

## VARIAÇÃO ESPACIAL DE SULFETOS VOLÁTEIS ACIDIFICADOS E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS EXTRAÍDOS SIMULTANEAMENTE EM SEDIMENTOS AO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA

Karina Santos GARCIA<sup>1</sup>  
 Olivia Maria Cordeiro de OLIVEIRA<sup>2</sup>  
 John Edmund Lewis MADDOCK<sup>3</sup>  
 Sarah Adriana Rocha SOARES<sup>4</sup>  
 Joil Jose CELINO<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Bióloga. Dr<sup>a</sup> Geoquímica Ambiental. Laboratório de Estudos de Manguezais, Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia – LEM/NEA/IGEO/UFBA. garciaks4@yahoo.com.br

<sup>2</sup> Geóloga. Dr<sup>a</sup> em Geoquímica Ambiental. Professora Associada do Depto. de Geofísica. olivia@ufba.br

<sup>3</sup> Eng. Químico, Dr. em Físico-Química. Professor Titular, pesquisador do Programa de Pós-Graduação em Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense - UFF. maddock@uff.br

<sup>4</sup> Química. Dr<sup>a</sup> Química Analítica. Técnica no LEM/NEA/IGEO/UFBA. sarah.ufba@yahoo.com.br

<sup>5</sup> Geólogo. Professor Associado do Depto de Oceanografia, IGEO/UFBA. joil@ufba.br

**RESUMO.** A distribuição espacial de sulfetos volatilizáveis em ácido (SVA) e metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) extraídos simultaneamente (MES) no substrato lamoso do sedimento de manguezal na porção norte da Baía de Todos os Santos (Bahia-Brasil) foi estudada em oito estações localizadas em áreas sob possível efeito urbano, industrial e portuário. O SVA foi extraído do sedimento anaeróbico com ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup>, a frio, enquanto os metais extraídos simultaneamente (MES) bivalentes são liberados. Não houve diferença estatística entre as estações. A razão MES/SVA correlacionou-se com as frações granulométricas e valores médios de matéria orgânica (3.5%), nitrogênio total (0.25%), metais (mg Kg<sup>-1</sup>): Cd, Cu, Pb, Ni e Zn. Os valores < 1 para a relação [MES]/[SVA] sugerem a não disponibilidade desses metais, o que indica a ausência de efeitos adversos à biota.

**Palavras chaves:** manguezal; geoquímica; granulometria; nutrientes; metais traço

### **ABSTRACT. Spatial Variation of Acidified Volatile Sulfides and Bioavailability of the Simultaneously Extracted Metals in Sediments of the Northeastern of the Todos os Santos Bay, Bahia State, Brazil.**

*The spatial distribution of acidified volatile sulfides (AVS) and simultaneously extracted (Cd, Cu, Pb, Ni and Zn) metals (SEM) in the muddy substrate of mangrove sediment in the northern portion of Todos os Santos Bay (Bahia - Brazil) were studied in eight seasons under possible urban, industrial and port effect. The SVA are extracted from anaerobic sediment with hydrochloric acid 1 mol L<sup>-1</sup>, the cold, while simultaneously extracted metals (SEM) bivalent are released. There was no statistical difference between the seasons. The SEM/AVS ratio correlated with the fractions, organic matter (3.5%), total organic carbon (2.4%), total nitrogen (0.25%), metals (mg kg<sup>-1</sup>): Cd, Cu, Pb, Ni and Zn. [MES]/[AVS] ratio values < 1 suggests the non-availability of these metals, which indicate no adverse effects to biota.*

**Key words:** mangrove; geochemistry; particle size; nutrients; trace metals; quality.

### INTRODUÇÃO

Sedimentos são formados por deposição de partículas em suspensão proveniente dos rios, lagos, estuários e oceanos. Funcionam como um importante compartimento do ecossistema aquático, além de servir de habitat de muitas espécies de organismos (JESUS et al., 2004; ALVES, 2007). Constituem-se de minerais de tamanhos variados, incluindo argila, silte e areia, misturada com a matéria orgânica. Uma importante característica dos sedimentos é a sua capacidade de servir como um reservatório para rastrear

metais introduzidos no ambiente aquático por processos geoquímicos naturais e/ atividades antropogênicas (MANAHAN, 2000).

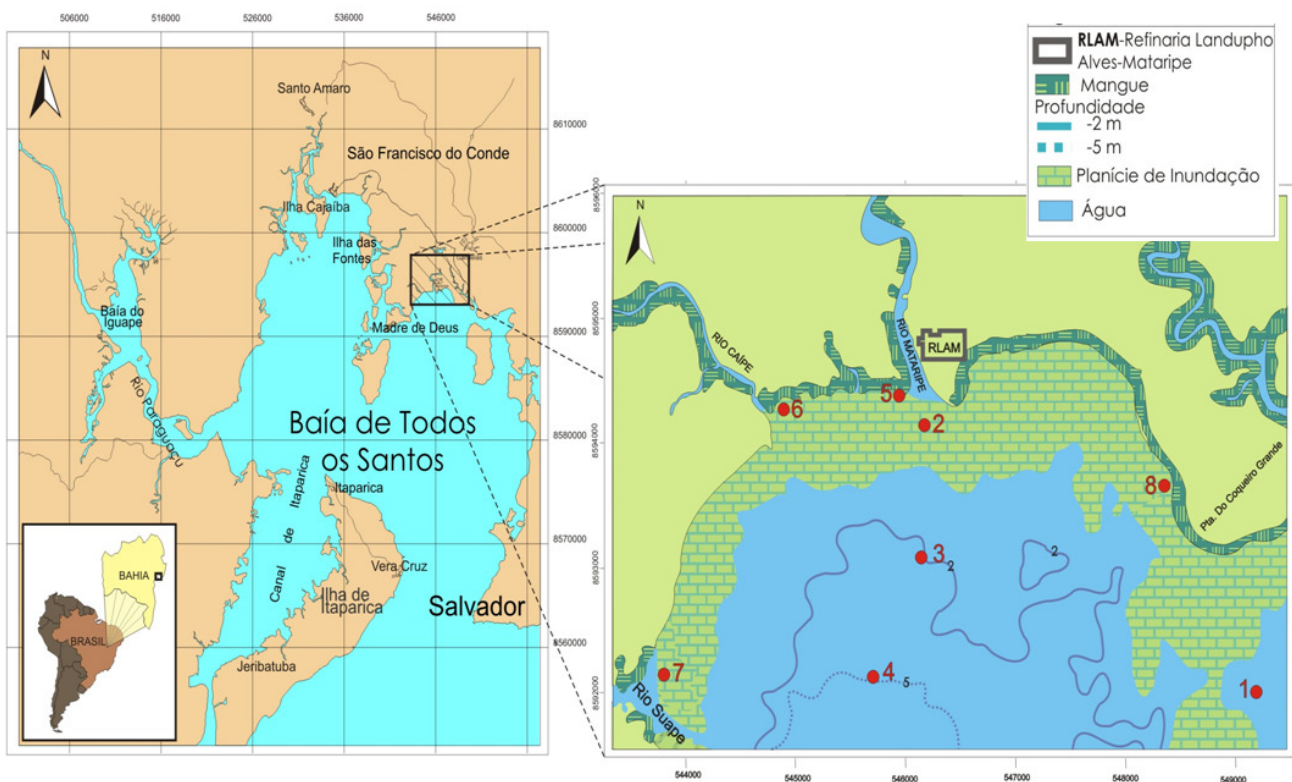
O estudo de sulfetos tem sido utilizado na geoquímica de sedimentos para avaliar a sua influência na biodisponibilidade e toxicidade de metais divalente em sedimentos aquático (ALLEN, 1993; MOZETO et al., 2001; CARVALHO, 2001; ALVES et al., 2007; ONOFRE et al., 2007; POMPEO et al., 2013). Berner, (1980) descreve a formação diagenética do sulfeto, em função da porosidade, densidade dos sedimentos, intensidade de mistura, fornecimento de matéria

orgânica, velocidade de redução  $SO_4$  interface água-sedimento. Di Toro et al. (1990) sugerem que a concentração de metais na água intersticial do sedimento pode ser controlada pelo sulfeto volatilizáveis em ácido (AVS), através da formação de sulfetos metálicos insolúveis. Os sulfetos voláteis em ácido (AVS) consistem primariamente de FeS e são encontrados em sedimentos aquáticos anóxicos. Os metais de transição normalmente formam sulfetos insolúveis e de maior estabilidade que irão se sedimentar tornando-se indisponíveis a fauna aquática (MADDOCK et al., 2007, SILVA et al., 2012; SILVEIRA et al., 2013). A importância da análise do AVS de sedimentos é uma medida que descreve o controle da distribuição de metais pesados desses ambientes. Portanto, contribui também para a definição de uma provável toxicidade dos sedimentos. Se o AVS for maior que o SEM (Metais Simultaneamente Extraídos), os metais no sedimento são considerados indisponíveis e o sedimento, em termos de metais, considerados não tóxico.

