



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

GILMAR SALES MACÊDO JUNIOR

**ESTUDO FITOSSOCIOLÓGICO NA AVALIAÇÃO DE ÁREAS
IMPACTADAS POR ATIVIDADES PETROLÍFERAS NA PORÇÃO
NORDESTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS
(BAHIA, BRASIL)**

Salvador
2016

GILMAR SALES MACÊDO JUNIOR

**ESTUDO FITOSSOCIOLÓGICO NA AVALIAÇÃO DE ÁREAS
IMPACTADAS POR ATIVIDADES PETROLÍFERAS NA PORÇÃO
NORDESTE DA 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 requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira

Salvador
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

M141e

Macedo Junior, Gilmar Sales.

Efeitos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos,
metais-traço e estudo fitossociológico na Porção
Nordeste da Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil) /
Gilmar Sales Macêdo Junior. _ Salvador,BA, 2016.

49f.; il.

Orientador: Sérgio Luis Costa Ferreira.

Orientador: Ícaro Thiago Andrade Moreira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia,

**ESTUDO FITOSSOCIOLÓGICO NA AVALIAÇÃO DE ÁREAS
IMPACTADAS POR ATIVIDADES PETROLÍFERAS NA PORÇÃO
NORDESTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BAHIA,
BRASIL)**

por

Gilmar Sales Macêdo Junior

(Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - 2014 - Cruz das
Almas - Bahia)

Orientador: **Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira**

Orientador: **Ícaro Thiago Andrade Moreira**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

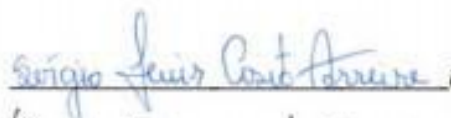
Submetida em satisfação parcial dos requisitos do grau de

MESTRE EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO E AMBIENTAL

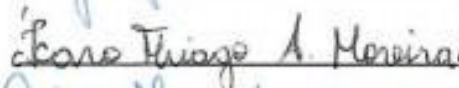
À Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa da Universidade Federal da Bahia

APROVAÇÃO

BANCA EXAMINADORA



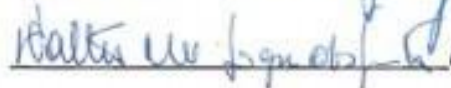
Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira (UFBA)



Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira (UNIFACS)



Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz (UFBA)



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

Data da Defesa Pública: 22/04/2016

SALVADOR-BAHIA

Abril/2016

AGRADECIMENTOS

“Tu, Senhor e Deus nosso, és digno de receber a glória, a honra e o poder, porque criaste todas as coisas, e por tua vontade elas existem e foram criadas”. Apocalipse 4:11.

Sou grato por cuidar de cada detalhe da minha vida e me proporcionar a concretização de mais uma importante conquista.

A toda minha família, por ser a base de tudo de melhor que Deus tem me proporcionado. Por todos me apoiarem e compreenderem os necessários momentos da minha ausência. Por me estenderem a mão em diversos momentos de provações, onde sozinho eu não conseguiria realizar este feito. Vocês fazem parte dessa conquista, e são essenciais em minha vida.

Não tenho palavras que expressem minha gratidão aos meus pais Gilmar Sales Macêdo e Maisa Melo Macêdo, pelo cuidado, amor, e todos os gestos de altruísmo que sempre fizeram para garantir o melhor aos seus dois amados filhos. E, à minha irmã Marcele Melo Macêdo por se importar comigo, pelo seu amor e pela ajuda em momentos delicados desse trabalho. Vocês são presente de Deus em minha vida. Perdoem-me pelos anos que estive distante. Por mais que eu invista bastante tempo em questões profissionais, por vocês e demais familiares eu ligo tudo se preciso for! Pois, são algumas das mais valiosas pedras preciosas que o Senhor me presenteou nessa vida. Amo vocês.

À minha amada e inesquecível avó Valquiria Melo dos Santos (*in memoriam*) por sempre ter acreditado em mim e se doado tanto para proporcionar o melhor na vida de cada um de seus filhos e netos. Os seus cuidados e amor sincero sempre estarão vivos em minha memória e em meu coração. Sempre te amei e amarei eternamente.

