



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

ALEXANDRE DACORSO DALTRO MILAZZO

**BIODISPONIBILIDADE E BIOCONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ECOSISTEMA
MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS
SANTOS, BAHIA, BRASIL.**

Salvador – Bahia
Julho de 2011

ALEXANDRE DACOROSO DALTRO MILAZZO

**BIODISPONIBILIDADE E BIOCONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ECOSISTEMA
MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS
SANTOS, BAHIA, BRASIL.**

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

Orientador: Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz

Salvador – Bahia
Julho de 2011

M528 Milazzo, Alexandre Dacorso Daltro

Biodisponibilidade e bioconcentração de metais em ecossistema manguezal do estuário do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. / Alexandre Dacorso Daltro Milazzo. - Salvador, 2011.
83f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz
Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Geoquímica:
Petróleo e Meio ambiente, Universidade Federal da Bahia, Instituto de
Geociências, 2011.

1. Ecossistema –Todos os Santos, Baía de (Ba) . 2. Rio São Paulo (Ba).
3. Sedimentos. 4. Metais. 5. Biogeoquímica. I. Cruz, Manoel Jerônimo
Moreira. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Geociências. III.
Título.

CDU: 502.51(282)(813.8)

**“BIODISPONIBILIDADE E BIOCONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ECOSSISTEMA
MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS
SANTOS, BAHIA, BRASIL”.**

por

**Alexandre Dacorso Daltro Milazzo
(Biologia, Universidade Católica do Salvador – UCSal – 2007, Salvador – Bahia)**

Orientador: Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

MESTRE EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE

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

APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Manoel Jerônimo Moreira Cruz
Profª. Dra. Marlene Campos Peso de Aguiar
Profª. Dra. Olga Maria Fragueiro Otero

Data da defesa pública: 15/07/2011

Salvador – Bahia
Julho de 2011

A toda minha família, aos meus amigos do peito e a todos aqueles que contemplam a natureza.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que fazem parte da minha família, em especial ao meu pai e minha mãe, que sem eles eu não estaria podendo realizar este sonho e a minha esposa que foi fundamental nos momentos de apoio de ajuda ao trabalho.

Ao professor Jerônimo que aceitou me orientar durante esse período e por me ajudar na construção deste trabalho.

As professoras Marlene e Olga que aceitaram fazer parte da banca examinadora.

Aos professores do curso de pós-graduação em Geoquímica pelas aulas ministradas e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao professor Landin, por ajudar a realizar as análises de granulometria.

Ao meu amigo Eduardo pelas ajudas durante todo o período do curso.

Aos amigos do mestrado, Rose, Ícaro, Alex, Consuelo, Bruno, Tainá, Antônio pelas ajudas nas atividades de campo e pelo companheirismo durante o curso.

A Mariana por ajudar nos duros procedimentos de laboratório e também nos de campo.

A Rafael por ter-se disposto a ajudar nos procedimentos relacionados à granulometria e também na amizade.

Aos técnicos Gisele, Jorginho, Marcos e Sarah que ajudaram muito nas atividades de laboratório.

A Izabel, Naná e a Cícero pelas ajudas na parte administrativa do curso.

Aos pescadores e marisqueiros da região do rio São Paulo pela ajuda no campo e principalmente na coleta das ostras.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado que financiou o projeto e possibilitou a execução do mesmo.

A todos aqueles que direta ou indiretamente ajudaram para que eu pudesse terminar esta fase na minha carreira.

“Nada me surpreende mais do que o homem, ele acaba com a sua saúde para conseguir dinheiro, depois gasta todo seu dinheiro para recuperar a saúde, vive como se nunca fosse morrer e morre sem nunca ter vivido”

Dalai Lama

RESUMO

Os riscos inerentes aos diversos tipos de ecossistemas presentes na natureza com elevadas concentrações de metais nos seus diversos segmentos tem contemplado a implementação de um conjunto de estratégias com ênfase em minimizar os danos aos manguezais a partir da reorganização de operações dirigidas ao enfrentamento de problemas específicos do ambiente. Estudar o comportamento geoquímico deste tipo de ecossistema pode ajudar a minimizar os impactos sofridos. O presente trabalho teve por objetivo estudar a biodisponibilidade de seis metais (Zn, Fe, Mn, Cu, Ni e Al) nas águas superficiais e nos sedimentos assim como verificar a bioconcentração dos mesmos metais em moluscos bivalves *Cassostrea rhizophorae* no manguezal localizado no estuário do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Outro tópico analisado foi verificar a influencia da sazonalidade (período seco e chuvoso) sobre os resultados encontrados. Com a determinação das concentrações nas águas superficiais dos elementos metálicos foi verificado que na estação seca a concentração de $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ para Mn, $0,44 \text{ mg L}^{-1}$ para o Ni na fração total e $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ para Cu na fração dissolvida permite afirmar que o estuário já se encontra num estado que requer uma determinada atenção, pois estes valores estão acima dos limites permitidos pela Resolução CONAMA 357 de 2005. Foi verificado também que a granulometria dos sedimentos influenciam na distribuição e na biodisponibilidade dos metais. Nos moluscos as concentrações de metais para os elementos Cu e Zn estão muito acima dos valores permitidos por órgãos internacionais (NOAA). A pesquisa notou que a diferença dos índices pluviométricos entre a estação seca e chuvosa foi fundamental para mudar o comportamento geoquímico dos metais estudados no estuário citado. O estudo constatou também que a ocupação, de maneira desordenada, por parte dos seres humanos na região do estuário contribui diretamente para a deterioração deste ecossistema, pois as concentrações de fósforo total, geradas através do lançamento de efluentes domésticos, em alguns pontos estão acima dos limites permitidos pela CONAMA 357. Tais resultados além de prejudicarem o ecossistema em questão, podem acabar gerando problemas na população local, que é dependente deste estuário. Desta forma pode-se constatar que este estuário carece de novos estudos que monitorem as concentrações dos elementos metálicos e também sejam realizados novos estudos com outros organismos a fim de verificar a contaminação em outros organismos deste ecossistema.

Palavras-chave: metais, comportamento geoquímico, biodisponibilidade, bioconcentração, sazonalidade.

ABSTRACT

The risks inherent in various types of ecosystems found in nature with high concentrations of metals in their various segments have included the implementation of a set of strategies with an emphasis on minimizing the damage to mangroves from the reorganization of operations directed to the specific problems facing the environment. To study the geochemical behavior of this type of ecosystem can help minimize the impacts suffered. This work aimed to study the bioavailability of six metals (Zn, Fe, Mn, Cu, Ni and Al) in surface water and sediments as well as check the bioconcentration of these metals in bivalve molluscs *Cassostrea rhizophorae* located in the mangrove estuary Rio Sao Paulo, Bahia de Todos os Santos, Bahia, Brazil. Another topic discussed was to investigate the influence of seasonality (dry and rainy season) on the results. With the determination of concentrations in surface waters of the metallic elements was found that in the dry season concentration of 0.25 mg L^{-1} for Mn, 0.44 mg L^{-1} to the fraction of total Ni and 0.12 mg L^{-1} for Cu in the dissolved fraction can say that the estuary is already in a state that requires a particular attention, because these values are above the limits allowed by CONAMA Resolution 357 of 2005. We also noticed that the influence of sediment grain size distribution and bioavailability of metals. In bivalve metal concentrations for the elements Cu and Zn are much higher than the values allowed by international agency (NOAA). The survey noted that the difference in rainfall between the dry and rainy seasons was instrumental in changing the behavior of metals geochemical studies cited in the estuary. The study also found that the occupation, all jumbled on the part of humans in the region of the estuary directly contributes to the deterioration of this ecosystem, because the concentrations of total phosphorus, generated through the release of domestic sewage in some areas are over extent permitted by CONAMA 357. These results as well as harming the ecosystem in question, may end up causing problems in the local population, which is dependent on the estuary. Thus one can see that this estuary is needed for further studies that monitor the concentrations of metallic elements and are also new studies with other agencies to verify the contamination of other organisms of this ecosystem.

Keywords: metals, geochemical behavior, bioavailability, bioconcentration, seasonality.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	METAIS: CARACTERIZAÇÃO.....	11
1.2	BIODISPONIBILIDADE E BIOCONCENTRAÇÃO.....	13
1.3	DISPONIBILIDADE DE METAIS.....	15
1.4	MOLUSCOS: <i>CASSOSTREA RHIZOPHORAE</i> (GUILDING, 1828).....	15
1.5	ÁREA DE ESTUDO.....	17
1.6	IMPACTO AMBIENTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	19
2	OBJETIVOS.....	21
2.1	OBJETIVO GERAL.....	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3	METODOLOGIA.....	22
3.1	REVISÃO DE LITERATURA.....	22
3.2	TRABALHOS DE CAMPO E LABORATÓRIO.....	22
3.2.1	Atividades de laboratório e análises químicas.....	25
3.2.1.1	Águas superficiais.....	25
3.2.1.2	Sedimentos.....	26
3.2.1.3	Moluscos bivalves.....	28
3.3	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.....	29
4	CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	31
5	BIOCONCENTRATION OF METALS IN <i>Cassostrea rhizophorae</i> (GUILDING, 1828) IN THE MANGROVE OF THE ESTUARY OF SÃO PAULO RIVER, TODOS OS SANTOS BAY.....	37
6	BIODISPONIBILIDADE E BIOCONCENTRAÇÃO SAZONAL (SECO E CHUVOSO) DE METAIS NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL.....	52
7	CONCLUSÕES.....	70
8	REFERÊNCIAS.....	72
9	APÊNDICES.....	79

APRESENTAÇÃO

O presente trabalho é dividido em capítulos, 9 ao todo. O primeiro capítulo é a introdução, na qual é realizada uma discussão inicial sobre os temas do trabalho, são apresentadas as justificativas para a realização do mesmo assim como uma discussão sobre os metais, as características e suas implicações no ambiente. Também são abordados neste capítulo a espécie utilizada e suas características e no fim desta seção também é apresentado as características da região estudada, assim como os impactos causados às águas superficiais.

No segundo capítulo são apresentados os objetivos da dissertação.

No terceiro capítulo é apresentada e discutida a metodologia utilizada e os procedimentos em laboratório.

Os capítulos 4, 5 e 6, são compostos pelos artigos submetidos às revistas científicas.

Capítulo 4. Artigo 1, intitulado “**CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS**” no qual é apresentado no formato final da submissão, com exceção das imagens para: *Caderno de Geociências*. As normas de submissão desta revista se encontram no anexo 1. Neste artigo são abordados os temas da concentração de metais no estuário do rio São Paulo e comparação com as resoluções vigentes em águas superficiais.

Capítulo 5. Artigo 2, intitulado “**BIOCONCENTRAÇÃO DE METAIS EM *Cassostrea rhizophorae* (GUILDING, 1828) DO MANGUEZAL DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BA**” onde apresenta a concentração de metais em moluscos e a relação com a disponibilidade nas águas e nos sedimentos do estuário estudado. Sendo apresentado no formato final da submissão exigido pelo periódico ao qual foi submetido.

Capítulo 6. Artigo 3, intitulado “**Biodisponibilidade e bioconcentração sazonal (seco e chuvoso) de metais no estuário do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**” compara as concentrações de elementos metálicos encontradas nas águas, sedimentos e moluscos do estuário entre uma estação seca e outra chuvosa. E também se apresenta no formato ao qual o periódico exige para ser submetido.

No capítulo 7, Conclusões, são feitas as considerações finais sobre o trabalho realizado, assim como sugestões para trabalhos futuros nas áreas de biodisponibilidade e bioconcentração de metais em áreas de manguezal.

No capítulo 8, das “Referências” é apresentada toda a base bibliográfica e os autores utilizados na construção desta dissertação, assim como dos artigos submetidos.

No último capítulo, 9, “Apêndices” estão disponíveis os dados que não foram incluídos no corpo dos artigos científicos submetidos.

1 INTRODUÇÃO

A Baía de Todos os Santos é uma região que abriga diversos ecossistemas com uma biodiversidade característica de fauna e flora associadas, além de inúmeras atividades industriais, como por exemplo a indústria têxtil, atividades petrolíferas e petroquímicas. Essas atividades acarretam valores econômicos para a sociedade, em contrapartida vem contribuindo para a deterioração do meio ambiente (QUEIROZ; CELINO, 2008). Essa degradação pode causar prejuízos diretos para toda a biota dessa região e de regiões próximas, atingindo direta ou indiretamente os seres humanos.

Nessa baía encontra-se o estuário do rio São Paulo, onde existe um importantíssimo ecossistema submetido às diversas atividades antrópicas: os manguezais. Ecossistemas localizados em regiões de zonas costeiras que servem de transição entre os ambientes terrestres e marinhos, no qual acontece o encontro das águas dos rios com o mar, estando sujeito ao regime das marés (RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008), favorecendo grandes variações de pH, Eh e condições permanentemente redutoras para os sedimentos (MASUTTI et al., 2000). Possui uma vegetação com poucas espécies, mas caracteriza-se por uma área de grande produtividade primária devido ao acúmulo de matéria orgânica, fazendo com que seja um respeitável segmento da cadeia alimentar (RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008).

A fauna dos manguezais também é bastante importante, devido que, nele se alimentam e reproduzem aves, peixes, moluscos e crustáceos. Muitos desses animais são recursos pesqueiros indispensáveis para as populações próximas a essas localidades (CARVALHO, 2007).

Os elementos químicos que se encontram no manguezal são importantes para a manutenção de condições favoráveis para os meios bióticos e abióticos, entre eles, os metais. Esses elementos são bons condutores de eletricidade, com alta densidade e que em concentrações ideais contribuem para atividades de vários organismos (PEKEY et al., 2004). Além de já se encontrarem naturalmente no ambiente esses elementos são introduzidos pelo homem, modificando as concentrações naturais, acarretando problemas ao ecossistema como, por exemplo, elevar as concentrações naturais de determinados metais nos organismos (COSTA,

2007). O conhecimento do comportamento destes metais de acordo com suas características e a essencialidade para a matéria viva, é de muita relevância. Sendo necessários estudos para estes elementos e suas implicações aos ecossistemas.

Uma das formas de estudar esses elementos é avaliando a biodisponibilidade e a bioconcentração destes nos ambientes onde se encontram. Com esses tópicos de estudo pode-se ter uma avaliação de boa qualidade sobre o ecossistema estudado, pois se pode estudar mais de uma matriz do ecossistema, sedimentos, água superficial e material biológico, por exemplo, o que irá refletir, com um bom grau de confiabilidade, o estado do ambiente avaliado (VINCENTE-MARTORELL et al., 2009).

Nas últimas décadas, a conscientização com relação aos problemas ambientais relacionados com a preservação dos ecossistemas naturais e a melhoria de vida da população têm crescido bastante. A gestão de ambientes naturais e seminaturais têm-se revelado importante, onde a pesquisa ecológica torna-se uma ferramenta capaz de detectar impactos e ainda prever a longo e médio prazo os possíveis efeitos de perturbações nos ecossistemas (SCHINDLER, 1987).

1.1 METAIS: CARACTERIZAÇÃO

Os metais podem ser divididos em três categorias diferentes de acordo com suas atividades biológicas: (i) metais essenciais (ex: Mn, Na, K, Mg, Ca, Fe, Ni, Cu e Zn) tendo funções biológicas conhecidas e específicas em processos como a catálise enzimática de hidrólise e reações de oxidação e/ou redução, sendo também importantes no transporte e armazenamento de moléculas menores, tais como oxigênio (OLIVEIRA et al., 2008); (ii) metais tóxicos (ex: Al, Cd, Hg e Pb) que não tem funções conhecidas e que em altas concentrações acabam interferindo no metabolismo, na ação de enzimas e de outros agentes bioquímicos de seres aquáticos e humanos (JESUS et al., 2003) e (iii) metais indiferentes (ex: Rb, Cs e Sr) que não tem função específica e suas presenças em microorganismos, podem refletir as características geológicas ou ambientais de um local (BEVERIDGE et al., 1997). As informações sobre o comportamento destes metais sobre suas características e importância aos seres vivos é de muita importância nas pesquisas em ecossistemas de manguezal.

Os metais Zinco, Cobre, Manganês, Ferro e Níquel são metais essenciais que tem importância especial, pois desempenham funções muito importantes no metabolismo de diversos animais, inclusive nos moluscos bivalves. O Zn é um elemento que se liga firmemente a macromoléculas, particularmente proteínas, e também tem função nas proteínas ligantes de DNA (JESUS et al., 2003), importante para o desenvolvimento e função das células vivas, apresentando grande mobilidade num pH abaixo de 7 (JESUS, 2011).

O Cu é um elemento que é responsável pela transferência de elétrons numa das etapas da cadeia respiratória (OLIVEIRA et al., 2008), um micronutriente essencial, necessário para o crescimento dos organismos aquáticos. Tal metal se transporta facilmente na forma dissolvida e fixa-se rapidamente aos sedimentos (JESUS, 2011).

O Mn é encontrado naturalmente em rochas ígneas e também produzido em grande escala por indústrias químicas. Na água assume uma coloração negra e pode provocar distúrbio neurológico nos seres humanos (JESUS, 2011).

O Ferro, mesmo sendo um elemento essencial (JESUS et al., 2003), pode provocar doenças hepáticas e cardíacas, diabetes, disfunções hormonais e do sistema imunológico e também alterações na pigmentação da pele quando estiver em excesso no organismo. Tal elemento chega ao ambiente através das rochas, de forma natural, ou através de efluentes industriais e mineração por ação antrópica (JESUS, 2011).

O Níquel é um metal freqüentemente encontrado em efluentes líquidos proveniente de siderúrgicas, refinaria de petróleo, fábricas de fertilizantes e de papel e celulose, assim com através da queima de combustíveis fosseis. Em solos e sedimentos tal elemento precipita-se na superfície dos óxidos. O Ni em excesso pode ser carcinogênico (JESUS, 2011).

Já entre os metais tóxicos podemos destacar o Cd e o Pb, elementos que em concentrações elevadas acabam por interferir no metabolismo dos bivalves e o Al, que são tóxicos as bactérias da solo (JESUS et al., 2003).

O Alumínio é considerado um metal tóxico devido à decorrência da solubilização de aluminossilicatos nos solos em decorrências das chuvas ácidas, que ao chegarem ao solo podem trazer problemas em horticulturas (FLIS et al., 1993).

Os metais, em concentrações naturais nos organismos, normalmente atuam de forma benéfica, ajudando em diversas atividades importantes citadas acima. Contudo, o crescimento industrial e a conseqüente produção de resíduos, entre outros fatores, tem feito com que as concentrações naturais dos metais se alterem nos organismos, chegando a limites não aceitáveis por parte dos órgãos de fiscalização (BRASIL, 2005). Tal situação pode contribuir para a degradação de organismos assim como a deterioração de ecossistemas.

1.2 BIODISPONIBILIDADE E BIOCONCENTRAÇÃO

Uma das formas de estudar esses elementos é avaliando a sua biodisponibilidade e a bioconcentração nos organismos dos ambientes onde eles se encontram. A fração biodisponível é determinada como a fração da concentração total de metais em cada reservatório abiótico que é captado pelos organismos (VINCENTE-MARTORELL et al., 2009), ou seja, é a medida do potencial que um elemento químico tem para ser absorvido pelos seres vivos, estando diretamente relacionada com a forma química deste composto no ambiente (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008). A bioconcentração reflete a concentração de determinado elemento encontrado nos tecidos dos animais, sendo que alguns podem acumular metais em concentrações diretamente proporcionais às encontradas no ambiente, o que os torna reguladores parciais das concentrações de cátions em seus corpos (MASUTTI et al., 2000).

É importante salientar que a concentração indicada pelo animal não é apenas função da concentração do produto no ambiente, mas também do período que o organismo fica exposto ao elemento. Devido a tal situação, uma exposição prolongada a uma baixa concentração disponível de um determinado elemento pode muitas vezes ocasionar elevadas concentrações no organismo (PENTEADO; VAZ, 2001).