A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma das maiores reentrâncias da costa brasileira, com uma área de aproximadamente 1223 km<sup>2</sup>, apresentando

uma topografia de fundo relativamente plano, com profundidade média de 9,8 m (CIRANO; LESSA, 2007), sendo considerada uma das maiores e mais importante baía navegável da costa tropical do Brasil (Figura 1). A região apresenta importantes ecossistemas de regiões tropicais e subtropicais, tais como os manguezais. Encontram-se ao seu redor, as principais indústrias e portos do estado. Nesse contexto a BTS aparece como receptora de efluentes de indústrias e resíduos domésticos. Nas últimas décadas alguns trabalhos têm sido desenvolvidos na região para avaliar o grau de contaminação dessa baía, considerada uma das áreas de maior impacto ambiental do Estado da Bahia nas últimas décadas (CRA, 2001). Esse comprometimento é mostrado nos trabalhos realizados por Peso-Aguiar et al. (2000), Martins (2001), Venturine e Tommasi (2004), Celino et al. (2008a) e Garcia et al. (2008), que descrevem os impactos ambientais de zona de manguezal da BTS, influenciada por atividades industriais, dentre elas àquelas associadas ao ramo petrolífero. Desta forma, este estudo visa analisar a disponibilidade de metais dos sedimentos coletados na BTS.

**Figura 1** - Mapa de situação da Baía de Todos os Santos e de localização das estações de amostragem sendo os pontos 1 a 4 no infralitoral e 5 a 8, no mediolitoral. Coqueiro Grande (1-CG e 8-CG), Rio Mataripe (2-MA, 3MA, 4MA e 5MA), Rio Caípe (6-CA), Rio Suape (7-SU)



Fonte: Karina Santos Garcia

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas duas campanhas de amostragem onde se coletou sedimento de 8 estações localizadas na região dos municípios de São Francisco do Conde e Madre de Deus (Figura 1) as quais foram estabelecidas em função das atividades urbana, industrial e portuária desenvolvidas próximo ao local de campanha. Essas estações foram denominadas de: Coqueiro Grande (1-CG) e Mataripe (MA, pontos 2, 3 e 4) situadas no infralitoral; Mataripe (5-MA), Caípe (6-CA), Suape (7-SU) e Coqueiro Grande (8-CG), no médio litoral.

A determinação de AVS (Sulfetos Volatilizáveis por Acidificação) requer procedimentos específicos de coleta, transporte e acondicionamento, para que não haja oxidação da amostra, alterando a concentração de sulfeto e interferindo na confiabilidade dos resultados (GRIETHUYSEN et. al 2002; LASORSA e CASAS, 1996). Assim, a coleta consistiu na obtenção de amostras simples de sedimentos superficiais (15 cm) do substrato lamoso, após a retirada mecânica do primeiro centímetro do sedimento, que se constitui na superfície mais oxidada, sendo imediatamente acondicionada, tomando-se cuidado para que nenhum espaço de ar permanecesse dentro do saco, minimizando a oxidação dos sedimentos. Ainda em campo, foram efetuadas medidas pH, potencial redox ( $E_h$ ) e salinidade na água superficial em cada ponto de coleta, utilizando-se medidores portáteis de campo multi-parâmetros.

Em laboratório (Laboratório de Estudos do Petróleo-LEPETRO) foram determinados nas amostras do substrato lamoso: a granulometria (análise granulométrica), realizada em analisador de partículas a Laser Modelo Cilas 1064, onde previamente, a amostra foi tratada com peróxido de hidrogênio para degradar a matéria orgânica e posteriormente agitada com hexametáfosfato de sódio por 18hs para evitar floculação da amostra. As amostras foram classificadas por faixa granulométrica (areia, silte e argila).

Carbono orgânico total (COT) pelo método do dicromato (WALKEY-BLACK, 1947) e a determinação do teor de Nitrogênio total foi realizada pelo Método de Kjeldahl por via úmida (EMBRAPA, 1987).

Os sulfetos volatilizáveis por acidificação (AVS) e metais extraídos simultaneamente (MES), foram extraídos segundo a metodologia de Allen (1993). Cerca de 3 g de sedimento úmido reage com 20 mL de ácido clorídrico  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ , a frio, sob atmosfera de nitrogênio. O sulfeto volatilizável foi arrastado pelo fluxo de nitrogênio e retido em um tudo contendo  $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

O SVA foi determinado por espectrofotometria de absorção molecular, pelo método azul de metileno, conforme descrito no Standard Methods,

(1985). A suspensão, restante no balão, foi filtrada para a determinação dos metais solubilizados [SEM] por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Paralelamente foi determinado o conteúdo de água em sub-amostra da mesma composição, para converter o peso úmido da amostra SEM/AVS em peso seco. Assim, as concentrações de AVS e SEM estão expressas em base de peso seco de sedimento. Os limites de detecção (LD) foram calculados como três vezes o desvio padrão da leitura do branco analítico, obtida a partir de dez replicatas.

Para o tratamento dos dados granulométricos, calculou-se para cada amostra, a média, a mediana, a assimetria, a curtose e o desvio padrão. O desvio padrão é indicativo da maior ou menor dispersão dos valores das dimensões das partículas do sedimento. Na análise sedimentológica, outro parâmetro utilizado foi a assimetria. Este parâmetro é dado pelo afastamento do diâmetro médio à mediana. O último parâmetro estatístico determinado foi a Curtose, que mede o grau de calibração nos extremos da distribuição, comparado com a calibração no centro da distribuição (FOLK; WARD, 1957). Para os demais parâmetros utilizou-se o programa STATISTICA versão 7.0 da Statsoft Inc. As análises empregadas foram MANOVA (Análise de Variância Multivariada), coeficiente de correlação de Pearson em uma matriz de correlação e Análise de Componente Principal (ACP). A variância foi testada através dos testes de Newman-Keuls e Dunnett. O nível de significância adotado foi  $\alpha = 0,05$  ou  $p < 0,05$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados analíticos estão apresentados na Tabela 1. Os parâmetros pH, Eh e salinidade são correlacionados com a temperatura, aumentando ou diminuindo com a variação desta, de forma não linear. Todos esses fatores, juntos ou isoladamente, contribuem ao grau de biodisponibilidade dos cátions que se encontram sorvidos às partículas que constituem os substratos dos sedimentos estuarinos. Os resultados dos parâmetros físico-químicos nas estações de coleta apresentaram flutuação nos seus valores para alguns dos parâmetros medidos (Tabela 1).

Os valores encontrados para o pH, de modo geral, indicaram um caráter neutro a levemente básico, sendo os valores mais altos registrados na estação 1-CG, 4-MA e 8-CG, provavelmente por essas estações estarem situada na entrada do estuário. Tais condições demonstram a influência das águas marinhas, que chegam até os manguezais, cujo valor médio de pH apresenta-se em torno de 8,0.

