



GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE MANGUEZAL EM SÃO FRANCISCO DO CONDE E MADRE DE DEUS – BA

K. S. Garcia^{1,*}, O. M. C. de Oliveira^{2,**}, A. F. de S. Queiroz^{3,***}, J. L. Argôlo^{4,****}

¹Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense
Campus do Valonguinho, 24020-007 Niterói, RJ

²Departamento de Geologia e Geofísica Aplicada, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia,
Rua Barão de Geremoabo, s/n, Campus de Ondina, Sala 314-A, CEP 40170-290, Salvador, BA

³Departamento de Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia
Rua Barão de Geremoabo, s/n, Campus de Ondina, Sala 314-A, CEP 40170-290, Salvador, BA

⁴Departamento de Sedimentologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia
Rua Barão de Geremoabo, s/n, Campus de Ondina, Sala 314-A, CEP 40170-290, Salvador, BA
E-mail: garciaks4@yahoo.com.br, olivia@ufba.br, queiroz@ufba.br, lamarck@ufba.br

Recebido em janeiro de 2006; aprovado para publicação em abril de 2007

ABSTRACT

Mangroves are characteristic tropical and subtropical coastal ecosystems of transition between marine and land environments, with temperatures over 20°C. The present study had as objective to determine the tenors of Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, Cr and V in the sediments of mangroves influenced by petroleum. Samples were taken at 7 stations (1 control site). Metals were extracted from the sediment with HNO₃ 50% and the extracted metals were determined by atomic absorption spectrometry. Highest tenors of Zn, Cr, Cd, V, Pb and organic matter were observed at the station 6. Results comparisons of this work with other studies carried out in the Todos os Santos Bay showed an enrichment of Mn and Cd in the sediments and a reduction in the Cu, Pb and concentrations.

RESUMO

O manguezal constitui um ecossistema costeiro, de transição entre os ambientes terrestre e marinho, característico de regiões tropicais e subtropicais, com temperaturas médias acima de 20°C. O presente trabalho avaliou os teores de Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, Cr e V em sedimentos de manguezal submetido à influência de atividades petrolíferas no manguezal de São Francisco do Conde e Madre de Deus (setor norte e nordeste da BTS). As amostras foram coletadas em 7 estações. A extração dos metais no sedimento foi realizada com HNO₃ 50% e a determinação por espectrometria de absorção atômica. Os maiores teores de Zn, Cr, Cd, V, Pb e matéria orgânica, foram encontrados na estação 6. Comparando os resultados deste trabalho com outros já realizados no setor norte e nordeste da BTS, observa-se que houve um enriquecimento de Mn e Cd nos sedimentos e uma redução em Cu, Pb e Cr.

INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações ecológicas das últimas décadas até a atualidade refere-se ao impacto ambiental causado por

liberação de metais pesados em diversos ambientes naturais, despertando assim, o interesse da comunidade científica (Seeliger & Knak, 1982; Salomons & Förstner, 1980;

Paredes *et al.*, 1995; Jesus *et al.*, 2004). A aplicação da avaliação dos sedimentos em um ambiente impactado tem sido reconhecido, particularmente, devido à sua capacidade de adsorver os metais presentes na coluna d'água (Harbison, 1986; Warnken *et al.*, 2001), pois, uma vez associados aos metais e depositados, o sedimento tende a representar uma fonte potencial de metais-traços para o ambiente (Warnken *et al.*, 2001). Assim as concentrações tornam-se várias ordens de grandeza maiores do que nas águas correspondentes, possibilitando o uso do sedimento como indicador ambiental tanto atual como remota (Jesus *et al.*, 2004). Os metais podem ser disponibilizados ao ambiente a partir de fontes naturais (litologia local) ou antrópicas, sendo que grande parte dos metais, tanto na forma dissolvidos e/ou particulada, incorporados aos sistemas aquáticos, tendem a ser remobilizados e indo constituir uma fonte de poluição secundária (Mallns *et al.*, 1984; Jesus *et al.*, 2004), afetando a qualidade da água e favorecendo a biodisponibilidade, bioacumulação e biomagnificação dos mesmos (Baird, 1998; Gomes *et al.*, 2000; Siqueira *et al.*, 2005). As atividades antrópicas produzem resíduos de elementos metálicos, notadamente os metais pesados, que podem provocar problemas ambientais, pois apresentam caráter tóxico e podem ser cumulativos na biota (Günther, 1998).

Os estuários são sistemas dinâmicos, onde a mobilidade dos elementos químicos é constante. Os metais, entrando num estuário por rota pontual ou difusa, são controlados pela hidrodinâmica e pela hidroquímica, resultante do encontro das águas marinhas e fluviais sob a influência das marés, distribuindo-se por duas fases, dissolvida e particulada, de acordo com as condições ambientais (Lacerda, 1998; Machado *et al.*, 2002). A fase particulada, em especial, pode se depositar no fundo e posteriormente ser ressuspensa com os sedimentos, voltando para a coluna de água. Portanto, os sedimentos são reconhecidos tradicionalmente como o principal destino dos contaminantes introduzidos nos estuários, podendo estes se acumularem em concentrações mais elevadas

que aqueles observados na coluna d'água adjacente.

O manguezal é um ecossistema costeiro comumente encontrado em baías, estuários e reentrâncias de costas em zonas tropicais e subtropicais com temperaturas acima de 20°C, desempenhando importante papel na manutenção da vida marinha e estuarina, sendo um verdadeiro berçário natural (Schaeffer-Novelli, 1995). As redes de dragagem alimentadoras do sistema estuarino que abriga o ecossistema manguezal tem influencia direta no contexto geoquímico da área. As diversas atividades antrópicas instaladas e em desenvolvimento na cabeceira dos rios e ao longo de seu trajeto podem contribuir significativamente com o aumento da carga de sedimentos e conseqüentemente alterações quantitativas e qualitativas de seus compostos físicos e químicos.