Os metais normalmente alcançam o manguezal através das marés, incorporados na matéria em suspensão ou dissolvidos e podem ser incorporados na fase sólida (sedimentos) e na fase aquosa (na coluna d'água) (JESUS et al., 2009). Sendo que as principais fontes de metais em zonas costeiras são as descargas fluviais e atmosféricas (MASUTTI et al., 2000).

No ambiente aquático os metais podem estar distribuídos entre as fases aquosas da coluna de água, na água intersticial dos sedimentos, na fase sólida suspensa e sedimentada, em organismos aquáticos e em plantas. Alguns processos físico-químicos como temperatura, oxigênio dissolvido, salinidade e granulometria corroboram para as altas capacidades de sorção/acumulação de espécies orgânicas e inorgânicas nos sedimentos. Assim, além dos fatores abióticos, fatores bióticos controlam a toxicidade e a bioacumulação dos vários contaminantes nos ambientes aquáticos (JESUS et al., 2003).

Através de um fenômeno conhecido por bioacumulação, os metais podem se acumular na biota, fazendo com que algumas espécies fiquem impróprias para o consumo humano (JESUS et al., 2003).

Quando o estudo de metais se relaciona com a avaliação da biodisponibilidade e bioconcentração, principalmente neste tipo de ecossistema, é interessante que se avalie a água, o sedimento e um organismo, afim de que se possa obter um bom resultado (VINCENTE-MARTORELL et al., 2009). Dentre os vários animais que habitam os manguezais podem-se destacar os moluscos bivalves, os quais têm sido largamente utilizados nos estudos de metais em ecossistemas de manguezal, pois fornecem informações precisas e integradas sobre os impactos ambientais e a biodisponibilidade de tais elementos (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008), pelo fato de serem filtradores, acumulam poluentes nos seus tecidos, serem de fácil coleta, possuírem um tamanho razoável, serem sedentários e com longo tempo de vida, os bivalves são os mais estudados (JESUS et al., 2003).

Um bom organismo bioindicador tem que ter a principal característica de apresentar e refletir os verdadeiros níveis de contaminação do ambiente, sendo que a regulação metabólica de poluentes deve ser inexistente ou fraca o bastante para que as assimilações dos contaminantes pelo organismo não possam ser influenciada por suas interações internas. É importante salientar que um bioindicador deve ser um organismo sésil, já que as concentrações de metais encontradas em organismos, que percorrem grandes distâncias, é função não apenas do tempo, mas também do espaço, sendo que os moluscos bivalves são bem conhecidos por terem a capacidade de acumular grandes concentrações de metais nos seus tecidos (MASUTTI et al., 2000).

Ainda de acordo com Masutti et al. (2000) muitos estudos indicam que dentro de uma mesma espécie de bioindicador utilizada, indivíduos apresentaram tolerância genética a metais tóxicos, mesmo em ambientes não poluídos. Devido a essa situação deve-se ter enorme cuidado no uso de organismos vivos para afirmar o status do ambiente como poluído ou não, já que níveis de metais encontrados em organismos retirados em áreas não poluídas não são necessariamente baixos.

1.3 DISPONIBILIDADE DE METAIS

Normalmente os sedimentos estuarinos e costeiros são o destino final da descarga dos elementos metálicos no ambiente aquático (SZEFER et al., 1995), sendo que as pequenas velocidades das correntes, comuns em ambientes lacustres, permitam com que as partículas mais finas dos sedimentos se acumulem no fundo do corpo aquático (SOUZA, 2007).

Os metais presentes nos sedimentos podem acabar voltando para a interface sedimento-água por difusão, resuspensão do sedimento (SOUZA, 2007) ou atividade biológica (WILSON; CHANG, 2000). Mudanças nas condições do ambiente, marés, ou variações na acidificação exercem um papel importante na dinâmica dos sedimentos, e também na distribuição dos metais nos mesmos. A verificação da concentração e a distribuição espacial de cada metal na avaliação do seu potencial de remobilização, transporte e assimilação biológica são de extrema importância (SOUZA, 2007).

Devido também o fato de que os metais poderem ser adsorvidos ao sedimento ou acumulados nos organismos em níveis tóxicos, o estudo da biodisponibilidade e a sua seguinte toxicidade tem sido um importante tópico de estudo nesse tipo de ecossistema (ONOFRE et al., 2007).

1.4 MOLUSCOS: *CASSOSTREA RHIZOPHORAE* (GUILDING, 1828)

Os moluscos bivalves têm sido muito utilizados em diversos estudos ambientais no que se refere à qualificação e quantificação de contaminantes (JESUS, 2011). Tais organismos são apontados como bons bioindicadores, o que tem contribuído significativamente para a interpretação de resultados em diversos

trabalhos na área ambiental (GONÇALVES et al., 2007) assim como a biodisponibilidade de elementos metálicos (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008). O presente trabalho utilizou a espécie *Cassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828), popularmente conhecida como ostra do mangue, como organismo indicador da presença e quantificação de metais na região estudada. A foto 1 representa a superfície externa da concha de um exemplar e a foto 2 ilustra a parte orgânica composta pelos tecidos moles do organismo estudado.

Este organismo que vive em ambientes de clima temperado e tropical. Típico em regiões estuarinas da América do Sul, pode ser encontrada ao longo de toda costa brasileira, principalmente na região nordeste. Apresenta uma das conchas fixa a substratos duros entre os quais estão as raízes de *Rhizophora mangle* (GONÇALVES et al., 2007).



Foto 1 - *Cassostrea rhizophorae*



Foto 2 - *Cassostrea rhizophorae*. Fonte: DOC39, 2011.

A ostra do mangue possui grande resistência as flutuações de salinidade (MERINO, 1999). São organismos invertebrados, sésseis e filtradores, costumam acumular poluentes em seus tecidos, são de fácil coleta, de tamanho razoável, sedentarismo e possuem um longo tempo de vida, o que faz desses animais excelentes bioindicadores ou biomonitores (JESUS et al., 2003).

Um fator importante que pode afetar diretamente sua reprodução é o corte e a retirada da vegetação dos manguezais, pois este é o local natural que esses organismos costumam se fixar após a fase larvar (AMARAL, 2002).

A aglomeração das ostras sobre os substratos aos quais estão consolidadas pode proporcionar um sistema próprio, sendo capaz de manter até outros

organismos vivendo associados as suas conchas e bem como aos seus tecidos, até em diferentes tipos de simbiose (OLIVEIRA et al., 2006).

1.5 ÁREA DE ESTUDO

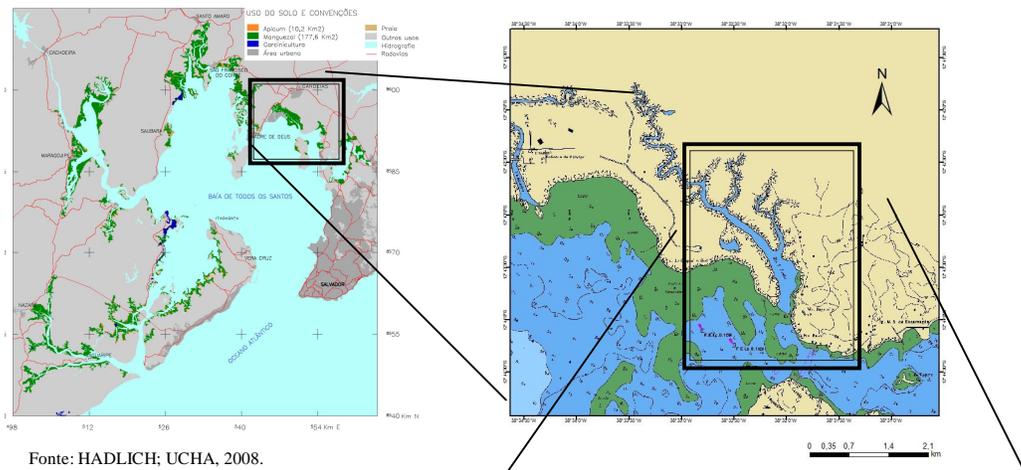
O presente trabalho foi realizado no Rio São Paulo, situado na região costeira do estado da Bahia, tendo sua nascente no município de Candeias e desaguardo nas águas da Baía de Todos os Santos. O estuário se localiza bem em frente à Ilha de Maré e foi nesta região, na desembocadura do Rio São Paulo, onde foram realizadas as amostragens para o estudo apresentado neste trabalho (Figura 1).

Esta região integra geologicamente a bacia sedimentar do Recôncavo Baiano, de idade cretácea, sendo os sedimentos desta região predominantemente arenosos e argilosos, depositados num sistema delimitado por grandes falhas (BAHIA, 1994). A área do Recôncavo tem a característica marcante da existência de um profundo manto de decomposição, produzindo matérias de diferentes graus de permeabilidade (BRASIL, 1981).

A caracterização hidrogeológica para a região do estudo mostra que o domínio dos sedimentos recentes, com permeabilidade média elevada e o macro domínio das rochas sedimentares cretáceas, apresentando uma permeabilidade variável de média a alta podem ser os domínios individualizados para a região (BAHIA, 1994).

A bacia hidrográfica do rio São Paulo tem sua delimitação ao norte (N) com a bacia do rio Joanes, ao sul (S) com a Baía de Todos os Santos, ao leste (L) com as bacias dos rios Bonessu, Petecada e Jacarenga, e ao oeste (W) com as bacias do rio Parnamirim e Mataripe. Sua área de drenagem é de 37 km², tem uma vazão média de 0,3 m³.s⁻¹, possuindo uma extensão total de 17 km, desses, 9 km são margeados por manguezal. Deságua na Baía de Todos os Santos no sentido nortesul e não possui grande afluente (BAHIA, 2000).

O clima da área em estudo é do tipo úmido, caracterizado pela constante umidade, sem uma estação seca bem definida com a precipitação em torno de 300 mm/mês entre abril a julho. Já entre os meses de janeiro, fevereiro e março, as chuvas são menos intensas, com uma precipitação que fica em torno de 125 mm/mês. A temperatura média anual fica em torno de 25 °C (KIRIMURÊ, 2011).



- Pontos amostrados
- Vegetação

Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos amostrais.

1.6 IMPACTO AMBIENTAL EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

Num passado recente, a civilização tipicamente industrial já se apossara da terra e tinha feito, sem se preocupar com o futuro, com que os recursos naturais renováveis fossem usados de forma indiscriminada, fazendo com que a civilização atual e futura viessem a ter sérios problemas com a falta destes recursos, que são indispensáveis para a qualidade do planeta e da sobrevivência dos mais variados organismos (LEMOS, 1997).

Dentre as inúmeras atividades industriais realizadas na área de estudo podemos enfatizar a indústria petrolífera, que nos seu histórico possui um grande poder poluidor e impactante, em diversas regiões de todo o planeta. É uma das mais sérias causas que afeta as condições ambientais favoráveis nos oceanos, principalmente na região costeira e na plataforma continental (RODRIGUES, 2005).

As atividades antrópicas resultam em diversos resíduos sólidos, líquidos e gasosos, sendo que as principais fontes de poluição de águas superficiais podem ser o lançamento de esgotos domésticos e industriais, descarga de águas pluviais, deposição direta de detritos, água de escoamento superficial e infiltração (LEITE, 1994).

Ainda de acordo com Leite (1994) essas fontes têm o potencial de transferir para a água os seguintes poluentes: vírus, bactérias e inúmeros agentes patogênicos; minerais nutrientes; compostos orgânicos e inorgânicos; e íons metálicos. Esses poluentes podem alterar a temperatura, causar odor, turbidez e cor, carregar sólidos dissolvidos em suspensão, fertilizantes e defensivos agrícolas. O que podem gerar prejuízo a saúde pública, redução de oxigênio dissolvido na água, impactos na vida aquática, eutrofização, prejuízos aos usos definidos para a água e reflexos econômicos.

Devido às constantes e múltiplas atividades antrópicas, cada vez mais os rios do planeta estão sendo afetados, inclusive aqueles longe das áreas industriais, por causa do transporte atmosférico dos contaminantes. Estes impactos são considerados assuntos de caráter mundial (RODRIGUEZ, 2001).

Estima-se que 60% das grandes cidades se desenvolveram ou se desenvolvem em torno de estuários. Sendo que a introdução direta ou indireta de substâncias e de energia pelo homem pode atingir níveis de elevada concentração,

levando a contaminação das águas estuarinas tendo efeitos nocivos para todos os recursos vivos, perigo a saúde humana, deterioração da água e uma redução dos atrativos naturais (MIRANDA, 2002).

O rio São Paulo situa-se exatamente numa área de caráter industrial, com atividades de exploração, refino e armazenamento de petróleo. Além disso, recebe contribuições de esgotos domésticos e descargas industriais (BAHIA, 2004). Sendo que neste estuário desenvolvem-se atividades de pesca artesanal e mariscagem, o que ajuda no sustendo das populações ribeirinhas (BAHIA, 2002).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Analisar variáveis relacionadas a biodisponibilidade e a bioconcentração de elementos metálicos em ambientes estuarinos nas águas superficiais, nos sedimentos e em moluscos bivalves no manguezal do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar análises pontuais de variáveis não conservativas em pontos determinados do rio São Paulo;
- Verificar a biodisponibilidade de Zn, Cu, Mn, Fe, Ni e Al nas águas superficiais e nos sedimentos no manguezal do rio São Paulo;
- Estimar a bioconcentração de Zn, Cu, Mn, Fe, Ni e Al em moluscos bivalves (*Cassostrea rhizophorae*) no manguezal do Rio São Paulo;
- Verificar se a sazonalidade (período seco e chuvoso) interfere na biodisponibilidade dos metais nas águas e nos sedimentos do estuário, já que os índices pluviométricos da região se alteram entre essas estações, o que pode provocar modificação nos resultados para as diferentes matrizes.
- Comparar o compartimento biótico com o abiótico do sistema estuarino.

3 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado numa metodologia que pode ser dividida em três formas principais: (i) uma referente ao trabalho de revisão de literatura, outra (ii) que diz respeito aos trabalhos de campo e laboratório e (iii) que aborda o tratamento estatísticos dos dados obtidos.

3.1 REVISÃO DE LITERATURA

Nessa revisão foram utilizados livros de diversos tipos, como livros sobre Geoquímica, Ecologia, Biologia, Geologia e também outras ciências. Essas publicações foram consultadas na biblioteca do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

Nesta etapa também foi consultado o Periódico da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) para a busca de artigos científicos em revistas eletrônicas de nível nacional e internacional. Em paralela também uma consulta ao banco de dados do NEA (Núcleo de Estudos Ambientais).

Todos os textos encontrados tiveram uma leitura bastante apurada com relação aos seus conteúdos, pois o trabalho deveria ter o melhor embasamento teórico possível, o que foi feito através de discussões entre o orientador e orientando do trabalho em diversos encontros.

A construção do trabalho seguiu as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) do ano de 2011.

3.2 TRABALHOS DE CAMPO E LABORATÓRIO

Para os trabalhos de amostragem inicialmente foi feito um levantamento utilizando-se fotografias, imagens de satélites e mapas topográficos. Estas tarefas foram executadas com o objetivo de se selecionar diferentes pontos do Rio São Paulo, onde seriam realizadas as amostragens. Em seguida, antes das amostragens, foi realizada uma avaliação expedita de risco de impacto ambiental que por ventura pudessem existir, originárias por ação antrópica. Os trabalhos de campo foram realizados em duas estações do ano. A primeira amostragem foi realizada durante a

estação seca (03/03/2010) e a segunda na estação chuvosa (13/08/2010) visando comparar o efeito da sazonalidade das diferentes características pluviométricas nos resultados encontrados (NIZOLI; LUIZ-SILVA 2009).

A amostragem se deu durante a maré seca nas duas estações, levando também em consideração variação de acordo com o período da lua. O horário das coletas foi no período entre as 8:00 horas da manhã e 14:00 horas da tarde. A altura da maré e o horário em que a mesma estava seca estão na tabela abaixo.

Quadro 1: Tábua de maré com a altura e o horário da maré seca, levando em consideração o Porto de Madre de Deus.

Tábua de marés		
Datas	Horário	Altura
03/03/2010	11:36 h	0.2
13/08/2010	12:00 h	0.2

Durante as coletas foi utilizado um barco a motor para o acesso a cada ponto de amostragem, ao longo do curso e do estuário do rio São Paulo.

As coletas dos sedimentos, das águas superficiais e dos moluscos foram realizadas em 20 pontos, 10 em cada margem, na região de desembocadura do Rio São Paulo. As coordenadas de cada ponto foram georreferenciados utilizando-se de um aparelho Global Position System (GPS), disponíveis na tabela 2.

Em cada ponto amostral foi retirado um testemunho de sedimento da superfície. Os sedimentos foram armazenados, com um pouco de água do próprio local da coleta, em sacos plásticos previamente descontaminados e colocados em caixas de isopor com gelo, seguindo-se a metodologia de amostragem descrita por (JESUS et al., 2003).

Os testemunhos devidamente acondicionados em sacos plásticos e etiquetados foram encaminhados ao laboratório no qual foram realizadas as análises de metais, de Granulometria, Matéria Orgânica, Fósforo e Nitrogênio.

Em cada ponto foram retiradas 2 alíquotas de água superficial do rio São Paulo. Estas amostras foram acondicionadas em frascos devidamente descontaminados e submetidas a temperaturas em torno de 0° C, em caixa isotérmica com gelo, e transportadas ao laboratório, seguindo-se a metodologia descrita por VINCENTE-MARTORELL et al, 2009. Em laboratório as amostras de água foram

acidificadas com HNO₃, seguindo um padrão de 10% em relação ao volume total de cada amostra (CARVALHO, 2007).

Quadro 2: Coordenadas geográficas dos pontos amostrais

PONTOS AMOSTRAIS	COORDENADAS
P 01	12°43'741" S / 38°32'050" O
P02	12°43'663" S / 32° 32'064" O
P03	12°43'583" S / 38°32'093" O
P04	12°43'500" S / 38°32'130" O
P05	12°43'407" S / 38°32'174" O
P06	12°43'308" S / 38°32'247" O
P07	12°43'188" S / 38°32'364" O
P08	12°43'084" S / 38°32'505" O
P09	12°42'977" S / 38°32'641" O
P10	12°42'920" S / 38°32'764" O
P11	12°42'898" S / 38°32'730" O
P12	12°42'929" S / 38°32'563" O
P13	12°43'045" S / 38°32'457" O
P14	12°43'119" S / 38°32'354" O
P15	12°43'152" S / 38°32'310" O
P16	12°43'207" S / 38°32'238" O
P17	12°43'266" S / 38°32'190" O
P18	12°43'385" S / 38°32'119" O
P19	12°43'522" S / 38°31'917" O
P20	12°43'701" S / 38°31'890" O

Uma alíquota de água contendo 200 ml, foi utilizada para análises dos metais na fração total e outra amostra contendo 500 ml para análises nas frações particulada, dissolvida e para a determinação de fósforo. Em cada um desses pontos também foram realizadas análises de variáveis não conservativas, pH, Eh, e temperatura utilizando o pHmetro/mV HandyLab1, Schott Glaswerke Mainz. O oxigênio dissolvido foi medido utilizando um medidor portátil de O. D. micro-processado portátil com precisão de +/- 0,05%. A condutividade foi medida com condutivímetro portátil digital com precisão de 0,05%. E a salinidade foi medida utilizando um refratômetro manual de +/- 0,5.