**Tabela 1** – Resultados da distribuição granulométrica (%), Carbono Orgânico Total (COT %), Nitrogênio Orgânico Total (N %), da relação COT/N (C/N), metais em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , SEM, AVS e [SEM/AVS] e  $\mu\text{mol g}^{-1}$  nos sedimentos da porção Norte da Baía de Todos os Santos. LDM: Mn – 0,2; Fe -1.4; Zn – 0.34; Cu – 0.02; Ni – 0.07; Cd – 0.01; PB – 0.09, nas diferentes campanhas

Estação	EST. 1		EST. 2		EST. 3		EST. 4		EST. 5		EST. 6		EST. 7		EST. 8	
	CG	MA	CG	MA	CG	MA	CG	MA	CG	MA	CG	MA	CG	MA	CG	MA
Campanha	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	1º C	2º C
MD	SF	SF	SM	SF	SM	SG	SF	SF	SMF	AMF	S	SMG	SM	AF	SF	SMF
Seleção	MPS	MPS	MPS	MPS	MPS	MPS	MPS	PS	PS	MPS	PS	PS	MPS	PS	PS	MPS
Assimetria	AP	AP	AMP	AP	AMP	AMP	AMP	AP	AMP	AMP	AMP	AMP	AMP	AS	AP	AS
Curtose	PL	PL	PL	PL	PL	ME	PL	PL	MPL	MPL	MPL	LP	PL	ME	PL	PL
Areia fina	0	0	0	0	0	20	0	0	63	64	25	39	0	91	0	0
Silte	77	77	81	77	81	70	75	73	33	31	66	55	82	8	78	64
Argila	23	23	18	23	18	10	25	27	4	6	9	6	18	1	22	36
pH	7	9	8	8	8	8	8	9	7	8	4	8	6	8	8	8
E <sub>h</sub>	-24	-122	-27	-97	-29	-111	-35	-118	-47	-34	-28	-10	-41	-44	-53	-61
N	0,20	0,19	0,21	0,10	0,20	0,13	0,25	0,25	0,10	0,11	0,09	0,12	0,05	0,02	0,10	0,15
C.O.	1,46	1,51	1,94	0,98	1,78	1,39	2,37	2,09	0,58	0,72	0,67	1,34	0,15	0,14	0,42	0,83
C/N	7,1	8,0	9,3	10,0	9,0	11,0	9,4	8,2	6,0	6,6	7,7	11,6	3,3	6,5	4,2	5,4
Fe	7924	3375	5683	2435	6576	2419	5917	3185	3358	1198	3823	1570	1603	379	10841	2520
Mn	600	554	321	158	285	159	226	228	98	35	187	80	54	33	635	179
Zn	32	28	36	24	33	21	30	34	22	14	22	16	17	3	38	14
Cu	35	9	15	6	15	10	24	30	13	4	7	4	< 0,02	3	11	1
Ni	4	10	2	3	0,97	21	6	17	<0,07	28	<0,07	8	5	23	5	6
Cd	0,10	0,08	0,25	0,12	0,26	0,15	0,16	0,11	0,19	0,10	0,26	0,10	0,14	0,09	0,11	0,08
Pb	10	7	5	6	6	5	6	8,77	<0,09	4	<0,09	5	<0,09	3	4	4
SEM	1,15	0,80	0,86	0,55	0,78	0,41	0,97	0,74	0,49	0,27	0,42	0,33	0,30	0,87	0,87	0,23
AVS	0,64	0,79	0,27	61	20	71	8	41	0,09	27	3	48	0,05	23	29	1
[SEM/AVS]	<b>1,79</b>	<b>1,02</b>	<b>3</b>	0,01	0,04	0,01	0,13	0,02	<b>5,44</b>	0,01	0,14	0,01	<b>6,64</b>	0,04	0,03	0,19

Legenda: pH = Potencial Hidrogeniônico, E<sub>h</sub> = Potencial de Oxirredução. C1 = 1ª campanha; C2 = 2ª campanha. SG - silte grosso; SMG - silte muito grosso; SM - silte médio; SF - silte fino; SMF - silte muito fino; AF - areia fina; AMF - areia muito fina; PS – pobremente selecionado; MPS - muito pobremente selecionado; MPL - muito platicúrtica; PL - platicúrtica; ME - mesocúrtica; LP - leptocúrtica; AS - aproximadamente simétrica; AP - assimetria positiva; AMP - assimetria muito positiva.

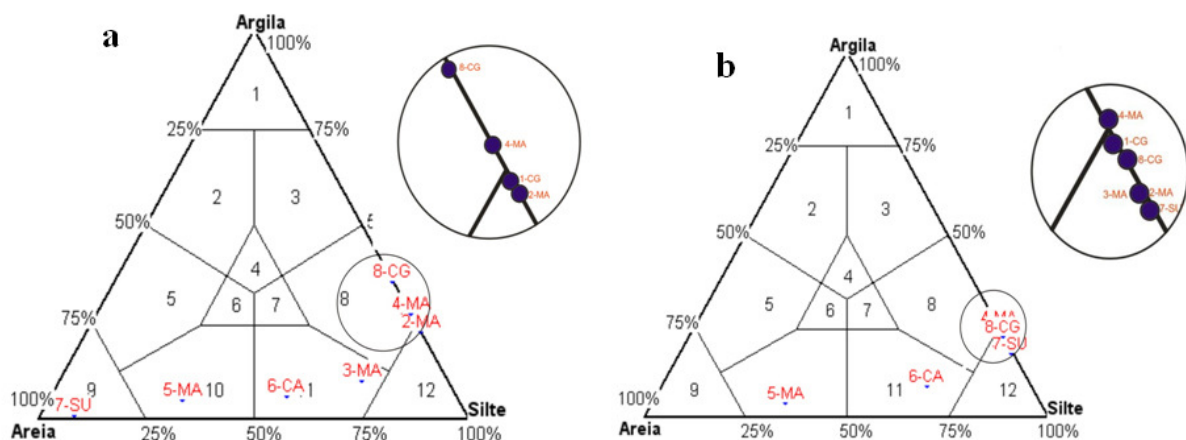
Os valores de Eh, nos pontos amostrais, inferem peculiaridades típicas de ambiente redutor, que são características das regiões de manguezal, onde os sedimentos são mal drenados e ricos em matéria orgânica. Nessas zonas, durante o processo de decomposição microbiana da matéria orgânica, o oxigênio é rapidamente consumido e é fracamente difundido no substrato (LACERDA, 1998). As variações de Eh observadas no presente estudo são causadas por variações entre os sedimentos, em particular, conteúdo de matéria orgânica, granulometria e drenagem de água.

De modo geral, a salinidade apresentou pouca variabilidade, sendo então referenciada como dependente das condições climáticas dominantes no período de amostragem e da amplitude de maré. Os maiores valores encontrados nas estações 1-CG e 2-MA podem estar associados a maior proximidade dessas estações ao fluxo advindo pela maré, da boca da baía, enquanto que as estações 5-MA e 7-SU estão mais próximas aos locais de desembocadura dos cursos fluviais.

As amostras de sedimento foram classificadas texturalmente, a partir de determinação das frações granulométricas, areia, silte e argila. Observa-se que o material das oito estações (Figura 1) apresenta um predomínio da fração silte nas estações do infra-litoral e areia muito fina nas estações do mesolitoral, indicando um ambiente com baixa energia, capaz de acumular sedimentos mais finos. Com base nos dados apresentados na Figura 2 efetuando-se a classificação granulométrica dos sedimentos com emprego do diagrama textural de Shepard (1954), conforme mostrado na Figura 2.

A granulometria das duas campanhas apresentam características semelhantes com uma predominância da fácies silte argiloso, areia siltica e silte arenoso. De acordo com a classificação de Folk e Ward (1957), observam-se diferenças quanto à forma de distribuição ao longo da faixa granulométrica (dados de seleção, assimetria e curtose), mesmo que essas diferenças estejam em classes próximas. A distribuição é bimodal, com sedimentos pobremente a muito pobremente selecionados. Quanto ao grau de assimetria houve uma predominância de distribuições simétricas positivas, indicando uma tendência a sedimentos mais finos nas estações, confirmado uma classificação pela frequência, tendo predomínio da fração argila na 1ª campanha e da fração silte na 2ª campanha. A nível da curtose, as estações apresentam-se, em sua maioria, em ambas as campanhas, uma distribuição platicúrtica a muito platicúrtica, ou seja, a razão de espalhamento médio das caudas do gráfico em relação ao desvio-padrão (seleção) confirmando, um sedimento mal selecionado. A predominância de silte, principalmente nas estações do infralitoral deve ser um fator a ser levado em consideração para a avaliação da disponibilidade de compostos inorgânicos e orgânicos, porque grande quantidade de matéria orgânica (carbono e nitrogênio) pode ser incorporada nos sedimentos sofrendo remineralização ou não, e posteriormente, devido a perturbações provocadas por mudança na velocidade da corrente, entrada de frente fria alterando a altura das ondas ou até mesmo por organismos, estes compostos podem ser ressuspensos, voltado para coluna d'água (BURONE et al., 2003).