À minha amada e também inesquecível esposa Raquel Braga de Oliveira (*in memoriam*) pelo companheirismo e amor que marcaram a minha vida. Você é muito importante pra mim e espero ter finalizado esta nossa etapa de forma digna, amor. Por questão de honra darei continuidade aos lindos projetos que Deus nos envolveu.

Sem dúvidas, diante das inúmeras alegrias e provações que vivemos, vocês duas são exemplos marcantes dos instrumentos que o Senhor usou em minha e nas vidas de muitos por onde passaram aqui na Terra. A prova de que o amor é de Deus e, assim como Ele, é eterno.

Aos maravilhosos e verdadeiros tios, primos e amigos (novos e antigos) por me acolheram até mesmo em suas casas, acompanharem-me em salas de aula, laboratório, trabalhos de campo, estudos de revisão de literatura, e por todo apoio no momento em que minha esposa esteve internada no Hospital Aristides Maltez – HAM. Agradeço também pelas orações, doações de sangue, noites de acompanhamento e todos os momentos de alegria e sofrimento.

Gostaria não somente de agradecer como também de me desculpar por não citar todos os envolvidos. Verdaderamente são muitos tios, primos e amigos envolvidos de forma decisiva nessa etapa da minha vida. Porém, além dos já listados, eu não posso deixar de mencionar meus amados tios Maurício Melo e Jucineide Santana (e família), Márcia Melo, Marcos Antônio e Nilza, Orlando Maia e Dete Santos,

Júlio Marcelo e Rita Jardim, José Inácio e Janilda Andrade (*in memoriam*), Lucimar Pires, Orlando dos Santos e Adenilza Medeiros, José Carlos e Beatriz Uzêda, Jovimar Macêdo, Miguel e Linda, Milton Vitorio e família, Agnaldo Vidal e Maria Mrieta, Oscar (Cacau), Valter Costa e Silvana Lima; primos como Mateus Melo, Michel Melo, Audiere (Guto), Júlia Jardim, Vinicius Costa, Vanessa Emanuelle, Italo Medeiros, Igor Medeiros, Jorge Luis, Alan Vidal, Alisson Vidal e Alex de Santana; amigos como Renan Vieira e sua esposa Alessandra Reis, Leonardo Uzêda, Márcia Uzêda, Vânia Uzêda, Kaich Vasconcelos, Lorena Suede, Karen Crivellani, Camila Paim, Marcos de Almeida, Liliane Araujo, Isaura Maria, Juliana Rios, Gabriel Seidler, Mileide de Jesus, Nadja Maria, Iasmim Gargur, Rui Garcia, Gisele Moraes, Regina Moura, Jucineide Bomfim, Alexsandro Rocha, Jairo Torquato, Catia Souza, Felipe, Adriana Caires, Diogo Fernandes, Moisés Ferreira, Agda Oliveira, Diego Ramires, Núria Mariana, Lucas Cardoso, Rolando Lopes (e família), Charleno (e família) e Adailson.

Gestos valem mais que palavras. E, verdadeiramente, as palavras não são capazes de expressar tamanho amor de Deus que até hoje se revela em meu coração ao lembrar da importância de cada um no HAM: familiares, amigos, gestores, médicos e demais funcionários daquela instituição também se tornaram parte da nossa grande família por nos envolverem com o amor em seus corações identificado através das suas atitudes no dia-a-dia da vida profissional de cada um durante episódios que marcaram este intervalo de tempo em minha vida. Foram muitos momentos marcantes.

À família da minha esposa, em especial ao sr. José Domingues e sra. Roseli Braga por terem me acolhido como um filho, ao meu irmão do peito Jonathan Braga e todos os maravilhosos avós, tios, primos e amigos. Amos vocês como minha família e herança deixada por Mozinho (Raquel).

A todos os professores que através de suas experiências e conhecimentos, me ajudaram a construir senso crítico de tudo aquilo que foi trabalhado, incentivando-me sempre a desenvolver o meu papel com êxito e comprometimento. Em especial aos professores Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira, Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira, Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz, Dr. Walter Nei Lopes dos Santos, Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira, Dra. Gisele Mara Hadlich e Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria Barbosa pelos ensinamentos e orientação. E, principalmente, por terem acreditado e investido no meu potencial. Sou um admirador da competência profissional dos senhores.