A coleta da biota foi realizada nos mesmos pontos de amostragem dos sedimentos e das águas. Em cada ponto de amostragem foram coletados 16 exemplares de *Cassostrea rhizophorae*, com a ajuda de um marisqueiro local. Os

exemplares coletados foram colocados em sacos plásticos etiquetados, fechados e congelados até o momento da análise. Em laboratório foram separados aleatoriamente 12 exemplares, de cada ponto, para os procedimentos analíticos. Os organismos foram submetidos à biometria e pesados (com e sem a concha), após a pesagem foram retirados o tecido (parte mole) e os procedimentos de secagem do tecido, através da liofilização, e a digestão para a leitura dos metais foi realizada com a junção dos tecidos dos 12 exemplares de cada ponto coletado (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

3.2.1 Atividades de laboratório e análises químicas

As atividades referentes aos procedimentos de laboratório e as análises químicas realizadas nas águas superficiais, nos sedimentos e nos moluscos estão descritas de acordo com a metodologia seguida para cada situação.

3.2.1.1 Águas superficiais

Nas águas superficiais foram realizadas análises de digestão e determinação de metais e fósforo assimilável. Os detalhes de cada metodologia estão descritos abaixo.

- **Digestão de íons metálicos totais nas águas superficiais** - as amostras de água coletadas foram conservadas em cada recipiente, onde retirou-se uma alíquota de 100 ml para a determinação de metais na fração total. A água foi transferida para um becker, e adicionado 10 ml de ácido nítrico (HNO_3), depois os beckers foram colocados numa placa de aquecimento, até a redução do volume a aproximadamente 20 ml. Após esfriar, a fração foi transferida para um balão volumétrico de 25 ml para posterior determinação de metais.

- **Digestão de íons metálicos no particulado** – 400 ml da alíquota de água foi filtrada em uma membrana de acetato de celulose de 0,45 μm de porosidade para a retenção da fração sólida. Após a filtração as membranas foram secas em estufa a 60°C e pesada com precisão de 0,001 mg. O processo de digestão das membranas consistiu em adicionar ao particulado, 5 ml de ácido nítrico, em placa aquecedora, até sua dissolução. Após o resfriamento, a fração foi transferida para um balão volumétrico de 25 ml, para posterior determinação de metais.

- **Digestão de íons metálicos na forma dissolvida** – Utilizando a água que foi filtrada em uma membrana de acetato de celulose de 0,45 µm de porosidade, tomou-se uma alíquota 100 ml da amostra da água filtrada, em seguida, foi adicionado 10 ml de ácido nítrico. As amostras foram colocadas em placa aquecedora até a redução do volume e 20 ml. Após este procedimento a fração resfriada foi transferida para um balão volumétrico de 25 ml para posterior determinação de metais.

- **Determinação de íons metálicos nas águas superficiais** – as três frações da água (total, particulado e dissolvida) foram determinadas pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite e corretor da absorção não atômica pelo efeito Zeeman. O equipamento usado foi um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (ASTM, 1992), marca VARIAN, modelo AA 220FS e corretor de fundo com lâmpada de deutério.

- **Análise de fósforo assimilável em água** – Em um Béquer de 30 ml foi adicionado 10 ml de amostra, depois mais 0,2 ml de Ácido Ascórbico e posteriormente 0,2 ml de solução mista de molibdato + tartarato e aguardado por 10 minutos. A leitura por Determinação espectrofotométrica em 880 nm foi realizada em no máximo 20 minutos após os 10 minutos de reação à estabilidade do complexo formado.

3.2.1.2 Sedimentos

Nos sedimentos de manguezal da região estudada foram realizadas análises de matéria orgânica, fósforo, granulometria, nitrogênio e a determinação de metais. Cada metodologia segue abaixo descrita.

- **Determinação de matéria orgânica nos sedimentos** – A determinação de matéria orgânica em sedimentos utilizando o método do dicromato de potássio (WALKLEY, 1947): Em um erlenmeyer de vidro de 500 mL, foi pesado 0,5 g de sedimento, em seguida adicionado 10 mL de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) 1,0 mol L⁻¹ e 20 mL da mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com o sulfato de prata (Ag_2SO_4), 25 g L⁻¹. Seguidos trinta minutos de repouso, foi adicionado 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido fosfórico xaroposo (H_3PO_4), aproximadamente 0,2 g de fluoreto de sódio (NaF) e 0,5 mL de indicador difenilamina. Após a digestão da amostra foi realizada a titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal

hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até o aparecimento de uma coloração verde brilhante. Foi feita uma prova em branco com os reagentes usados.

- **Determinação de fósforo em sedimento** – O método (ASPILA, et al., 1976) consiste na determinação de ortofosfatos (HPO_4^- , H_2PO_4^- , H_3PO_4 , PO_4^{-3}), utilizando a Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do visível. O procedimento consiste em pesar 0,4 g de sedimento seco e macerado; adicionar 10 mL de HCl 1 mol/L⁻¹; agitar por 16 horas; centrifugar por 15 minutos em 3000 RPM; retirar uma alíquota e adicionar o reagente misto e após 5 minutos colocar no espectrofotômetro ($\lambda = 880\text{nm}$); anotar os valores das concentrações obtidas. Realizar o teste em branco para controle de qualidade.

- **Granulometria** – Para esta análise foi utilizado um analisador de partículas com difração a Laser Modelo Cilas 1064. O método consistiu em pré-tratamento da amostra com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para degradar a matéria orgânica. Após essa etapa, adicionou-se hexametáfosfato de sódio e deixou-se por aproximadamente 16 horas, sob agitação, para evitar floculação. As amostras foram classificadas por faixa granulométrica (areia, silte e argila) (FOLK; WARD, 1957). Para uma melhor análise dos resultados, foi calculada para cada amostra, a média gráfica, a mediana, a assimetria, a curtose e o desvio padrão, utilizando o software para análises granulométricas GRADSTAT versão 4.0, desenvolvido por Simon Blott (London University).

- **Determinação de nitrogênio total** – A determinação de nitrogênio total em sedimento foi realizado pelo método Kjeldahl (EMBRAPA, 1997) por via úmida. A mineralização ácida será feita utilizando 0,7 g da amostra e 1,0 g da mistura digestora (K_2SO_4 + selenito de sódio + CuSO_4 e $5\text{H}_2\text{O}$). Após a destilação e retenção do NH_3 em ácido bórico, as amostras serão tituladas com H_2SO_4 0,01N.

- **Determinação de metais em sedimento** – As amostras de sedimento foram descongeladas e secas a temperatura ambiente, sendo posteriormente acondicionadas em sacos plásticos previamente etiquetados. Estando totalmente secas, as amostras foram desagregadas, homogeneizadas e peneiradas para obtenção da fração menor que 2 mm. As frações maiores que 2 mm composta por raízes, folhas, conchas e outras partículas, foram descartadas (EMBRAPA, 1997). A decomposição do sedimento foi realizada através da técnica de extração parcial, em forno microondas segundo metodologia, D 5258-92 do Standard Pratic for Acid -

Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating (ASTM, 1992), adaptado ao manual do equipamento nº 11 (tabela 3) (Manual de Microondas Provector DGT 100 plus). O método consistiu em pesar 1,0 g de amostra, à fração total, de sedimento seco diretamente em camisas de teflon, adicionou-se 10 mL de ácido nítrico (HNO₃ 1:1). Após a extração as amostras foram passadas em filtro quantitativo (0,80 µm), avolumados em balão volumétrico de 50 mL com água ultra pura e armazenadas em frascos plásticos de 100 mL para posterior determinação dos teores de metais. Os metais foram determinados utilizando-se a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (ASTM, 1992), marca VARIAN, modelo AA 220FS e corretor de fundo com lâmpada de deutério. As condições de operação do aparelho estão citadas na tabela (3).

Tabela 1. Programação do forno de microondas para extração dos metais em sedimentos do estuário do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos.

ETAPAS	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a
TEMPO (minutos)	3	1	1	4	4
POTÊNCIA (Watts)	400	790	0	400	0

3.2.1.3 Moluscos bivalves

Em laboratório foi realizada a biometria dos moluscos (Fotos 3 e 4). Foram tiradas as medidas de comprimento e largura, com o auxílio de um paquímetro plástico de precisão 0,005 mm. Em seguida os indivíduos foram pesados com a concha e o tecido mole em balança com precisão 0,001 mg. Após a pesagem o tecido foi retirado e a concha foi pesada novamente, para obter-se o peso do tecido. Finalizada esta etapa, as amostras foram liofilizadas (Foto 5). A parte seca do material biológico foi macerada para posterior análise dos metais (Foto 6).



Foto 3. Biometria.

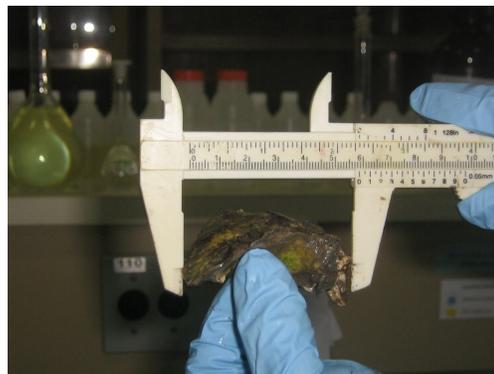


Foto 4. Biometria.



Foto 5. Liofilizador.



Foto 6. Maceração.

O método para análise dos metais consistiu em pesar 0,5 g do tecido triturado (peso seco); diretamente na camisa de teflon, onde foi adicionado 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) a 65% e 3 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) concentrado, segundo metodologia adaptada do manual do equipamento n° 24, Manual de Microondas Provecto DGT 100 plus. As amostras digeridas foram aferidas em balão volumétrico de 25 mL com água ultra pura e armazenadas em frascos plásticos de 30 mL para posterior determinação dos teores de metais; em seguida foram feitas as determinações das concentrações dos metais por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (ASTM, 1992).

3.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Para os tratamentos estatísticos dos dados foram utilizados os programas Office Excel 2003, INSTAT, versão 3.10 e o programa CANOCO FOR WINDOWS versão 4.0, a fim de identificar as tendências de comportamento das variáveis e as

relações entre elas. A análise empregada foi a Análise de Componentes Principais. Também foi calculado o fator de bioacumulação organismo/sedimento através da equação (CALMANO et al., 1996): $FBC = C_{org} / C_s$, onde FBC = fator de bioacumulação, C_{org} = concentração do metal no organismo e C_s = concentração do metal no sedimento. Após o tratamento dos dados foram gerados artigos de acordo com as normas dos periódicos aos quais foram submetidos.

4 ARTIGO 1

CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Artigo submetido e aceito pelo Cadernos de Geociências, V. 8, n. 1, maio 2011.

CONCENTRAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS

Alexandre Dacorso Daltro MILAZZO^{1*}
Mariana Cruz RIOS²
Olga Maria Fragueiro OTERO³
Manoel Jerônimo Moreira da CRUZ⁴

¹ Mestrando em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, - IGEO-UFBA. E-mail: alexandre.milazzo@ufba.br

² Graduanda em Oceanografia, IGEO-UFBA. E-mail: mariana.rios@hotmail.com

³ Doutora em Geologia. Professora Adjunto do Departamento de Geoquímica, IGEO-UFBA. E-mail: olgaotero@ufba.br

⁴ Doutor em Geologia. Professor Associado III, IGEO-UFBA. E-mail: jeronimo@ufba.br.

RESUMO. As atividades antrópicas vêm cada vez mais a causar danos aos ambientes naturais. Um importante ambiente que tem sofrido com essas agressões são os estuários ao longo do litoral brasileiro. Por conta disso o estudo da qualidade dessas áreas se faz necessário para que se possa tentar algumas medidas de recuperação. O presente trabalho estudou as concentrações totais e parciais de metais (Fe, Zn, Mn e Cu) e também variáveis físico-químicas pH, Eh, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo, localizado na Baía de Todos os Santos. Alguns resultados encontrados, 0,25 mg L⁻¹ para Mn na fração total e 0,12 mg L⁻¹ para Cu na fração dissolvida, mostraram que o estuário se encontra num estado que requer a atenção e o monitoramento da área para que as concentrações encontradas não venham a aumentar e causar sérios danos a este ecossistema.

Palavras chave: Atividades antrópicas, metais, estuário.

ABSTRACT. Metal concentration in surface waters of the São Paulo river, Todos os Santos Bay. Human activities are increasingly causing damage to natural environments. One important environment that has suffered from these attacks are the estuaries along the Brazilian coast. Because of this the study of the quality of these areas is necessary so that we can try some recovery measures. This paper studied the total and partial concentrations of metals (Fe, Zn, Mn and Cu) and physico-chemical variables pH, Eh, temperature, salinity and dissolved oxygen in surface waters of the estuary of the river São Paulo, located in the Todos os Santos Bay. Some results, 0.25 mg L⁻¹ for Mn in the total and 0.12 mg L⁻¹ for Cu in the dissolved fraction showed that the estuary is in a state that requires the attention and monitoring the area for the concentrations found will not increase and cause serious damage to this ecosystem.

Keywords: Human activities, Metals, Estuaries.

INTRODUÇÃO

A Baía de Todos os Santos é uma região que abriga diversos ecossistemas onde podemos encontrar uma biodiversidade de fauna e flora associadas, mas também é uma região com inúmeras atividades industriais. Essas atividades acarretam valores econômicos para a sociedade, em contrapartida vem contribuindo para a deterioração do ambiente (QUEIROZ; CELINO, 2008). Essa degradação pode causar prejuízos diretos para toda a biota dessa região e de regiões próximas, atingindo direta ou indiretamente os seres humanos.

Nessa baía encontra-se o estuário do rio São Paulo, local onde ocorre um importantíssimo ecossistema que sofre com as atividades antrópicas, o manguezal (CARVALHO, 2007). Os manguezais são ecossistemas localizados em regiões de zonas costeiras que servem de transição entre os ambientes terrestres e marinhos (RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008), situação que favorece grandes variações de pH e Eh e também proporcionam condições permanentemente redutoras para os sedimentos (MASUTTI et al, 2000). Possui uma vegetação com poucas espécies, mas caracteriza-se por uma área de grande produtividade primária devido ao acúmulo de matéria orgânica, fazendo com que seja um respeitável segmento da cadeia alimentar (RODRIGUES; FARRAPEIRA, 2008).

A biodiversidade de fauna dos manguezais também é bastante importante. Nesse ecossistema se alimentam e reproduzem aves, peixes, moluscos e crustáceos, sendo que muitos animais são

recursos pesqueiros indispensáveis para as populações próximas a essas localidades (CARVALHO, 2007).

Neste ecossistema encontram-se elementos químicos que são de extrema importância para a manutenção de condições favoráveis para os meios bióticos e abióticos, os metais. Elementos que são bons condutores de eletricidade, com alta densidade e que em concentrações ideais contribuem para atividades de vários organismos (PEKEY et al, 2004). Além de já se encontrarem naturalmente no ambiente esses elementos também podem ser introduzidos antropicamente, o que pode modificar as concentrações naturais, acarretando sérios problemas ao ecossistema (COSTA, 2007). O conhecimento do comportamento destes metais de acordo com suas características e essencialidade a matéria viva é de muita relevância. Sendo necessários estudos para estes elementos e suas implicações aos ecossistemas.

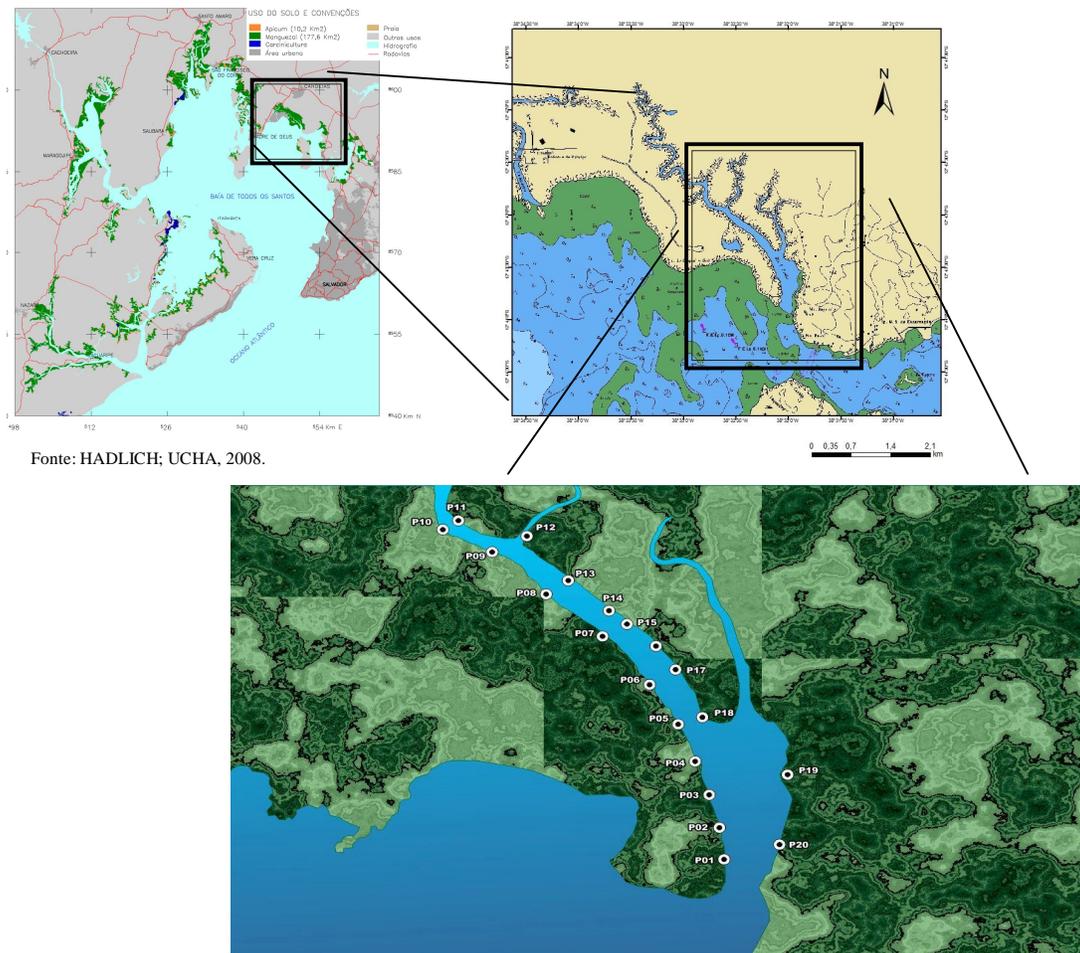
O constante crescimento das atividades antrópicas nas localidades próximas ao estuário do rio São Paulo tem feito com que uma série de resíduos, tanto de indústrias, quanto das residências das população ribeirinha cheguem as águas deste estuário, o que provoca alterações das condições naturais da localidade (QUEIROZ; CELINO, 2008).

Uma das formas de estudar esses metais é verificar as concentrações nas águas superficiais no ambiente que se encontram. Com as concentrações pode-se ter uma determinada avaliação da qualidade do ecossistema estudado e assim possibilitar, com um certo grau de confiança, emitir afirmações sobre tal ecossistema (VINCENTE-MARTORELL et al, 2009).

Com os fatos apresentados acima este presente artigo tem por objetivos estimar a concentração de metais (Zn, Cu, Mn e Fe) nas águas superficiais em diferentes pontos do estuário do rio São Paulo, assim como realizar a medição das variáveis físico-químicas e determinação de fósforo total. Tais resultados serão comparados aos limites máximos estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 de 2005 afim de que se possa verificar a qualidade deste ecossistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras das águas superficiais do estuário do rio São Paulo foram coletadas em 20 diferentes pontos, 10 em cada margem, na região da desembocadura do rio. Duas alíquotas foram amostradas, uma contendo 500 mL e outra contendo 200 mL. As coletas foram feitas com o auxílio de um barco a motor e as coordenadas dos pontos amostrais foram obtidas utilizando-se de um aparelho Global Position System (GPS), os pontos amostrais foram selecionados levando em consideração a presença de residências próxima às margens do estuário e podem ser observados na figura 1.



Fonte: HADLICH; UCHA, 2008.

Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos amostrais.

As amostras das águas foram acondicionadas em frascos devidamente pré-limpados e submetidas a temperaturas em torno de 0° C, em caixa térmica com gelo, até a chegada ao laboratório seguindo-se a metodologia descrita por VINCENTE-MARTORELL et al, 2009.