**Figura 2** - Diagrama triangular de classificação granulométrica (Shepard, 1954) dos valores médios do sedimento (a) primeira campanha e (b) da segunda campanha



Classificação granulométrica: 1 – argila ou argilito; 2 – argila arenosa; 3 – argila siltica; 4 – argila siltico-arenosa; 5 – areia argilosa; 6 – areia siltico-argilosa; 7 – silte argilo-arenoso; 8 – silte argiloso; 9 – areia ou arenito; 10 – areia siltica; 11 – silte arenoso; 12 – silte ou siltito

As concentrações de carbono orgânico presentes nas amostras de sedimentos variaram de 0,15 a 2,37% (primeira campanha)

a 0,14 a 2,09% (segunda campanha), com média de  $1,15 \pm 0,69\%$  para toda área estudada (Tabela 4).

**Tabela 2** - Comparação dos teores mínimo, máximo e médio dos metais da porção norte da Baía de Todos os Santos com teores médios internacionais e trabalhos da literatura

Metal	NOAA			EC		Presente estudo			Onofre, 2007	Silvério, 2003	Carvalho, 2002
	Bgd	TEL	PEL	TEL	PEL	C1	C2				
<b>Zn</b>	48	124	271	123	315	17-38 29	3-34	19	18	216	235
<b>Cu</b>	17	19	108	36	197	7-35 15	1-30	8	6	97	56
<b>Ni</b>	13	16	43	18	36	1-6 3	3-26	14	7	42	5
<b>Cd</b>	**	1	4	0,06	4	0,1-0,3 0,2	0,08-0,16	0,10	<0,10	2	0,9
<b>Pb</b>	16	30	112	35	91	0,1-10 4	3-9	5	7	64	44

Bgd = *Background*; TEL = concentração abaixo da qual não há risco potencial de efeitos tóxicos à biota; PEL = níveis prováveis de efeito adverso à comunidade biológica; NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*); EC (*Environment Canada*); Baía de Todos os Santos-BA, Onofre (2007); Represa Billings-SP, Silvério (2003); Baía de Guanabara-RJ, Carvalho (2001)

**Tabela 3a** – Matriz de correlação para os parâmetros analisados nas amostras de sedimentos da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus – BA, 1ª campanha

	pH	N	CO	Mn	Fe	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	AVS	Areia	Silte	Argila
pH	1.00													
N	0.61	1.00												
CO	0.57	<b>0.97</b>	1.00											
Mn	0.40	0.37	0.19	1.00										
Fe	0.57	0.45	0.29	<b>0.94</b>	1.00									
Zn	<b>0.70</b>	<b>0.66</b>	0.55	<b>0.81</b>	<b>0.90</b>	1.00								
Cu	0.42	0.81	<b>0.68</b>	0.59	0.54	0.54	1.00							
Ni	0.31	-0.14	-0.10	0.05	0.01	-0.13	-0.06	1.00						
Cd	0.05	-0.32	-0.18	-0.31	-0.33	-0.35	-0.35	<b>0.65</b>	1.00					
Pb	0.56	<b>0.83</b>	<b>0.71</b>	<b>0.73</b>	<b>0.69</b>	<b>0.71</b>	<b>0.90</b>	0.04	-0.33	1.00				
AVS	0.49	0.05	-0.01	0.53	<b>0.73</b>	0.60	-0.05	0.06	-0.11	0.21	1.00			
Areia	-0.36	-0.43	-0.40	-0.47	-0.44	-0.49	-0.24	-0.32	0.17	0.59	-0.34	1.00		
Silte	0.26	0.31	0.32	0.37	0.33	0.40	0.08	0.33	-0.05	0.46	0.30	<b>-0.98</b>	1.00	
Argila	0.51	0.61	0.51	0.62	0.62	0.61	0.54	0.25	-0.42	<b>0.77</b>	0.37	<b>-0.89</b>	<b>0.77</b>	1.00

**Tabela 3b** – Matriz de correlação para os parâmetros analisados nas amostras de sedimentos da região de São Francisco do Conde e Madre de Deus – BA, 2ª campanha

	pH	N	CO	Mn	Fe	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	AVS	Areia	Silte	Argila
pH	1.00													
N	0.59	1.00												
CO	0.43	<b>0.67</b>	1.00											
Mn	0.43	0.59	0.43	1.00										
Fe	-0.01	0.58	0.53	<b>0.70</b>	1.00									
Zn	0.21	<b>0.78</b>	<b>0.86</b>	0.65	<b>0.81</b>	1.00								
Cu	0.15	-0.04	0.47	0.42	0.22	0.33	1.00							
Ni	0.13	-0.49	-0.29	-0.24	-0.53	-0.53	0.38	1.00						
Cd	<b>-0.76</b>	-0.27	-0.16	-0.02	0.50	0.13	0.12	-0.09	1.00					
Pb	<b>0.69</b>	<b>0.83</b>	<b>0.84</b>	0.49	0.28	0.74	0.26	-0.27	-0.55	1.00				
AVS	0.07	-0.01	0.55	-0.37	-0.22	0.17	0.31	-0.04	-0.30	0.38	1.00			
Areia	-0.23	<b>-0.69</b>	-0.65	-0.65	<b>-0.87</b>	<b>-0.79</b>	-0.05	0.65	-0.11	0.47	0.00	1.00		
Silte	-0.11	0.46	0.62	0.55	<b>0.89</b>	<b>0.80</b>	0.30	-0.64	0.40	0.32	0.16	<b>-0.87</b>	1.00	
Argila	0.57	0.69	0.34	0.34	0.08	<b>0.80</b>	0.55	-0.48	0.12	0.42	-0.82	-0.05	-0.33	0.58

**Tabela 4** - Fatores da Análise de Componentes Principais (ACP). Em negrito estão destacados os valores mais importantes para as mesmas. F. - fator

Fator da CP		pH	N	CO	Mn	Fe	Zn	Cu	Pb	AVS	Areia	Silte	Argila
1 <sup>a</sup>	F.1	<b>-0,72</b>	<b>-0,82</b>	<b>-0,71</b>	<b>-0,79</b>	<b>-0,85</b>	<b>-0,90</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,92</b>	-0,47	<b>0,72</b>	-0,53	<b>-0,82</b>
Campanha	F.2	0,04	-0,53	-0,60	0,40	0,45	0,23	-0,45	-0,23	<b>0,76</b>	-0,48	0,17	0,05
2 <sup>a</sup>	F.1	-0,49	<b>-0,89</b>	<b>-0,84</b>	<b>-0,76</b>	<b>-0,79</b>	<b>-0,93</b>	**	<b>-0,80</b>	-0,08	<b>0,91</b>	<b>-0,74</b>	<b>-0,73</b>
Campanha	F.2	<b>-0,80</b>	-0,26	-0,10	0,07	0,56	0,20	**	-0,49	<b>-0,73</b>	-0,27	0,61	-0,06

Os teores mais elevados de carbono orgânico predominaram nas estações 3-MA e 4-MA, com médias de 2,07 e 1,74%, respectivamente. Já na estação 7-SU foi obtida a menor média (0,15%). Em princípio, a distribuição de carbono orgânico quanto comparado com a distribuição dos diversos tipos de sedimentos observados, deixa ver que as maiores concentrações se dão justamente nas regiões mais lamosas (3-MA e 4-MA, além de 1-CG e 2-MA), e que os menores teores (abaixo de 1%) aparecem principalmente no setor mais arenoso situados no médio litoral, o que pode ser também indicativo do transporte de sedimentos na região. Através dos resultados obtidos, observou-se, teor mais elevado de carbono orgânico no sedimento de fundo, que possivelmente estão associados a cargas poluidoras orgânicas que afluíram para esses setores nos últimos anos. Comparando com o trabalho realizado por Venturini e Tommasi (2004) na baía de Todos os Santos (0,67 a 3,52%), os valores de COT (0,14 a 2,37%) estão contidos na mesma faixa dos apresentados em 2004 na área do infralitoral da mesma região de estudo desse trabalho.

As concentrações de nitrogênio orgânico total variaram de 0,05 a 0,25% (primeira campanha) a 0,02 a 0,25% (segunda campanha), com média de  $0,07 \pm 0,14\%$ , sendo que, os maiores teores foram encontrados em sedimentos de fundo (4-MA), apresentando o mesmo comportamento do C.O.T., tendo também as menores concentrações na estação 7-SU (0,04%). As concentrações médias mais elevadas de nitrogênio total situaram-se em sedimentos do infralitoral, mostrando uma pequena carga orgânica poluidora para essas áreas, todavia, esses valores ficaram abaixo do valor médio sugerido para ambientes não impactados (0,29% N-total), segundo Siqueira et al. (2006).