À sra. Isabela Santos e todos os queridos amigos da equipe de segurança da empresa Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS) que nos acompanhou em nossos trabalhos de campo. Gratidão por todas as gentilezas e vivências que tivemos.

Meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e que estiveram comigo, apoiando-me no decorrer desta trajetória, o meu muito obrigado! Alguns de vocês estiveram presentes em todos os capítulos dessa emocionante história que hoje passa em minha mente. Outros chegaram no momento de conclusão do estudo, mas não posso deixar de agradecer e orar por todos, pois qualquer "operário" que aceita o convite para o trabalho na vinha (dito por Jesus Cristo para representar o Reino dos Céus), não importa o quão tarde do dia, receberá uma recompensa igual com aqueles que foram fiéis por mais tempo (Mateus 20:1-16).

RESUMO

Diversas atividades ligadas à indústria petrolífera têm trazido, como consequência, uma forte pressão aos manguezais. Realidade semelhante é identificada no manguezal Pedra Branca, localizado às margens do rio São Paulo, porção nordeste da Baía de Todos os Santos, coordenadas 12°44'26"(S) e 38°31'60"(W). O monitoramento da taxa de consumo dos poluentes e da concentração dos prováveis produtos de degradação tem sido aceito como a medida mais direta da eficiência da biodegradação de um contaminante. Esse estudo teve como principal objetivo investigar os efeitos que os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e metais-traço, em sedimento, geram a ecossistemas costeiros, acreditando-se que a análise fitossociológica de espécies de manguezal, reconhecidas como tolerantes e metabolizadoras de substâncias derivadas do petróleo indicaria a espécie promissora para remediação desta área com possível aplicação futura da técnica de fitorremediação. Almejou-se uma investigação ambiental economicamente viável, em área costeira impactada por petróleo, juntamente com propostas de melhorias na degradação do petróleo, para o aumento a qualidade de vida das comunidades e ecossistemas influenciados por essas ações industriais. Para isso, utilizou-se o método das parcelas múltiplas, onde foram demarcadas cinco (5) parcelas de 20x25m², além da determinação de HPAs e análises de metais-traço em sedimentos associados às raízes das plantas e parâmetros físico-químicos. Todos os indivíduos vivos das espécies presentes, *Avicennia schaueriana* (mangue preto), *Laguncularia racemosa* (mangue branco) e *Rhizophora mangle* (mangue vermelho) identificados com a circunferência à altura do peito (CAP) igual ou superior a 15 cm foram identificados e seus valores de altura e circunferência amostrados. Para análise e descrição dos dados amostrais obtidos, foram adotados métodos da Estatística Descritiva: os valores de média, desvio padrão, máximo e mínimo, das variáveis estudadas, calculados e apresentados sob a forma de tabelas e gráficos. Os dados gerados foram analisados de forma comparativa com outros dados na literatura, assim como também foram submetidos a tratamento estatístico, tendo como base a Estatística Multivariada aplicada a projetos ambientais. Na tentativa de identificar como as variáveis estudadas podem influenciar na resposta e se é possível observar a formação de grupos, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA). Os pesquisadores concluíram que a *Avicennia schaueriana* foi apontada como sendo a espécie promissora para fitorremediação da área, ainda que o estudo de distribuição espacial das espécies vegetais identificadas no manguezal Pedra Branca deva ser mais aprofundado em pesquisas futuras.

PALAVRAS-CHAVE: manguezal, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), metais-traço, estuário, sedimento.