Em laboratório as amostras de água foram acidificadas com HNO₃, seguindo um padrão de 10% em relação ao volume total de cada amostra (CARVALHO, 2007).

Uma alíquota de água contendo 200 mL foi utilizada para análises dos metais na fração total e outra amostra contendo 500 mL para análises na fração dissolvida e para a determinação de fósforo. Em cada um desses pontos também foram realizadas análises de variáveis não conservativas pH, Eh, e temperatura utilizando o pHmetro/mV HandyLab1, Schott Glaswerke Mainz; salinidade utilizando refratômetro portátil Atogo S/Mill-E e oxigênio dissolvido (O.D.) com auxílio de medidor micro-processado portátil, com precisão de +/- 0,05%.

As análises químicas de digestão dos íons metálicos totais e na fração dissolvida foram realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) localizados no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia e seguiram a metodologia da ASTM (1992), que consiste nos procedimentos a serem realizados para análises em águas.

A leitura dos metais foi feita num Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS), marca VARIAN, modelo AA 220FS e corretor de fundo com lâmpada de deutério.

As análises de fósforo total foram realizadas seguindo a metodologia de Grasshoff (1983) e a leitura feita por determinação espectrofotométrica em 880nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Variáveis não conservativas

No quadro 1 podem ser observados as médias dos valores relacionados a pH, Eh, Temperatura, Salinidade e O. D. nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo.

Quadro 1. Média das variáveis físico-químicas das águas superficiais do estuário do rio São Paulo.

Variável	pH	Eh	Temperatura	Salinidade	Oxigênio Dissolvido
Média	7,53	-38,9	32,7	37,6	4,5 mg/L
Desvio Padrão (SD)	0,27	9,11	1,11	1,22	0,7

Tais resultados mostram que a única variável que se encontra fora dos limites da Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005) é o O. D. A resolução estabelece que para esses tipos de ambientes o valor não deve ser inferior a 6 mg L⁻¹. As outras variáveis estão com valores adequados para ambientes com as mesmas características.

De acordo com os resultados para a variável salinidade podemos enquadrar as águas desta região do estuário como águas salinas de classe 1 (BRASIL, 2005).

3.2 Fósforo assimilável em água

Os valores encontrados para o fósforo nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo tiveram um valor máximo de concentração de 0,16 mg L⁻¹ na estação 15, sendo que na maioria dos pontos estudados os resultados estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado, que é de 0,02 mg L⁻¹. Segundo a resolução Conama 357 o valor máximo permitido para a concentração do fósforo é de 0,062 mg L⁻¹ em águas salinas. É importante ressaltar que os pontos onde foram encontradas concentrações elevadas são pontos próximos das residências que jogam os resíduos exatamente nesses pontos do estuário.

Tais resultados podem ser melhor observados através do gráfico 1 que mostra a dispersão e valores das concentrações de fósforo, e também mostra o valor tolerável segundo a resolução CONAMA 357.

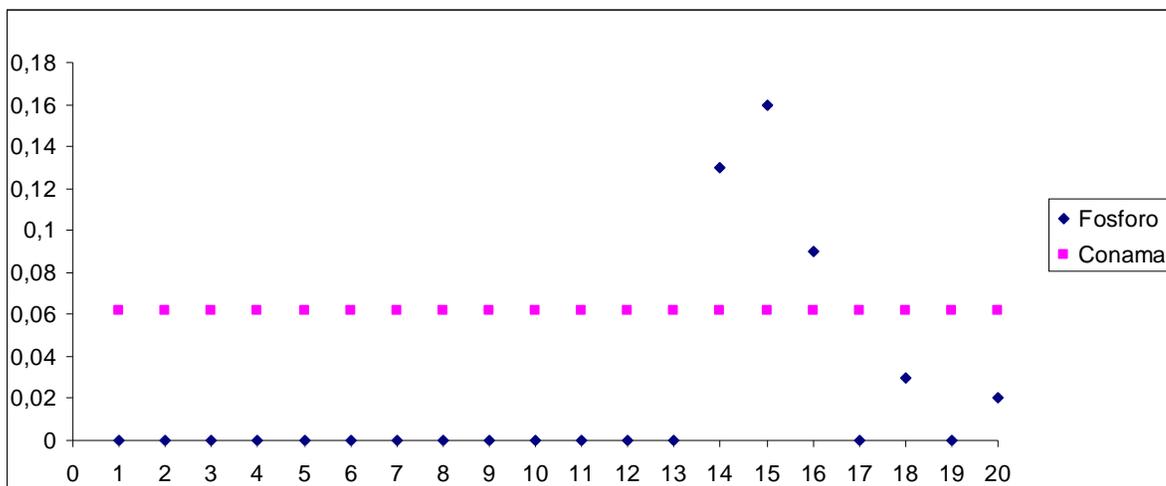


Gráfico 1: Dispersão fósforo assimilável nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo. Para valores iguais a 0 (zero), considerar abaixo do limite de detecção do aparelho.

3.3 Metais nas águas superficiais

Na tabela 1 são apresentados os valores dos metais Fe, Zn, Mn e Cu em mg L⁻¹ na fração total nos 20 pontos estudados no estuário do rio São Paulo.

Tabela 1: Concentração dos metais na fração total do estuário do rio São Paulo.

Elementos Pontos	Fe	Zn	Mn	Cu
P01	1,94	< LDM	0,10	0,09
P02	1,10	< LDM	0,11	0,11
P03	0,77	< LDM	0,08	0,09
P04	0,46	< LDM	0,09	0,10
P05	0,78	< LDM	0,07	0,07
P06	0,55	< LDM	0,11	0,10
P07	2,74	< LDM	0,12	0,12
P08	0,88	< LDM	0,10	0,11
P09	0,50	< LDM	0,13	0,10
P10	0,56	< LDM	0,12	0,11
P11	0,81	< LDM	0,13	0,10
P12	1,21	0,10	0,14	0,20
P13	2,69	0,05	0,13	0,14
P14	2,00	0,03	0,13	0,10
P15	3,49	0,04	0,18	0,10
P16	3,40	0,09	0,16	0,18
P17	2,23	< LDM	0,13	0,10
P18	0,54	< LDM	0,10	0,11
P19	3,72	< LDM	0,20	0,11
P20	8,63	0,03	0,25	0,11

A Resolução CONAMA 357 não estabelece valores máximos para os elementos Fe e Cu na fração total. Para o elemento Zn a Resolução estabelece como valor máximo a concentração de 0,09 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005). Nos pontos estudados o valor máximo encontrado foi de 0,10 mg L⁻¹ no ponto P12, sendo que na maioria dos pontos as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho, que é de 0,03 mg L⁻¹.

Para o elemento Mn a Resolução estabelece como valor máximo de concentração deste elemento 0,1 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005). Para os pontos estudados, 14 estiveram acima do estabelecido, sendo que o valor máximo encontrado foi de 0,25 mg L⁻¹ na estação P20.

Com relação à fração dissolvida a Resolução CONAMA 357 de 2005 não estabelece valores máximos para os elementos Zn e Mn na forma dissolvida. O elemento Ferro esteve abaixo do limite de detecção em todos os pontos estudados. Com relação ao elemento Cu na forma dissolvida, a Resolução CONAMA 357 de 2005 estabelece como valores máximos toleráveis para águas salinas da classe 1 a concentração de 0,005 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005). A concentração desse elemento dos pontos estudados variaram de 0,09 mg L⁻¹ a 0,12 mg L⁻¹ nos pontos P09 e P07, P12 e P15 respectivamente. Tais resultados podem ser facilmente observados na tabela 2.

Tabela 2. Concentração dos metais na fração dissolvida do estuário do rio São Paulo.

Elementos Pontos	Fe	Zn	Mn	Cu
P01	< LDM	< LDM	0,08	0,10
P02	< LDM	< LDM	0,09	0,10
P03	< LDM	< LDM	0,08	0,10
P04	< LDM	< LDM	0,08	0,11
P05	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P06	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P07	< LDM	< LDM	0,09	0,12

P08	< LDM	< LDM	0,08	0,11
P09	< LDM	< LDM	0,08	0,09
P10	< LDM	< LDM	0,10	0,10
P11	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P12	< LDM	< LDM	0,09	0,12
P13	< LDM	< LDM	0,07	0,10
P14	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P15	< LDM	< LDM	0,09	0,12
P16	< LDM	< LDM	0,10	0,11
P17	< LDM	< LDM	0,09	0,11
P18	< LDM	< LDM	0,08	0,10
P19	< LDM	< LDM	0,10	0,10
P20	< LDM	< LDM	0,09	0,11

CONCLUSÕES

Os resultados encontrados mostraram que a região estudada se encontra com algumas adversidades com relação aos valores máximos estabelecidos pelos órgãos oficiais responsáveis por esses tipos de ambientes.

O metal Zn na fração total em um único ponto apresentou um valor acima do limite máximo tolerável pelo CONAMA. Já com relação ao Mn na fração total dos 20 pontos estudados, 14 pontos estiveram acima dos limites máximos toleráveis. Na fração dissolvida o elemento Cu está bem acima do limite em todos os 20 pontos estudados do estuário.

Os valores das concentrações dos metais analisados devem ser observados e estudados para avaliar o possível impacto neste ecossistema, pois algumas concentrações estão acima do limite máximo tolerável. O que pode estar ou vir a causar problemas aos seres vivos relacionados ao estuário, e causar danos aos seres humanos, já que a população ribeirinha se utiliza deste estuário para realizar atividades de mariscagem e até pesca artesanal, tanto para o próprio consumo quanto para comercialização.

Também devem ser monitorados os valores das concentrações do fósforo assimilável nos pontos que se encontraram acima dos limites, pois também podem causar prejuízos ao ecossistema e a comunidade da região.

É recomendado também que sejam feitas outras campanhas com o intuito de monitorar tais resultados e comparar os mesmos em relação às normas estabelecidas pelos órgãos responsáveis pela fiscalização destes ambientes.

REFERÊNCIAS

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**. vol.11, n. 2, 1992.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 Jul. de 2010.

CARVALHO, L. V. M. de. **Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo – região de Candeias – BA**. 2007. 129 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e meio ambiente) – Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia. 2007.

COSTA, J. R. da. **Distribuição de metais em peixes marinhos ao longo do litoral sudeste do Brasil**. 2007. 43 f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências e Biotecnologia. Universidade Estadual do Norte Fluminense. 2007.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. **Methods of seawater analysis**. 2. ed. Florida: Verlage Chemie, 1983. 417 p.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. **Apicuns e manguezais – Baía de Todos os Santos – 2007**. 1 mapa colorido. Escala 1:100.000. Salvador: UFBA/IGEO/NEA, 2008.

MASUTTI, M. B.; PANITZ, C. M. N.; PEREIRA, N. C. Biodisponibilidade e bioconcentração de metais-traço no manguezal de Itacorubi (Florianópolis, SC). In: ESPINDÓLA, E. L. G. *et al.* **Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI**. Editora Rima, 564p, 2000.

PEKEY, H. ; KARAKAS, D. ; BAKOGLU, M. Source apportionment of metals trace in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49. p. 809 – 818. 2004.

QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. Manguezais e Ecossistemas estuarinos na Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ, A. F. DE S.; CELINO, J. J. (Org.). **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador UFBA, 2008. p. 39-58.

RODRIGUES, L. L.; FARRAPEIRA, C. M. R. Percepção e educação ambiental sobre o ecossistema manguezal incrementando as disciplinas de ciências e biologia em escola pública do Recife-PE. **Investigações em Ensino de Ciências**. v. 13, n. 1, p. 79 – 93, 2008.

VINCENTE-MARTORELL, J. J.; GALINDO-RIÑO, M. D.; GARCIA-VARGAS, M.; GRANADO-CASTRO, M. D. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 823-836, 2009.

5 ARTIGO 2

BIOCONCENTRATION OF METALS IN *CASSOSTREA RHIZOPHORAE* (GUILDING, 1828) OF THE MANGROVE OF ESTUARY OF SÃO PAULO RIVER, TODOS OS SANTOS BAY, BA.

Artigo submetido ao periódico Marine Pollution Bulletin.

BIOCONCENTRATION OF METALS IN *CASSOSTREA RHIZOPHORAE* (GUILDING, 1828) OF THE MANGROVE OF ESTUARY OF SÃO PAULO RIVER, TODOS OS SANTOS BAY, BA.

Alexandre Dacorso Daltro MILAZZO^{1*}
Manoel Jerônimo Moreira da CRUZ²

¹ Mestrando em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, - IGEO-UFBA. E-mail: alexandre.milazzo@ufba.br

² Doutor em Geologia. Professor Associado III, IGEO-UFBA. E-mail: jeronimo@ufba.br.

Abstract. The metallic elements zinc, copper, manganese, iron and nickel are essential for the development of life, however, in high concentrations can become highly toxic. Animals such as molluscs can accumulate high levels of metals, without the toxicity of these elements is manifest, for this reason these beings can be used as bioindicators. This paper presents the results of research and analysis of concentrations of metals in oysters (*Cassostrea rhizophorae*), comparing them with the levels found in surface water and sediments of the estuary of São Paulo, Todos os Santos Bay. It was found levels of Zn and Cu in molluscs, with values 6 and 12 times respectively above the limit allowed by international entities (NOAA), which characterizes the high capacity of these animals bioaccumulate. It's noted the urgent and continuous monitoring of metals in this area, with the objective to predict the irreversible damage that can achieve this ecosystem.

Keywords: metals, high concentrations, bioaccumulation

Resumo. Os elementos metálicos Zinco, Cobre, Ferro, Manganês e Níquel são essenciais para o desenvolvimento da vida, no entanto, em altas concentrações pode se tornar altamente tóxico. Animais como moluscos podem acumular altos níveis de metais sem que a toxicidade desses elementos se manifeste, por isso esses seres podem ser usados como bioindicadores. Este trabalho apresenta os resultados da investigação e análise das concentrações de metais em ostras (*Cassostrea rhizophrae*), comparando-os com os níveis encontrados nas águas superficiais e sedimentos do estuário do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos. Verificou-se níveis de Zn e Cu nos moluscos com valores de 6 e 12 vezes, respectivamente, acima dos limites permitidos por órgãos internacionais (NOAA), que caracteriza a alta capacidade de bioacumulação desses animais. É observado que seja feito um acompanhamento urgente e contínuo de metais nesta área, com o objetivo de prever os danos irreversíveis que podem alcançar este ecossistema.

Palavras-chave: metais, altas concentrações, bioacumulação

Introduction

The mangrove ecosystem is located in the estuary regions characteristic of tropical and subtropical regions that is under direct influence of tidal regimes (CUNHA-LIGNON et al., 2009). This ecosystem is an important segment for the survival of many organisms and also has an importance to the human population, since this ecosystem we can see many invertebrate organisms that are commercially exploited (ONOFRE et al., 2007).

The ecosystem can be found metallic elements that are extremely important for the maintenance of favorable conditions in the mangrove ecosystem (PEKEY et al., 2004). Such elements are introduced naturally in the mangrove, but can also be

introduced through the influence of human activities, which can cause problems in the environment (COSTA, 2007)

The metals typically found in small concentrations and are considered essential nutrients for the development of biota and also of human beings (HOODA, 2010).

These elements may be available to organisms through the water column (dissolved or particulate) or associated with sediment, which is a major fixer pollutants (LACERDA; MOLISANI, 2006). It is important to note that the bioavailability of these elements is controlled by adsorption processes, co-precipitation, co-relation with oxides and hydroxides of iron and manganese, humic acids, sulfides and clay structures (TACK, 2010).

Bivalve molluscs are considered important monitors, with habits and sessile filter feeders in nutrient medium in which they live. Among the various species found in these regions and widely used *Cassostrea rhizophorae* (GUILDING, 1828), popularly known as the mangrove oyster (JESUS et al., 2003).

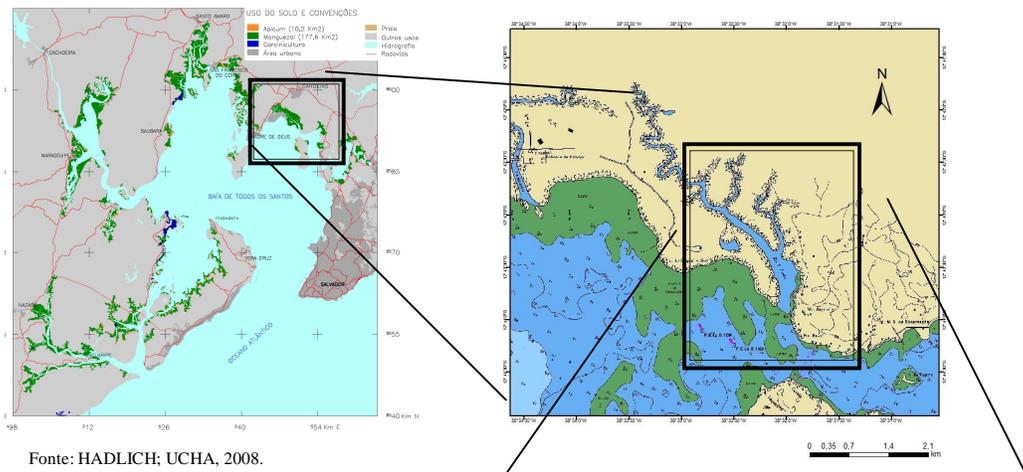
In the Todos os Santos Bay, studies in recent decades have reported that concentrations of metals in sediments of the bay regions are associated with human activities (HATJE et al., 2006). Since these elements can also be associated with petroleum activities in the region (FORSTNER; WITTMANN, 1983).

This study aimed to compare the concentrations of the metals Zn, Mn, Cu, Fe, Ni and Al in surface waters and sediments of the estuary of São Paulo with a concentration in bivalve molluscs, is also calculated bioaccumulation.

Materials and Methods

Study Área

The area where the study was conducted is located at the estuary of São Paulo, a river that has its mouth in the Bay of All Saints, between coordinates 33° 30' 0" 38° 30' 30" W and 12 ° 44 '0"to 12 ° 42 '50"S.



- Sampled points
- Vegetation

Figure 1. Localization of area study and the sampled points.

This region is geologically part of the sedimentary basin Recôncavo Baiano of cretaceous age, sediments of this region is predominantly sandy and clay, deposited in a system bounded by major faults (BAHIA, 1994).

The climate of the study area is wet, characterized by constant moisture, without a well defined dry season with rainfall around 300 mm / month from April to July. Among the months of January, February and March rains are less intense, with a precipitation is around 125 mm / month. The average annual temperature is around 25 °C (KIRIMURÊ, 2011).

Among the main economic activities in this region can be highlighted industrial activities. Examples of complex industrial Mataripe Landulfo Alves Refinery – Complex Oil, asphalt plants, the Northeastern Complex. With the completion of these activities have been recorded cases of oil spills resulting from leaks, and contributions from industrial and domestic effluents in municipalities around the region (JESUS, 2011).

Sampling

Initially a survey was made using photographs, satellite images and topographic maps. These tasks were performed in order to select different parts of São Paulo, where samples were collected. Then, before sampling, assessment was carried out expeditiously risk of environmental impact that could exist by chance, caused by human activities. The fieldwork was conducted during the dry season (03/03/2010).

Sampling of sediments, surface water and shellfish were held in 20 points, 10 in each bank at the mouth of the region of São Paulo. The coordinates of each sampling point were obtained using a Global Positioning System unit (GPS) and are available in Table 1.

At each point a sample was taken from sediment cores from the surface. The sediments were stored, with a little water from the collection site, previously decontaminated in plastic bags and placed in coolers with ice, followed by the sampling methodology described by (JESUS et al., 2003).