As razões C/N presentes variaram de 3,3 a 9,4 (primeira campanha) a 5,4 a 11,6 (segunda campanha), com média de  $7,7 \pm 2,3$  para toda a área de estudo. As razões C/N determinadas refletem certa estabilidade da matéria orgânica preservada nos sedimentos coletados, com padrão C/N < 20. Segundo Meyers (1997),

razões molares C/N típicas de fitoplâncton marinho apresenta valores de 4 a 10. Alguns autores sugerem valores diferentes de razão C/N de acordo com a origem da matéria orgânica: Saito et al. (1989) sugeriram uma razão maior que 20 para uma origem terrestre e entre 5 e 7 como uma fonte marinha; Adicionalmente, Stein (1991) registrou que valores abaixo de 10 mostram uma origem marinha e valores em torno de 10 representam componentes tanto de origem marinha quanto terrestre no sedimento. Os dados gerados pela relação molar C/N, indica que os sedimentos da área em estudo recebem contribuições, principalmente, de origem marinha. Resultados encontrados por Costa *et al.*, (2008) na BTS (6,8 a 16,8) apontam para uma origem marinha-terrestre similarmente aos resultados obtidos por Burone *et al.* (2003) na baía de Ubatuba (6,0 a 16,6). Venturini e Tommasi (2004) encontram razões que variam de 8,8 – 27,6, indicando uma matéria orgânica marinha e terrestre.

De acordo com os resultados desses autores, podemos inferir que a matéria orgânica na área do presente trabalho, em geral, é de origem marinha, exceto as estações 2-MA, 4-MA e 6-CA, que teriam a matéria orgânica tanto de origem marinha como terrestre. Em relação aos resultados das concentrações de metais simultaneamente extraídos, para as duas campanhas, observa-se que os mesmos apresentaram uma relação estação X concentração semelhante aos descritos para COT e N (Tabela 1). A concentração do Fe variou de 1603 a 10841  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (primeira campanha) a 5,4 a 11,6  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (segunda campanha), com média e desvio padrão de  $3925 \pm 2787$ , consecutivamente, para toda a área de estudo, em ambas as campanhas. O Fe apresentou menores concentrações, para todas as estações, na segunda campanha, comportamento semelhante para a maioria dos metais analisados (exceção ao Ni e ao Pb).

O Mn apresentou uma variação de 54 a 600  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (primeira campanha) a 33 a 554  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (segunda campanha), com média de  $240 \pm 196$ .

O zinco mostrou uma variação de 17 a 39  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (primeira campanha) a 3 a 34  $\mu\text{g.g}^{-1}$

(segunda campanha), com média de  $24 \pm 10$ . Verifica-se que a estação 7-SU apresentou as menores concentrações de zinco, enquanto que a concentração deste elemento foi relativamente mais elevada na maioria dos pontos de coleta.

Com relação ao cobre, o teor médio mais elevado foi encontrado na estação 1-CG ( $35,42 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), enquanto que a estação 7-SU apresentou valor <LDM. Assim, o Cu variou de  $0,2$  a  $35 \mu\text{g.g}^{-1}$  (primeira campanha) a  $1-30 \mu\text{g.g}^{-1}$  (segunda campanha), com média de  $12 \pm 10$ . Onofre *et al.* (2007), utilizando mesma metodologia AVS/SEM em manguezais na mesma área da BTS, identificou valores que variaram de  $0,5$  a  $10,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ , deste modo, o presente estudo apresentou teores de Cu superiores nas duas campanhas.

Os sedimentos na área de estudo apresentaram teores de Ni de  $1$  a  $6 \mu\text{g.g}^{-1}$  (primeira campanha) a  $3$  a  $23 \mu\text{g.g}^{-1}$  (segunda campanha), com média de  $9 \pm 3$ . Os maiores teores de Ni foram identificados na segunda campanha (estações 3-MA, 5-MA e 7-SU). Esses valores são próximo aos teores mínimo e máximo encontrados por Onofre *et al.* (2007) que variaram  $0,6$  a  $29 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 2). É importante destacar que igualmente ao trabalho desses autores, a área que apresentou os maiores teores de níquel foi a região de Suape, situada nas proximidades de áreas industriais.

O Cd apresentou concentrações entre  $0,1$  a  $0,3 \mu\text{g.g}^{-1}$  (primeira campanha) a  $0,1$  a  $0,2 \mu\text{g.g}^{-1}$  (segunda campanha), com média e desvio padrão de  $0,1 \pm 0,1$ , consecutivamente. Semelhante teores foram encontrados por Onofre *et al.* (2007) na porção norte e nordeste da BTS.

Os valores para as concentrações de Pb encontradas neste estudo foram de  $0,1$  a  $10 \mu\text{g.g}^{-1}$  (primeira campanha) a  $4$  a  $9 \mu\text{g.g}^{-1}$  (segunda campanha), com média/desvio padrão de  $5 \pm 3$ . As maiores concentrações foram encontradas no sedimento de fundo da BTS, estações de 1-CG a 4-MA, mesmos assim os valores determinados estão abaixo dos valores mínimo e máximo ( $1,4$  a  $21 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) encontrados por Onofre *et al.* (2007).

O AVS variou de  $0,1$  a  $29 \mu\text{mol.g}^{-1}$  (primeira campanha) a  $0,8$  a  $71 \mu\text{mol.g}^{-1}$  (segunda campanha), com média/desvio padrão de  $21 \pm 24$  em ambas as campanhas. Os teores mais elevados de AVS predominaram nas estações 3-MA e 8-CG (1ª campanha), com médias de  $20$  e  $30 \mu\text{mol.g}^{-1}$  e as estações 2-MA, 3-MA, 4-MA e 6-MA (2ª campanha) com médias de  $61$  e  $71 \mu\text{mol.g}^{-1}$ , respectivamente. Na estação 7-SU, foi obtida a menor média na primeira campanha ( $0,1 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ) e na segunda campanha, a estação 1-CG e 8-CG ( $0,8$  e  $1,2 \mu\text{mol.g}^{-1}$

respectivamente). Devido à natureza fortemente redutora de sedimentos de fundo (infralitoral) e manguezal (mediolitoral) a expectativa seria altos valores para AVS nestes sedimentos para todas as estações. Embora não exista valor de referência padrão comparativo para manguezal, Leonard *et al.* (1993) indicam que concentrações de AVS em sedimentos marinhos litorais estão na faixa de  $20$  a  $90 \mu\text{mol.g}^{-1}$  peso seco. Desta forma, os valores encontrados devem ser considerados como baixo na primeira campanha, exceto na estação 8-CG. Porém, na segunda campanha somente as estações 1-CG e 8-CG apresentaram valores abaixo de  $20 \mu\text{mol.g}^{-1}$ . Nesta base, os valores registrados no presente estudo devem ser considerados muito baixos. Dois fatores podem ter contribuído para isso.

Primeiro, AVS é conhecido para mostrar as variações sazonais (LEONARD *et al.*, 1993), com concentrações máximas ocorrendo no verão, quando as taxas de redução de sulfato são mais elevadas devido às altas temperaturas da água e sedimentos. O atual estudo foi realizado em junho (primeira campanha), na extremidade do inverno, quando as temperaturas são baixas então as concentrações de AVS são mais baixas. A segunda campanha, realizada em março final no verão, em geral apresentou valores maiores que a primeira, mesmo assim abaixo dos sugeridos por Leonard *et al.* (1993). Porém, a coleta antecedeu a um período de uma semana de chuvas.

Em segundo lugar, as concentrações do AVS tendem a ser de alta entre  $8-20$  cm no sedimento (HOWARD; EVANS, 1993) e as amostras colhidas no atual estudo foram na superfície ( $2$  a  $15$  cm), dentro da faixa sugerida.

