C/N teve diferença significativa entre as estações de CA, CG, MA e SU. A variável do isótopo de carbono (^{13}C) apresentou diferença significativa apenas para as estações CG, SU.

3.3.3 Análise de Componentes Principais

O primeiro componente principal da primeira campanha explicou 68,1% da variância dos dados, enquanto que o segundo componente explicou apenas 26,4%, atingindo 94,5% da variância acumulada nos dados geoquímicos.

De acordo com os dados representados no diagrama de ordenação para a análise de componentes principais (PCA) (Figura 3), observa-se que os isótopos de Carbono - ^{13}C e a relação carbono-nitrogênio (C/N) apresentaram a maior importância na definição do gradiente geoquímico, enquanto que, a variável concentração de nitrogênio foi a que menos influenciou este gradiente. O grupo de estações (FA e IG) posicionado na parte superior do diagrama foi fortemente influenciado pelos valores mais elevados da relação C/N e da concentração de carbono. Contudo o grupo de estações (SB, SU, MA, CA e CG), posicionado na parte inferior do diagrama foi influenciado pelos valores mais elevados do isótopo ^{13}C e do isótopo ^{15}N .

Figura 3. Análise de Componentes Principais realizada para primeira campanha na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Legenda: $d13C$ (^{13}C) e $d15N$ (^{15}N). Primeiro componente principal explicou 68,1% da variância dos dados, o segundo componente explicou apenas 26,4%, atingindo 94,5% da variância acumulada nos dados geoquímicos.

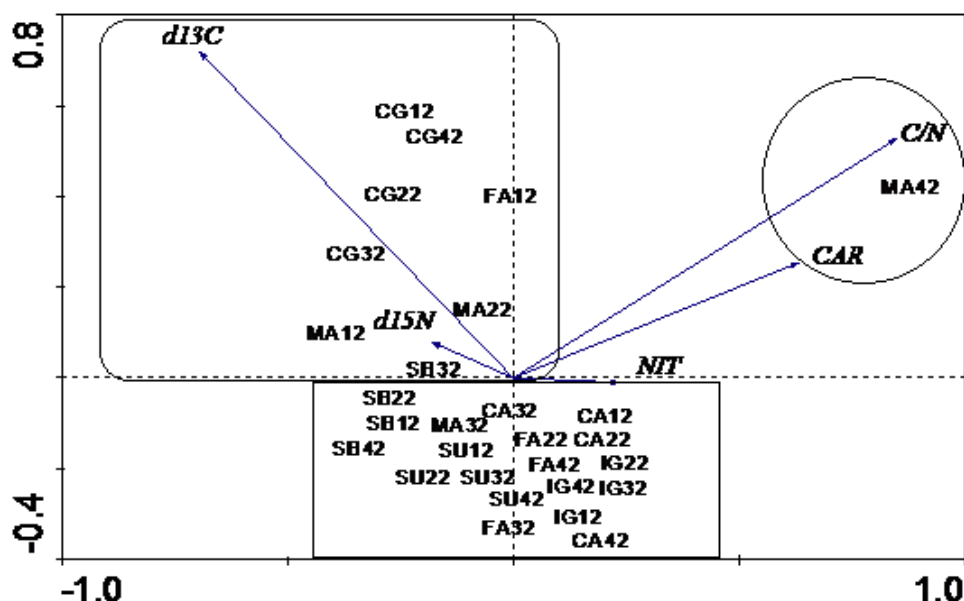


Semelhante ao que aconteceu com a primeira campanha, observa-se no diagrama de ordenação da segunda campanha (Figura 4) que as variáveis do isótopo de carbono ^{13}C e a relação C/N também apresentaram a maior importância na definição do gradiente geoquímico em relação às demais variáveis. As variáveis isótopo ^{15}N e a concentração de nitrogênio foram as que menos influenciaram no gradiente ambiental. O grupo de estações (CG e MA) posicionado na parte superior esquerda do diagrama foi fortemente influenciado pelo isótopo ^{13}C . Contudo o grupo de estações (CA, SB, SU, IG e FA) posicionado na parte inferior do diagrama não foi influenciado por nenhuma das variáveis em questão. No entanto percebe-se um comportamento diferente na estação MA42, onde houve uma forte influência da variável relação C/N e da concentração de carbono.

O primeiro componente principal da segunda campanha explicou 56,05% enquanto que o segundo componente explicou apenas 35,4%, atingindo 91,4% da variância acumulada nos dados geoquímicos.

Assim, podemos considerar que as variáveis do isótopo ^{13}C e a relação C/N, em ambas as campanhas, tiveram maior importância na definição do gradiente geoquímico, em função da maior distância em relação ao centro do diagrama de ordenação. Assim, as variáveis concentração de nitrogênio e isótopo ^{15}N foram as que apresentaram a menor importância.

Figura 4. Análise de Componentes Principais realizada para segunda campanha na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Legenda: $d13C$ ($13C$) e $d15N$ ($15N$). O primeiro componente principal explicou 56,05% da variância enquanto que o segundo componente explicou 35,4%, atingindo 91,4% da variância total acumulada nos dados geoquímicos.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi observado neste trabalho que, de maneira geral, o sedimento superficial da porção norte e oeste da Baía de Todos os Santos é heterogêneo variando de argila (IG) a areia (demais localidades). Foi verificado que o material orgânico sedimentar superficial apresentou uma mistura nos teores, provando através da relação C/N e dos isótopos estáveis que a fonte da matéria orgânica foi tanto de origem marinha quanto continental. Vale salientar que a faixa compreendida entre -30 e -20 pode sugerir uma contribuição de matéria orgânica de origem tanto petrogênica como de vegetais superiores.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela bolsa de mestrado concedida. Ao Programa de Pós-graduação em Geoquímica: petróleo e meio ambiente (POSPETRO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA), ao Laboratório de Estudos em Petróleo (LEPETRO/ UFBA) e ao Laboratório de Física Nuclear (UFBA) pelo apoio científico na realização das análises.

3.4. REFERÊNCIAS

ALVES, B. J. R.; ZATORELLI, L.; JATALIA, C.P.; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S. Emprego de Isótopos estáveis para o estudo do carbono e do nitrogênio no sistema solo - planta. In: AQUINO e ASSIS (Org). **Processos biológicos no sistema solo ó planta**. Embrapa informação tecnológica. p. 343 ó 368, 2005.

AMORIM, M.A.; MOREIRA TURCQ, P.F.; TURCQ, B.J.; CORDEIRO, R.C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amaz.** v.39, 2009.

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

BITTENCOURT, A.S.P.; FERREIRA, Y.A.; NAPOLI, E. Alguns aspectos na Baía de Todos os Santos, Bahia. **Rev. Bras. de Geof.**, n. 6, p. 246-263, 1976.

BURONE, L.; MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A.M.S.; RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern ó Brazil). **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v.75, p.77-90, 2003.

CANUEL, E. A. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. **Organic Geochemistry**, v. 32, p. 563-583, 2001.

CARREIRA, R.S.; WAGENER, A.L.R. Caracterização da matéria orgânica sedimentar da Baía de Guanbara através de marcadores moleculares. **Anuário do Instituto de Geociências ó UFRJ**. 2003.

CIFUENTES, L. A.; COFFIN, R. B.; SOLORZANO, L., CANDENAS, W., ESPINOZA, J., TWILLEY, R. R.. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. **Estuarine Coastal and shelf Science**. v.43, p. 781 ó 800, 1996.

COLE, M.L.; VALIELA, I.; KROEGER, K.D.; TOMASKY, G.L.; CEBRIAN, J.; WIGAND, C.; MCKINNEY, R.A.; GRADY, S.P.; DA SILVA, M.H.C. Assessment of a d15N isotopic method to indicate anthropogenic eutrophication in aquatic ecosystems. **Journal of Environmental Quality**, v.33, p. 1246-132, 2004.

COSTA, A.B.; ZUCCHI, M.R.; AZEVEDO, A.E.G.; SANTOS, V.L.C.S.; BLOISE, A.C.; AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J. Caracterização da matéria orgânica de sedimento da Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ e CELINO (Org). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. p.173 ó 187, 2008.

CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas**. Salvador ó BA: CRA, 2000. (Relatório Técnico).

CRA. **Diagnóstico ambiental do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos**. Salvador: CRA, 394p, 2004.

DACHS, J.; BAYONA, J. M.; FILLAUX, J.; SALIOT, A.; ALBAIGES, J. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. **Marine Chemistry**, v. 65, p. 195-210, 1999.

FLORENTINE, C. (2007) Stable isotope analysis of sedimentary organic matter from bioluminescent Bays in: Vieques, Puerto Rico, suggest a link between mangrove decay and bioluminescence. **In: 20th Annual Keck Symposium**, p. 143. Disponível em: <http://keck.wooster.edu/publications>. Acesso em 10 jul. de 2011.

FREDRIKSEN, S. Food web studies in a Norwegian kelp forest based on stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) analysis. **Marine Ecology Progress Series**, v. 260, p.71681, 2003.