Table 1: Geographical coordinates of sampling points

SAMPLE POINT	COORDINATES
P 01	12°43'741" S / 38°32'050" O
P02	12°43'663" S / 32° 32'064" O
P03	12°43'583" S / 38°32'093" O
P04	12°43'500" S / 38°32'130" O
P05	12°43'407" S / 38°32'174" O
P06	12°43'308" S / 38°32'247" O
P07	12°43'188" S / 38°32'364" O
P08	12°43'084" S / 38°32'505" O
P09	12°42'977" S / 38°32'641" O
P10	12°42'920" S / 38°32'764" O
P11	12°42'898" S / 38°32'730" O
P12	12°42'929" S / 38°32'563" O
P13	12°43'045" S / 38°32'457" O
P14	12°43'119" S / 38°32'354" O
P15	12°43'152" S / 38°32'310" O
P16	12°43'207" S / 38°32'238" O
P17	12°43'266" S / 38°32'190" O
P18	12°43'385" S / 38°32'119" O
P19	12°43'522" S / 38°31'917" O
P20	12°43'701" S / 38°31'890" O

The testimonies were labeled properly bagged and sent to the laboratory where the tests were made of metals and also particle size analysis and organic matter.

Tow aliquots of water were sampled, one containing 500 mL and other containing 200 mL. In the laboratory the water samples were acidified with HNO₃, following a pattern of 10% over the total volume of each sample (CARVALHO, 2007).

An aliquot containing 200 mL of water was used for analysis of metals in the total fraction and a sample containing 500 mL for the determination of phosphorus. Analysis of total phosphorus were carried out following the methodology of Grasshoff et al. (1983) and reading by spectrophotometric determination at 880 nm.

The molluscs were collected in the same points of sediments and water points. At each sampling point were collected 16 specimens, with the help of a local fisherman, of *Cassostrea rhizophorae*. In the laboratory were randomly assigned 12 specimens of each point, to the procedures for analysis. The individuals were

measured using biometrics and heavy, after weighing the tissue was removed (soft part) and drying procedures for tissue digestion and reading of the metals was carried out with the joining of tissues collected from each point (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

Chemical analysis

Chemical analysis of digestion of metal ions and total dissolved fraction were performed at the Laboratory of Petroleum Studies (LEPETRO), the Center for Environmental Studies (NEA) located at the Institute of Geosciences, Federal University of Bahia and followed the methodology of ASTM (1992), which consists of the procedures to be performed in water for analysis.

For the determination of metals in sediment samples were freeze-dried and packed in labeled plastic bags. Were later broken, homogenized and sieved to obtain the fraction less than 2 mm. For partial extraction method consisted of weighing 1.0 g of sample, the fraction of total sediment dry directly on shirts Teflon was added to 10 mL of nitric acid (HNO_3 1:1) and after was digested in a microwave oven (ASTM, 1992). After extraction the samples were passed in quantitative filter (0.80 m), measured in 50 mL volumetric flask.

The determination of metal ions in the bivalve mollusk samples composed of soft tissue of 12 subjects were lyophilized and then macerated with the aid of a mortar and pestle glass. The method for metals analysis consisted of weighing 0.5 g of tissue ground (dry weight) directly on the shirt of Teflon, were added 5 mL of nitric acid (HNO_3) at 65% and 3 ml of hydrogen peroxide (H_2O_2) concentrate for digestion in a microwave oven ripe DGT 100 plus.

The determination of metals in samples of surface water, sediment and molluscs were determined in a spectrophotometer Flame Atomic Absorption (FAAS) Varian, model AA 220 FS and background correction with deuterium lamp. As the quality control samples performed with duplicates (20% of total samples) and triplicates (10% of total samples), and the blank for each matrix.

We also performed the sediment content of organic matter (OM) by the method of potassium dichromate (WALKLEY, 1947) and particle size fractions, the

second method of laser diffraction in a particle analyzer, model 1064 Cilas. Statistical analysis was performed with the particle size GRADISTAT software version 4.0. The samples were sorted by particle size range, sand, silt and clay (FOLK; WARD, 1957).

For the statistical treatment of data were used programs INSTAT, and the program CANOCO version 3.10 FOR WINDOWS version 4.0 in order to identify trends of behavior of the variables and the relationships between them. The analysis employed was the Principal Component Analysis. We also calculated bioaccumulation factor of organism / sediment by equation (CALMAN et al., 1996): $FBC = C_{org} / C_s$, where FBC= bioaccumulation factor, C_{org} = concentration of metal in the body and C_s = concentration of metal in the sediment.

Results and discussion

According to the findings of this study can be seen that the average value found for the metals zinc and copper in organisms were higher than the average found in the sediment and surface water. However, for the metals iron, manganese, nickel and aluminum mean values were found in sediments above found in molluscs (Table 2).

It is noteworthy that Zn can be regulated by snails which can make an environmental assessment from the concentration of this metal in these organisms (GALVÃO et al., 2009). Oyster can bioaccumulate particularly high concentrations of essential metals before the body manifest sign of apparent toxicity (LIU; DENG, 2007).

Principal Component Analysis (PCA) were performed to observe positive correlations between the matrices studied. In sediment samples (Figure 2) was observed a strong positive correlation between the elements Zn, Fe, Ni and Cu, and these same metals are associated with organic matter and clay sediment. Thus, one can assume that Zn, Fe, Ni and Cu are associated with this environment. It is likely that organic matter is influencing the adsorption processes of these elements, because the areas that showed higher levels for these metals were also found higher values for MO which was 8.82%.

Table 2: Concentration of metals, organic matter, phosphorus, particle size (average, min. and max.), bioaccumulation factor (BCF) comparing sediments and molluscs and NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) reference in molluscs from the estuary of São Paulo river. Metals in water mg L⁻¹; metals in sediment and biota mg kg⁻¹; Organic Matter (OM), particle size in % and Total Phosphorus mg L⁻¹.

Variable	Matrix				
	Total - Water	Sediment	Biota	BCF	NOAA
Fé	1,95	6604,8	169,67	0,03	
	0,46-8,63	2672,80-12635	89,93-404,87		
Zn	0,05	14,24	1219,3	85,62	200 (molluscs)
	0,03-0,10	7,09-21,06	622,40-1769,50		
Mn	0,12	47,24	16,24	0,34	
	0,07-0,25	4,80-106,75	10,70-24,43		
Cu	0,11	13,04	296,48	22,74	12 (molluscs)
	0,07-0,20	5,29-24,25	168,95-396,48		
Ni	0,36	6,23	3,39	0,54	
	0,29-0,44	3,01-10,58	0,70-7,86		
Al	3,49	3286,19	71,89	0,02	
	1,35-11,56	960,82-7437,90	1,00-212,79		
Total Phosphorus	0,02	**	**	**	
	0-0,16				
O.M.	**	3,95	**	**	
		1,27-8,82			
Sand	**	64,94	**	**	
		52-86,95			
Silt	**	16,8	**	**	
		9,93-30,16			
Clay	**	18,24	**	**	
		1,43-30,01			

Contributions to the Cu, Fe and Ni in addition to natural rainfall way be related to the industrial origin, and the contributions of domestic sewage and/ or industrial, mining, wastewater and oil refinery.

Still according to figure 2 we note that the Mn was associated with the sand fraction and Al showed no preference for either particle size fractions. According to the PCA analysis of sediments in the study area could be highlighted the importance of particle size in clay, and organic matter in the distribution of elements in the ecosystem.

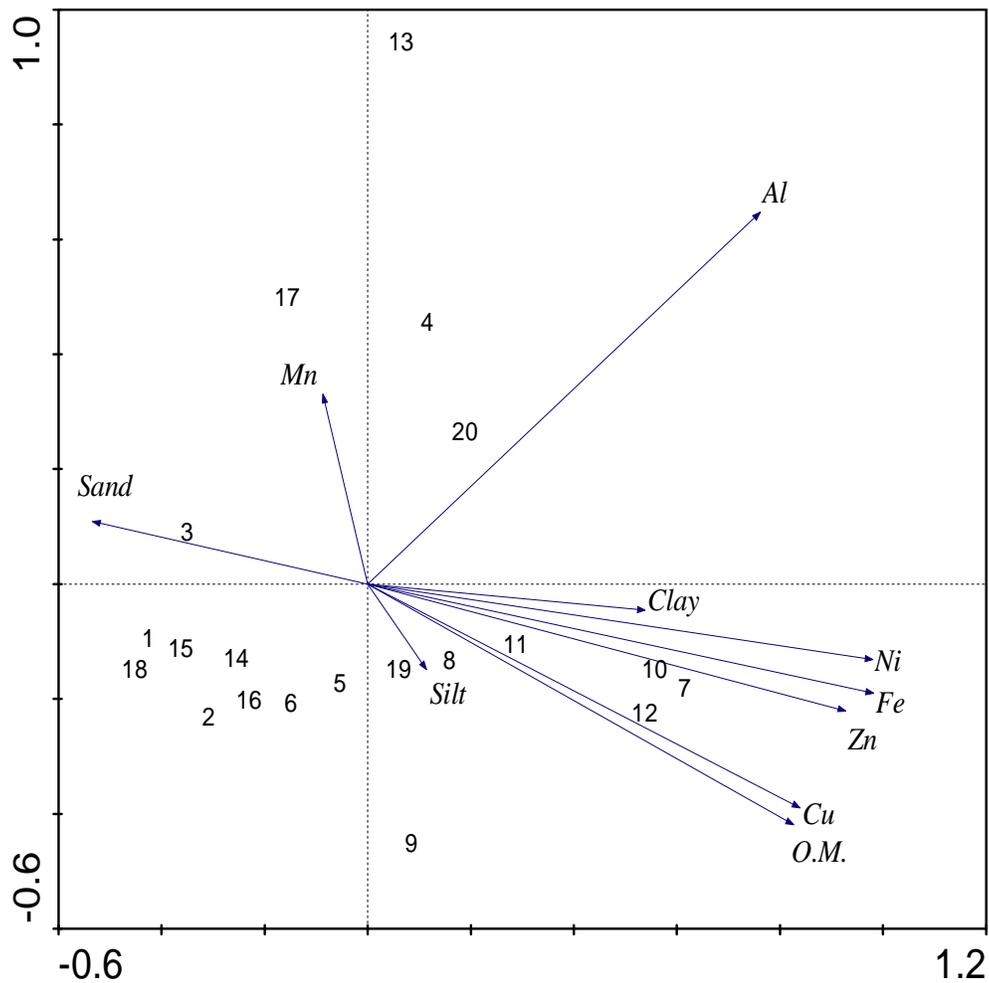


Figure 2: Diagram of principal component analysis of the variables of the matrix sediment recorded in the estuary of the São Paulo, BTS.

For samples of oysters (*C. rhizophorae*) collected in the mangrove estuary of de São Paulo river the Principal Component Analysis (Figure 3) indicated a strong positive correlation between Fe, Al and Mn. In regard of Ni element, this in turn does not present significant correlations among the variables analyzed. Importantly, the element Zn is an essential metal species studied, unlike Al, which is considered a toxic metal to the organisms.

Note also that 1 and 11 samples of molluscs were well associated with the highest concentrations of Fe, Al and Mn, while Zn was associated with point 12.

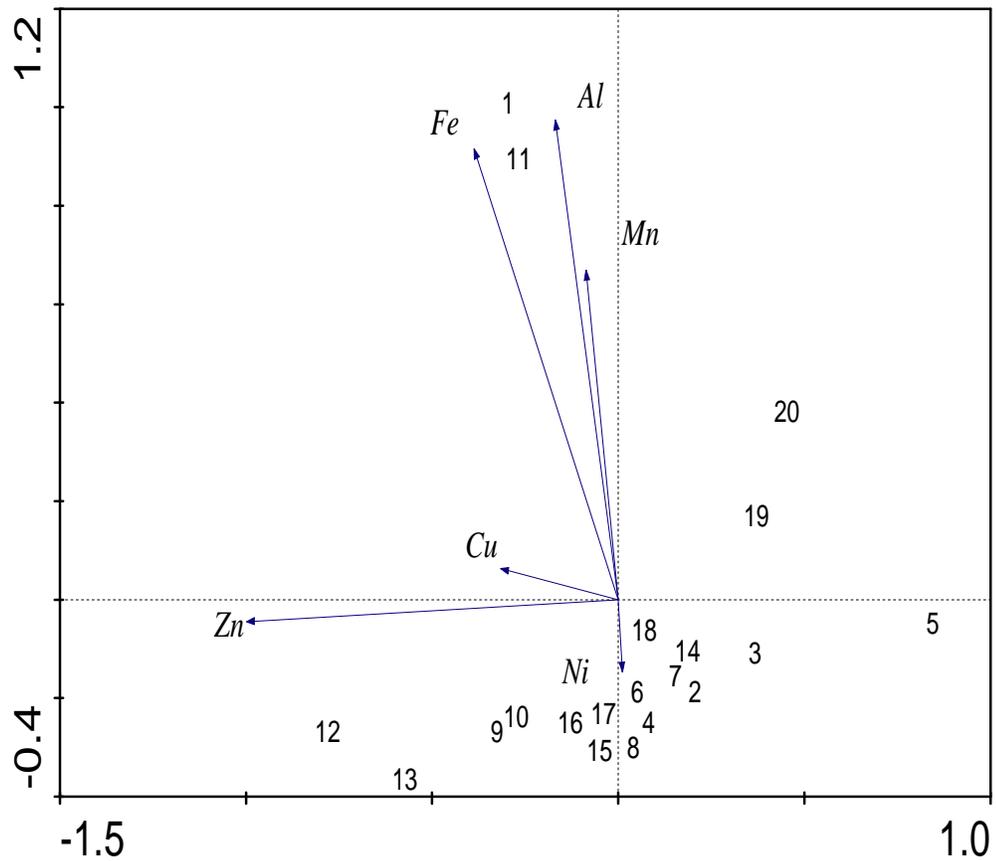


Figure 3: Diagram of principal component analysis of the variables of the matrix *C. rhizophorae* recorded in the estuary of São Paulo, BTS.

For the samples of surface waters of the estuary from São Paulo river the PCA analysis (Figure 4) showed that there is a strong positive correlation between the elements Mn, Al and Fe. And a moderate positive correlation of them with the Zn. The metal Ni does not show significant correlations with the elements analyzed. This result allows us to affirm that there is a relationship between the concentrations found in the body and surface waters, since the PCA analysis were similar.

It is important to note that for certain metals concentrations found in surface waters are above the levels allowed by CONAMA Resolution 357 (BRAZIL, 2005). In the case of Mn element in which the average value was 0.12 mg L^{-1} , with 14 points studied concentrations were above the values established by resolution.

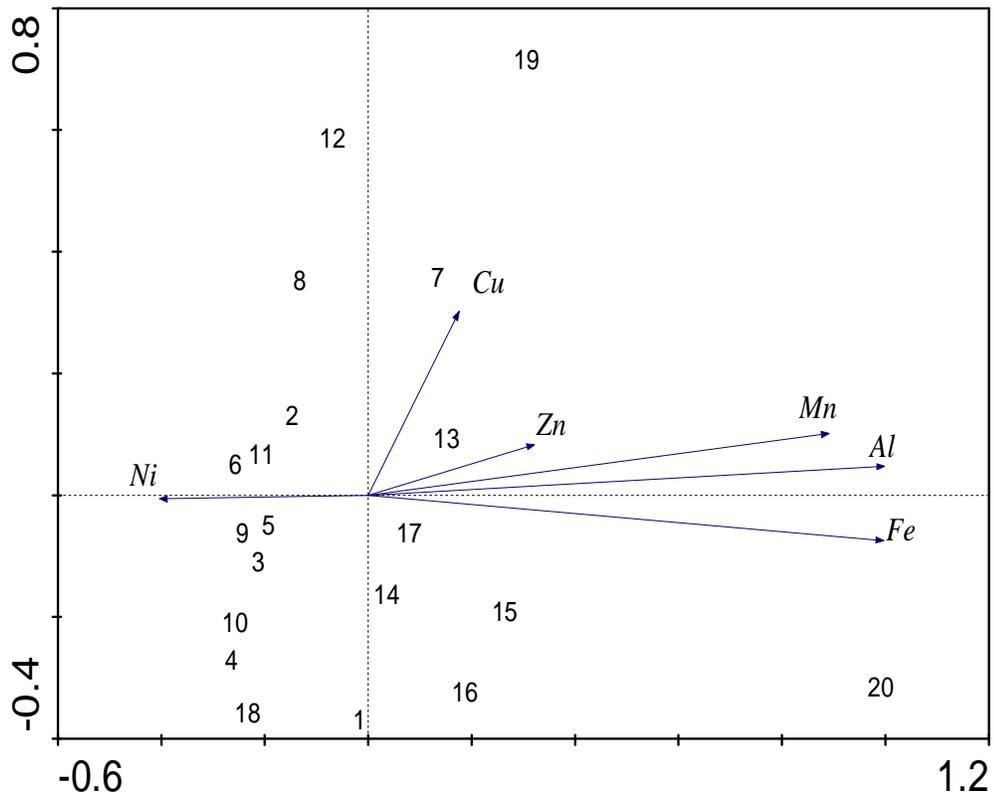


Figure 4: Diagram of principal component analysis of the variables of the matrix surface water recorded in the estuary of São Paulo, BTS.

In regard of Zn only at point P12 is that the concentration was above the allowed limit. In relation to the elements Fe, Cu and Al does not set the maximum resolution in the total fraction.

For the metal Ni the CONAMA 357 establishes the concentration of 0.025 mg L^{-1} as the maximum allowed in surface waters of this type. The values found in this study had an average of 0.36 mg L^{-1} , and the minimum value found was 0.29 mg L^{-1} , i.e. at all points studied the values are above the allowed limit.

Conclusions

The results obtained in this work it was observed that surface waters in the metals Mn and Ni are higher than the values allowed by law. Importantly, the element

Ni in high concentrations can become carcinogenic, which refers to an attention to this element in this ecosystem and the region.

With regard to PCA analysis there were positive correlations between the metals Zn, Fe, Ni and Cu in the clay fraction, as well as organic matter may be influencing the adsorption processes of these elements. You can also note a negative correlation between the metals, except Mn, with the sand fraction, indicating an affinity between the metal ions with clay.

The concentrations found in the study area *Cassostrea rhizophorae* the highest levels of metals were Zn > Cu > Fe > Al > Mn > Ni.

Bioaccumulation factor for the largest contents of Zn and Cu. The same results found by Jesus (2011). However the values found in this study are above this same study.

In general, concentrations of Cu and Zn in the studied molluscs are far above the values allowed by international bodies, which reaffirms the ability of these organisms are used as monitors of wetland ecosystems affected by high concentrations of metals.

It is also interesting to note that the concentrations found in bivalve molluscs are related to what is bioavailable abiotic parts of the ecosystem.

Finally, it becomes crystal clear the need for studies on the levels of assimilation of you kill other species of molluscs in the region of the Bay of All Saints, the relationship between concentrations and stage of development of the species, as well as monitoring concentrations encountered, since the organisms studied these regions form the basis of food and livelihood for the community that inhabits the region.

References

ASTM – American Society for Testing and Materials. Standard practice for extraction of trace elements from sediments. vol.11, n. 2, 1992.

BAHIA. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. Companhia de Desenvolvimento da Região Metropolitana de Salvador. Banco Mundial. Plano Diretor de Limpeza Urbana – PLDU: Candeias, Madre de Deus e São Francisco do Conde. Salvador, vol. 1, tomo III, 1994.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispões sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 25 Jul. de 2010.

CALMANO, W.; AHLF, W.; FÖRTNER, U. Sediment quality assessment: chemical and biological approaches. Sediments and toxic substances: environmental effects and ecotoxicity. Springer – Verlag Berlim Heidelberg. p. 1-25, 1996.

CARVALHO, L. V. M. de. Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo – região de Candeias – BA. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. 2007.

COSTA, J. R. da. Distribuição de metais em peixes marinhos ao longo do litoral sudeste do Brasil. Monografia de graduação. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, Julho, 2007.