Nas últimas décadas os manguezais têm sofrido constante degradação ambiental proveniente da ocupação desordenada, das atividades industriais e de atividades portuárias. As indústrias petroquímicas, juntamente com aquelas ligadas à cadeia do petróleo (exploração, produção, refino e transporte), têm contribuído para o impacto que essas áreas tem sofrido, colocando em risco a condição básica dos manguezais e ecossistemas adjacentes.

O manguezal é considerado um dos ecossistemas costeiros de maior vulnerabilidade a derrames de óleo (Gundlach & Hayes, 1978; Bernanrd *et al.*, 1995; Bernanrd *et al.*, 1996; Burns & Yelle-Simmons, 1994). As indústrias do petróleo geram vários produtos que podem interferir nos diversos processos naturais do manguezal, podendo levar, em alguns casos agudos, à destruição da fauna e da flora. Segundo Förstner (1993), os resíduos sólidos oriundos de refinarias podem conter Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, V, Ni e Zn.

Os manguezais que margeiam os municípios de São Francisco do Conde e de Madre de Deus, norte da Baía de Todos os Santos - BTS, são considerados

como uns dos mais impactados do Estado da Bahia nas últimas décadas (CRA - Centro de Recursos Ambientais, 2001). Esse comprometimento é mostrado nos trabalhos realizados por Queiroz (1992), Peso-Aguiar *et al.* (2000), Martins (2001) e Santos (2002), que descrevem os impactos ambientais de zonas de manguezal na Baía, fortemente influenciada por atividades industriais, dentre elas aquelas associadas ao ramo petrolífero.

Este trabalho objetivou caracterizar a distribuição geoquímica dos metais: Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, Cr, V e da matéria orgânica além da avaliação granulométrica dos sedimentos de manguezal submetidos à influência de atividades petrolíferas em São Francisco do Conde e Madre de Deus.

ÁREA DE ESTUDO

A BTS apresenta uma área de aproximadamente 1.086 km² com pequenas baías contíguas: ao sul a baía da Ribeira, à nordeste a baía de Aratu e a baía do Iguape. Em volta da BTS, a norte, nordeste e noroeste há quatro complexos industriais: o Centro Industrial de Aratu, um Complexo Petrolífero [Refinaria Landolfo Alves de Mataripe (RLAM), TRANSPETRO, Fábrica de Asfalto] o Pólo Petroquímico de Camaçari e o Centro Industrial de Subaé, compreendendo mais que uma centena de indústrias dedicadas à metalurgia, petroquímica, cimento, solventes, exploração e refino de petróleo, celulose e usinas de asfalto, de açúcar e de álcool (Argollo, 2001). A distribuição da salinidade mostra que é uma baía dominada por condição francamente marinha; águas salobras e condições estuarinas são identificadas nos canais do rio Paraguaçu e Subaé, principais fontes de água doce dentro da BTS (Lessa *et al.*, 2001). Segundo estes autores, a batimetria média na área é de aproximadamente 6 metros, salvo alguns canais e depressões que podem atingir até 102 m. Na maior parte da baía, prevalece condições dominantes de maré vazante, como se depreende das medidas das correntes mais fortes, da morfologia das junções de canal e dos depósitos sedimentares,

especialmente nos deltas de maré vazante nas duas entradas da baía (canal Itaparica e o canal Itaparica-Salvador). Lessa *et al.* (2001) também descrevem medidas de correntes costeais próximos à baía, indicando uma combinação entre correntes mareais com correntes na direção SO induzida por ventos, criando grandes velocidades de fluxo orientados para oeste capazes de transportar sedimentos para fora da baía.

O presente estudo foi desenvolvido em região de manguezal nos municípios de São Francisco do Conde e Madre de Deus, situados ao norte BTS (Figura 1). A região é integrante da Bacia Hidrográfica do Rio Subaé com área de drenagem de 655 km².

Segundo Bittencourt *et al.* (1976), a maior parte dos sedimentos finos introduzidos na BTS é trazida em suspensão pelo rio Paraguaçu, proveniente da desagregação do embasamento cristalino. Esse material irá depositar-se preferencialmente na metade norte da baía, área de estudo, região de baixa energia onde o sedimento argiloso deriva principalmente da erosão marginal e a desagregação das rochas sedimentares (Vilas Boas & Bittencourt, 1979). Quanto à vegetação, a região apresenta um manguezal em franja onde foi observada a presença das espécies vegetais típicas de mangue (*Rhizophora*, *Avicennia* e *Laguncularia*, além de *Hybiscus* e *Spartina*), com predominância de *Avicennia* na maioria das estações.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sedimento foi amostrado em sete estações, sendo definidas quatro estações nos manguezais do município de São Francisco do Conde: estação 1 CG - Coqueiro Grande; estação 2 CP - Caipe; estação 5 IF - Ilha de Fontes e estação 6 CJ - Fazenda Cajaíba; e duas em Madre de Deus: estação 3 SU - Suape e estação 4 FA - Fábrica de Asfalto. Estas áreas são consideradas impactadas, pois estão próximas às fontes de descarga e de circulação de águas provenientes de efluentes industriais petrolíferos e metalúrgicos. Além disso, foi