FRY, B., SHERR, E.B., ^{13}C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. **Contributions in Marine Science**, v. 27, p. 13647, 1984.

GARCIA, K.S. **Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção Nordeste da Baía de Todos os Santos**. Tese (Geoquímica ambiental) Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2009.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. de (Org). **Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos**. Salvador: EDUFBA, 2009. 306 p.

HARRIS, D.; HORWATH, W.R.; VAN KESSEL, C. Acid Fumigation of Soils to Remove Carbonates Prior to Total Organic Carbon or Carbon-13 Isotopic Analysis. **Soil Science Society of America Journal**. v. 65, p. 1853-1856, 2001.

HOLTVOETH, J.; WAGNER, T.; SCHUBERT, C.J. Organic matter in river influenced continental margin sediments: The land-ocean and climate linkage at the Late Quaternary Congo fan (ODP site 1075). **Geochemistry Geophysics Geosystems**. v.4, n.12, p.1-27, 2003.

JAFFÉ, R.; MEAD, R.; HERNANDEZ, M. E.; PERALBA, M. C.; DIGUIDA, O. A. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-related study. **Organic Geochemistry**, v. 32, p.507-526, 2001.

LIMA, G.M.P.; LESSA, G.C. The fresh-water discharge in Todos os Santos Bay (BA) and its significance to the general water circulation. **Revista Pesquisas**, v. 28, p. 85-98, 2002.

MCCALLISTER, S.L.; BAUER, J.E.; CHERRIER, J.E.; DUCKLOW, H.W. Assessing sources and ages of organic matter supporting river and estuarine bacterial production: a multi-isotope ($\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$) approach. **Limnology and Oceanography**, v.49, p. 1687-1702, 2004.

MEYERS, P. A preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v.114, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, p. 213-250. 1997.

PETERSON, B. J.; HOWARTH, R. W.; GARRIT, R. H. Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs. **Science**, v. 227, p. 1361 ó 1363, 1987.

SAITO, Y.; NISHIMURA, A.; MATSUMOTO, E. Transgressive sand sheet covering the shelf and upper slope off Sendai, Northeast Japan. **Marine Geology**, v. 89, p. 249-258, 1989.

SALIOT, A.; LAUREILLARD, J.; SCRIBE, P.; SICRE, M. A. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. **Marine Chemistry**, v.36, p. 233-248, 1991.

SALIOT, A.; PARRISH, C. C.; SADOUNI, N.; BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; CAUWET, G. Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the

Northwest Black Sea mixing zone. **Marine Chemistry**, v.79, p. 242-259, 2002.

SILVA, C. S. **Hidrocarbonetos saturados em sedimentos da zona mareal na Baía de Todos os Santos ó Bahia**. Monografia (Oceanografia) Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia ó UFBA, 2011.

STEFENS, J.L. **Caracterização molecular de compostos orgânicos biogênicos e antropogênicos em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas Rio de Janeiro (RJ)**. Dissertação, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2006.

TISSOT, B. P. E WELT, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Berlin ; Heidelberg; New York; Tokyo : Springer- Verlag, Second revised and enlarged edition. 1984.

VENTURINI, N.; TOMMASI, L.R.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. Characterization of the benthic environment of a coastal area Adjacent to an oil refinery, todos os santos bay (ne-brazil). **Brazilian journal of oceanography**, v. 52, p.123-134, 2004.

ZAR, J. H. **Biostatistical analysis**. Prentice-Hall. 1984.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. **Marine Chemistry**, v. 69, p. 117-137, 2000.

Esse trabalho foi encaminhado à BRAZILIAN JOURNAL OF OCEANOGRAPHY, portanto o mesmo foi redigido seguindo as normas da Revista.

4 GEOQUÍMICA DE MULTI-ELEMENTOS E A QUALIDADE DOS SEDIMENTOS COSTEIROS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA.

Brunno de Andrade Falcão¹, Tainã Cádija Almeida de Mamede¹, Karina Santos Garcia², Daniela Santos Anunciação², Paulo de Oliveira Mafalda Junior^{1,4}

¹ Programa de Pós-graduação (Mestrando) em Geoquímica: petróleo e meio ambiente (POSPETRO), Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil. falcaob@yahoo.com.br

² Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.

³ Laboratório de Plâncton. Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, Brasil.

RESUMO

A qualidade do sedimento de zonas costeiras, a exemplo da Baía de Todos os Santos (BTS), está associada a alterações nos ecossistemas marinhos em função de atividades antrópicas realizadas no seu entorno. Este estudo objetivou a avaliação geoquímica do sedimento da BTS, através da determinação de Eh e pH; granulometria; caracterização da matéria orgânica e determinação da concentração de Ba, Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni e V nos sedimentos da região. Foram coletadas 30 amostras em sete estações (Iguape (IG), Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Fábrica de Asfalto (FA), Suape (SU) e Saubara (SB)). Das amostras classificadas em silte, argila e areia houve predomínio desta última na maior parte da área amostrada. As concentrações dos metais estavam abaixo dos níveis considerados tóxicos, exceto para Cd em duas estações.

Palavras-chave: Metais, granulometria, sedimentos, BTS.

ABSTRACT

The quality of coastal zones sediments, such as the Baía de Todos os Santos (BTS), is related to alterations in the marine ecosystems due to anthropic activities performed around this. The aim of this study was the geochemistry sediment evaluation of BTS, through determination of Eh and pH; granulometry; organic matter characterization and determination of concentration of Ba, Cd, Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni and V in the sediments of the region. Thirty samples were collected in the stations Iguape (IG), Caípe (CA), Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Fábrica de Asfalto (FA), Suape (SU) and Saubara (SB). Among samples classified in silt, clay and sand the later was predominant in the most sampled area. On a basis of the characterization of organic matter, its origin is marine and continental. The metal concentrations were bellow of the considered toxic levels, except for Cd in two stations.

Keywords: Metals, granulometry, sediments, BTS.

4.1 INTRODUÇÃO

O presente estudo teve como objetivo a avaliação a qualidade do sedimento superficial da Baía de Todos os Santos, sob o ponto de vista geoquímico, mediante determinação de parâmetros físico-químicos; granulometria; determinação da concentração das espécies

metálicas, a exemplo do Bário (Ba), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Vanádio (V).

Dentre os ambientes marinhos, na região nordeste do Brasil se destaca a Baía de Todos os Santos (BTS). Esta baía, localizada no Estado da Bahia é a segunda maior baía navegável do país, com uma área máxima (preamar de sizígia) de aproximadamente 1.233 km² de espelho d'água (LIMA e LESSA, 2002). Em 1995, a BTS apresentava 44 indústrias instaladas em seu entorno, que direta ou indiretamente lançavam efluentes industriais e domésticos em suas águas. A ocupação desordenada desta região provocou severas alterações no ecossistema, contribuindo para a degradação do solo e águas superficiais, comprometendo assim a qualidade das águas e sedimentos da BTS (CRA, 2000; HATJE et al., 2009).

Em se tratando dos sedimentos, estes se caracterizam como reservatórios de um elevado número de poluentes, incluindo as espécies metálicas (MORILLO et al., 2007) que podem atingir concentrações mais elevadas do que na coluna d'água. Estudos envolvendo a determinação da concentração de espécies metálicas potencialmente ou comprovadamente tóxicas, têm gerado informações importantes a cerca da origem e destino da poluição de ordem antrópica em zonas costeiras (ZHOU et al., 2007; GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ et al., 2011). Uma das principais características dos metais é a falta de biodegradabilidade, uma vez que ao serem introduzidos no meio aquático, estes são redistribuídos ao longo da coluna d'água e depositados no sedimento (LONG et al., 1995; FICHET et al., 1998; CUKROV et al., 2008).

Além da determinação da concentração de espécies metálicas em sedimentos, devem ser considerados os principais parâmetros geoquímicos e físico-químicos quando se pretende avaliar um ambiente. Dentre os parâmetros físico-químicos, o potencial redox (Eh) e o potencial hidrogeniônico (pH) são de grande importância principalmente pela relação com a distribuição dos metais no sedimento.