CUNHA-LIGNON, M.; MAHIQUES, M. M.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; RODRIGUES, M.; KLEIN, D. A.; GOYA, S. C.; MENGHINI, R. P.; TOLENTINO, C. C.; CINTRON-MOLERO, G.; DAHDUOH-GUEBAS, F. Analysis of mangrove forest succession, using sediments cores: a case study in the Cananéia – Iguape coastal system, São Paulo, Brazil. Brazilian Journal of Oceanography. vol. 57, nº 3, p. 161-174, 2009.

FOLK R L; WARD W C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *J. Sediment. Petrol.* 27:3-26, 1957.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, Springer-Verlag, p. 486, 1983.

GALVÃO, P. M. A.; REBELO, M. F.; GUIMARÃES, J. R. D.; TORRES, J. M. P.; MALM, O. Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology. vol. 13, nº 2, p. 59-66, 2009.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. Methods of seawater analysis. 2. ed. Florida: Verlage Chemie, 1983. 417 p.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – Rio Ribeira de Iguape – SP. Química Nova, vol. 31, nº 7, São Paulo, 2008.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. Apicuns e manguezais – Baía de Todos os Santos – 2007. 1 mapa colorido. Escala 1:100.000. Salvador: UFBA/IGEO/NEA, 2008.

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

HOODA, P. Trace elements in soils. Wiley Blackwell, Oxford, p. 618, 2010.

JESUS, H. C.; FERNANDES, L. F. L.; ZANDONADE, E.; ANJOS JR., E. E.; GONÇALVES, R. F.; MARQUES, F. C.; REIS, L. A.; ROMANO, C. T.; TEIXEIRA, R. D.; SANTOS SAD, C. M. Avaliação da contaminação por metais pesados em caranguejos e sedimentos de áreas de manguezal do sistema estuarino de Vitória - ES. Relatório Técnico - Projeto Facitec/PMV-ES, contrato no 4985717/2001, 40 p. 2003.

JESUS, R. S. de. METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS E NO MOLUSCO BIVALVE *Anomalocardia brasiliiana* (GMELIN, 1791), MUNICÍPIOS DE MADRE DE DEUS E DE SAUBARA, BAHIA. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia. 2011.

KIRIMURÊ – Instituto Kirimurê. Baía de Todos os Santos. Disponível em: <<http://www.btsinstitutokirimure.ufba.br/?p=4>>. Acesso em: 06 Jun. de 2011.

LACERDA, L. D.; MOLISANI, M. M. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE, Brazil: Evidence from the mangrove oyster *Cassostrea Rhizophorae*. *Marine Pollution Bulletin* 52, p. 969-987, 2006.

LIU, W.; DENG, P. Y. Accumulation of cadmium, copper, lead and zinc in the Pacific oyster, *Cassostrea gigas*, collected from the Pearl river estuary, Southern China. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*. vol. 78, p. 535-538, 2007.

ONOFRE, C. R. de E.; CELINO, J. J.; NANO, R. M. W.; QUEIROZ, A. F. de S. Biodisponibilidade de metais traço nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*. Vol. 7, nº 2, 2º semestre, 2007.

PEKEY, H.; KARAKAS, D. ; BAKOGLU, M.. Source apportionment of metals trace in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses. *Marine Pollution Bulletin*, 49. p. 809 – 818. 2004.

TACK, F. M. G. Trace elements: general soil chemistry, principles and process. In: HOODA, P. (ed.) Trace elements in soils. Wiley Blackwell, Oxford, p. 9-37, 2010.

WALKLEY, A. A Critical Examination of a Rapid Method for Determination of Organic Carbon in Soils - Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents. *Soil Sci*. 63:251-257, 1947.

6 ARTIGO 3

BIODISPONIBILIDADE E BIOCONCENTRAÇÃO SAZONAL (SECO E CHUVOSO) DE METAIS NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL.

Artigo submetido ao periódico Revista Brasileira de Geociências.

BIODISPONIBILIDADE E BIOCONCENTRAÇÃO SAZONAL (SECO E CHUVOSO) DE METAIS NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL.

Alexandre Dacorso Daltro MILAZZO^{1*}
Manoel Jerônimo Moreira da CRUZ²

¹ Mestrando em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, - IGEO-UFBA. E-mail: alexandre.milazzo@ufba.br

² Doutor em Geologia. Professor Associado III, IGEO-UFBA. E-mail: jeronimo@ufba.br.

Resumo. O conhecimento do comportamento geoquímico de elementos metálicos é importante para atestar a qualidade de ecossistemas. Tais comportamentos em ambientes estuarinos são dependentes de fatores como pluviosidade e temperatura da água, interferindo diretamente nas concentrações nos organismos. O presente trabalho verificou o papel que a sazonalidade tem sobre a biodisponibilidade de metais (Fe, Zn, Mn, Cu, Ni e Al) em águas superficiais e em sedimentos, assim como a bioconcentração em ostras (*Cassostrea rhizophorae*) na área de maguezal do estuário do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos. Os resultados mostraram que a sazonalidade (seco e chuvoso) interfere diretamente nas diferenças de temperatura, como também na biodisponibilidade dos metais tanto nas águas como nos sedimentos, influenciando diretamente nas concentrações encontradas no molusco. Também se recomenda o monitoramento desta região no comportamento de metais, já que os resultados evidenciaram que algumas concentrações de metais estão acima dos limites estabelecidos por órgãos institucionais.

Palavras chave: comportamento geoquímico, metais, sazonalidade

Abstract. Knowledge of the geochemical behavior of metallic elements is important to certify the quality of ecosystems. Such behavior in estuarine environments are dependent on factors such as rainfall and temperature of the water, interfering directly in the concentrations in organisms. This study found the role that seasonality has on the bioavailability of metals (Fe, Zn, Mn, Cu, Ni and Al) in surface water and sediments, and bioconcentration in oysters (*Cassostrea rhizophorae*) in the area maguezal St. Paul River estuary, Bay of All Saints. The results showed that seasonality (dry and rainy) directly interferes in the temperature differences, but also on the bioavailability of metals in both waters and sediments, directly influencing the concentrations found in shellfish. It also recommends monitoring of this region in the behavior of metals, as the results showed that some metal concentrations are above the limits set by institutional organizations.

Keywords: geochemical behavior, metals, seasonality

Introdução

O comportamento geoquímico de metais em ambientes estuarinos é uma excelente ferramenta para o monitoramento da qualidade ambiental de ecossistemas. Outrossim, os sedimentos acumulados ao longo do tempo, nestes ambientes, se tornam importantes marcadores ecotoxicológicos tendo em vista à capacidade de acumular as baixas concentrações de elementos metálicos presente nas águas. Por outro lado, estes clastos quando contaminados, se tornam uma fonte latente dos mesmos metais para o ambiente aquático assim como para os organismos (NIZOLI; LUIZ-SILVA 2009).

Os sítios do estuário do Rio São Paulo, onde se desenvolve um magnífico ecossistema manguezal, é de importância fundamental para a cadeia alimentar animal e a base de sobrevivência dos habitantes da região. Este sistema estuarino tem sido contaminado por diversas ações antrópicas, o que vem contribuindo para a deterioração deste estuário (CARVALHO, 2007).

Os metais se encontram em pequenas concentrações nestes tipos de ambientes, sendo considerados nutrientes essenciais para o desenvolvimento da biota e também do ser humano (HOODA, 2010). Entretanto, estes mesmo elementos em altas concentrações podem causar problemas aos organismos presentes no ambiente (COSTA, 2007).

O conhecimento do comportamento destes metais de acordo com suas características e essencialidade a matéria viva é de muita relevância. Sendo que uma importante forma de se estudar esses elementos é avaliando a biodisponibilidade e a bioconcentração no ambiente em que se encontram. Com esses tópicos de estudo pode-se ter uma avaliação de boa qualidade sobre o ecossistema estudado, pois se pode estudar mais de uma matriz do ecossistema, sedimentos, água superficial e material biológico, por exemplo, o que irá refletir, com um bom grau de confiabilidade, o estado do ambiente avaliado (VINCENTE-MARTORELL et al., 2009).

É importante salientar que fatores como pluviosidade, temperatura, regime de marés, por exemplo, exercem um forte controle sobre a distribuição e concentração dos metais no ecossistema. Por isso um estudo sazonal (seco e chuvoso) é importante neste tipo de trabalho (NIZOLI; LUIZ-SILVA 2009).

Neste trabalho buscou-se investigar o potencial de biodisponibilidade e bioconcentração sazonal (seco e chuvoso) de seis metais (Zn, Mn, Cu, Fe, Ni e Al) estudando os sedimentos, as águas superficiais e moluscos bivalves no sistema estuarino do Rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil.

Materiais e Métodos

Área de estudo

A área onde foi realizado o estudo se localiza no estuário do Rio São Paulo, um rio que tem sua desembocadura na Baía de Todos os Santos, entre as coordenadas 33° 30' 0'' a 38° 30' 30'' W e 12° 44' 0'' a 12° 42' 50'' S.

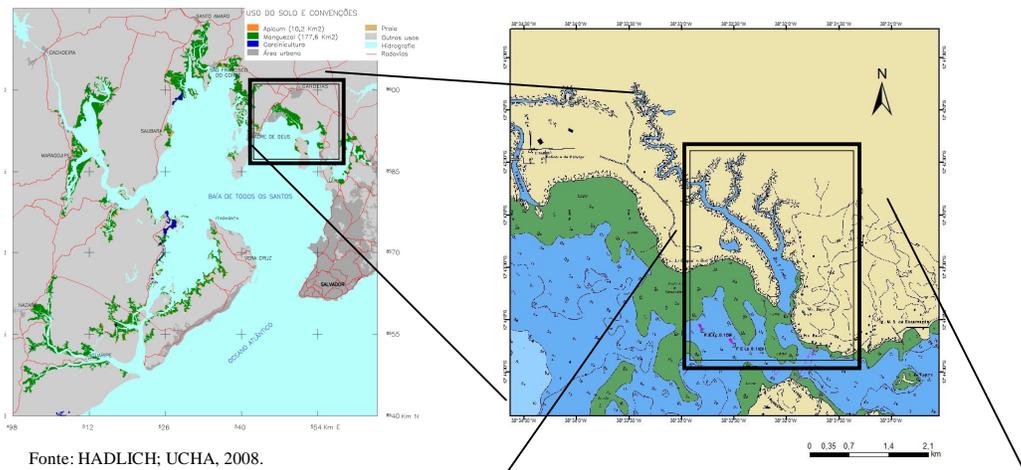
Esta região integra geologicamente a bacia sedimentar do Recôncavo Baiano, de idade cretácea, sendo os sedimentos desta região predominantemente arenosos e argilosos, depositados num sistema delimitado por grandes falhas (BAHIA, 1994).

O clima da área em estudo é do tipo úmido, caracterizado pela constante umidade, sem uma estação seca bem definida com a precipitação em torno de 300 mm/mês entre abril a julho. Já entre os meses de janeiro, fevereiro e março as chuvas são menos intensas, com uma precipitação que fica em torno de 125 mm/mês. A temperatura média anual fica em torno de 25 °C (KIRIMURÊ, 2011).

Entre as principais atividades econômicas desenvolvidas nesta região podem-se destacar as atividades industriais. São exemplos de complexos industriais a Refinaria Landulfo Alves de Mataripe – Complexo petrolífero, Fábricas de Asfalto, o Pólo petroquímico de Camaçari. Já foram registrados casos de derrames de óleo decorrentes de vazamentos, além de contribuições industriais e efluentes domésticos dos municípios em torno da região (JESUS, 2011).

Amostragem

Inicialmente foi feito um levantamento utilizando-se fotografias, imagens de satélites e mapas topográficos. Estas tarefas foram executadas com o objetivo de se selecionar diferentes pontos do Rio São Paulo, onde foram realizadas as amostragens.



-  Pontos amostrados
-  Vegetação de Manguezal

Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos amostrais.

Em seguida, antes das amostragens, foi realizada uma avaliação expedita de risco de impacto ambiental que por ventura pudessem existir, originárias por ação antrópica. Os trabalhos de campo foram realizados de forma sazonal, em duas estações, sendo que a amostragem se deu durante a maré seca nas duas estações, levando também em consideração variação de acordo com o período da lua. O horário das coletas foi no período entre as 8:00 horas da manhã e 14:00 horas da tarde. A altura da maré e o horário em que a mesma estava seca estão na tabela abaixo.

Tabela 1: Tábua de maré com a altura e o horário da maré seca, levando em consideração o Porto de Madre de Deus.

Tábua de marés		
Datas	Horário	Altura
03/03/2010	11:36 h	0.2
13/08/2010	12:00 h	0.2

As coletas dos sedimentos, das águas superficiais e dos moluscos se deram em 20 pontos, 10 em cada margem, na região de desembocadura do Rio São Paulo. As coordenadas de cada ponto amostral foram obtidas utilizando-se de um aparelho Global Position System (GPS) e estão disponíveis na tabela 1.

Em cada ponto amostral foi retirado um testemunho de sedimento da superfície. Os sedimentos foram armazenados, com um pouco de água do próprio local da coleta, em sacos plásticos previamente descontaminados e colocados em caixas de isopor com gelo, seguindo-se a metodologia de amostragem descrita por (JESUS et al., 2003).

Os testemunhos devidamente acondicionados e etiquetados foram encaminhados para laboratório no qual foram realizadas as análises de metais e também análises de Granulometria e Matéria Orgânica.

Tabela 2: Coordenadas geográficas dos pontos amostrais

PONTOS AMOSTRAIS	COORDENADAS
P 01	12°43'741" S / 38°32'050" O
P02	12°43'663" S / 32° 32'064" O
P03	12°43'583" S / 38°32'093" O
P04	12°43'500" S / 38°32'130" O
P05	12°43'407" S / 38°32'174" O
P06	12°43'308" S / 38°32'247" O
P07	12°43'188" S / 38°32'364" O
P08	12°43'084" S / 38°32'505" O
P09	12°42'977" S / 38°32'641" O
P10	12°42'920" S / 38°32'764" O
P11	12°42'898" S / 38°32'730" O
P12	12°42'929" S / 38°32'563" O
P13	12°43'045" S / 38°32'457" O
P14	12°43'119" S / 38°32'354" O
P15	12°43'152" S / 38°32'310" O
P16	12°43'207" S / 38°32'238" O
P17	12°43'266" S / 38°32'190" O
P18	12°43'385" S / 38°32'119" O
P19	12°43'522" S / 38°31'917" O
P20	12°43'701" S / 38°31'890" O

As águas superficiais foram amostradas num volume de 200 mL. Em laboratório as amostras de água foram acidificadas com HNO₃, seguindo um padrão de 10% em relação ao volume total de cada amostra (CARVALHO, 2007).

Uma alíquota de água foi utilizada para análises dos metais na fração total. Em cada um desses pontos também foram realizadas análises de variáveis não conservativas pH, Eh, e temperatura utilizando o pHmetro/mV HandyLab1, Schott Glaswerke Mainz.

A coleta da biota foi realizada nos mesmos pontos de amostragem dos sedimentos e das águas. Em cada ponto de amostragem foram coletados 16 exemplares, com a ajuda de um marisqueiro local, de *Cassostrea rhizophorae*. Em laboratório foram separados aleatoriamente 12 exemplares, de cada ponto, para os procedimentos de análises. Os organismos foram

submetidos à biometria e pesados (com e sem a concha), após a pesagem foi retirada a parte mole para os procedimentos de secagem dos tecidos. A digestão para a leitura dos metais foi realizada com a junção dos tecidos dos 12 exemplares de cada ponto coletado (GUIMARÃES; SÍGOLO, 2008).

Análises químicas

As análises químicas de digestão dos íons metálicos nas águas superficiais na fração total foram realizadas no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) localizados no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia e seguiram a metodologia da ASTM (1992), que consiste nos procedimentos a serem realizados para análises em águas.

Para a determinação dos metais nos sedimentos as amostras foram liofilizadas e acondicionadas em sacos plásticos etiquetados. Posteriormente foram desagregadas, homogeneizadas e peneiradas para a obtenção da fração menor que 2 mm. Para a extração parcial o método consistiu em pesar 1,0 g de amostra, à fração total, de sedimento seco diretamente em camisas de teflon, adicionou-se 10 mL de ácido nítrico (HNO_3 1:1) e após foi digerido em forno microondas (ASTM, 1992). Após a extração as amostras foram passadas em filtro quantitativo (0,80 μm), aferidas em balão volumétrico de 50 mL.

A determinação dos íons metálicos no molusco bivalve as amostras composta de tecido mole, com 12 indivíduos, foram liofilizadas e posteriormente maceradas com o auxílio de um almofariz e um pistilo de vidro. O método para análise dos metais consistiu em pesar 0,5 g do tecido triturado (peso seco) diretamente na camisa de teflon; foram adicionados 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) a 65% e 3 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) concentrado para digestão em forno microondas Provecto DGT 100 plus.

A determinação dos metais nas amostras das águas superficiais, nos sedimentos e nos moluscos foram determinadas num Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS), marca VARIAN, modelo AA 220FS e corretor de fundo com lâmpada de deutério. Sendo o controle de qualidade das amostras realizadas com duplicatas (20% do total das amostras) e triplicatas (10% do total das amostras), além do branco para cada matriz.

Nos sedimentos também se realizou o teor de matéria orgânica (M.O.) segundo o método de dicromato de potássio (WALKLEY, 1947) e as frações granulométricas, segundo método de difração a laser, em um analisador de partículas, modelo Cilas 1064. O tratamento estatístico das análises granulométricas foi realizado com o software GRADISTAT versão 4.0. As amostras foram classificadas por faixa granulométrica, areia, silte e argila (FOLK; WARD, 1957).

Para os tratamentos estatísticos dos dados foram utilizados os programas Office Excel 2003, INSTAT, versão 3.10 e o programa CANOCO FOR WINDOWS versão 4.0, a fim de identificar as tendências de comportamento das variáveis e as relações entre elas. A análise empregada foi a Análise de Componentes Principais. Também foi calculado o fator de bioacumulação organismo/sedimento através da equação (CALMANO et al., 1996): $FBC = C_{org} / C_s$, onde FBC = fator de bioacumulação, C_{org} = concentração do metal no organismo e C_s = concentração do metal no sedimento.

Resultados e discussão

De acordo com os resultados obtidos e que podem ser vistos, claramente, na figura 2. Houve uma diferença de aproximadamente 7 °C entre as médias das temperaturas nas águas superficiais do estuário do Rio São Paulo comparando a estação seca e chuvosa. Tal resultado pode ser explicado devido à diferença da pluviosidade em cada estação amostrada, assim como a intensidade dos raios solares, que são mais fortes na estação seca.

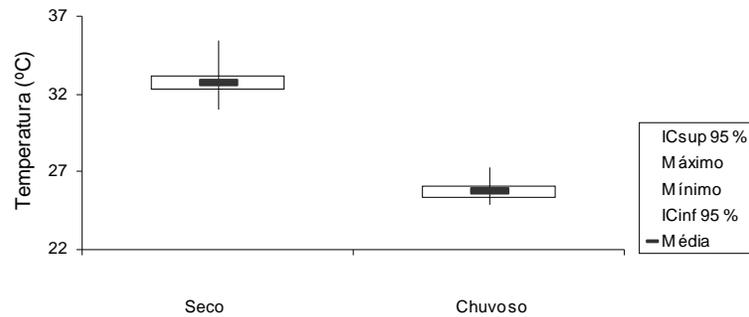


Figura 2: Box-plot com valores de Temperatura (°C) nas águas do estuário do rio São Paulo, BTS em período seco e chuvoso.

Os valores das médias do pH não tiveram uma variação significativa entre os períodos seco e chuvoso, sendo que os valores de máximo e mínimo também não tiveram grandes variações (Figura 3).