É evidente que, na avaliação da contaminação metálica e seus possíveis efeitos biológicos neste sítio, ou outros semelhantes, em situações entre-marés, deve-se ter em mente que a heterogeneidade espacial deve ser levada em conta. Quando se utiliza como medida da disponibilidade biológica de metais pesados, o AVS e, conseqüentemente, sua toxicidade potencial, é importante considerar todos os componentes metálicos envolvidos no complexante sistema AVS, principalmente quando o AVS molar normalizado é aditivo da toxicidade dos metais (DI TORO *et al.*, 1990). Em relação a isto, é necessário saber quais os metais realmente têm sua biodisponibilidade mediada por AVS. Porque disponibilidades normalizadas são aditivos, mesmo aqueles presentes em baixas concentrações, abaixo do qual não se pode esperar efeitos por eles próprios para a produção biológica.



Embora isto sugira que outros mecanismos que não AVS podem precisar ser considerados quando avalia-se o potencial de toxicidade de metais pesados nos sedimentos marinhos, também poderá refletir as diferenças sazonais. No verão, a maior temperatura, é possível que a concentração AVS sobre o sítio possa ser suficiente para ter em conta muito mais do metal vinculado aos sedimentos.

As razões [AVS/SEM], medidas da provável disponibilidade dos metais presente no sedimento para o ambiente, variaram bastante entre as estações. Na primeira campanha 0,03 a 7 (estações 8-CG e 7-SU) e na segunda campanha 0,01 a 1 (6-CA e 1-CG), com média/desvio padrão de  $1,2 \pm 2,1$  em ambas as campanhas. As razões mais elevadas de [AVS/SEM] predominaram nas estações 2-MA, 5-MA e 7-SU (1ª campanha), com médias de 3, 5 e 7, respectivamente, e a estação 1-CG (2ª campanha) com médias de 1,02. Assim, para essas estações os metais podem estar disponibilizados. Porém, sedimentos com razões  $>1$  podem não apresentar toxicidade, por terem baixas concentrações de metais pesados ou pelo controle da disponibilidade destes metais por outras fases, por exemplo, o COT, e não o sulfeto (MOZETO, 2001). Esses dados mostram que a área apresenta uma variedade na distribuição dos parâmetros analisados.

A legislação ambiental brasileira ainda não dispõe de critérios de qualidade para sedimento em geral e também não existem dados de valores basais (background) para os parâmetros geoquímicos determinados para os sedimentos da região em estudo. Para efeito de comparação e para se ter uma idéia sobre as conseqüências dos teores de metais nos sedimentos na área, optou-se por utilizar os critérios estabelecidos na literatura, representadas por agências ambientais internacionais, como a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), *Environment Canada* (EC) e trabalhos realizados no Brasil que utilizaram a mesma metodologia (AVS/SEM) do presente trabalho (Tabela 2).

Com relação aos valores encontrados, as maiores concentrações evidenciadas foram na estação 8-CG para o Zn, 1-CG para Cu e Pb, estação 5-MA e 7-SU para Ni. No entanto estes mesmo valores estão abaixo dos valores de background do NOAA e dos sugeridos pelo EC, com exceção do Cu. Mesmo assim o valor do Cu ( $35 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) não ultrapassa os valores do PEL-NOAA ( $106 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) e TEL-EC ( $36 \mu\text{g.g}^{-1}$ ). O cádmio apresentou concentrações mais baixas que aqueles determinados como valores de referencia pelo NOAA e de outros trabalhos da literatura (CARVALHO, 2001; SILVÉRIO et al., 2005), exceto com Onofre (2007).

Observa-se um enriquecimento dos teores dos metais em relação ao trabalho de Onofre (2007), também realizado na porção nordeste da BTS, exceto para o Pb que apresentou menores concentrações quando se avalia essa distribuição espacial/temporal.

Essa elevação nas concentrações dos metais pode estar associada a proximidades das estações a uma área de produção, refino e transporte da indústria do petróleo situada na área de estudo. Outro ponto importante a ser avaliado é a sedimentação (consequentemente a granulometria) e o local de coleta dos sedimentos, principalmente das estações situadas no infralitoral, onde foram identificadas as maiores concentrações dos metais e a predominância da fração silte.

Objetivando revelar associações que dão informações sobre processos geoquímicos que controlaram ou influenciaram a distribuição dos elementos nos sedimentos, foi calculado o coeficiente de correlação entre os parâmetros geoquímicos analisados (Tabela 3a e 3b).

A Tabela 3a mostra a matriz de correlação de Pearson ( $r$ ) para os parâmetros analisados da 1ª campanha e a Tabela 3b a matriz da 2ª campanha. Valores em negrito representam coeficientes de correlação  $> 0,60$ . Esta matriz revela que os metais apresentam comportamentos diferenciados entre as campanhas. A correlação entre os metais Fe, Zn e Pb entre si e com o AVS, sugere que o AVS possa está controlando a distribuição desses metais na 1ª campanha.

Destaca-se ainda, na 1ª campanha, a correlação do carbono orgânico (CO) somente com o Cd e do nitrogênio com o Zn, sugerindo um controle com a matéria orgânica. A 2ª campanha o Fe, Zn, Pb, N apresentam-se em destaque mostrando correlações entre si e com a fração silte. Nota-se que a fração silte teria uma influência na distribuição dos metais na 2ª campanha ao passo que na 1ª campanha, a fração argila desempenha esse papel.

A correlação de metais com Fe é um indicativo de aporte de material detrítico, por estarem associado à deposição de sedimentos finos que tendem a reter metais, sugerindo uma variabilidade mineralógica de metais nos sedimentos (BENOIT, 1999).

Machado *et al.* (2004) avaliou a relação dos sulfetos (AVS) com os metais no sudeste do Brasil e identificou comportamentos diferentes entre os metais e o AVS, que foi associado a um comportamento diagenético da área. Semelhante processo pode está acontecendo no setor norte da BTS, uma vez que a área apresenta um ambiente redutor caracterizado por interações muito complexas entre íons

metálicos, compostos metal-orgânicos e sulfetos.

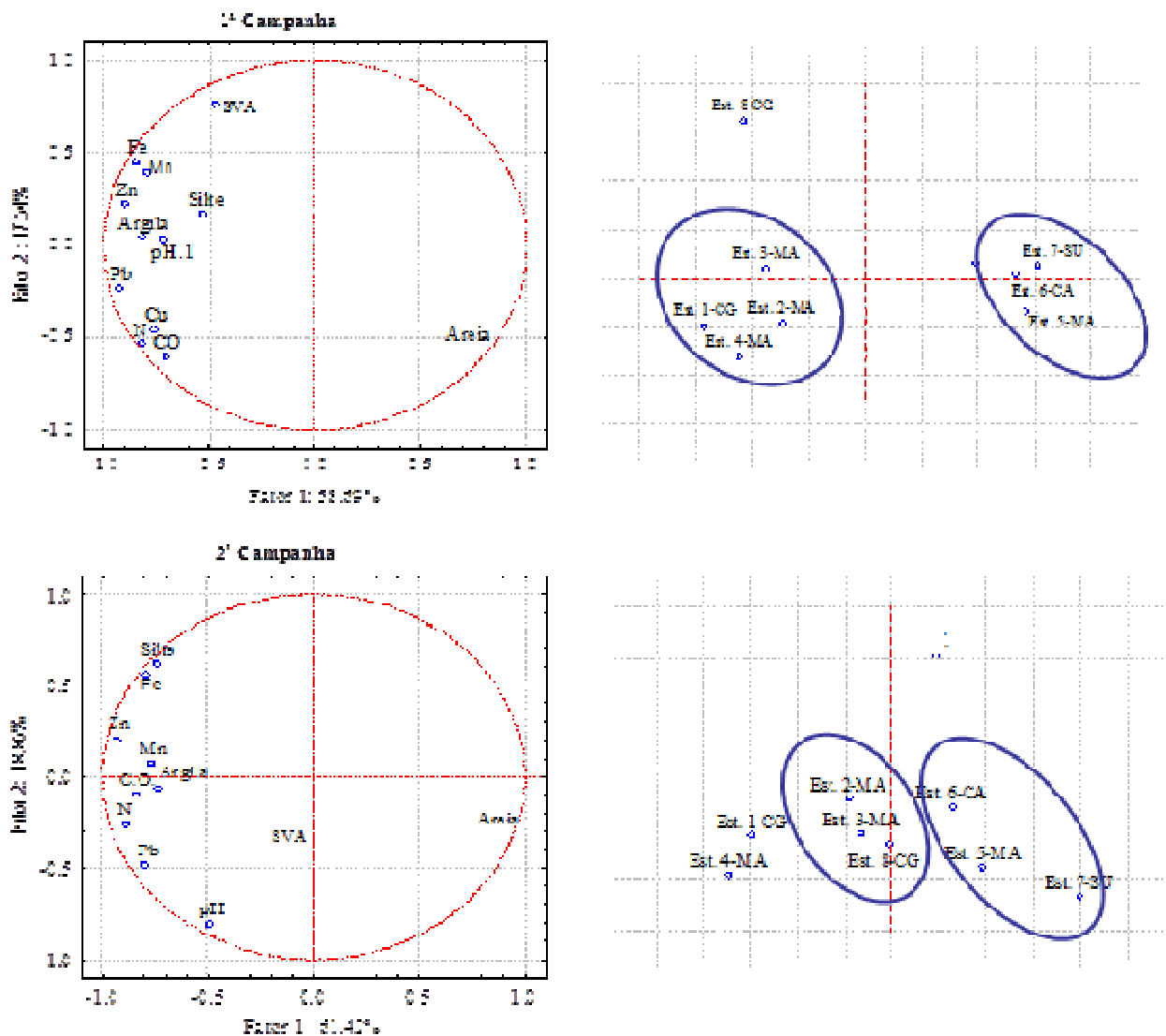
Assim a variação de comportamento dos parâmetros entre as campanhas estaria associada a deposição de constituintes sedimentáveis da coluna d'água que podem passar por mudanças da sua forma química, através de mecanismos e interações, modificando o equilíbrio entre sólidos e suas espécies dissolvidas.