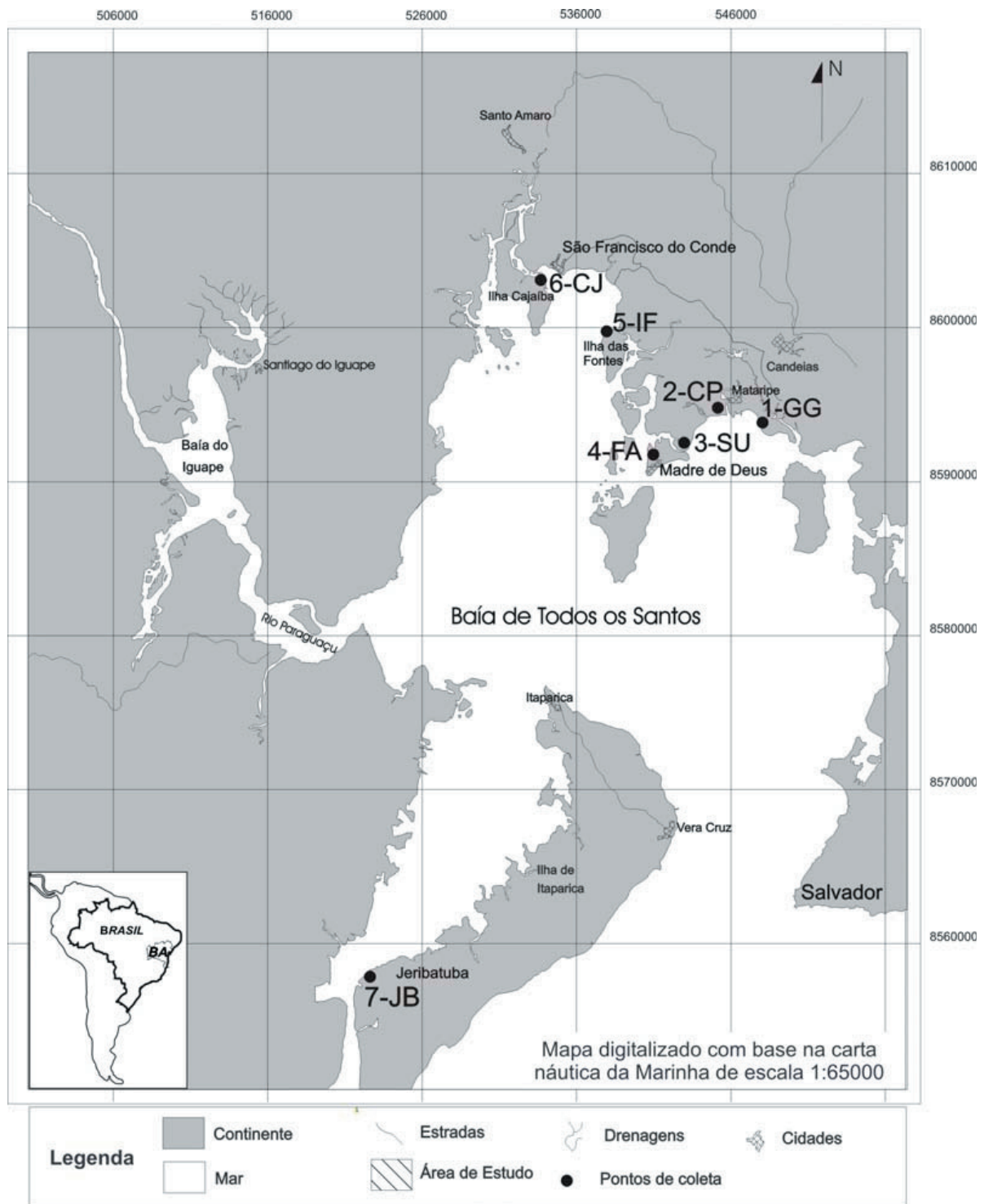


Figura 1: Mapa de localização da área de estudo.

estabelecida uma estação de referência na zona de manguezal do município da Ilha de Vera Cruz (Ilha de Itaparica), estação 7 ou estação de referência JB - Jeribatuba, por estar geograficamente posicionada em uma área distante da influência de atividades impactantes. As amostragens ocorreram entre os dias 21 e 23 de setembro de 2002.

Em cada estação de coleta foi feita uma malha amostral de cinco pontos espaçados em uma área de 2,5 m², com pontos amostrados nos quatro vértices e um no centro. O substrato do manguezal foi coletado até uma profundidade de 20 cm (sedimento superficial) com auxílio de uma espátula plástica. O material recolhido foi colocado em uma bandeja plástica, homogeneizado e, por fim, foi retirada uma alíquota em torno de 1 kg. Esse procedimento gerou uma amostra composta por estação e sete amostras no total. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas a uma temperatura de aproximadamente 4°C. Em seguida foram transportadas até o laboratório para serem armazenadas (congeladas).

Para as análises, as amostras de sedimento foram descongeladas e secas à temperatura ambiente, desagregadas, homogeneizadas e peneiradas à 2,0 mm para as análises granulométricas e a <63 µm para os demais parâmetros. Em todas as análises foram realizados os cálculos de correção da umidade para cada amostra.

A matéria orgânica (M.O.) foi determinada por método gravimétrico de calcinação conforme proposto por Luczack (1997). O método consiste em calcinar 5 g de amostra, previamente seca à 100°C em estufa por 2 horas, em forno mufla por 450°C por 6 horas.

As extrações dos metais foram realizadas utilizando-se a técnica de extração parcial com ácido nítrico (HNO₃, 50%) em forno microondas, segundo a metodologia D 5258-92 do Standard Practice for Acid - Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating

(ASTM - American Society for Testing and Materials, 1992). A programação do forno de microondas marca Provecto, modelo DGT 100 plus, seguiu a metodologia número 13 do manual do equipamento, adaptada.