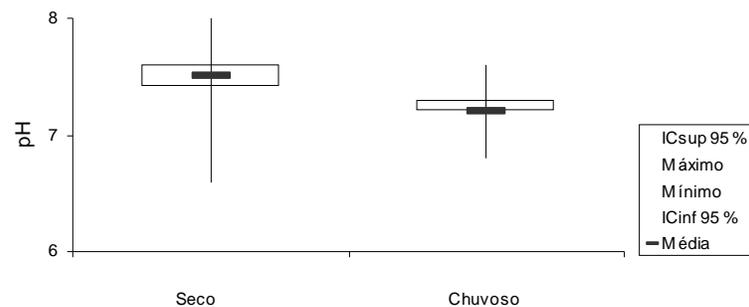


Figura 3: Box-plot com valores de pH nas águas superficiais do estuário do rio São Paulo, BTS em período seco e chuvoso.

Na figura 4, pode-se perceber que ao contrário dos resultados para o pH, as médias nos valores para o Eh variaram bastante em relação aos períodos analisados. Tais resultados sugerem diferenças sazonais nos níveis redox do ambiente em questão, com valores mais redutores durante a estação seca.

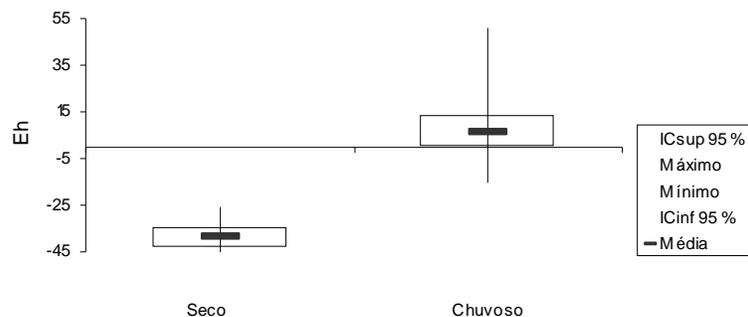


Figura 4: Box-plot com valores de Eh nas águas do estuário do rio São Paulo, BTS em período seco e chuvoso.

O valor médio de -38,9 durante a estação seca é uma característica inerente ao ecossistema manguezal, devido a um rápido consumo de oxigênio por espécies microbianas decompositoras de matéria orgânica, abundante neste ecossistema (CARVALHO, 2007).

Na tabela 2 estão os resultados das médias dos valores encontrados para os metais, matéria orgânica e granulometria nos períodos seco e chuvoso. Pode-se constatar que houve uma diferença entre as médias das variáveis nos dois períodos.

É importante destacar que as médias para os valores dos metais nas águas superficiais no período seco foram maiores do que as médias no período chuvoso, este resultado deve estar relacionado ao fato de que durante a estação chuvosa há um maior índice pluviométrico, fazendo com que as águas se tornem mais diluídas. Entretanto nos sedimentos as maiores médias foram registradas no período chuvoso.

Nos moluscos os valores das médias dos metais tiveram o mesmo comportamento comparado com os valores nos sedimentos, com exceção dos metais Cu e Ni.

Análises de Componentes Principais (PCA) foram realizadas com o intuito de observar as correlações entre as variáveis pesquisadas durante às duas estações de estudo.

Nas amostras das águas superficiais (Figura 5) podem-se observar fortes correlações positivas entre os metais Fe e Mn, assim como para o Cu e o Ni. Outra situação que pode ser verificada é que os maiores valores para todos os metais são maiores no período seco.

Tabela 3: Concentração de metais, Matéria Orgânica, Granulometria (média, mín. e max.) e fator de bioacumulação (FBC) da razão entre molusco e sedimento do estuário do Rio São Paulo nos períodos seco e chuvoso. Metais em água mg L⁻¹; Metais em sedimento e biota mg Kg⁻¹; Matéria Orgânica (M.O.) e Granulometria em %.

Variável	Matriz / Período							
	Água - Total		Sedimento		Biota		FBC	
	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso
Fe	1,95	1,03	6604,8	7213,74	169,67	271,84	0,03	0,04
	0,46 - 8,63	0,29 - 4,12	2672,80 - 12635	2625,10 - 13732,00	89,93 - 404,87	198,62 - 478,63		
Zn	0,05	0,04	14,24	15,97	1219,3	1378,19	85,62	86,3
	0,03 - 0,10	0,04 - 0,04	7,09 - 21,06	6,26 - 25,27	622,40 - 1769,50	1092,10 - 1801,20		
Mn	0,12	0,06	47,24	61,64	16,24	22,34	0,34	0,36
	0,07 - 0,25	0,02 - 0,19	4,80 - 106,75	0,12 - 103,21	10,70 - 24,43	0,59 - 28,94		
Cu	0,11	0,03	13,04	14,48	296,48	203,76	22,74	14,07
	0,07 - 0,20	0,02 - 0,05	5,29 - 24,25	5,42 - 28,04	168,95 - 396,48	142,25 - 276,87		
Ni	0,36	0,21	6,23	6,81	3,39	2,69	0,54	0,39
	0,29 - 0,44	0,08 - 0,32	3,01 - 10,58	2,62 - 14,44	0,70 - 7,86	0,40 - 5,48		
Al	3,49	3,06	3286,19	4206,78	71,89	199,11	0,02	0,05
	1,35 - 11,56	0,58 - 4,72	960,82 - 7437,90	1016,20 - 13620,00	1,00 - 212,79	58,49 - 510,60		
M.O.	**	**	3,95	13,07	**	**	**	**
			1,27 - 8,82	10,75 - 15,94				
Areia	**	**	64,94	59,68	**	**	**	**
			52 - 86,95	37,93 - 80,73				
Silte	**	**	16,8	20,87	**	**	**	**
			9,93 - 30,16	10,42 - 33,84				
Argila	**	**	18,24	19,44	**	**	**	**
			1,43 - 30,01	8,85 - 32,20				

Os maiores valores das concentrações dos metais nas águas superficiais do estuário terem sido registrados na estação seca devem estar relacionado ao índice pluviométrico, já que este fator foi fundamental para a variação das médias das variáveis físico-químicas, o que pode ter interferido no comportamento e na biodisponibilidade dos elementos metálicos nesta matriz.

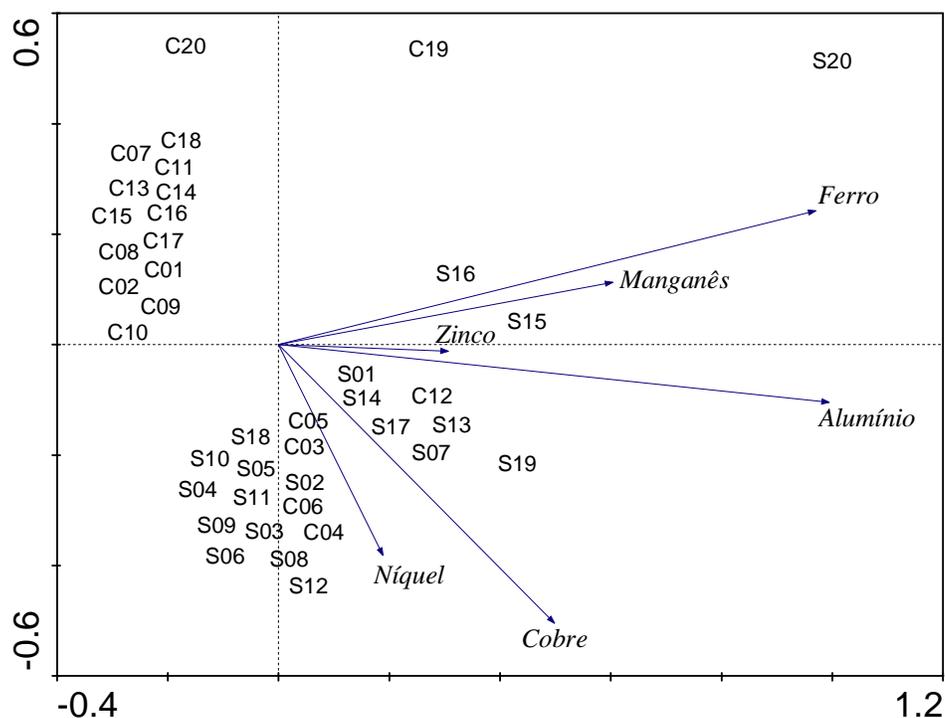


Figura 5: Análise de Componentes Principais das concentrações de metais nas águas superficiais do estuário do Rio São Paulo em período seco e chuvoso.

Nas amostras de sedimentos as análises de PCA evidenciaram que houve uma forte correlação positiva entre os metais Cu, Zn e Fe e uma correlação positiva moderada entre estes com o elemento Ni. Outro fato evidenciado é que o metal Mn não apresentou fortes correlações com os metais estudados. É importante salientar que a média dos valores registrados nos períodos seco e chuvoso não tiveram uma variação significativa (Figura 6).

Nas amostras das ostras (*C. rhizophorae*) coletadas no manguezal do estuário do Rio São Paulo a Análise de Componentes Principais (Figura 7) indicou uma correlação positiva entre os metais Al, Fe e Mn. Nota-se também uma fraca correlação entre o metal Cu com os outros metais estudados.

É interessante notar que as maiores médias dos valores encontrados para os metais estudados foram registrados no período chuvoso, acompanhando os resultados encontrados nos sedimentos, com exceção para o Ni e o Cu, que tiveram comportamentos contrários.

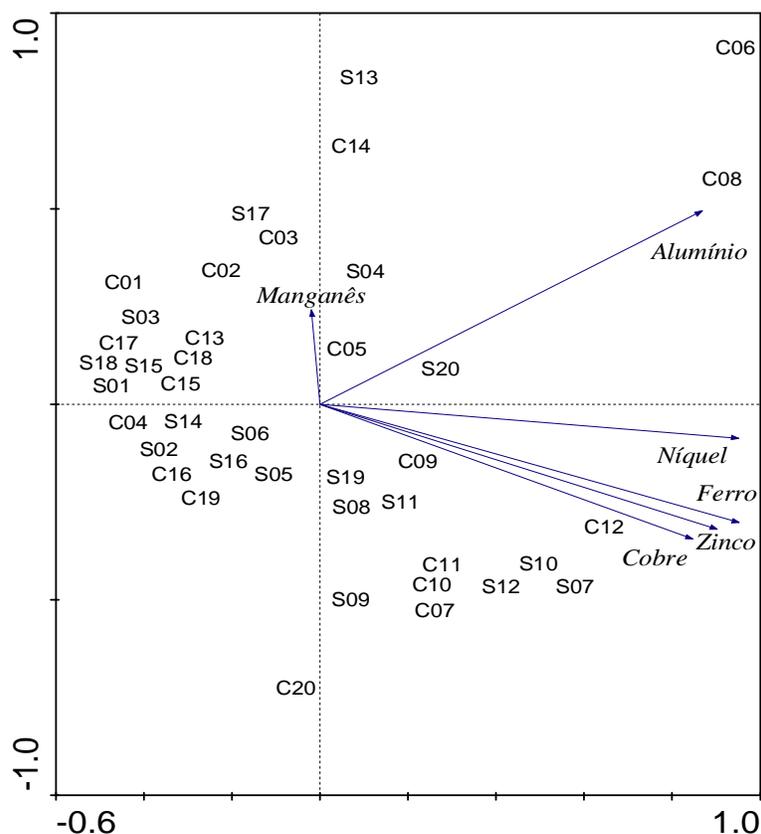


Figura 6: Análise de Componentes Principais das concentrações de metais nos sedimentos do estuário do Rio São Paulo em período seco e chuvoso.

Se faz importante frisar que as médias das concentrações registradas para os moluscos nos períodos seco e chuvoso estão muito acima dos limites estabelecidos pelo órgão internacional NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration). Com destaque para os elementos Cu, onde as concentrações no molusco estão em torno de 16 vezes maiores que os limites e o Zn, onde as médias estão em torno de 6 vezes mais que as concentrações máximas estabelecidas.

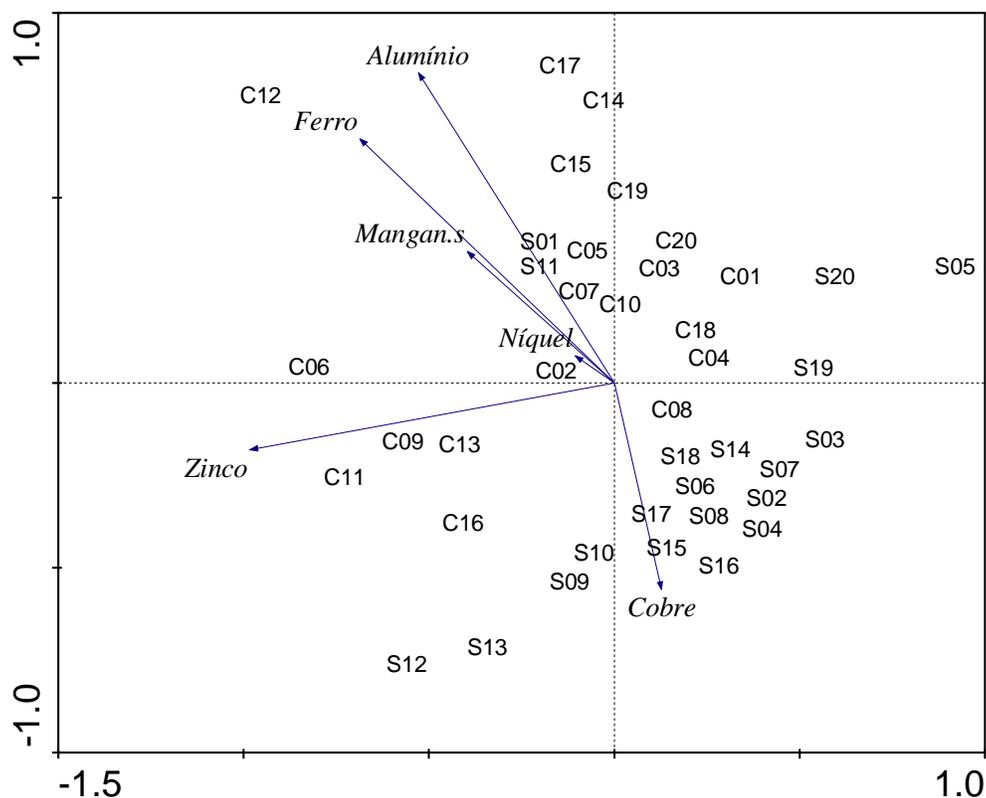


Figura 7: Análise de Componentes Principais das concentrações de metais em *Cassostrea rhizophorae* do estuário do Rio São Paulo em período seco e chuvoso.

Conclusão

Os resultados revelaram a existência de diferenças sazonais nas médias das variáveis estudadas no estuário do Rio São Paulo. Sendo que os índices pluviométricos têm um papel decisivo na biodisponibilidade de metais nas águas superficiais e nos sedimentos. E esta biodisponibilidade influencia diretamente nas concentrações de metais registradas nos moluscos bivalves.

Na estação seca devido ao baixo volume pluviométrico, quando comparado com a estação chuvosa, a média da temperatura das águas superficiais foram maiores. Para o pH os

maiores valores também foram registrados na estação seca. Já o Eh apresentou na estação seca uma característica bem redutora, normal para este tipo de ecossistema.

Para as concentrações de metais nas águas superficiais a diferença nos índices pluviométricos entre a estação seca e chuvosa foram fundamentais para que houvesse uma diferença entre as médias dos níveis de biodisponibilidade dos elementos estudados. Em relação às amostras dos moluscos bivalves também se verificou diferenças entre as médias da bioconcentração dos metais analisados, assim como diferenças entre as médias do fator de bioacumulação.

Para os sedimentos estudados a variação sazonal também influenciou na diferença entre os índices de biodisponibilidade dos metais analisados, sendo que as maiores médias foram registradas na estação chuvosa. A média da matéria orgânica também variou entre as estações, com os maiores valores registrados também na estação chuvosa. Este estudo também mostrou que a concentração dos metais nos moluscos bivalves estão relacionadas às concentrações nos sedimentos.

Recomenda-se que outros estudos sejam realizados, também de forma sazonal, para monitorar as concentrações encontradas já que algumas dessas concentrações, tanto na água quanto no molusco, se encontram acima dos limites permitidos por órgãos regulamentadores.

Referências

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments.** vol.11, n. 2, 1992.

BAHIA. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. Companhia de Desenvolvimento da Região Metropolitana de Salvador. **Banco Mundial. Plano Diretor de Limpeza Urbana –**

PLDU: Candeias, Madre de Deus e São Francisco do Conde. Salvador, vol. 1, tomo III, 1994.

CARVALHO, L. V. M. de. **Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo – região de Candeias – BA.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. 2007.

COSTA, J. R. da. **Distribuição de metais em peixes marinhos ao longo do litoral sudeste do Brasil.** Monografia de graduação. Universidade Estadual do Norte Fluminense. Campos dos Goytacazes, Julho, 2007.

FOLK R L.; WARD W C. **Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters.** *J. Sediment. Petrol.* 27:3-26, 1957.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. **Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – Rio Ribeira de Iguape – SP.** Química Nova, vol. 31, nº 7, São Paulo, 2008.

HOODA, P. **Trace elements in soils.** Wiley Blackwell, Oxford, p. 618, 2010.

JESUS, R. S. de. **METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS E NO MOLUSCO BIVALVE *Anomalocardia brasiliana* (GMELIN, 1791), MUNICÍPIOS DE MADRE DE DEUS E DE SAUBARA, BAHIA.** 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia. 2011.

KIRIMURÊ – Instituto Kirimurê. **Baía de Todos os Santos**. Disponível em: <
<http://www.btsinstitutokirimure.ufba.br/?p=4>>. Acesso em: 06 Jun. de 2011.

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

VINCENTE-MARTORELL, J. J.; GALINDO-RIAÑO, M. D.; GARCIA-VARGAS, M.; GRANADO-CASTRO, M. D. **Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary**. Journal of Hazardous Materials, 162, 823-836 p. 2009.

WALKLEY, A. **A Critical Examination of a Rapid Method for Determination of Organic Carbon in Soils - Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents**. Soil Sci. 63:251-257, 1947.

7 CONCLUSÕES

O estudo realizado foi subdividido em duas linhas que foram à análise da biodisponibilidade em águas superficiais e em sedimentos com a bioconcentração em moluscos bivalves e a comparação sazonal, em período seco e chuvoso, destes resultados.

A primeira linha possibilitou estimar a biodisponibilidade nas águas e nos sedimentos e também as concentrações dos metais (Fe, Zn, Mn, Cu, Ni e Al) na região de manguezal do estuário do Rio São Paulo. Também possibilitou verificar os valores das variáveis não conservativas, as concentrações de fósforo total, matéria orgânica e as frações do sedimento estuarino.

Tais resultados permitiram afirmar que as concentrações de metais encontradas nos organismos são influenciadas diretamente pelo que esta biodisponível na parte abiótica do ecossistema. Também pode-se afirmar que a matéria orgânica, assim como as frações dos sedimentos interferem no comportamento e na distribuição dos metais no ambiente.

Outro fato importante que foi evidenciado é que em alguns pontos amostrados do estuário as concentrações de fósforo total estão acima do permitido pela legislação CONAMA 357 de 2005. Este acontecimento pode estar acontecendo devido o despejo de efluentes domésticos das residências que se encontram próximas aos pontos amostrados.

Para finalizar esta linha podemos destacar que algumas concentrações encontradas nas águas e nos moluscos deste estuário devem ser monitoradas constantemente devido estarem acima dos limites máximos permitidos por instituições (Ministério do Meio Ambiente e National Oceanic and Atmospheric Administration).

A outra linha de estudo permitiu comparar os resultados encontrados em dois períodos diferentes, um resultado referente à estação seca e outro relacionado à estação chuvosa.

Os resultados mostraram que a diferença sazonal, levando em consideração os índices pluviométricos, interferiu diretamente nos índices de biodisponibilidade nas águas e nos sedimentos estudados, afetando diretamente a bioconcentração encontrada nos moluscos estudados.

Por isso recomenda-se que pesquisas relacionadas a concentrações de elementos metálicos e também a valores de variáveis não conservativas devem ser feitas em períodos diferentes, de preferência entre as estações seca e chuvosa.