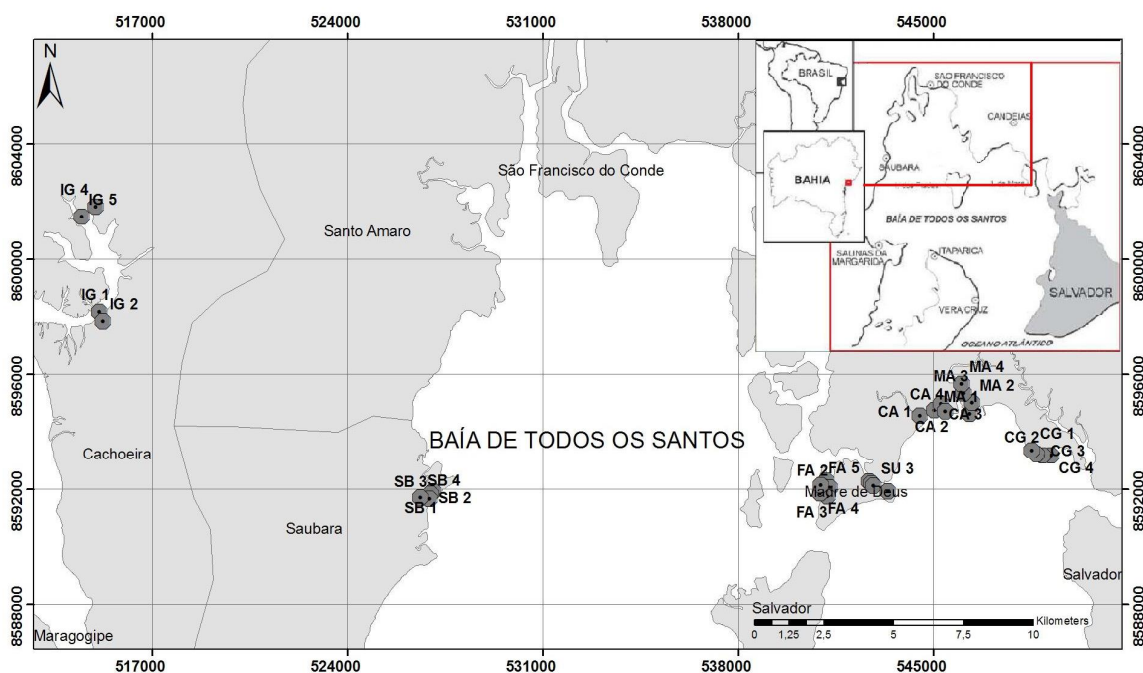
Em sistemas aquáticos, a transferência de contaminantes depende do comportamento das partículas do sedimento, no que diz respeito à dispersão, sorção, deposição, erosão, dentre outras características. Assim, aspectos como o tamanho, o formato e a densidade das partículas influenciam diretamente na taxa de transferência dos sedimentos e dos poluentes associados a estes (BRACH-PAPA et al., 2006). Daí a importância conferida à avaliação da composição granulométrica do sedimento.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1 Especificações do local de amostragem

As amostras foram coletadas na Baía de Todos os Santos, centrada entre os pontos de latitude $12^{\circ}50' S$ e longitude $38^{\circ}38' W$. A seleção deste local de amostragem foi impulsionada pelo elevado contingente populacional associado à existência de dez terminais portuários de grande porte e à proximidade com indústrias que lançam seus efluentes ao longo da extensão da BTS. Dentro da Baía foram selecionados sete pontos de coleta em quatro regiões amostrais, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1. Localização dos pontos de coleta de sedimento na região intermareal da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil: IG-Baía do Iguape; CA-Caípe; MA-Mataripe, CG-Coqueiro Grande, FA-Fabrica de Asfalto, SU-Suape, SB-Saubara.



Dois pontos de coleta foram representados por 5 amostras de sedimento superficial e cinco pontos foram representados por 4, totalizando 30 amostras. Na região A, representada pela baía de Iguape, foram coletadas as amostras Iguape (IG). Na região B, representada pelo município de São Francisco do Conde, foram coletadas as amostras Caípe (CA). Na região C, representada pelos municípios de Candeias e Madre de Deus, foram coletadas as amostras Mataripe (MA), Coqueiro Grande (CG), Fábrica de Asfalto (FA) e Suape (SU). Por fim, na região D, representada pelo município de Saubara, foram coletadas as amostras Saubara (SB).

4.2.2 Coleta das amostras

Antes da coleta dos sedimentos, foram determinados os parâmetros físico-químicos pH (potencial hidrogeniônico), Eh (potencial redox) e temperatura, com o auxílio do potenciômetro, portátil e digital, *Handylab LF1*.

As amostras de sedimentos compostas foram coletadas com o auxílio de uma colher de aço inox e acondicionadas em frascos de vidro de 100 mL previamente descontaminados. A coleta foi realizada entre o período de agosto e novembro de 2010, durante a maré baixa. Após a coleta, as amostras foram mantidas sob refrigeração e levadas ao laboratório onde foram congeladas e liofilizadas em um liofilizador *Liotop LI01* (Liobras). Uma vez liofilizadas, as amostras foram peneiradas em peneira de aço inox de 2,0 mm a fim de remover fragmentos grosseiros e garantir a homogeneidade das mesmas.

4.2.3 Reagentes e soluções

Todos os reagentes químicos empregados neste trabalho possuíam grau de pureza analítico. As soluções foram preparadas utilizando água ultra pura (18.2 M cm^{-1}) obtida a partir de um sistema Milli-Q (Milipore). Soluções-padrão dos elementos metálicos (Zn, Cu, Fe, Mn, Cr, Ni, Cd, Pb, V e Ba) de 1000 mg L⁻¹ Titrisol (Merck) foram utilizadas para preparar os padrões da curva analítica mediante diluição com ácido nítrico 3,6 mol L⁻¹. As curvas analíticas foram obtidas na faixa de 0,1 a 100 mg L⁻¹.

4.2.4 Análise granulométrica

As análises granulométricas consistiram inicialmente na pesagem de 1,5 g de amostra seca que foi, em seguida, peneirada em peneira de 500 μm . Ao material peneirado foram adicionados 6 mL de H₂O₂ 30% (v/v) (Merck) em alíquotas de 1 mL a cada 4h, a fim de degradar a matéria orgânica. Em seguida, adicionou-se 10 mL de água e o sistema foi aquecido em bloco digestor modelo TE-040/25 (Tecnal), a 60°C por 3 h. Após resfriamento, adicionou-se 20 mL de solução de hexametáfosfato de sódio (dispersante), transferiu-se a solução para tubos de polietileno e o sistema foi submetido a agitação *over night*, para evitar floculação. Por fim, as amostras foram encaminhadas ao Analisador de Partículas com Difração a Laser modelo Cilas 1064. A classificação das frações granulométricas foi realizada com software GRADISTAT V 5.0®.

4.2.5 Análise de metais

Para a determinação dos elementos metálicos Zn, Cu, Fe, Mn, Cr, Ni, Cd, Pb, V e Ba, pesou-se cerca de 0,5 g de amostra, adicionou-se 10 mL de HNO₃ concentrado e o sistema foi submetido à digestão em microondas com cavidade, conforme procedimento estabelecido pela metodologia D 5258-92 do *Standard Practice for Acid - Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating* (ASTM - American Society for Testing and Materials, 1992). A programação do forno de microondas marca Provecto, modelo DGT 100 plus, seguiu a metodologia número 13 do manual do equipamento, adaptada, conforme descrito por Garcia et al, 2007. O controle de qualidade foi realizado, utilizando triplicadas de amostras, dez análises de brancos e através do material de referência certificado STSD-4 (*Natural Resources Canadá ó Ottawa Ontário, Canadá*). Para o processo de abertura das amostras, o controle de qualidade foi considerado satisfatório por esses autores, pois atingiu de 80 a 109% de recuperação dos analitos.

As amostras foram submetidas à análise em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e configuração axial equipado com um detector de estado sólido que permite medidas simultâneas numa faixa de 167 a 785 nm. As linhas espectrais foram selecionadas considerando ausência de interferências espectrais e sensibilidade adequada para a determinação dos elementos selecionados. Os parâmetros instrumentais utilizados, os analitos determinados e suas respectivas linhas espectrais estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do ICP OES com configuração axial.

Parâmetro	Valor / especificação
Potência	1300 W
Vazão do plasma	15,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão do nebulizador	0,8 L min ⁻¹
Sistema de nebulização	V-Groove com câmara de spray de PTFE Sturman-Masters
Linhas espectrais selecionadas (nm)	Zn (213,857); Cu (327,395); Fe (238,204); Mn (257,610); Cr (267,716); Ni (230,299); Cd (226,502); Pb (220,353); V (311,837) e Ba (455,403)

4.2.6 Análise estatística

Visando investigar a ocorrência de variabilidade espacial nos dados geoquímicos, o tratamento estatístico inferencial envolveu a análise de variância não paramétrica de Kruskal-

Wallis e o teste de comparações múltiplas de Dunn (Zar, 1984), em função do tamanho da amostra formado por 4 ou 5 elementos por área de estudo. Além disso, para verificar a existência de diferenças significativa entre as duas campanhas foi aplicado o teste não paramétrico de Mann ó Whitney. Estas análises foram realizadas através do programa BIOESTAT 5.3.