O método consiste em pesar 1,0 g de sedimento (peso seco), à fração <63 µm, diretamente na camisa de teflon, adicionar 10mL de HNO₃ e 10 mL de água deionizada (água Milli-Q). Esta fração foi usada seguindo a metodologia e pelo fato dos metais estarem mais facilmente associados às frações argila e silte. Todas as amostras foram analisadas em triplicata para cada estação, além da utilização da prova em branco e do padrão de referência internacional "STSD-4" (Stream Sediment Samples-4). Esse Padrão apresenta valores de referência para 65 elementos cujo processo de abertura foi por extração parcial, não ocorrendo, portanto, uma solubilização total dos silicatos. Para o processo de abertura das amostras, o controle de qualidade foi satisfatório, pois atingiu de 80-109% de recuperação dos teores em relação ao padrão de referência STSD-4 (Tabela 1) para todos os metais (Mn, Fe, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, Cr e V) nas amostras e coeficientes de variação (0,3%-9,2%). As concentrações dos metais foram determinadas pelo método de Espectrometria por Absorção Atômica - EAS, modelo 220FS - Varian, com chama e corretor de fundo com lâmpada de deutério. Nas análises foram utilizadas soluções de padrão Merck®.

A análise granulométrica por via úmida seguiu a metodologia de pipetagem proposta pela EMBRAPA (1997) adaptada. O sedimento foi caracterizado granulometricamente nas frações areia, silte e argila.

As análises estatísticas dos dados foram realizadas com uso do Software STATISTICA V.5,0. Foi realizada uma análise de variância multivariada MANOVA para verificar a diferença significativa entre as estações amostrais com relação aos teores dos metais analisados no sedimento. Para comparação posterior de médias, nos casos onde ocorreram diferenças significativas, foi

Tabela 1: Resultado de recuperação do padrão STSD-4 em forno microondas.

Metal	Padrão		Recuperação	Coeficiente de Variação (%)
	STSD-4	Média		
Fe (%)	2,6	2	92	2,2
Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	1200	1081	99	9,2
Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	66	57	80	2,9
Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	82	70	83	1,4
Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	23	21	90	3,5
Cd ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,6	1	109	8,8
Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	13	13	98	0,3
Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	30	29	96	0,7
V ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	51	46	91	2,5

realizado o teste de comparação de médias de Tukey-Kramer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variações na concentração da M.O. e das frações granulométricas, juntamente com as alterações físico-químicas que os ambientes sedimentares podem sofrer, favorece a disponibilidade dos metais para a incorporação biológica, uma vez que a adsorção dos metais pesados nos sedimentos está associada à maior área de superfície de contato das partículas mais finas, como o silte e a argila (Förstner, 1993). Analisando a Tabela 2, observa-se que a área de estudo não revela grandes variações granulométricas entre as estações, predominando a fração areia fina. Apenas as estações 1 e 6 apresentaram uma proporção de argila e silte um pouco maior em relação as demais estações.

As concentrações médias dos metais e matéria orgânica analisada no presente trabalho para as sete estações são apresentados na Tabela 3. A M.O. observada nos substratos de manguezal é derivada principalmente da decomposição das folhas, raízes e troncos das árvores de mangue, sendo essa decomposição favorecida pela degradação durante o metabolismo das bactérias em condições geralmente redutoras e incorporados ao substrato (Lacerda *et al.*, 1995; Oliveira, 2000).

Oliveira (2000), estudando zonas de manguezal na Baía de Camamu-BA, encontrou teores que variaram de 2,6% - 27,6% e relacionou esses valores a disposição dos sedimentos que compõem o substrato da região. Mochel (1995) identificou 0,5% a 4,7% de M.O. em Coroa Grande-RJ e relacionadas essas baixas concentrações a fração granulométrica usada ($<63 \mu\text{m}$). As concentrações aqui determinadas para a M.O. podem estar relacionadas a proximidade das estações à centros urbanos e industriais além da M.O. produzida pelo próprio mangue.

Observa-se que os maiores teores de M.O. estão na estação 1 (16,9%) e 6 (17,4%); em contrapartida, a estação 2 foi a que apresentou os menores teores (2%). Comparando-se os teores de metais apresentados na Tabela 3, observa-se uma distribuição semelhante, verificando que as estações 1 e 6 foram as que apresentaram os maiores teores para todos os metais analisados, com exceção do Ni, onde a maior concentração está na estação 5. A estação 2 apresentou os menores teores quando comparada com as demais estações, inclusive com a estação de referência (estação 7). Este comportamento diferenciado para as estações estudadas ressalta a importância de processos geoquímicos na retenção e acumulação de metais nessas regiões. Esses processos envolvem reações de adsorção/absorção pelos argilominerais; complexação por moléculas orgânicas;

Tabela 2: Distribuição granulométrica dos sedimentos da área de estudo.

Estação	1-CG	2-CP	3-SU	4-FA	5-IF	6-CJ	7-JB
Areia Grossa	0,05	0,54	0,98	1,35	1,18	0,01	1,73
Areia Fina	97,8	98,5	97,6	97,9	97,7	97,9	97,4
Silte	0,51	0,24	0,13	0,05	0,06	0,27	0,04
Argila	1,66	0,7	1,31	0,73	1,05	1,83	0,79

co-precipitação com óxidos hidróxidos de Fe e Mn; dentre outros (Lacerda, 1995).

As concentrações dos metais foram diferentes entre as estações ($p < 0,001$ para todos os metais, exceto Cd apresentou $p < 0,05$).