Dentro do contexto apresentado neste, trabalho, faz-se relevante o monitoramento da área estudada. Sobretudo pelo fato desta servir como área relacionada a atividades artesanais por parte da população em torno do estuário. Sendo que organismos como os moluscos e também peixes são utilizados como alimentação.

É importante atentar também para o crescimento populacional da área que tende ao aumento da pressão ao ecossistema, que leva diretamente ao aumento da probabilidade de um número maior de pessoas serem afetadas por essas contaminações. Portanto sugere-se trabalhos futuros relacionados com outras espécies de organismos desta área, como também nos sedimentos e nas águas superficiais.

8 REFERÊNCIAS

AMARAL, M. C. R. **Estudo da acumulação e depuração de metais pesados através do experimento de transplante da ostra *Crassostrea rhizophorae***. 2002. 96 f. Dissertação (Mestrado, Biofísica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

ASPILA, K. I.; AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. **Analyst**, v. 101, p. 187-197, 1976.

ASTM – American Society for Testing and Materials. **Standard practice for extraction of trace elements from sediments**. v.11, n. 2, 1992.

BEVERIDGE T. J.; HUGHES M. N.; LEE H.; LEUNG K. T.; POOLE R. K.; SAVVAIDIS I.; SILVER S.; TREVORS J. T. Metal-microbe interactions: contemporary approaches. In: Poole, R. K. (ed.), **Advances in: Microbial Physiology**. Academic Press, v. 38, p.178-243. 1997.

BAHIA. Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. Companhia de Desenvolvimento da Região Metropolitana de Salvador. Banco Mundial. **Plano diretor de limpeza urbana – PLDU: Candeias, Madre de Deus e São Francisco do Conde**. Salvador, v. 1, tomo III, 1994.

BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte**: relatório técnico, avaliação ambiental. Salvador, 2º semestre 2000.

BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da qualidade das águas costeiras superficiais da Baía de Todos os Santos**: relatório técnico, avaliação ambiental. Salvador, 2002.

BAHIA. Centro de Recursos Ambientais. **Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas contrações nos sedimentos de fundo e na bacia associada: relatório diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota na Baía de Todos os Santos, I, II e IV**. Salvador, 2004.

BRASIL. Ministério das Minas e Energias. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Folha SD 24 Salvador: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra**. Rio de Janeiro: Projeto Radambrasil, 1981.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <[HTTP://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf)>. Acesso em: 25 jul 2010.

CALMANO, W.; AHLF, W.; FÖRTNER, U. Sediment quality assessment: chemical and biological approaches. Sediments and toxic substances: environmental effects and ecotoxicity. **Berlin Heidelberg**, Springer – Verlag. p. 1-25, 1996.

CARMO, C. O **recôncavo**. Disponível em: <http://www.oreconcavo.com.br/2009/10/16/o-reconcavo-e-novo-site-de-noticias-da-bahia/>. Acesso em: 29 jul 2010.

CARVALHO, L. V. M. de. **Estudo da qualidade da água superficial em zona estuarina do rio São Paulo – região de Candeias – BA**. 2007. 129 f. Dissertação (Mestrado, Geociências) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2007.

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

COSTA, J. R. da. **Distribuição de metais em peixes marinhos ao longo do litoral sudeste do Brasil**. 2007. 43 f. Monografia (Graduação em Biologia) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, Julho, 2007.

CUNHA-LIGNON, M.; MAHIQUES, M. M.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; RODRIGUES, M.; KLEIN, D. A.; GOYA, S. C.; MENGHINI, R. P.; TOLENTINO, C. C.; CINTRON-MOLERO, G.; DAHDOUH-GUEBAS, F. Analysis of mangrove forest succession, using sediments cores: a case study in the Cananéia – Iguape coastal system, São Paulo, Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, São Paulo, v. 57, n. 3, p. 161-174, 2009.

CUZZUOL, G. R. F.; CAMPOS, A. Aspectos nutricionais na vegetação de manguezal do estuário do rio Mucuri, Bahia, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 24, n. 2, p. 227-234. 2001.

DOC39. **SEA FOODS**. Disponível em: <http://www.doc39.com/index.php?_product=7>. Acesso em: 02 jun 2011.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPQ, 212 p. 1997.

FLIS S.E.; GLENN A.R.; DILWORTH M.J. The interaction between aluminium and root nodule bacteria: a review. **Soil Biol, Biochem**, v. 25, p. 403-417, 1993.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 27, p. 3-26, 1957.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. Metal pollution in the aquatic environment. **Berlin Heidelberg**, Springer-Verlag, v. 2. p. 472-486, 1983.

GALVÃO, P. M. A.; REBELO, M. F.; GUIMARÃES, J. R. D.; TORRES, J. M. P.; MALM, O. Bioacumulação de metais em moluscos bivalves: aspectos evolutivos e ecológicos a serem considerados para a biomonitoração de ambientes marinhos. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 59-66, 2009.

GONÇALVES, R. S. L.; FREIRE, G. S. S.; NETO, V. A. do S. Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. **Revista de geologia**, Fortaleza, v. 20, n. 1, p. 57-63, 2007.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K. **Methods of seawater analysis**. 2. ed. Florida: Verlage Chemie, 417 p, 1983.

GUIMARÃES, V.; SÍGOLO, J. B. Detecção de contaminantes em espécie bioindicadora (*Corbicula fluminea*) – Rio Ribeira de Iguape – SP. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, 2008.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M. **Apicuns e manguezais – Baía de Todos os Santos – 2007**. Mapa colorido. Escala 1:100.000. Salvador: UFBA/IGEO/NEA, 2008.

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

HOODA, P. **Trace elements in soils**. Wiley Blackwell, Oxford, 618 p. 2010.

JESUS, H.C.; FERNANDES, L.F.L; ZANDONADE, E.; ANJOS JR., E.E.; GONÇALVES, R.F.; MARQUES, F.C.; REIS, L.A.;ROMANO, C.T.; TEIXEIRA, R.D.; SANTOS SAD, C.M. Avaliação da contaminação por metais pesados em caranguejos e sedimentos de áreas de manguezal do sistema estuarino de Vitória - ES. **Relatório Técnico - Projeto Facitec/PMV-ES**, contrato no 4985717/2001, 40 p. 2003.

JESUS, H.C.; SANTANA, E.J.; BELO, M.J.; SILVA, L.B.; CEOTTO, C.S.; CASTRO NEVES, D.M.; CASTRO, L.B. Avaliação da poluição ambiental dos rios Piraquê-açu e Piraquê-mirim (Santa Cruz – ES) através da análise de águas, biomonitores e sedimentos. **Relatório Técnico – Projeto Aracruz Celulose**, Processo UFES nº 034373/2007-80. 2009.

JESUS, R. S. de. **METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS E NO MOLUSCO BIVALVE *Anomalocardia brasiliiana* (GMELIN, 1791), MUNICÍPIOS DE MADRE DE DEUS E DE SAUBARA, BAHIA**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

KIRIMURÊ – Instituto Kirimurê. **Baía de Todos os Santos**. Disponível em: < <http://www.btsinstitutokirimure.ufba.br/?p=4>>. Acesso em: 06 jun 2011.

LACERDA, L. D.; MOLISANI, M. M. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba Bay, SE, Brazil: Evidence from the mangrove oyster *Cassostrea Rhizophorae*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 969-987, 2006.

LEMOS, F. A. C. **Tratamento e destinação final de resíduos de fluidos de perfuração de poços de petróleo**. 1997. 79 f. Monografia (Especialização em Gerenciamento Ambiental) – Universidade Católica do Salvador, Salvador, 1997.

LIU, W.; DENG, P. Y. Accumulation of cadmium, copper, lead and zinc in the Pacific oyster, *Cassostrea gigas*, collected from the Pearl river estuary, Southern China. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, v. 78, p. 535-538, 2007.

MASUTTI, M. B.; PANITZ, C. M. N.; PEREIRA, N. C. **Biodisponibilidade e bioconcentração de metais-traço no manguezal de Itacorubi (Florianópolis, SC)**. In: **ESPINDÓLA, E. L. G. et al. Ecotoxicologia: Perspectivas para o Século XXI**. Editora Rima, 564 p. 2000.

MERINO, S. E. A aquacultura em Cabo Verde, as suas perspectivas de desenvolvimento (potencial impacto ambiental, genético, sócio-ambiental, saúde).

Documento prévio da Reunião Ordinária do Conselho Científico do INDP, 8 p. 1999.

MIRANDA, L. B. de.; CASTRO, B. M. de.; KJERFVE, B. **Princípios de oceanografia física de estuários**. São Paulo: EDUSP, 2002.

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

OLIVEIRA, J. S.; PEREIRE, S. F. P. P.; SILVA, J. S.; OLIVEIRA, G. R. F. O uso do cabelo como bioindicador das condições nutricionais da população da cidade de altamira-PA. **48º Congresso Brasileiro de Química**, Química na Proteção ao Meio Ambiente, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: < <http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/5/5-540-4776.htm> >. Acesso em: 14 nov 2009.

OLIVEIRA, L. S.; PASSOS, G. M.; SOUZA, G. B. G.; BOEHS, G. Simbiontes associados com as ostra-do-mangue, *Cassostrea rhizophorae* (Guilding, 1828) na região estuarina da bacia do Rio Cachoeira, Ilhéus (BA). In: XII SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE SANTA CRUZ (UESC) Ilhéus: UESC, 2006. p. 188-189.

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

PEKEY, H.; KARAKAS, D.; BAKOGLU, M. Source apportionment of metals trace in surface waters of a polluted stream using multivariate statistical analyses. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49. p. 809 – 818. 2004.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 3, 2001.

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

RODRIGUEZ, M. P. **Avaliação da qualidade da água da bacia do Alto Jacaré-Guaçu/SP (Ribeirão do Feijão e Rio Monjolinho) através de variáveis físicas, químicas e biológicas-SP.** Tese 181 f. (Doutorado em Ciências de Engenharia Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

RODRIGUES, K. M. R. **Estudos biogeoquímicos utilizando folhas do gênero *Avicennia* como indicadores de impactos ambientais na região petrolífera de São Francisco do Conde – BA.** 2005. 90 f. Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

RODRIGUES, L. L.; FARRAPEIRA, C. M. R. Percepção e Educação ambiental sobre o ecossistema manguezal incrementando as disciplinas de ciências e biologia em escola pública do Recife-PE. **Investigações em Ensino de Ciências**, v. 13, n. 1, p. 79-93, 2008.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal - Ecossistema entre a Terra e o Mar.** Caribbean Ecological Research Ed., 63p. 1995.

SCHINDLER, D. W. Detection ecosystem response to antropogenic stress. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, Ottawa, v. 44, p. 6-65, 1987.

SOUZA, V. L. B. de. **Biodisponibilidade de metais traço em sedimentos da lagoa Olho D'água: uma ferramenta para avaliação da contaminação ambiental.** 2007. 161 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. 2007.

SZEFER, P.; GLASBY, G. P.; PEMOKOWIAK, J.; KLASZAN, R. Extration studies of heavy metal pollution in surfical sediments from the southern Baltic Sea of Poland. **Chemical Geology**, v. 120, p. 111-126. 1995.

TACK, F. M. G. Trace elements: general soil chemistry, principles and process. In: HOODA, P. (ed.) **Trace elements in soils.** Wiley Blackwell, Oxford, p. 9-37, 2010.

VINCENTE-MARTORELL, J. J.; GALINDO-RIAÑO, M. D.; GARCIA-VARGAS, M.; GRANADO-CASTRO, M. D. Bioavailability of heavy metals monitoring water, sediments and fish species from a polluted estuary. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 823-836, 2009.

WALKLEY, A. A Critical Examination of a Rapid Method for Determination of Organic Carbon in Soils - Effect of Variations in Digestion Conditions and of Inorganic Soil Constituents. **Soil Science**, v. 63, p. 251-257, 1947.

WILSON, D. J.; CHANG, E. Bioturbation and oxidation of sulfide in sediments. **Journal of the Tennessee Academy of Sciences**, Tennessee, v. 75, n. 3-4, p. 76-85. 2000.

9 APÊNDICES

APÊNDICE 1

Tabela com os valores das concentrações de metais encontrados nas águas superficiais do estuário do Rio São Paulo na fração particulada na estação seca.

Metais (mg Kg ⁻¹) / Estações	Ferro	Zinco	Manganês	Cobre	Níquel	Alumínio
P01	81,94	89,5	832,5	1,89	<LDM	0,70
P02	70,31	82,8	768,5	1,80	<LDM	0,98
P03	38,11	51,8	536,6	0,95	<LDM	0,37
P04	48,08	42,5	383,1	0,80	<LDM	0,38
P05	38,87	40,3	346,6	0,75	<LDM	0,44
P06	35,22	41,4	432,3	0,89	<LDM	0,44
P07	74,19	61,8	597,6	1,24	<LDM	0,74
P08	66,61	61,5	740,1	1,55	<LDM	0,75
P09	74,44	62,6	578,7	1,25	<LDM	0,64
P10	66,18	55,7	687,0	1,28	<LDM	0,60
P11	80,88	63,2	865,5	1,95	<LDM	1,36
P12	61,94	55,2	371,6	0,80	<LDM	0,39
P13	64,48	44,6	410,7	0,78	<LDM	0,38
P14	74,86	120,2	667,6	1,40	<LDM	0,77
P15	99,39	110,5	557,4	1,39	<LDM	0,86
P16	100,42	125,3	881,4	2,30	<LDM	1,29
P17	90,40	85,3	578,1	1,32	<LDM	0,64
P18	103,40	39,2	484,6	0,76	<LDM	0,27
P19	103,61	95,6	1091,4	2,47	<LDM	1,14
P20	114,84	102,8	1036,6	1,90	<LDM	1,00
Média	74,40	71,6	642,4	1,37	****	0,70
Desvio Padrão	23,16	27,8	218,6	0,53	****	0,31
Intervalo de Confiança	63,56<μ<85,24	58,56<μ<84,61	540,11<μ<744,68	1,12<μ<1,62	****	0,55<μ<0,85
Minimo	35,22	39,2	346,6	0,75	****	0,27
Máximo	114,84	125,3	1091,4	2,47	****	1,36
Teste K-S	0,10	0,2	0,1	0,13	****	0,14

APÊNDICE 2

Tabela com os valores das concentrações de metais encontrados nas águas superficiais do estuário do Rio São Paulo na fração particulada na estação chuvosa.

Metais (mg Kg ⁻¹) / Estações	Ferro	Zinco	Manganês	Cobre	Níquel	Alumínio
P01	0,21	28,80	96,81	<LDM	<LDM	0,11
P02	0,24	291,85	1969,10	<LDM	<LDM	0,13
P03	10,38	68,31	229,65	302,33	<LDM	6,97
P04	0,94	307,40	2073,96	<LDM	<LDM	0,51
P05	1,39	11,49	387,10	<LDM	<LDM	0,86
P06	0,65	<LDM	363,39	<LDM	<LDM	0,51
P07	0,41	<LDM	457,66	<LDM	<LDM	0,37
P08	1,91	<LDM	32,68	<LDM	<LDM	1,86
P09	1,96	<LDM	2250,00	<LDM	<LDM	1,87
P10	0,68	<LDM	705,51	<LDM	<LDM	0,76
P11	1,50	99,57	326,92	<LDM	<LDM	1,47
P12	2,10	109,51	1035,40	<LDM	<LDM	2,33
P13	1,55	154,07	744,19	943,80	<LDM	1,15
P14	0,54	457,84	162,16	<LDM	<LDM	0,62
P15	6,00	75,40	252,00	74,00	<LDM	5,50
P16	4,69	124,08	939,60	87,25	<LDM	3,65
P17	0,83	494,78	3756,52	<LDM	<LDM	0,99
P18	1,15	110,80	425,93	<LDM	<LDM	1,31
P19	4,50	35,36	104,44	78,95	2,47	3,57
P20	2,72	189,22	1488,56	30,23	<LDM	2,52
Média	2,21	170,56	890,07	252,76	2,47	1,85
Desvio Padrão	2,49	151,04	964,46	361,87	0,00	1,82
Intervalo de Confiança	1,05< μ <3,38	86,91< μ <254,22	438,70< μ <1341,50	*****	2,47< μ <2,47	0,40< μ <2,70
Mínimo	0,21	11,49	32,68	30,23	2,47	0,11
Máximo	10,38	494,78	3756,50	943,80	2,47	6,97
Teste K-S	0,26	0,22	0,22	0,34	*****	0,19

APÊNDICE 3

Tabela com os valores das concentrações de nitrogênio e fósforo encontrados nos sedimentos do estuário do Rio São Paulo na fração particulada na estação chuvosa.

Amostras	Nitrogênio (%)		Fósforo (mg Kg ⁻¹)	
	Estação Seca	Estação Chuvosa	Estação Seca	Estação Chuvosa
P01	0,061	0,136	2,3	3,3
P02	0,174	0,216	4,5	3,3
P03	0,17	0,190	3,3	3,6
P04	0,156	0,257	10,5	5,5
P05	0,177	0,267	6,15	5,6
P06	0,182	0,385	7	8,8
P07	0,358	0,383	7,4	10,5
P08	0,290	0,414	5,8	10,4
P09	0,240	0,334	5,1	6,7
P10	0,280	0,28	12,3	10,25
P11	0,239	0,238	5,1	9,5
P12	0,307	0,388	9,4	10,6
P13	0,112	0,191	4,7	5,1
P14	0,141	0,170	4,3	4,6
P15	0,090	0,208	3,6	5,7
P16	0,164	0,210	5,3	4,8
P17	0,084	0,115	2,7	2,7
P18	0,084	0,192	3	5
P19	0,195	0,227	12,6	10,1
P20	0,154	0,213	9,7	9,3

APÊNDICE 4

Tabela com os valores das médias biométricas do comprimento (cm), largura (cm) e peso (g) dos indivíduos coletados no manguezal do estuário do Rio São Paulo na estação seca.

PLANILHA DE BIOMETRIA - molusco			
Amostras	Comp. (cm)	Larg. (cm.)	Massa Total (g)
P01	5.03	3.87	21.50
P02	5.02	4.33	24.43
P03	5.40	3.73	27.07
P04	5.09	4.22	27.38
P05	4.61	3.37	20.28
P06	4.58	3.60	21.98
P07	5.50	3.96	27.32
P08	5.52	3.83	27.64
P09	5.42	4.01	27.14
P10	4.96	3.95	25.70
P11	5.33	3.79	27.79
P12	5.31	3.83	28.17
P13	5.26	4.13	29.83
P14	5.24	4.19	23.65
P15	4.88	3.51	21.91
P16	4.95	3.72	21.66
P17	4.99	3.75	24.64
P18	4.09	3.25	16.53
P19	4.67	3.71	24.85
P20	4.90	3.77	18.50

APÊNDICE 5

Tabela com os valores das médias biométricas do comprimento (cm), largura (cm) e peso (g) dos indivíduos coletados no manguezal do estuário do Rio São Paulo na estação chuvosa.

PLANILHA DE BIOMETRIA - molusco			
Amostras	Comp. (cm)	Larg. (cm.)	Massa Total (g)
P01	5.37	4.44	27.60
P02	5.62	3.96	29.08
P03	5.14	4.28	25.91
P04	4.69	3.66	17.80
P05	4.90	4.11	24.49
P06	5.68	3.98	31.08
P07	5.20	4.21	26.73
P08	5.35	4.34	26.43
P09	5.33	3.94	26.97
P10	5.42	4.31	33.31
P11	5.48	4.43	31.26
P12	5.31	5.07	37.67
P13	5.32	4.24	26.27
P14	5.00	4.08	24.70
P15	4.68	3.78	21.08
P16	4.69	4.10	22.92
P17	5.35	4.44	34.95
P18	5.28	4.19	28.13
P19	4.66	3.77	22.13
P20	5.10	4.05	21.52