A análise multivariada empregou a Análise de Componentes Principais (PCA), com o objetivo de verificar a existência de um gradiente geoquímico entre as estações de amostragens. Esta análise permite hierarquizar os fatores responsáveis pela variância dos dados e sintetizar as principais tendências através da sua representação gráfica em um número reduzido de planos fatoriais (componentes ou eixos). A matriz formada com os dados geoquímicos foi submetida a transformação (Raiz quadrada), para reduzir o efeito das diferentes escalas. Após o cálculo da similaridade por correlação, computou-se os autovalores da matriz de dispersão, que medem a variância associada a cada componente principal. O primeiro eixo descreve a maior dimensão da elipsóide multidimensional, enquanto que os eixos seguintes passam por dimensões gradativamente menores (Legendre & Legendre, 1984). A análise multivariada foi realizada por intermédio do programa STATISTICA 7.0.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para compreender os processos referentes ao comportamento dos metais, foram determinados os parâmetros físico-químicos e as frações granulométricas nos sedimentos superficiais nas porções norte e oeste da Baía de Todos os Santos cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

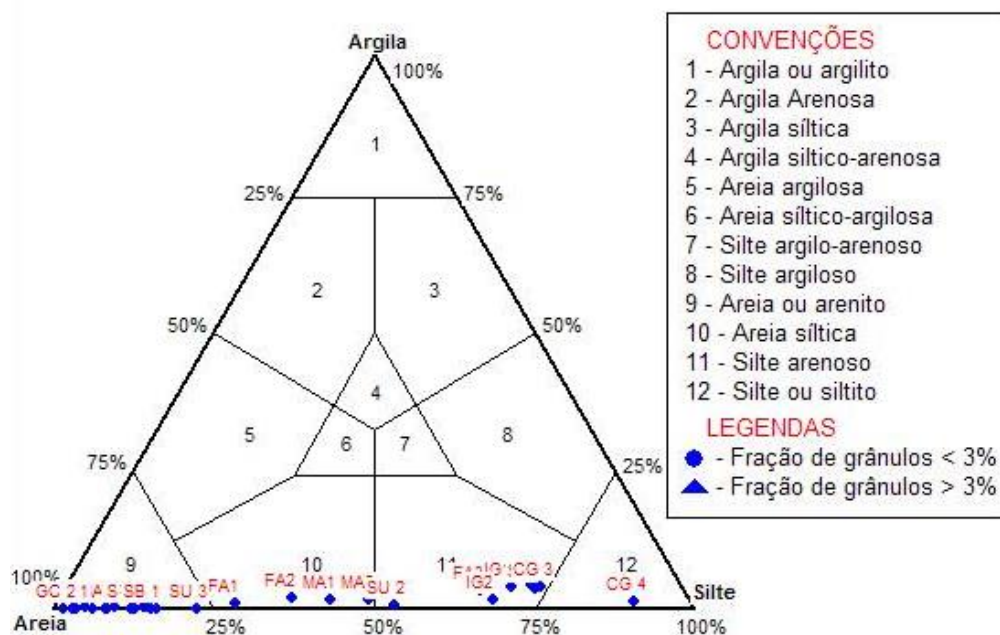
4.3.1 Granulometria

Como pode ser visualizado na Tabela 2, há um predomínio da fração areia na maior parte da área amostrada, à exceção das estações de Iguape e Coqueiro Grande. Estes locais (IG e CG) apresentam uma deposição preferencial de sedimentos finos e uma baixa seleção, características comuns em ambientes de baixa energia, sugerindo a inexistência de um mecanismo de transporte eficiente. Já a estação IG, cujo sedimento apresenta uma grande capacidade adsortiva, tende a registrar também altos teores de matéria orgânica assim como de metais.

Tabela 2 - Resultados analíticos de metais em sedimentos marinhos da área de estudo. Legenda: CA- Caipe, CG-Coqueiro Grande, FA-Fabrica de Asfalto, IG-Iguape, MA-Mataripe, SU-Suape, SB-Saubara. n= n° de amostras

Metais (mg kg ⁻¹)	CA (n=4)		CG (n=4)		FA (n=5)		IG (n=4)		MA (n=4)		SU (n=5)		SB (n=4)	
	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa	Média	Faixa
Cu	14,7	12,4-16,0	19,6	0-30,6	21,0	8,6-59,6	19,7	12,7-30,2	16,2	6,5-27,8	14,0	4,9-27,5	0,8	0-1,2
Zn	27,2	23,6-29,9	40,3	0,3-64,3	42,4	21,1-96,7	43,6	32,6-55,7	28,9	13,9-66,2	29,2	11,4-65,1	3,4	1,5-4,5
Mn	95,7	73,8-115,4	341,4	0-567,2	39,8	17,5-115,4	154,3	97,6-272,7	57,6	21,4-90,6	37,6	13,9-54,9	6,2	2,5-9,5
Fe	16540,8	14566,8-18487,9	30416,0	0-38189,3	11157,1	5583,5-31611,4	29648,6	22048,8-40237,3	15319,2	8288,3-19927,2	12788,2	7609,1-18383,2	2407,1	1012,2-3333,1
Cr	12,9	12,0-14,7	19,7	0-23,5	10,1	4,0-31,2	28,7	16,1-54,6	12,1	5,2-21,8	11,6	6,3-16,7	2,1	0,6-3,4
Ni	9,3	8,8-10,3	14,6	0,2-24,8	6,4	4,3-15,7	17,7	10,6-27,8	7,6	4,0-10,4	6,3	3,6-8,6	1,2	0,4-1,8
Cd	0,7	0,6-0,8	1,0	0,6-1,5	0,6	0,4-1,4	1,1	0,9-1,5	0,7	0,4-0,9	0,6	0,4-1,0	0,5	0,3-0,8
Pb	4,9	4,45-5,40	6,4	0-9,7	17,5	8,6-40,7	15,7	10,8-22,4	7,6	2,2-15,2	6,0	2,5-14,4	1,2	0,2-1,6
V	15,5	14,3-16,8	15,2	0,2-25,6	10,7	4,4-34,2	26,3	19,3-40,7	13,5	7,4-22,8	12,3	8,1-18,0	2,8	1,2-3,7
Ba	16,2	10,9-20,6	110,2	0-199,0	47,8	2,1-269,8	50,7	15,4-128,0	13,7	3,1-25,6	27,2	4,6-101,7	0,6	0-1,8
Granulometria (%)														
Areia	67,4	23,0-84,9	27,8	23,1-31,4	85,2	55,7-94,8	23,7	8,8-32,7	76,3	46,3-87,8	71,9	49,58-91,28	97,1	96,4-98,4
Silte	31,3	14,6-73,4	68,7	65,1-72,2	14,1	4,6-42,5	74,1	65,7-90,0	23,4	12,1-52,8	27,0	8,41-48,51	2,9	1,6-3,6
Argila	1,3	0,5-3,6	3,6	1,9-4,7	0,7	0,2-1,8	2,2	1,2-4,1	0,3	0,1-0,9	1,1	0,31-1,91	0,0	0-0,01
Parâmetros físico-químicos														
pH	6,9	6,5-7,2	7,6	7,1-8,1	7,9	7,1-9,0	6,1	4,6-7,2	7,5	7,2-7,9	7,3	5,8-8,7	7,1	7,0-7,2
Eh	8,0	-11; 40	-32,0	-62; -5	-38,2	-83; 1	59,0	-8; 141	-33,0	-54; -12	16,2	-82; 75	-4,8	-10; 6

Figura 2. Proporção das frações granulométricas por ponto de amostragem mensuradas nos sedimentos superficiais das estações amostrais da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.



Estudos evidenciaram que fácies arenosas são comuns nas Estações Caípe e Mataripe, estando diretamente associadas à desembocadura dos rios Caípe e Mataripe, assim como na Estação de Madre de Deus, referente às amostras coletadas em um canal (SILVA, 2011; VENTURINE et al., 2004). Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos no presente estudo, bem como os dados encontrados para as estações Saubara, Fabrica de Asfalto e Suape. Vale ressaltar que nestes trechos a hidrodinâmica tende a ser elevada, dificultando a deposição de partículas finas.

4.3.2 Analitos Metálicos

Comparando-se as concentrações dos metais entre as estações, apresentados na Tabela 2, observa-se que o Cu apresenta uma variação de médias entre 0,78 (SB) a 20,97 mg kg⁻¹ (FA), sendo que as amostras oriundas de CG (19,59) e IG (19,69) também obtiveram valores altos para este metal no presente estudo. As médias do metal Zn variaram entre 3,43 (SB) a 43,62 mg kg⁻¹ (IG), tendo também para CG e FA valores altos de 40,27 e 42,42 mg kg⁻¹, respectivamente. Para o metal Pb, as médias tiveram variação entre 1,15 (SB) e 17,53 mg kg⁻¹ (FA), assim como IG também obteve concentração média elevada de 15,69 mg kg⁻¹. Pode-se observar que o grupo dos analitos metálicos Cu, Zn e Pb apresentou as maiores concentrações nas regiões de FA, CG e IG em relação as demais estações, embora estes valores se encontrem dentro do limite estabelecido pelos órgãos de referência (NOAA, Environment Canadá) (Tabela 3).