A Tabela 4 apresenta uma matriz dos coeficientes de correlação de Pearson (r) para os elementos analisados. Nesta Tabela, os valores em negrito representam coeficientes de correlação estatisticamente significativos.

A Tabela 4 evidencia dois agrupamentos de correlações positivas: o primeiro entre o Fe, Mn e Al e o segundo entre o Fe, Al e os metais de interesse ambiental. Estas correlações indicam efeitos de precipitação/co-precipitação desses metais com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn ou que foram adsorvidos aos argilo-minerais presentes na área, podendo vir a influenciar a disponibilidade e transporte desses metais nas trocas que acontecem na interface água-sedimento.

Correlações também são observadas entre a M.O. e os metais. As propriedades geoquímicas da M.O. apresentam aspectos importantes na química dos metais, incluindo a complexação de íons metálicos dissolvidos na M.O., gerando os compostos organo-metálicos, provenientes da decomposição parcial da matéria orgânica. Segundo Lacerda (1998), as características redutoras dos manguezais permitem a retenção dos metais porque os compostos organo-metálicos são mais estáveis.

Segundo Santos *et al.* (2001), intercorrelações positivas entre V e Cd, Pb e Cr, indicam uma influência das atividades petrolíferas locais, as quais carregam para o ambiente esses elementos químicos durante o desenvolvimento de seus processos industriais. A análise dos dados mostrados na Tabela 4 evidencia essas correlações. Nessa área existiram poços de perfuração que hoje se encontram desativados, deixando um passivo ambiental, além de estruturas metálicas provenientes desses poços abandonados que

Tabela 3: Concentrações médias de metais no sedimento de manguezal da região de São Francisco do Conde, Madre de Deus e Jeribatuba (JB).

	1-CG		2-CP		3-SU		4-FA		5-IF		6-CJ		7-JB	
	MD	DP	MD	DP	MD	DP	MD	DP	MD	DP	MD	DP	MD	DP
	($\mu\text{g g}^{-1}$)													
Mn	759	15	119	4	127	4	105	11	219	3	649	43	66	3
Zn	59	5	11	1	63	1	55	5	70	8	85	8	26	3
Cu	39	0,4	14	1	32	1	33	2	30	1	32	2	14	0,1
Ni	21	2	3	1	20	0,3	21	4	26	1	26	3	6	1
Cd	0,05	0,49	0,40	0,49	0,32	0,02	0,55	0,32	0,59	0,47	1,02	0,40	0,03	0,04
Pb	12	1	0,02	0,4	8	1	9	4	20	1	38	3	10	2
Cr	32	5	8	2	1	1	4	1	2	5	8	3	26	3
V	32	6	10	2	32	2	42	6	57	5	67	10	24	1
	(%)													
Al	2,3	0,6	0,4	0,1	1,6	0,1	0,7	0,2	1,3	0,3	2,7	0,7	1,5	0,3
M.O	16,9	0,5	2,0	0,1	5,8	0,1	3,7	0,02	6,4	0,1	17,4	0,3	3,8	0,1

podem estar liberando, além do Fe, do Mn e do Al, outros cátions, a exemplo do Cu e Zn (Santos, 2002).

O Brasil ainda não dispõe de uma norma ambiental que estabeleça critérios de qualidade para sedimentos em geral. A área de estudo não possui valores de nível de base reconhecidos, e os trabalhos de geoquímica existentes da área foram realizados após a implantação da Refinaria. Entretanto, para avaliar a qualidade do sedimento da área em estudo, adotaram-se os critérios estabelecidos na literatura para sedimentos marinhos, aceitos por agências ambientais internacionais, por exemplo: National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Environment Canadá, Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution (GESAMP). A tabela 5 apresenta esses dados de referência e outros obtidos em literatura específica, incluindo dados da composição de sedimentos de manguezais de alguns locais do Brasil e de Hong Kong.

Analisando-se os valores de referência do Cd estabelecidos pelo TEL (effects level) do NOAA ($0,596 \mu\text{g.g}^{-1}$) e Environment Canada ($0,6 \mu\text{g.g}^{-1}$), observa-se que o teor de referência é menor que o limite de detecção do método; somente o valor máximo do Cd no presente estudo ($0,98 \mu\text{g.g}^{-1}$) está acima do valor estipulado pelo TEL (effects level)

do NOAA e TEL da Environment Canada, mas abaixo do valor de PEL (Probable effects level) de ambas ($3,5 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Comparando-se os dados do ambiente estudado com os valores de referência do GESAMP (valor de referência para ambientes isentos de contaminação no hemisfério norte), observa-se que somente os teores máximos dos metais analisados no presente trabalho ultrapassam os valores determinados por este grupo do hemisfério norte. Assim, de acordo com os valores do GESAMP e NOAA-PEL, os teores dos elementos determinados não apresentam risco potencial ao meio ambiente.

Santos (2002), avaliando os manguezais da região de São Francisco do Conde (setor norte da BTS), encontrou valores maiores do que o presente estudo para os elementos Zn, Cu, Ni, Pb, Cr e V, porém para os metais Fe, Mn e Cd os valores foram menores. Comparando esses resultados com outros trabalhos realizados no setor norte e nordeste BTS (UFBA, 1996), observa-se que houve um enriquecimento de Mn e Cd na região; em contrapartida, para os metais Cu, Pb e Cr houve uma redução, quando se avalia o período de 1996 a 2000. Vale ressaltar que a estação 6 (Fazenda Cajaíba) apresentou os maiores teores dos metais, principalmente de Pb, quando comparado com as demais estações.