ABSTRACT

Various activities linked to the oil industry have brought, as a result, a lot of pressure to the mangroves. Similar reality is identified in the mangrove Pedra Branca, located on the banks of the river São Paulo, the northeastern portion of the Bay of all saints, 12°44'26"(S) and 38°31'60"(W) coordinates. The monitoring of the consumption rate of the pollutants and the concentration of likely degradation products has been accepted as the most direct measure of the efficiency of a contaminant biodegradation. The main objective of this study was to investigate the effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and trace metals in sediment, generating coastal ecosystems, believing that the phytosociological analysis of mangrove species, recognized as tolerant and metabolizing derived substances of the oil would indicate the promising species for remediation of this area with possible future application of the phytoremediation technique. Stardom is not an economically viable environmental research in coastal area impacted by oil, together with proposals for improvements in the breakdown of oil, to increase the quality of life of communities and ecosystems influenced by these actions. For this, we used the method of multiple plots, where five (5) were demarcated plots of 20x25m², besides the determination of PAHs and analysis of trace metals in sediments associated with the roots of plants and physicochemical parameters. All individuals live presents, *Avicennia schaueriana* (black mangrove), *Laguncularia racemosa* (white mangrove) and *Rhizophora mangle* (red mangrove) identified with the circumference at breast height (CBH) equal to or greater than 15 cm were identified and their height and circumference values sampled. For analysis and description of the sample data obtained, were adopted methods of descriptive statistics: mean, standard deviation, maximum and minimum, the variables studied, calculated and presented in the form of charts and graphs. The data generated were analyzed in a comparative way with other data in the literature, as well as were submitted to statistical analysis, based on the Multivariate Statistics applied to environmental projects. In an attempt to identify how the studied variables may influence the response and if it is possible to observe the formation of groups, we used principal component analysis (PCA). The researchers concluded that the *Avicennia schaueriana* was singled out as promising species for phytoremediation of the area, even though the study of spatial distribution of plant species identified in the mangrove Pedra Branca should be examined further in future research.

KEYWORDS: mangrove, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), trace metals, estuary sediment.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	HIPÓTESE E OBJETIVOS	10
	HIPÓTESE	10
	OBJETIVO GERAL	10
	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3	MATERIAIS E MÉTODOS	11
	ÁREA DE ESTUDO	12
	DEFINIÇÃO DA MALHA DE AMOSTRAGEM	14
	Amostragem geoquímica de sedimentos do substrato do manguezal	15
	Coleta de dados fitossociológicos	19
	MÉTODOS ANALÍTICOS	22
	Carbono orgânico total	22
	Fósforo assimilável	22
	Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	22
	Determinação de metais em sedimento	23
	Análise granulométrica - método difratometria a laser	26
	ANÁLISE ESTATÍSTICA	26
4	CARACTERIZAÇÃO FITOSSOCIOLÓGICA E DE SEDIMENTO ASSOCIADO NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL	27
	INTRODUÇÃO	28
	MATERIAIS E MÉTODOS	29
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
	Análise multivariada dos resultados	35
	CONCLUSÕES	39
5	CONCLUSÕES GERAIS	41
	REFERÊNCIAS	43
	APÊNDICES	47

1 INTRODUÇÃO

A indústria de petróleo é marcada por uma série de acidentes ambientais, sejam eles provocados por vazamentos em navios, oleodutos ou pelos diversos casos de derrames de petróleo. Quando esses episódios acontecem, geram uma série de danos socioambientais.

Os manguezais são considerados um dos ambientes tropicais mais vulneráveis a derrames de petróleo. Apesar de sua importância ecológica e socioeconômica, essas zonas têm recebido atenção recente (BAYEN, 2012).

Quando o óleo avança até a costa, têm-se um alto risco aos pescados e todo o ecossistema costeiro. Na Bahia, assim como em diversas localidades do território brasileiro, o ecossistema manguezal é de grande relevância para o desenvolvimento de comunidades que dependem da qualidade, por exemplo, da ostra, do chumbinho e dos pescados já que os riscos à flora e à fauna, além de causarem restrições ao desenvolvimento urbano, acarretam redução da qualidade e, conseqüentemente, do valor agregado aos crustáceos e pescados.

Uma vez que este contaminante encontra-se em um sedimento com o pH mais acidificado, por exemplo, os metais-traço provenientes do petróleo estarão mais solúveis (biodisponíveis) (WINEGARDNER, 1996) e acabam sendo absorvidos por organismos bentônicos, ocorrendo o processo de bioacumulação pela assimilação e acúmulo nas suas células. E, pela alta dinâmica (interações rápidas na cadeia alimentar) do ecossistema manguezal ocorre então o processo de biomagnificação, o que acaba levando à transferência e ao aumento da concentração do poluente a cada nível trófico da cadeia alimentar (MOREIRA, 2010).