Tabela 3: Tabela para comparação dos resultados da região norte e oeste da BTS com valores de referência e com sedimentos da Baía de Todos os Santos. NI: Não Informado. Em negrito os valores médios e os valores maiores que os encontrados

Elementos g.g ⁻¹	Valor Mínimo, Máximo e Média Aritmética	Valores de Referência do NOAA ¹		Valores de Referência do Environment Canadá ²		Norte da Baía de Todos os Santos	Baía de Todos os Santos	Norte da Baía de Todos os Santos
		Sedimento Marinho				Estado da Bahia ⁵	Estado da Bahia ⁶	Estado da Bahia ⁷
		TEL	PEL	TEL	PEL			
Zn	0,29-96,68 30,7	124	271,0	124	271,0	NI	78,0-116,0 94,2	18,7-73,3 46,0
Cu	0,0-59,62 15,13	18,7	108,2	18,7	108,2	2,63-230,0 30,91	38-83 48,67	12,4-35,3 23,85
Ni	0,21-27,83 9,02	15,9	42,8	15,9	42,8	NI	21-40 29,07	2,5-23,6 13,05
Cd	0,34-1,50 0,74	0,68	4,21	0,68	4,21	0,010-1,19 0,189	< 00,4-1,50 0,49	0,04-0,98 0,49
Pb	0,0-40,72 8,48	30,24	112,18	30,24	112,18	29,7-217 75,31	10,0 - 32,0 22,86	0,02-32,9 16,46
Cr	0,0-54,57 13,88	52,3	160,4	52,3	160,4	11,9-55,1 19,2	333,0-80,0 60,53	7,1-37,2 22,15
V	0,21-40,69 13,75	NI	NI	NI	NI	NI	36,0-117,0 71,47	9,1-60,4 34,75
Ba	0,0-269,79 38,04	NI	NI	NI	NI	NI	NI	3978,6 NI
Mn	0,0-567,21 104,64	NI	NI	NI	NI	5,86-608,0 136,6	3,07-132,72 54,39	98,1-683,1 390,6
Fe	0 40237,31 16896,72	NI	NI	NI	NI	NI	2.941-18.382 10127,0	5429,4 25005,3 15217,35

¹NOAA, (1999); ²ENVIRONMENT CANADÁ, (1999); ³UFBA, (1996); ⁴SANTOS, (2002);

⁵GARCIA, (2007).

As médias dos teores de Mn variaram de 6,18 (SB) a 341,37 mg kg⁻¹ (CG) e a estação de IG também obteve valor relativamente alto de 154,27 mg kg⁻¹ quando comparado as outras estações. Para o Fe, foram encontradas médias entre 2407,09 (SB) e 30416,02 mg kg⁻¹ (CG) e mais uma vez, valores altos para região de IG com 29648,56 mg kg⁻¹. Nota-se uma similaridade no comportamento do Mn e do Fe na área de estudo. O Cr apresentou médias entre 2,13 (SB) e 28,67 mg kg⁻¹ (IG), sendo que outra região com média relativamente alta foi CG com 19,65 mg kg⁻¹. O Ni obteve médias entre 1,24 (SB) e 17,70 mg kg⁻¹ (IG), e CG também obteve média elevada (14,63 mg kg⁻¹). O Cd variou entre 0,52 (SB) a 1,09 mg kg⁻¹ (IG), assim como a estação de IG a estação de CG obteve média elevada para este elemento (1,02 mg kg⁻¹) em relação às demais estações. Por fim, o elemento do V teve uma variação de 2,78 (SB) a 26,26 mg kg⁻¹ (IG) e a média do elemento Ba variou entre 0,57 (SB) e 110,18 mg kg⁻¹ (CG).

Pode-se observar que os analitos metálicos apresentaram menores valores em SB, estação em que foram encontradas as frações granulométricas mais grosseiras dos sedimentos (areia), dificultando assim a adsorção das referidas espécies no sedimento, possivelmente associado a heterodinâmica local. Esta informação está de acordo com os dados obtidos para as estações IG e CG, que contrariamente à SB, apresentou elevadas concentrações de metais e frações granulométricas mais finas (silte e argila) as quais proporcionam maior adsorção das espécies metálicas. Verifica-se que os teores de Cr, Ni, V estão de acordo com os valores de referência (NOAA, Environment Canadá), já o Cd está acima dos valores indicados pelo TEL (NOAA) para as regiões de IG e CG. Para uma melhor visualização, pode-se observar a Figura 3. Vale ressaltar que os valores de Cd encontrados neste estudo estão ainda maiores que aqueles encontrados por outros autores na BTS (UFBA, 1996; SANTOS, 2002; GARCIA et. al, 2007).

4.3.3 Análise Estatística

4.3.3.1 MATRIZ DE CORRELAÇÃO

Segundo a Tabela 4, todos os elementos apresentaram correlação negativa com a fração areia. As frações silte e argila apresentaram correlação apenas os elementos Ni, Cd, Cr, V, Mn, Fe e Zn. Já os elementos Ba, Cu e Pb não se correlacionam com a matéria orgânica, comportamento inverso aos demais metais. Sugere-se que a matéria orgânica juntamente com a granulometria são os principais parâmetros que controlam a

distribuição dos metais na área em estudo. Observando a Tabela 02, é possível identificar que Cu, Pb e Zn apresentaram as maiores concentrações na estação FA 5, área cujo sedimento é areia-siltica, conforme apresentado na Figura 2. As altas concentrações desses elementos metálicos podem estar associadas a uma contribuição de resíduos emitidos pelas indústrias localizadas no entorno da BTS. Já o bário apresentou correlação apenas com o manganês e o cádmio apresentou correlação com todos os elementos, exceto com o chumbo.

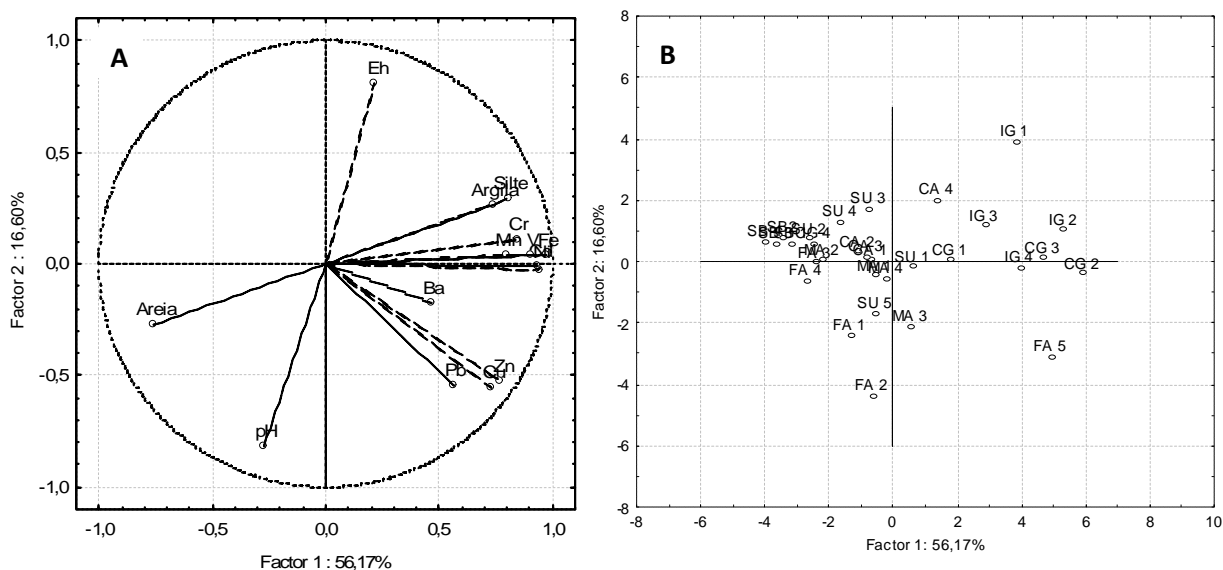
Figura 3: Matriz de correlação entre metais, granulometria, carbono e nitrogênio de sedimentos da BTS. (Os valores que apresentaram correlação significante, $p < 0,05$, estão apresentados em negrito).

	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn	C (%)	d13C	N (%)	d15N	pH	Eh	Areia	Silte	Argila	C/N
Ba	1,00																			
Cd	0,40	1,00																		
Cr	0,21	0,82	1,00																	
Cu	0,26	0,67	0,54	1,00																
Fe	0,45	0,93	0,87	0,68	1,00															
Mn	0,63	0,75	0,51	0,45	0,78	1,00														
Ni	0,51	0,89	0,76	0,69	0,96	0,82	1,00													
Pb	0,21	0,48	0,51	0,84	0,49	0,14	0,45	1,00												
V	0,30	0,86	0,94	0,67	0,94	0,58	0,86	0,56	1,00											
Zn	0,27	0,69	0,66	0,95	0,71	0,48	0,70	0,84	0,72	1,00										
C (%)	0,06	0,52	0,53	0,29	0,59	0,37	0,56	0,24	0,53	0,32	1,00									
d13C	0,41	0,05	-0,23	-0,11	-0,09	0,35	-0,06	-0,24	-0,23	-0,12	-0,26	1,00								
N (%)	0,10	0,67	0,64	0,45	0,69	0,45	0,65	0,34	0,69	0,47	0,83	-0,19	1,00							
d15N	0,11	0,46	0,38	0,42	0,51	0,48	0,49	0,06	0,46	0,44	0,20	0,17	0,32	1,00						
pH	0,11	-0,24	-0,41	0,13	-0,32	-0,09	-0,23	0,06	-0,39	0,12	-0,15	0,31	-0,25	-0,05	1,00					
Eh	-0,13	0,16	0,36	-0,15	0,25	0,03	0,17	-0,08	0,33	-0,13	0,16	-0,38	0,32	-0,01	-0,92	1,00				
Areia	-0,31	-0,67	-0,47	-0,38	-0,67	-0,66	-0,66	-0,20	-0,51	-0,38	-0,74	-0,10	-0,76	-0,42	0,25	-0,20	1,00			
Silte	0,28	0,75	0,64	0,36	0,74	0,67	0,71	0,21	0,63	0,40	0,80	0,03	0,82	0,40	-0,27	0,24	-0,95	1,00		
Argila	0,41	0,63	0,44	0,36	0,63	0,77	0,60	0,17	0,46	0,40	0,48	0,24	0,61	0,42	-0,25	0,22	-0,90	0,83	1,00	
C/N	0,09	-0,01	0,02	0,00	0,10	0,03	0,08	0,08	-0,01	0,00	0,59	-0,19	0,06	-0,12	0,21	-0,25	-0,23	0,23	0,02	1,00