Tabela 4: Matriz de correlação entre metais e M.O. nos sedimentos. $p < 0,05$

	Al	Mn	Fe	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Cr	V	M.O.
Al	1										
Mn	0,83	1									
Fe	0,87	0,77	1								
Zn	0,77	0,65	0,87	1							
Cu	0,52	0,62	0,72	0,84	1						
Ni	0,54	0,49	0,75	0,95	0,88	1					
Cd	0,68	0,39	0,64	0,82	0,41	0,73	1				
Pb	0,78	0,6	0,76	0,79	0,4	0,67	0,93	1			
Cr	0,88	0,63	0,92	0,9	0,58	0,77	0,86	0,89	1		
V	0,67	0,52	0,76	0,86	0,52	0,81	0,94	0,96	0,88	1	
M.O.	0,92	0,98	0,85	0,75	0,64	0,57	0,55	0,72	0,76	0,63	1

Tabela 5: Comparação dos resultados da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus com valores de referência e com sedimentos de manguezal do Brasil e de outras regiões. NI: Não Informado. Em negrito os valores médios e os valores maiores que os encontrados na área de estudo.

Elementos	Intervalo e Média Aritmética	Referência do NOAA ¹						Referência do Environment Canadá ²	Referência GESAMP ³	Norte da Baía de Todos os Santos ⁴	Baía de Todos os Santos Bahia ⁵	Baía de Guanabara Rio de Janeiro ⁶	Manguezal de Hong Kong ⁷		
		Background		Sedimento de Rio		TEL								TEL	
		TEL	PEL	TEL	PEL	TEL	PEL							TEL	PEL
Zn.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	18,7 - 73,3 46,0	7,0 - 38,0	123	123	315	315	315	39,0	NI	78,0 - 116 94,2	53,3 - 610 238	129,7 - 308 222			
Cu.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	12,4 - 35,3 23,9	10,0 - 25,0	35,7	35,7	197	197	197	26,0	2,63 - 230 30,9	38 - 8 48,7	NI	51,1 - 87,4 67,1			
Ni.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	2,5 - 23,6 13,0	9,9	18	18,0	35,9	35,9	35,9	NI	NI	21 - 40 29,1	6,0 - 12,0 9,3	43,9 - 86,9 70,8			
Cd.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,04 - 0,98 0,49	0,1 - 0,3	0,60	0,6	3,53	3,5	3,5	0,4	0,010 - 1,19 0,189	< 0,4 - 1,50 0,49	NI	1,1 - 1,4 1,2			
Pb.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	0,02 - 32,9 16,5	4,0 - 17,0	35	35,0	91,3	91,3	91,3	20,0	29,7 - 217 75,3	10,0 - 32,0 22,9	20,0 - 130 59,2	68,7 - 220 135			
Cr.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	7,1 - 37,2 22,2	7,0 - 13,0	37,3	37,3	90,0	90,0	90,0	NI	11,9 - 55,1 19,2	80,0 - 333 60,5	18,0 - 80,0 43,3	20,0 - 74,6 33,0			
V.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	9,1 - 60,4 34,8	50,0	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	36,0 - 117 71,5	NI	NI			
Al.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	3.979 - 24.342 14.160	2.600	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	676 - 5.490 3.252	NI	NI			
Mn.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	98,1 - 683 391	400	NI	NI	NI	NI	NI	NI	5,86 - 608 137	3,07 - 133 54,4	71,7 - 273 144	NI			
Fe.($\mu\text{g.g}^{-1}$)	5.429 - 25.005	9.900 - 18.000	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	2.941 - 18.382 10.127	NI	385 - 3.328 1.763			

¹NOAA, (1999); ²ENVIRONMENT CANADÁ, (1999); ³GESAMP, (1974); ⁴UFBA, (1996); ⁵SANTOS, (2002); ⁶MACHADO et al., (2002); ⁷ONG CHE, (1999).

Essas concentrações mais elevadas, mas dentro dos limites não tóxicos sugeridos pelo NOAA e pelo GESAMP, certamente deve-se à contribuição do setor norte da região. Nessa região encontram-se uma fonte potencial desses elementos, provenientes da deposição de resíduos produzidos por uma fundição primária de chumbo no período de 1960 a 1993 de uma subsidiária da multinacional Penarroya em Santo Amaro da Purificação - BA. Esses resíduos, segundo estudos realizados em 1995, evidenciaram elevadas concentrações de chumbo nos sedimento e em moluscos em todo ecossistema ao norte da BTS, onde deságua o rio Subaé, após receber uma carga poluidora da fundição (Carvalho *et al.*, 2003).

De um modo geral, observa-se que a composição dos sedimentos de manguezal avaliados na região estudada, compreendida entre São Francisco do Conde e Madre de Deus, ou mesmo na área-referência (Jeribatuba), apresentou concentrações dos metais (Fe, Zn, Cu, Ni, Pb e V) inferiores aos encontrados por Santos (2002) e UFBA (1996) em sedimentos de manguezal da BTS, inserida geograficamente no trecho estudado. Deve ser ressaltado que estes autores utilizaram metodologia similar àquelas utilizadas neste trabalho para digestão das amostras de sedimento.

Quando comparados com teores de sedimento de outras áreas de manguezal, os teores de metais encontrados no presente estudo foram menores que aqueles relatados por Machado *et al.* (2002) para a Baía de Guanabara e por Ong Che (1999) para a Baía de Hong Kong. Estes resultados estão de acordo com a metodologia utilizada pelos autores referenciados, os quais utilizaram ataques com ácidos mais fortes: Machado *et al.* (2002) utilizaram uma mistura dos ácidos nítrico e perclórico e Ong Che (1999) utilizou uma mistura dos ácidos nítrico concentrado e ácido sulfúrico a 270°C. Exceções foram os metais Fe e Mn, com concentrações mais elevadas neste estudo, e para o Ni que apresentou maiores valores que os encontrados na Baía de Guanabara.