Visando detectar as associações de elementos executou-se a Análise das Componentes Principais (ACP). A ACP reduz o número de variáveis no conjunto de dados originais em menos elementos (ou

componentes principais), sem perda significativa na variância total dos dados (JOLLIFFE, 2002; CELINO *et al.*, 2008). A extração dos fatores baseou-se na regra de Kaiser (1960), ou seja, retêm-se apenas os fatores com autovalores >1, para serem considerados estatisticamente significativos. Geralmente, o CP1 está relacionado à diferença de tamanho entre as variáveis envolvidas na análise, e os demais componentes representam a diferença na forma dessas variáveis (MANLY, 2000).

A distribuição dos parâmetros analisados, para as duas campanhas, entre o eixo principal e secundário é mostrada na Figura 3.

**Figura 3** – Análise de Componentes Principais (ACP) das variáveis e estações da porção Norte da Baía de Todos os Santos, 1ª campanha (1ªC) e 2ª campanha (2ªC). Abaixo, a plotagem dos fatores das ACP's, em negrito, destacam-se os valores mais importantes para as mesmas. Ar – argila; F.1 – 1º fator; F.2 – 2º fator



Juntos, os dois primeiros fatores (CP1 e CP2) explicam 76% da variância total na primeira campanha e 80% na segunda campanha. Acrescentando-se, na 1ª campanha, os fatores 3 e 4 explicam 18% da variância, mas isoladamente nenhum dos dois fatores adicionais chega a explicar 10% da variância. A primeira CP correlaciona-se negativamente com a maioria das variáveis (Tabela 4), exceto a areia. A fração areia correlaciona-se positivamente, influenciando no comportamento geoquímico das estações do mesolitoral (5-MA, 6-CA e 7-SU) por ter predomínio das frações finas de areia, exceto a estação 8-CG, que além de possuir sedimentos mais finos, está sob a influência do AVS, mostrada na segunda CP. Na 2ª campanha, os fatores 3 e 4 explicam 15% da variância. A primeira CP está negativamente correlacionada com a maioria das variáveis, semelhante à 1ª campanha. Observa-se um agrupamento diferente, controlado pelo AVS e pH, além da fração argila aproximando as estações 2-MA, 3-MA e 8-CG. Mais uma vez, as demais estações do mesolitoral, são controladas pela fração areia, da primeira CP. As estações 1-CG e 4-MA terão o silte, Fe, Mn e o Zn como os principais elementos geoquímicos controlando o comportamento dos demais parâmetros nessas estações. O principal parâmetro que influencia nessa distribuição é a granulometria. Ainda na Figura 3, a ACP separa as estações em 3 grupos na 1ª campanha, fazendo uma separação entre as estações do meso e do infralitoral, exceto a 8-CG, exatamente por ter sedimentos mais finos, semelhante as estações do infralitoral. O silte explica o agrupamento da estação 1-CG e 4-MA e a argila do grupo das estações 2-MA, 3-MA e 8-CG. O terceiro grupo está sendo controlado pelo Fe, AVS e pela granulometria.

É de conhecimento da literatura (LACERDA, 1998; JESUS et al., 2004; ALVES et al., 2007; GARCIA et al., 2007; VASCONCELOS et al., 2013) que os óxidos e hidróxidos concentram a maior parte dos metais nos sedimentos marinhos. Isso é mostrado na correlação entre Fe, Mn e AVS, e desses com os demais metais e componentes da matéria orgânica (C.O.T e N). Com relação a toxicidade potencial e disponibilidade dos metais na área de estudo, a repetição dos ensaios com sedimentos que antecederam um período de chuva, 2ª campanha, não demonstrou a mesma toxicidade, ou seja, disponibilidade de metais. Este resultado, conforme mostra a Tabela 4, indica que há uma diferença na disponibilidade dos metais nos diferentes períodos de coleta, conforme mostrado na relação [AVS/SEM] e AVS:Fe.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os principais pontos observados ressaltam que, para fins toxicológicos, as médias gerais dos teores de metais nas estações estudadas não alcançaram níveis comparativamente elevados, quando comparados com os valores estabelecidos pelas agências internacionais (NOOA e EC) e os teores de metais (Cd, Cu, Pb, Ni e Zn) nos sedimentos da Porção Norte da Baía de Todos os Santos apresentam concentrações inferiores às encontradas em sedimentos de outras áreas estuarinas, do Brasil, referenciados para comparações;

De acordo com os valores determinados para os metais, pode-se inferir que não apresentam efeito adverso à biota, sendo confirmado pela relação de [SEM]/[AVS] menor que 1 para todas as estações, supondo-se que os metais são controlados pelos sulfetos nesses sedimentos, não estando portanto biodisponíveis.

O estudo mostrou uma marcante variabilidade espacial no AVS e nas concentrações de metais, e conseqüentemente na biodisponibilidade de metais. Se alterações sazonais fossem levadas em conta, é provável que esta variabilidade seria ainda mais acentuada. Em áreas onde os impactos ambientais foram de longo prazo, o estudo deve ser baseado em amostras de um pequeno espaço, com fatores atuando em pequena escala espacial, como a inundação das marés e o movimento de água local. Quando do monitoramento de impacto ambiental utilizando AVS, a variação em pequena e grande escala espacial, bem como a variação sazonal devem ser estimadas, a fim de não confundir com padrões procurados em larga escala.

## REFERÊNCIAS

- ALLEN, H.E.; EU, G.; DENG, B. Analysis Acid-volatile Sulfides (AVS) and Simultaneously Extracted Metals (SEM) for the estimation of Potential Toxicity in Aquatic Sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*. n. 12, p. 1441-453, 1993.
- ALVES, J.P.H.; PASSOS, E.A.; GARCIA, C.A.B. Metals and acid volatile sulfide in sediment cores from the Sergipe River Estuary, Northeast, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 18, n. 4, p. 204-212, 2007.
- BAHIA. Superintendência de Recursos Hídricos / Secretaria de Infra Estrutura: Projeto de **Qualidade das Águas, Alto Subaé e Pedra do Cavallo**: Diagnostico Regional Caracterização Física Biótica e qualidades das águas. Vol. 1 – Tomo A, Salvador-BA, CD-ROM. 1999.