4.3.3.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Os dados geoquímicos obtidos foram submetidos a outra avaliação estatística através da análise de componentes principais (PCA ó *Principal Components Analysis*). De acordo com esta avaliação, a primeira componente principal explicou 56,17% enquanto que a segunda componente explicou 16,6%, atingindo 72,77% da variância total acumulada, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 4. Análise de componentes principais dos analitos metálicos de sedimento da BTS.



De acordo com a PCA foi possível observar a afinidade da área de IG com os analitos metálicos Cr, V, Ni, Cd, Fe, Zn e Mn, além dos elementos C e N, cujos valores foram mais elevados quando comparados com as demais regiões. Os valores elevados de Mn e Ba apresentaram uma forte relação com a região de CG. Já FA5 apresenta maior afinidade com valores mais elevados dos metais Pb, Cu e Zn. Foi possível correlacionar também estas regiões com a porção granulométrica formada por sedimentos de granulometria fina silte e argila. Observou-se a formação de um grupo composto pelas estações SB, SU, MA e CA que se refere à porção oeste da BTS. Estas estações apresentaram os menores valores para os metais, C e N os quais estão relacionados com a granulometria arenosa conforme presente na Figura 5.

Foi possível correlacionar também as regiões de CG e IG com a porção granulométrica formada por sedimentos de granulometria fina silte e argila, assim como observar a contribuição do Eh que atua promovendo mudanças no perfil geoquímico nos substratos de manguezal.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O gradiente sedimentológico (granulometria) influenciou fortemente na variabilidade espacial verificada na concentração de metais, C e N na área de estudo. Comparado aos valores de referência, a área não apresenta toxicidade para a maioria dos metais, exceto Cd em algumas estações (FA e IG). Com relação a trabalhos já realizados

na BTS, observa-se que os teores das espécies metálicas reduziram ao longo do tempo, exceto para cádmio.

4.5 AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pela bolsa de mestrado concedida ao primeiro autor. Ao Programa de Pós-graduação em Geoquímica: petróleo e meio ambiente (POSPETRO) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e ao Laboratório de Estudos em Petróleo (LEPETRO/ UFBA) e ao Laboratório de Física Nuclear (UFBA) pelo apoio científico e financeiro a realização das análises químicas. Ao colega Henrique Assunção pela confecção dos mapas e gráficos granulométricos.

4.6 REFERÊNCIAS

- ANDRADE, C. L. N. **Biogeoquímica do ambiente estuarino do rio Passa Vaca em área urbana de Salvador, BA**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente), Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2011.
- BRACH-PAPA, C.; BOYER, P.; TERNAT, F.; AMIELH, M.; ANSELMET, F. Observation, analysis and modelling in complex fluid media: Settling classes for fine suspended particles. **C. R. Mecanique**, v. 334, p. 5606567, 2006.
- BURONE, L.; MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A.M.S.; RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern Brazil). **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v.75, p.77-90, 2003.
- CIFUENTES, L. A.; COFFIN, R. B.; SOLORZANO, L.; CANDENAS, W.; ESPINOZA, J.; TWILLEY, R. R.. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. **Estuarine Coastal and Shelf Science**. v.43, p. 781 ó 800, 1996.
- CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Valores orientadores para solo e água subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: 2005.
- COLE, M.L.; VALIELA, I.; KROEGER, K.D.; TOMASKY, G.L.; CEBRIAN, J.; WIGAND, C.; MCKINNEY, R.A.; GRADY, S.P.; DA SILVA, M.H.C. Assessment of a $\delta^{15}N$ isotopic method to indicate anthropogenic eutrophication in aquatic ecosystems. **Journal of Environmental Quality**, v.33, p.1246132, 2004.
- COSTA, A.B.; ZUCCHI, M.R.; AZEVEDO, A.E.G.; SANTOS, V.L.C.S.; BLOISE, A.C.; AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J. Caracterização da matéria orgânica de sedimento da Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ.; CELINO (org). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. p.1736187, 2008.

COVELLI, S.; FONTOLAN, G.; FAGANELI, J.; OGRINC, N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). **Marine Geology**, v.230, p. 29651, 2006.

CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas**. Relatório técnico. Salvador ó BA, 2000.

CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico ambiental do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos**. Salvador, p. 394, 2004.

CUKROV, N.; FRANCISKOVIC-BILINSKI, S.; MIKAC, N.; ROJE, V. Natural and anthropogenic influences recorded in sediments from the Krka river estuary (Eastern Adriatic coast), evaluated by statistical methods. **Fresenius Environ. Bull.** v.17, p. 8556863, 2008.

ENVIRONMENT CANADA. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Summary Tables**. Disponível em: < <http://www.ec.gc.ca>.> Acesso em 15 de agosto 2012.

FICHET, D.; RADENAC, G.; MIRAMAND, P. Experimental studies of impacts of harbours sediments resuspension to marine invertebrates larvae: Bioavailability of Cd, Cu, Pb, and Zn and toxicity. **Mar. Pollut. Bull.** v.36, p. 509-518, 1998.

FICHET, D.; RADENAC, G.; P. MIRAMAND. Experimental studies of impacts of harbour sediments resuspension to marine invertebrates larvae: bioavailability of Cd, Cu, Pb and Zn and toxicity. **Marine Pollution Bulletin.** v.36, p. 509-518, 1998.

FREDRIKSEN, S. Food web studies in a Norwegian kelp forest based on stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) analysis. **Marine Ecology Progress Series.** v. 260, p.71681, 2003.

GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, O. M. C. DE.; QUEIROZ, A. F. DE S.; ARGÔLO, J. L. Geoquímica de Sedimentos de Manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus ó BA. **Geochim. Brasil.**, v.21, p. 167 - 179, 2007.

GESAMP-GROUP OF EXPERTS ON SCIENTIFIC Aspects of Marine Pollution. Supplement to the Report of the Sixth Session: Review of Harmful Substances. **Provisional Version.** 1974.

GONÇALVES, F.T.T. Controles Limnológicos sobre a Formação de rochas geradoras de petróleo lacustres: o exemplo da bacia de Camamu, Nordeste do Brasil. São Paulo, UNESP, **Geociências**, v. 20, n.1, 5-23, 2001.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ; D.; GARRIDO-PÉREZ, M. C.; NEBOT-SANZ, E.; SALES-MÁRQUEZ, D. Source and Fate of Heavy Metals in Marine Sediments from a Semi-Enclosed Deep Embayment Subjected to Severe Anthropogenic Activities Water **Air Soil Pollut.** v. 221, p. 1916202, 2011.

GUERRA-GARCIA.; J.M. AND J.C.; GARCIA-GOMEZ. Oxygen levels versus chemical pollutions: Do they have similar influence on macro faunal assemblages? Acase study in a harbour with two opposing entrances. **Environ. Pollut.**, v.135, p. 281-291, 2005.

HARRIS, D.; HORWATH, W.R.; VAN KESSEL, C. Acid Fumigation of Soils to Remove Carbonates Prior to Total Organic Carbon or Carbon-13 Isotopic Analysis. **Soil Science Society of America Journal**. v. 65, p. 1853-1856, 2001.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. (Org). **Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos**. EDUFBA. Salvador ó Bahia. 306 p, 2009.

HOLTVOETH, J.; WAGNER, T.; SCHUBERT, C.J. Organic matter in river influenced continental margin sediments: The land-ocean and climate linkage at the Late Quaternary Congo fan (ODP site 1075). **Geochemistry Geophysics Geosystems**. v. 4, p.1-27, 2003.

HUERTA-DIAZ, M.A.; DELGADILLO-HINOJOSA,F.; HERNÁNDEZ-AYÓN,M.; SEGOVIA-ZAVALA, JA.; GARCIA-ESQUIVEL,Z.; LÓPEZ-ZÁRATE, H.; SIQUEIROS-VALENCIA.; A. GALINDO-BECT, S. Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the exemple of Ensenada na El Souzal, two harbors in Baja California, Mexico. **Mar Environ Res**. 2008.