CONCLUSÃO

De uma maneira geral observou-se uma relativa homogeneidade granulométrica nas estações de amostragem o que pode ser atribuído às características litológicas da região. As correlações positivas de alguns metais com o Fe, Mn, Al e M.O. evidenciam que os metais estão sendo controlados por processos geoquímicos envolvendo reações com óxi-hidróxidos de Fe e Mn, adsorção e/ou absorção por argilo-minerais e pelo mecanismo de complexação organometálica.

Os maiores teores de Zn, Cr, Cd, V e Pb encontram-se na estação 6, provavelmente devido à contribuição do setor norte da região, onde se encontra uma fonte potencial desses elementos, provenientes da deposição de resíduos produzidos em minerações locais, trazidos pelos cursos d'água, a exemplo do rio Subaé.

O presente estudo mostra que os sedimentos de manguezal da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus alcançaram níveis de concentrações inferiores a trabalhos já realizados na mesma área entre 1996 e 2000, com exceção do Cu, Pb e Cr, mostrando que atualmente a maior influência de aporte de metais podem estar relacionadas a processos de mineração e não às atividades petrolíferas desenvolvidas na área, mais especificamente a estação 6, em São Francisco do Conde. Porém, quando comparados aos trabalhos realizados em áreas de manguezal do Brasil e Hong Kong, os metais Fe, Mn e Ni mostraram mais elevados. As análises comparativas com valores de referência internacional (NOAA, GESAMP e Environment Canada) mostraram que as concentrações dos metais na área de estudo estão dentro de limites aceitáveis para a comunidade biótica.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com apoio financeiro da FINEP/CTPETRO-CNPq-Petrobras, convênio N° 220107400 no âmbito

do Projeto “Protocolos de Avaliação e Recuperação de Ambientes Impactados por Atividades Petrolíferas (PROAMB) inserido no Projeto Rede de Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas (RECUPETRO)”. Nossos agradecimentos

à Bióloga Betânia Figueiredo na avaliação estatística dos dados; ao DNOCS, em especial ao biólogo Jorge Carvalho, pelo suporte nas análises granulométricas, e ao Dr. John Maddock pela revisão e comentários.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- ARGOLLO, R.M. (2001) Cronologias de sedimentação recente e de deposição de metais pesados na Baía de Todos os Santos usando Pb210 e Cs137. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, 92p.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1992) Standard practice for Extraction of Trace Elements From Sediments, 11
- BAIRD, C. (1998) Environmental Chemistry. 2º ed. Nova Iorque: W.H. Freeman and Company, 628p.
- BERNANRD, D.; JEREMIE, J.J.; PASCALINE, H. (1995) First assessment of hydrocarbon pollution in a mangrove estuary. *Mar. Pollut Bull.*, 30:146-150.
- BERNANRD, D.; PASCALINE, H.; JEREMIE, J.J (1996) Distribution and origin of hydrocarbon in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. *Mar. Pollut Bull.*, 32 (10):734-739.
- BITTENCOURT, A.S.P.; FERREIRA, Y.A.; NAPOLI, E. (1976) Alguns aspectos na Baía de Todos os Santos, Bahia. *Rev. Bras. de Geof.*, 6:246-263.
- BURNS, K.A & YELLE-SIMMONS, L. (1994) The Galeta oil spill. IV. Relationship between sediments and organism hydrocarbon loads – Estuarine, Coastal and Shelf Science, 38:397-412.
- CARVALHO, F.M.; SILVANY-NETO, A.M.; TAVARES, T.M.; COSTA, A.C.A.; CHAVES, C.R.; NASCIMENTO, L.D.; REIS, M.A. (2003) Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. *Rev. Panam. Salud Publica*, 13(1):19-24.
- CRA. CENTRO DE RECURSOS AMBIENTAIS (2001) Avaliação da Qualidade das Águas Costeiras superficiais. Relatório Técnico / Avaliação Ambiental – período 2001. Salvador: CRA.
- EMBRAPA. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (1997) Manual de método de análise de solo. 2. ed.. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 211p.
- ENVIRONMENT CANADA (1999) Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Summary Tables. Disponível em: <http://www.ec.gc.ca>.
- FORSTNER, W.G.T.W. (1993) Metal pollution in the aquatic environment. 2. ed. New York: Springer Verlage.
- GESAMP-GROUP OF EXPERTS ON SCIENTIFIC (1974) Aspects of Marine Pollution. Supplement to the Report of the Sixth Session: Review of Harmful Substances. Provisional Version.