- BENOIT, G.; ROZAN, T.F., PATTON, P.C., ARNOLD, C.L Trace metals and radionuclides reveal sediment sources and accumulation rates in Jordan Cove, Connecticut. **Estuaries**, n. 22, p. 65-80, 1999.
- BERNER, R. A. **Early Diagenesis: A Theoretical Approach**, Princeton University Press: Princeton, NJ, USA. 1980.
- BURONE, L.; MUÑIZ, P., PIRES-VANIN, A.M. S., RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, n.75, p. 77-90, 2003.
- CARVALHO, M.F.B. **O Modelo AVS contribuindo na Avaliação do Grau de Remobilização e da Biodisponibilidade de Metais em Ecossistemas Aquáticos**. Tese de Doutorado. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 220 p. 2001.
- CELINO, J.J.; VEIGA, I.G.; TRIGÜIS, J.A.; QUEIROZ, A.F.S. Fonte e Distribuição de Hidrocarbonetos do Petróleo nos Sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, n. 12, p.31-38, 2008<sup>a</sup>.
- CELINO, J.J.; CORSEUIL, H.X.; TRIGÜIS, J.A.; FERNANDES, M. **Valores Orientadores para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Água e Sedimentos de manguezais na Baía de Todos os Santos**, Bahia. In: QUEIROZ, A.F.S.; CELINO, J.J. (Org.). *Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: Aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos*. 1<sup>a</sup> ed. Salvador: EDUFBa, 1, 298 p., cap. 6, p. 115-133. 2008b.
- CIRANO, M. e LESSA, G.C. Oceanographic Characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**, n. 25, p.363-387, 2007.
- CRA-Centro de Recursos Ambientais. **Avaliação da Qualidade das Águas Costeiras superficiais**. *Relatório Técnico*. 2001.
- DI TORO, D. M.; MOHONY J. D.; HANSEN D. J.; SCOTT K. J.; HICKS M. B.; MAYR S. M.; REDMOND M. S. Acid-volatile predicts the acute toxicity of cadmium and níquel in sediment. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, n. 1, p.96-10, 1990.
- EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2<sup>a</sup> ed Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPQ), 211p. 1997.
- ENVIRONMENT CANADA. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life Summary Tables, 1999. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca>> Acesso em: 15/jun/2012.
- FOLK, R.L., WARD, W.C. Brazos Bar, a study in the significance of grain size parameters. **J. Sedim. Petrol.**, n. 27, p. 3-27, 1957.
- GARCIA,K.S; OLIVEIRA,O.M.C.; QUEIROZ, A.F.S.; ARGOLO, J.L Geoquímica de Sedimentos de Manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus – BA. **Geochimica Brasiliensis**, n. 21, p.164-176, 2007.
- GARCIA, K.S.; OLIVEIRA, O.M.C.; ARAÚJO, B.R.N. **Biogeoquímica de Folhas de *Avicennia schaueriana* Stapf & Leechman na área norte da Baía de Todos os Santos**. In: QUEIROZ, A.F.S; CELINO, J.J. (Org.). *Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: Aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos*. 1<sup>a</sup> ed. Salvador: EDUFBa, v. 1, 298 p., cap. 11, p. 213-232. 2008.
- GRIETHUYSEN, C.V.; GILLISSEN, F.; KOELMANS, A.A. Measuring acid volatile sulphide in in floodplain lake sediments: effect of reaction time, sample size and aeration. **Chemosphere**, n. 47, p.395-400, 2002.
- HOWARD, D.E.; EVANS, R.D. Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophiclake: Seasonal and sapcial changes in sediment AVS. **Environment Toxicology and Chemistry**, n. 12, p.1051–1057, 1993.
- JESUS, H.C.; COSTA, E.A.; MENDONÇA, A.S.F.; ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória-ES. **Química Nova**, n. 27, p.378-386, 2004.
- JOLLIFFE, I.T. **Principal component analysis** (2<sup>nd</sup> ed.). Springer-Verlag, New York. 2002.
- KAISER, H.F. The application of electronic computers to factor analysis. **Educ. Psychol. Meas.** n.20, p.141-151, 1960.
- LACERDA, L.D. **Trace Metals Biogeochemistry and Difuse Pollution in Mangrove Ecosystems Okinawa ISRM Mangrove Ecosystems Occasional Papers**, v.2, 65 p, 1998.
- LASORSA, B.; CASAS, A.A. comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment. **Marine Chemistry**, n. 52, p.211-220, 1996.
- LEONARD E.N.; MATTSON V.R.; BENOIT D.A.; HOKE R.A.; ANKLEY, G.T. Seasonal variation of acid volatile sulfide concentration in sediment cores from three northeastern Minnesota lakes. **Hydrobiologia**, n. 271, p.87-95, 1993.
- MADDOCK, J.E.L.; MACHADO, W.; CARVALHO, M.F., SANTELLI, R.E. Contaminant metal behaviour during re-suspension of sulphidic estuarine sediments. **Water, Air and Soil Pollution**, n. 181, p.193-200, 2007.
- MACHADO, W.; CARVALHO, M.F., SANTELLI, R.E.; MADDOCK, J.E.L. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in Southeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, n. 49, p.89–92, 2004.

- MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. 7<sup>th</sup> ed., CRC Press, 898 p. 2000.
- MANLY, B.F.J. **Multivariate Statistical Methods** - a primer. 2<sup>a</sup> ed. New York, Chapman & Hall, 215p. 2000.
- MARTINS, L.K.P. **Evidência de Toxicidade em Sedimentos Associados à indústria Petrolífera: Uso de Bioindicadores**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 149p. 2001.
- MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanography, paleolimnologic and paleoclimatic processes. **Organ. Geochem.**, n. 27, p.213-250, 1997.
- MOZETO A.A., SILVERIO P.F., SOARES, A. Estimates of benthic fluxes of nutrients across the sediment-water interface (Guarapiranga reservoir, Sao Paulo, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 266, n.1-3, p.135-142, 2001.
- MOZETO, A.A. **CrITÉrios de Qualidade de Sedimentos (CQS) para metais pesados: Fundamentos teóricos e técnicos para implementação**. Laboratório de Bioquímica Ambiental, 86p. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2001.
- NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration **Screening quick Reference Tables**. Seattle USA, 12p. 1999.
- NORDSTROM, D.K. **A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems**. In: Chemical Modeling in Aqueous Systems, ACSSYMP. Series 93, p.859-893. 1979.
- ONOFRE, C.R.E.; CELINO, J.J.; QUEIROZ, A.F.S.; NANO, R.M.W. Biodisponibilidade de metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, n. 7, p.65-82, 2007.
- 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. 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**, n. 3, p. 459-470, 2000.
- POMPÊO, M. et al. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga–São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial?. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 2, p. 104-119, 2013.
- SAITO, Y.; NISHIMURA, A.; MATSUMOTO, E. Transgressive sand sheet covering the shelf and upper slope off Sendai, Northeast Japan. **Marine Geology**, n. 89, p. 249-258. 1989.
- SHERPARD, P.F. Nomenclature based on sand, silt, clay ratios. **J. of Sedimentary Petrology**, n. 24, p. 151-158, 1954.
- SILVA, M. L. de S.; LEVY, C. de C. B.; VITTI, G. C. Availability of heavy metals in contaminated soil evidenced by chemical extractants. **Revista Ceres**, v. 59, n. 3, p. 406-413, 2012.
- SILVEIRA, P. B. et al. Avaliação da biodisponibilidade de metais em sedimentos de manguezais da área do Complexo Estuarino de Suape-PE. **Scientia Plena**, v. 9, n. 8 (b), 2013.
- SILVÉRIO, P.F.; FONSECA, A.L.; BOTTA-PASCHOAL, C.M.R.; MOZETO, A.A. Release, bioavailability and toxicity of metals in lacustrine sediments: A case study of reservoirs and lakes in Southeast Brazil. **Aquatic Ecosystem Health & Management**, v. 8, n. 3, p. 313- 322, 2005.
- SIQUEIRA, G.W.; BRAGA, E.S; MAHIQUES, M.M; APRILE, F.M. determinação da matéria orgânica e razões C/N e C/S em sedimentos de fundo do estuário de Santos - SP/Brasil. **Arq. Ciên. Mar**, n. 39, p. 18-27, 2006.
- STEIN, R. Accumulation of organic carbon in marine sediments. Results from the deep sea drilling project/ocean drilling program. **Lecture Notes in Earth Sciences**, n.34, 217p. 1991.
- VASCONCELOS, F. M. et al. Caracterização do potencial de biodisponibilidade de metais (Zn, Cd, Pb, Cu e Ni) em sedimentos de corrente do Rio São Francisco. **Revista Geonomos**, v. 18, n. 1, 2013.
- VENTURINI, N.; TOMMASI, L.R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of Polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, n.48, p. 97-107, 2004.
- WOLGEMUTH, K.M.; BURMETT, W.C.; MOURA, P.L. Oceanography and suspended material in Todos os Santos Bay. **Revista Brasileira de Geociências**, n. 11, p. 172–178, 1981.
- WALKEY-BLACK, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Sci.**, n. 63, p. 251-263, 1947.