Muitos manguezais tornaram-se receptores dos resíduos de atividades antrópicas não somente no refino, transporte e armazenamento do petróleo (com a identificação de vazamentos de óleos e efluentes) como também no uso de fertilizantes, esgotamento sanitário, aquicultura e rejeitos industriais que por consequência trazem danos ao ambiente e a biota, além de ocasionarem perda econômica e alteração na paisagem (OFIARA; SENECA, 2006).

Mundialmente apenas a atividade de transporte deste material lança no ambiente cerca de 100.000 toneladas de hidrocarbonetos por ano (WALKER et al., 2003), que resulta na liberação de contaminantes para o receptor hídrico, a exemplo dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).

A relevância deste trabalho baseia-se na possível indicação da espécie de mangue fitorremediadora após confrontamento de dados fitossociológicos com dados de concentração

de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e metais-traço em sedimentos do manguezal Pedra Branca, localizado no estuário do rio São Paulo, porção nordeste da Baía de Todos os Santos e possível identificação de que o óleo encontrado em sedimento é resultante ou não de atividades da indústria petroquímica.

2 HIPÓTESE E OBJETIVOS

HIPÓTESE

A biodisponibilidade do petróleo afeta o desenvolvimento da vegetação e propicia selecionar a espécie que melhor se adapta ao derramamento, sendo esta a mais apropriada para fitorremediar a área.

OBJETIVO GERAL

Investigar os efeitos que os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos geram ao ecossistema manguezal, assim como os níveis de concentração de metais-traço em sedimentos da porção nordeste da Baía de Todos os Santos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Coletar sedimentos de zonas de manguezal da porção nordeste da Baía de Todos os Santos.
2. Caracterizar fisicamente e biogeoquimicamente os sedimentos.
3. Analisar, em termos de fitossociologia, espécies de mangue (*Laguncularia racemosa*, *Avicennia schaueriana* e *Rhizophora mangle*) em torno da Refinaria Landulfo Alves, e estudar os possíveis impactos que os compostos do petróleo geram às plantas.
4. Avaliar se as contribuições da matéria orgânica sedimentar estão relacionadas ou não ao complexo petrolífero instalado nas proximidades da área de estudo.
5. Avaliar concentrações de metais-traço em sedimento de manguezal, identificando a influência da sua textura nesse processo.
6. Confrontar dados, empregando técnicas de análise multivariada e propor espécie vegetal promissora para fitorremediar a área afetada.
7. Formação de recursos humanos e confecção de trabalhos acadêmicos (artigos científicos, monografias e dissertação de mestrado).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo integra o Projeto de Pesquisa DEMBPETRO – Desenvolvimento de Multibioprocesso de Remediação Aplicável em Áreas Costeiras Impactadas por Atividades Petrolíferas, apresentado à CHAMADA MCTI/CNPq/CT-Biotec N° 30/2013 que está sob a coordenação da professora Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira. O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), do Instituto de Geociências (IGEO), da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

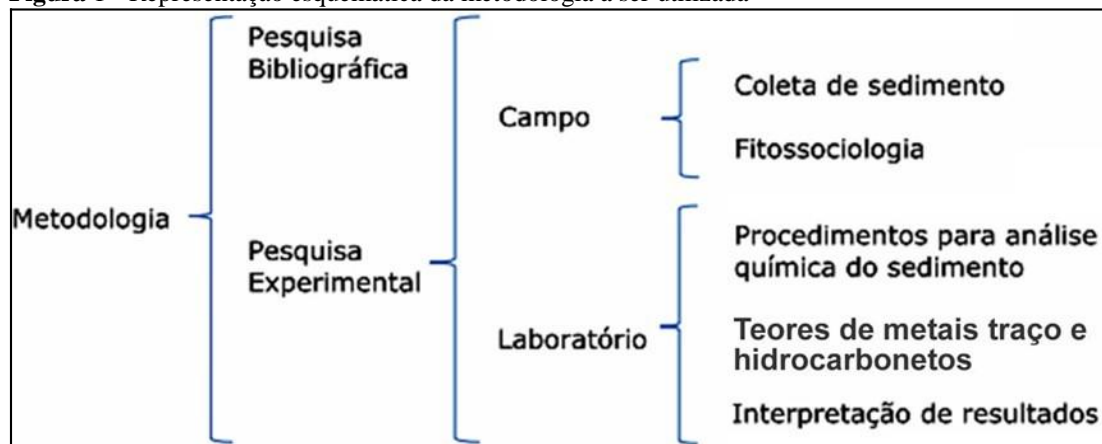
Esta pesquisa está voltada para investigação de áreas costeiras impactadas por atividades petrolíferas. Escolheu-se, então, uma região localizada nas imediações da base de poço da Petrobras, Estação Pedra Branca, em Candeias-BA (zona de intensa atividade petrolífera no Recôncavo Baiano).