- GOMES, A.S.; PALMA, J.J.C.; SILVA, C.G. (2000) Causas e conseqüências do impacto ambiental da exploração dos recursos minerais marinhos. *Rev. Bras. Geof.*, 18 (3):447-454.
- GUNDLACH, E.R. & HAYES, M.O. (1978) Classification of coastal environments in terms of potencial vulnerability to oil spill impact. *Mar. Tech. Soc. Jour.*, 12:18-27.
- GÜNTHER, W.M.R. (1998) Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados - estudo de caso. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 140p.
- HARBISON, P. (1986) Mangrove muds-A sink and a source for trace metals *Mar. Pollut. Bull.* 17:246-250.
- JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F; ZANDONADE, E. (2004) Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. *Química Nova*, 27:378-386.
- LACERDA, L.D. (1998) Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. Okinawa: ISMR. Mangrove Ecosystems Occasional Papers, 65p.
- LACERDA, L.D.; ITTEKKOT, V.; PACHINEELAM, S.R. (1995) Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: A comparison between Rhizophora and Avicennia soil in Southeastern Brasil. *Estuar. Coast.Shelf. Sci.*, 4:713-720.
- LESSA, G.C.; DOMINGUEZ, J.M.L.; BITTENCOURT, A.C.S.P.; BRICHTA, A. (2001) The Tides and Tidal Circulation of Todos os Santos Bay, Northeast Brazil: a general characterization. *An. Acad. Bras. Cienc.*, 73:245-261.
- LUCZACK, C. (1997) Simple standart procedure the routine determination of organic matter in marine sediment. Belgium: Kluwer Academic Publishers. p. 87-94.
- MACHADO, W.; SILVA-FILHO, E.V.; OLIVEIRA. R.R.; LACERDA, L.D. (2002) Trace metal retention in mangrove ecosystem in Guanabara Bay, SE Brazil. *Mar. Pollut Bull.*, 44:1277-1280.
- MALLNS, D.C.; MCCAIN, B.B.; BROWN, D.W.; CHAN, SIN-LAM; MYERS, M.S.; LANDAHL, J.T.; PROHASKA, P.G.; FRIEDMAN, A.J.; RHODES, L.D.; BURROWS, D.O.; GRONIUND, W.D.; HODGLNS, H.O. (1984) Chemical Pollutants in Sediments and Diseases of Bottom-Dwelling Fish in Puget Sound, Washington. *Environ. Sci. Technol.*, 18: (9)705-713.
- MARTINS, L.K.P. (2001) Evidência de toxidade em sedimentos associados à indústria petrolífera: uso de bioindicadores. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, 149p.
- MOCHEL, F.R. (1995) Endofauna do manguezal. EDUFMA, São Luís, 121p.
- NOAA-NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (1999) Screening Quick Reference Tables, National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, USA, 12p.
- OLIVEIRA, O.M.C. (2000) Diagnóstico Geoambiental em zonas de manguezal da Baía de Camamu-BA. Tese de Doutorado. Departamento de Geoquímica. Universidade Federal da Fluminense, 249p.
- ONG CHE, R.G. (1999) Concentration of 7 Heavy Metals in Sediments and Mangrove root samples from mai po, Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.*, 39:269-279.

- PAREDES, J.F.; QUEIROZ, A.F.S.; CARVALHO, I.G.; RAMOS, M.A.S.B.; SANTOS, A.L.F.; MOSSER, C. (1995) Heavy Metals in Sediments: Mangrove Swaps of The Subaé end Paraguaçu Tributary Rivers os Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. Rio De Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, Série Tecnologia Ambiental, 15P. N.9.
- PESO-AGUIAR, M.C.; SMITH, D.H.; ASSIS, R.C.F.; SANTA-IZABEL, L.M.; PEIXINHO, S.; GOUVEIA, E.P.; ALMEIDA, T.C.A; ANDRADE, W.S.; CARQUEIJA, C.R.G.; KELMO, F.; CARROZZO, G.; RODRIGUES, C.V.; CARVALHO, C.G.; JESUS, A.C.S. (2000) Effects of petroleum and its derivatives in benthic communities at Baía de Todos os Santos/Todos os Santos Bay, Bahia, Brasil. *Aquatic Ecosystem Health and Management Society*, 3:459-470.
- QUEIROZ, A.F.S. (1992) Mangroves de la baía de Todos os Santos - Salvador - Bahia - Brésil: ses caractéristiques et l'influence anthropique sur as géochimie. Strasbourg. Tese Doutorado. Université Louis Pasteur. 148p.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1980) Trace metal analysis on polluted sediments. Parte II: Evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.*, 10: 506-517.
- SANTOS, J.B.; QUEIROZ, A.F.S.; ARGÔLO, J.L., OLIVEIRA, O.M.C. (2001) Avaliação geoquímica preliminar em sedimentos de manguezal na região de São Francisco do Conde – Bahia – Brasil. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA e I SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL. Boletim de resumos....., 2001. pp.112-113.
- SANTOS, J.B. (2002) Estudos geoquímicos em substrato lamoso em zonas de manguezal da região de São Francisco do Conde – Recôncavo Baiano: subsídios a um programa de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividades petrolíferas. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, 142p.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (1995) Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar. *Caribbean Ecological Research*, São Paulo, 64p.
- SEELIGER, U. & KNAK, R.B. (1982) Estuarine metal monitoring in southern Brazil. *Mar. Pollut Bull.*, 13: 253-254.
- SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S.; PEREIRA, S.F.P.; SILVA, E. (2005) Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no Estuário de Santos SP/Brasil. *Rev. Esc. Minas*, 58(4):309-316.
- STREAM. Stream Sediment Samples-4. Canadian Certified Reference Materials Project. Mineral Sciences Laboratories. CANMET. Canadá.
- UFBA. (1996) Programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos. (RTF - Tomo IV). Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, 198p.
- VILAS BOAS, G.S. & BITTENCOURT, A.S.P. (1979) Mineralogia e composição química da fração argilosa dos sedimentos do fundo da Baía de Todos os Santos. *Rev. Bras. de Geof.*, 9:179-197.
- WARNKEN K.W.; GILL, G.A.; GRIFFIN, L.L.; SANTSCHI, P.H. (2001) Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in galveston bay, texas. *Marine Chemistry*, 73:215-231.

(Footnotes)

¹To whom the correspondence should be sent: garciaks4@yahoo.com.br