LIMA, G.M.P., LESSA, G.C. The fresh-water discharge in Todos os Santos Bay (BA) and its significance to the general water circulation. **Revista Pesquisa**. v. 28, p.85-98, 2002.

LONG, E.R.; MCDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentration in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v 19, n 1, 1995.

MCCALLISTER, S.L.; BAUER, J.E.; CHERRIER, J.E.; DUCKLOW, H.W. Assessing sources and ages of organic matter supporting river and estuarine bacterial production: a multi-isotope ($\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$) approach. **Limnology and Oceanography**, v.49, p. 168761702, 2004.

MORILLO, J.; USERO, J.; GRACIA, I. Potential mobility of metals in polluted coastal sediments in two Bays of Southern Spain. **Journal of Coastal Research**, v.23, p.3526 361, 2007.

NOAA. Screening Quick Reference Tables. **National Oceanic And Atmospheric Administration**. USA, Seattle, 1999.

SANTOS, J.B. **Estudos geoquímicos em substrato lamoso em zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde ó Recôncavo Baiano: subsídios a um programa de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividades petrolíferas**. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) Universidade Federal da Bahia, Brasil: 142p, 2002.

SILVA, C. S., **Hidrocarbonetos saturados em sedimentos da zona mareal na Baía de Todos os Santos ó Bahia**. Monografia (Oceanografia) Universidade Federal da Bahia ó UFBA, 2011.

TISSOT, B. P. E WELT, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Berlin Heidelberg; New York; Tokyo : Springer- Verlag, Second revised and enlarged edition. 1984.

UFBA. **Programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos.** (RTF - Tomo IV). Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, 198p. 1996.

VENTURINI, N.; TOMMASI, L.R.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. Characterization of the benthic environment of a coastal area Adjacent to an oil refinery, Todos os Santos Bay (NE-Brazil). **Brazilian journal of oceanography**, v.52, p. 123-134, 2004.

ZHOU, F., GUO, H., & HAO, Z. Spatial distribution of heavy metals in Hong Kong's marine sediments and their human impacts: a GIS-based chemometric approach. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p.1372-1384, 2007.

5 CONCLUSÃO GERAL

Há um predomínio da fração areia na maior parte da área amostrada, à exceção das estações de Iguape e Coqueiro Grande. Estes locais (IG e CG) apresentam uma deposição preferencial de sedimentos finos e uma baixa seleção, características comuns em ambientes de baixa energia.

As maiores médias para carbono orgânico foram registradas na estação IG, o que pode estar relacionado com a baixa hidrodinâmica da baía e a presença de extensas áreas de manguezal, favorecendo assim concentrações mais elevadas já que a porcentagem de sedimentos finos e a vegetação favorecem as fontes de matéria orgânica. Comportamento distinto foi observado para a estação SB, a qual apresentou os menores valores de COT, estando estes relacionados à porcentagem de sedimentos mais grossos.

A relação molar C/N variou entre 7,34 (SB) e 38,99 (MA), indicando que os sedimentos da área em estudo recebem contribuições tanto de origem marinha e como terrestre. Os dados de isótopos de carbono corroboram com essa interpretação.

As concentrações dos metais apresentaram uma grande variabilidade. Pode-se inferir que os analitos metálicos apresentaram menores valores em SB, estação em que foram encontradas as frações granulométricas mais grosseiras dos sedimentos (areia), dificultando assim a adsorção das referidas espécies no sedimento. As estações IG e CG, contrariamente à SB, apresentou elevadas concentrações de metais e frações granulométricas mais finas (silte e argila) as quais proporcionam maior adsorção das espécies metálicas.

Em geral, as concentrações de Cr, Ni, V estão de acordo com os valores de referência (NOAA, Environment Canadá, GESAMP, CETESB). Os elementos Cu, Zn e Pb apresentaram elevadas concentrações nas regiões de FA, CG e IG, porém ainda encontram-se dentro do limite dos valores de referência. Já o Cd está acima dos valores indicados pelo TEL (NOAA) e GESAMP para as regiões de IG e CG.

Os dados do presente estudo comparados com outros previamente realizados na Baía de Todos os Santos, demonstram uma redução nos teores dos elementos metálicos, exceto para o Cd, sugerindo uma redução na toxicidade do ambiente em estudo para os demais metais avaliados.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

O enfoque de avaliação de impacto adotada neste trabalho envolveu a avaliação química em sedimento. Além da contribuição com a utilização dos dados de granulometria, análise elementar (C e N), isótopos estáveis e metais na caracterização do ambiente, seria aconselhável a utilização de outros níveis de abordagem na área de estudo, a exemplo:

- estudos dos hidrocarbonetos (saturados e insaturados) e biomarcadores de esgoto (esteróis) associados os parâmetros químicos já avaliados no presente estudo (isótopos estáveis, metais, C, N) em sedimento e água intersticial;
- análises ecotoxicológicas utilizando organismos de meiofauna oriundos na própria BTS;
- ampliar estudos na região do infralitoral;
- em áreas contaminadas, desenvolver e aplicar técnicas de remediação;

REFERÊNCIAS

ACEVEDO-FIGUEROA, D.; JIMÉNEZ, B. D.; RODRÍGUEZ-SIERRA, C. J. Trace metals in sediments of two estuarine lagoons from Puerto Rico. **Environmental Pollution**, v. 141, p.336-342, 2006.

ALVES, B. J. R.; ZATORELLI, L.; JATALIA, C. P.; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S. Emprego de Isótopos estáveis para o estudo do carbono e do nitrogênio no sistema solo - planta. In: AQUINO; ASSIS (Org). Processos biológicos no sistema solo ó planta. **Embrapa informação tecnológica**. p. 343 ó 368, 2005.

AMORIM, M. A.; MOREIRA TURCQ P. F.; TURCQ, B. J.; CORDEIRO, R. C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amaz.** v. 39, 2009.

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

BRACH-PAPA, C.; BOYER, P.; TERNAT, F.; AMIELH, M.; ANSELMET, F. Observation, analysis and modelling in complex fluid media: Settling classes for fine suspended particles. **C. R. Mecanique**. v. 334, p. 560-567, 2006.

BURONE, L.; MUNIZ, P.; PIRES-VANIN, A. M. S.; RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern Brazil). **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**. v. 75, p. 77-90, 2003.

CACCIA, V. G.; MILLERO, F. J. ; PALANQUES, A. The distribution of trace metals in Florida Bay sediments, **Marine Pollution Bulletin**, p. 1420-1433, 2003.

CANUEL, E. A. Relations between river flow, primary production and fatty acid composition of particulate organic matter in San Francisco and Chesapeake Bays: a multivariate approach. **Organic Geochemistry**. v. 32, p. 563-583, 2001.

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R. **Caracterização da matéria orgânica sedimentar da Baía de Guanbara através de marcadores moleculares**. Anuário do Instituto de Geociências ó UFRJ. 2003.

CETESB. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. **Valores orientadores para solo e água subterrâneas no estado de São Paulo**. São Paulo: 2005.

CIFUENTES, L. A.; COFFIN, R. B.; SOLORZANO, L.; CANDENAS, W.; ESPINOZA, J.; TWILLEY, R. R. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary. **Estuarine Coastal and Shelf Science**. v.43, p. 781-800, 1996.

COLE, M. L.; VALIELA, I.; KROEGER, K. D.; TOMASKY, G. L.; CEBRIAN, J.; WIGAND, C.; MCKINNEY, R. A.; GRADY, S. P. & DA SILVA, M. H. C. Assessment of a $\delta^{15}N$ isotopic method to indicate anthropogenic eutrophication in aquatic ecosystems. **Journal of Environmental Quality**. v. 33, p.124-132, 2004.

- CORDEIRO, L.G.M.S. **Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçu ó Sarapuí noroeste da Baía de Guanabara (RJ)**. Dissertação (Mestrado de Química), PUC ó RJ, 2006.
- COSTA, A.B.; ZUCCHI, M.R.; AZEVEDO, A.E.G.; SANTOS, V.L.C.S.; BLOISE, A.C.; AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J. Caracterização da matéria orgânica de sedimento da Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ e CELINO (Org). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. p.1736187, 2008.
- COVELLI, S.; FONTOLAN, G.; FAGANELI, J.; OGRINC, N. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). **Marine Geology**. v. 230, p. 29651, 2006.
- CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas**. Relatório técnico. Salvador ó BA. 2000.
- CRA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico ambiental do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos**. Salvador. 394 p, 2004.
- CUKROV, N.; FRANCISKOVIC-BILINSKI, S.; MIKAC, N., ROJE V. Natural and anthropogenic influences recorded in sediments from the Krka river estuary (Eastern Adriatic coast), evaluated by statistical methods. **Fresenius Environ. Bull.** v.17, p.8556 863, 2008.
- DACHS, J.; BAYONA, J. M.; FILLAUX, J.; SALIOT, A.; ALBAIGES, J. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. **Marine Chemistry**. v. 65, p. 195-210, 1999.
- ENGEL, M.H.; MACKO, S.A. Organic Geochemistry: Principles and Applications. **New York and Londum: Plenum Press**, v.11, p.271- 546, 1993.
- ENVIRONMENT CANADA **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Summary Tables**. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca>. Acesso em setembro de 2012.
- FENILI, L. H.; GOMES, C. C.; ROCHA, V. F.; ZANIN, G. R.; MASUTTI, M. B.; GONÇALVES, C.; SILVÉRIO, P. F.; LIMA, S. N. P. Avaliação da concentração de metais e arsênio e sua relação com granulometria e ensaios ecotoxicológicos no canal do Porto de Santos. In: **V Simpósio Brasileiro de Oceanografia**, Santos, SP. Anais do V Simpósio Brasileiro de Oceanografia, 2011.
- FICHET, D.; RADENAC, G.; MIRAMAND, P. Experimental studies of impacts of harbours sediments resuspension to marine invertebrates larvae: Bioavailability of Cd, Cu, Pb, and Zn and toxicity. **Mar. Pollut. Bull.** v.36, p. 509-518, 1998.
- FLORENTINE, C. (2007) Stable isotope analysis of sedimentary organic matter from bioluminescent Bays in: Vieques, Puerto Rico, suggest a link between mangrove decay

and bioluminescence. **In: 20th Annual Keck Symposium**, p. 143. Disponível em: <http://keck.wooster.edu/publications>. Acesso em: 10 jul de 2011.