A aquisição de dados geoquímicos que subsidiaram a realização deste trabalho compreendeu as seguintes etapas:

- I. Análise da área de estudo.
- II. Amostragem geoquímica de sedimentos.
- III. Coleta e análise de dados fitossociológicos.
- IV. Procedimentos analíticos.
- V. Tratamento estatístico dos dados.

A figura 1 representa esquema com delineamento metodológico do presente estudo.

Figura 1 - Representação esquemática da metodologia a ser utilizada



Fonte: Autor, 2016.

ÁREA DE ESTUDO

Para definição e análise do local a ser amostrado, inicialmente foram utilizadas fotografias, imagens de satélites, além de mapas topográficos e hidrológicos e levantamento de bibliografias básicas e específicas sobre a região da Bacia do Recôncavo e, principalmente, dos municípios de Candeias e Madre de Deus-BA, visando analisar os aspectos físico-químicos, biológicos e também sociais.

A Baía de Todos os Santos é considerada a maior e mais importante baía navegável da costa tropical do Brasil localizada em uma reentrância costeira, inserida na microrregião do Recôncavo Baiano, entre as coordenadas 12° 39' 4" (S) – 13° S de latitude e 38° 30' (W) – 38° 43' 30" W de longitude (LEÃO; DOMINGUEZ, 2000). Na porção norte/nordeste dessa Baía, entre os municípios de São Francisco do Conde e Candeias, ao lado da Refinaria Landulpho Alves de Mataripe - RLAM, deságua o rio São Paulo, que está representado na Figura 2.

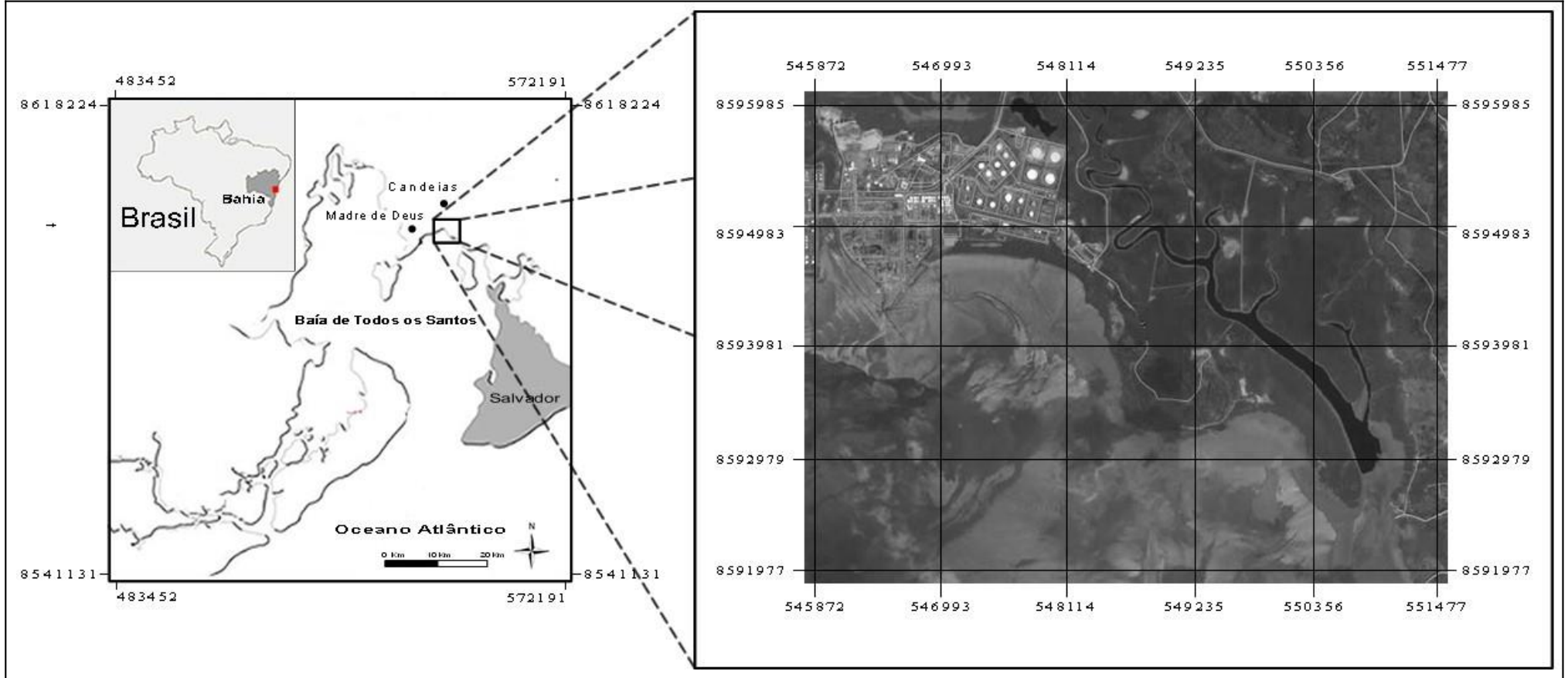
Na região que abrange a nascente do rio São Paulo, ocorre principalmente desenvolvimento de atividades agrícolas, sobretudo o cultivo de cana-de-açúcar e de espécies hortifrutigranjeiras. Predomina o tipo de vegetação formada por arbustos, árvores esparsas, gramíneas e vegetação halófito típica de manguezal na área estuarina, destacando-se as matas de galerias (BAHIA, 2002).

O rio São Paulo está inserido na região que integra a bacia sedimentar do Recôncavo Baiano, sendo os sedimentos dessa região predominantemente arenosos e argilosos, depositados num sistema delimitado por grandes falhas. Essa área de estudo tem como limites geográficos os municípios: São Francisco do Conde a oeste, Simões Filho a sudeste, São Sebastião do Passé ao norte, e Salvador ao sul (BAHIA, 2004).

O rio São Paulo apresenta uma área de drenagem de 37 km², vazão média de 0,3 m³s⁻¹, uma extensão total de 17 km, sendo que 9 km do seu curso médio são margeados por manchas de manguezais. Não se constitui tributário de nenhum outro rio, nem possui um grande afluente (BAHIA, 2000).

Em relação aos impactos nas águas superficiais e sedimentos existentes na área, destacam-se agentes provenientes da indústria petrolífera. De acordo com dados do Estado (BAHIA, 2002) na bacia de drenagem deste rio se desenvolvem diversos tipos de atividades de natureza predominantemente industrial como exploração, refino e

Figura 2 - Mapa de Localização da área de Estudo. a) Mapa do Brasil com destaque para o Estado da Bahia. b) Mapa de Localização da Baía de Todos os Santos. c) Estuário do rio São Paulo



Elaboração: o autor, 2015.

armazenamento de petróleo. Na bacia hidrográfica do rio São Paulo existem diversos poços de petróleo, com registro histórico de incidentes do tipo *blow-out* (explosão de poços), levando à contaminação por óleo cru (petróleo) aos ecossistemas, onde o manguezal ocupa um papel de destaque (BAHIA, 2002).

No rio São Paulo também são observadas contribuições de esgotos domésticos, principalmente da cidade de Candeias, e descargas industriais (BAHIA, 2004). Vale destacar a importância socioeconômica desse estuário, já que são praticadas as atividades de pesca artesanal e mariscagem, provendo o sustento de populações ribeirinhas (BAHIA, 2002).