FREDRIKSEN, S. Food web studies in a Norwegian kelp forest based on stable isotope ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) analysis. **Marine Ecology Progress Series**. v. 260, p. 71681, 2003.

FRY, B.; SHERR, E.B. ^{13}C measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. **Contributions in Marine Science**. v.27, p. 13647, 1984.

GARCIA, K. S.; OLIVEIRA, O. M. C. DE; QUEIROZ, A. F. DE S.; ARGÔLO, J. L. Geoquímica de Sedimentos de Manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus ó BA. **Geochim. Brasil**. v. 21, p.167 - 179, 2007.

GARCIA, K.S. **Biodisponibilidade e toxicidade de contaminantes em sedimentos na porção Nordeste da Baía de Todos os Santos**. Tese (Geoquímica ambiental) Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2009.

GESAMP. GROUP OF EXPERTS ON SCIENTIFIC **Aspects of Marine Pollution. Supplement to the Report of the Sixth Session: Review of Harmful Substances**. Provisional Version, 1974.

GONÇALVES, F.T.T. Controles Limnológicos sobre a Formação de rochas geradoras de petróleo lacustres: o exemplo da bacia de Camamu, Nordeste do Brasil. São Paulo, UNESP, **Geociências**, v. 20, p. 5-23, 2001.

GONZÁLEZ - FERNÁNDEZ; D.; GARRIDO-PÉREZ, M. C.; NEBOT-SANZ, E.; SALES-MÁRQUEZ, D. Source and Fate of Heavy Metals in Marine Sediments from a Semi-Enclosed Deep Embayment Subjected to Severe Anthropogenic Activities **Water Air Soil Pollut**. v. 221, p. 1916202, 2011.

GUERRA-GARCIA, J.M.; J.C. GARCIA-GOMEZ. Oxygen levels versus chemical pollutions: Do they have similar influence on macro faunal assemblages? A case study in a harbour with two opposing entrances. **Environ. Pollut**. v.135, p. 281-291, 2005.

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

HARRIS, D.; HORWATH, W.R.; VAN KESSEL, C. Acid Fumigation of Soils to Remove Carbonates Prior to Total Organic Carbon or Carbon-13 Isotopic Analysis. **Soil Science Society of America Journal**. v. 65, p. 1853-1856, 2001.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. (Org). **Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos**. EDUFBA. 306 p. Salvador , Bahia. 2009.

HOLTVOETH, J.; WAGNER, T.; SCHUBERT, C.J. Organic matter in river influenced continental margin sediments: The land-ocean and climate linkage at the Late Quaternary Congo fan (ODP site 1075). **Geochemistry Geophysics Geosystems**. v. 4, p. 1-27, 2003.

HUERTA-DIAZ, M.A.; DELGADILLO-HINOJOSA,F.; HERNÁNDEZ-AYÓN,M.; SEGOVIA-ZAVALA, JA.; GARCIA-ESQUIVEL,Z.; LÓPEZ-ZÁRATE, H.;

SIQUEIROS-VALENCIA, A. GALINDO-BECT,S. Diagnosis of trace metal contamination in sediments: the exemple of Ensenada na El Souzal, two harbors in Baja California, Mexico. **Mar Environ Res.** 2008.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**, 397p. 2000.

JAFFÉ, R.; MEAD, R.; HERNANDEZ, M. E.; PERALBA, M. C.; DIGUIDA, O. A., Originand transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: acomparative, biomarker-related study. **Organic Geochemistry.** v. 32, p. 507-526. 2001.

KOLASINSKI, J.; KAEHLER, S.; JAQUEMET, S. Distribution and sources of particulate organic matter in a mesoscale eddy dipole in the Mozambique Channel (south-western Indian Ocean): Insight from C and N stable isotopes. **Journal of Marine Systems.** v. 96, p.1226131, 2012.

LIMA, G.M.P., LESSA, G.C. The fresh-water discharge in Todos os Santos Bay (BA) and its significance to the general water circulation. **Revista Pesquisas**, v.28, p. 85-98. 2002.

LONG, E.R.; MCDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentration in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v 19, 1995.

MCCALLISTER, S.L.; BAUER, J.E.; CHERRIER, J.E.; DUCKLOW, H.W. Assessing sources and ages of organic matter supporting river and estuarine bacterial production: a multi-isotope ($\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, and $\delta^{15}\text{N}$) approach. **Limnology and Oceanography.** v. 49, p. 168761702, 2004.

MEYERS, P. A preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology.** v. 114, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry.** v. 27, p. 213-250, 1997.

MORILLO, J.; USERO, J.; GRACIA, I. Potential mobility of metals in polluted coastal sediments in two Bays of Southern Spain. **Journal of Coastal Research.** v.23, p.3526 361, 2007.

NOAA. Screening Quick Reference Tables. **National Oceanic And Atmospheric Administration.** USA, Seattle. 1999.

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

PETERSON, B. J.; HOWARTH, R. W.; GARRIT, R. H. Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs. **Science.** v. 227, p. 1361 ó 1363. 1987.

- PRAHL, F. G., L. A.; MUEHLHAUSEN, D. L. Z. Further evaluation of longchain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 1988.
- QUEIROZ, A. F.; CELINO, J.J. Manguezais e ecossistemas estuarinos da Baía de Todos os Santos. In: **Avaliação de Ambientes na Baía de Todos os Santos**. Salvador, PROAMB, UFBA. 2008.
- SAITO, Y.; NISHIMURA, A.; MATSUMOTO, E. Transgressive sand sheet covering the shelf and upper slope off Sendai, Northeast Japan. **Marine Geology**. v. 89, p. 249-258, 1989.
- SALIOT, A.; LAUREILLARD, J.; SCRIBE, P.; SICRE, M. A. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. **Marine Chemistry**. v. 36, p. 233-248, 1991.
- SALIOT, A.; PARRISH, C. C.; SADOUNI, N.; BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; CAUWET, G. Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwest Black Sea mixing zone. **Marine Chemist.**, v. 79, p. 242-259, 2002.
- SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, 349p. 1984.
- SANTOS, J.B. **Estudos geoquímicos em substrato lamoso em zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde ó Recôncavo Baiano: subsídios a um programa de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividades petrolíferas**. Dissertação (Mestrado Geoquímica ambiental) Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, 142p. 2002.
- SILVA, C. S., **Hidrocarbonetos saturados em sedimentos da zona mareal na Baía de Todos os Santos ó Bahia**. Monografia (Oceanografia) Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia ó UFBA, 2011.
- STEFENS, J.L. **Caracterização molecular de compostos orgânicos biogênicos e antropogênicos em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas Rio de Janeiro (RJ)**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- TISSOT, B. P. E WELT, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Berlin ; Heidelberg; New York; Tokyo : Springer- Verlag, Second revised and enlarged edition. 1984.
- UFBA. **Programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos**. (RTF - Tomo IV). Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, 198p. 1996.
- VENTURINI, N.; TOMMASI, L.R.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. Characterization of the benthic environment of a coastal area Adjacent to an oil refinery, todos os santos bay (ne-brazil). **Brazilian journal of oceanography**. v. 52, p.123-134, 2004.

ZHOU, F.; GUO, H.; HAO, Z. Spatial distribution of heavy metals in Hong Kong's marine sediments and their human impacts: a GIS-based chemometric approach. **Marine Pollution Bulletin**. v. 54, p. 1372-1384, 2007.

ZHOU, J.; WU, Y.; ZHANG, J.; KANG, Q.; LIU, Z. Carbon and nitrogen composition and stable isotope as potential indicators of source and fate of organic matter in the salt marsh of the Chanjiang Estuary, China. **Chemosphere**, 2006.

ZIMMERMAN, A. R.; CANUEL, E. A. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition. **Marine Chemistry**. v. 69, p. 117-137, 2000.