A RLAM, ocupante de uma área de 6,4 Km², com capacidade média de processamento em 2003 de 306000 bpd, é considerada um ponto potencial de estresse ambiental (MARIANO, 2015). Assim, o presente estudo avalia o impacto ambiental causado pela presença das atividades petrolíferas no entorno da área de estudo, tomando como elementos de análise os componentes sedimento e espécies vegetais de manguezais.

DEFINIÇÃO DA MALHA DE AMOSTRAGEM

O passo inicial para a execução de um levantamento geoquímico é a amostragem sistemática do material ambiental em determinada região de interesse, na qual se deseja conhecer a variabilidade de um ou mais parâmetros ambientais (VEIGA, 2003).

No levantamento de dados do presente estudo, tornou-se necessário estabelecer a escala de trabalho e o desenho amostral a ser executado, em função dos objetivos que se pretendeu alcançar e do grau de confiabilidade que se esperou dos resultados analíticos. No presente trabalho, decidiu-se pela execução de um levantamento geoquímico de caráter orientativo nas proximidades de áreas onde se verificou alguma atividade relacionada à indústria petrolífera, ainda que desativada, objetivando-se obter a distribuição geográfica das áreas de manguezal consideradas impactadas e não impactadas por hidrocarbonetos oriundos do complexo petrolífero instalado na porção nordeste da Baía de Todos os Santos/BA.

Baseando-se em estudos anteriores (BMA, 2005; PARAGUASSU; SILVA, 2007; MOREIRA, 2010), foram estabelecidas cinco (5) parcelas (estações amostrais), apresentadas no quadro 1. A escolha das mesmas obedeceu aos critérios de proximidade a áreas com algum tipo de atividade petrolífera instalada, histórico de acidentes, estado de conservação do ecossistema e possibilidade de acesso por terra.

Quadro 1 - Coordenadas geográficas dos pontos de coleta de sedimento no estuário do rio São Paulo

Pontos e Parâmetros de Amostragem	Parcela	Coordenadas UTM Datum SAD 69	
		X	Y
Sedimento – P1	Parcela 1	548987	8594201
Sedimento – P2		548996	8594206
Sedimento – P3		549003	8594208
Sedimento – P4	Parcela 2	549039	8594190
Sedimento – P5		549046	8594193
Sedimento – P6		549054	8594193
Sedimento – P7	Parcela 3	549434	8594199
Sedimento – P8		549429	8594192
Sedimento – P9		549421	8594186
Sedimento – P10	Parcela 4	549153	8594634
Sedimento – P11		549152	8594643
Sedimento – P12		549152	8594650
Sedimento – P13	Parcela 5	548843	8594808
Sedimento – P14		548837	8594809
Sedimento – P15		548829	8594812

Elaboração: o autor, 2015.

Amostragem geoquímica de sedimentos do substrato do manguezal

Essa etapa consistiu na coleta sistemática de sedimentos superficiais (0,0 a 30,0 cm) do substrato do manguezal com auxílio de um testemunhador de aço inoxidável patenteado pelo Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente (POSPETRO/IGEO/UFBA). As amostras foram retiradas em região de intermaré, em locais previamente selecionados (áreas potencialmente contaminadas) definidas a partir de uma avaliação preliminar, obedecendo-se aos procedimentos metodológicos que se seguem.

As coletas de sedimento ocorreram entre os meses de abril e maio de 2015 e a coleta de dados fitossociológicos ocorreu entre os meses de outubro de 2015 e janeiro de 2016, sempre após consulta (para ambos os casos) a respeito das alturas das marés fornecidas pela

Seção de Marés do Centro de Hidrografia da Marinha Brasileira, Tábuas das Marés do Porto de Madre Deus / BA.

Todo material usado na coleta de sedimentos é submetido a uma descontaminação prévia, que consiste nos seguintes procedimentos: a vidraria e utensílios de metal (testemunhos e colheres de alumínio) foram deixados submersos por 24 horas numa solução aquosa de detergente alcalino (EXTRAN) a 5%. Em seguida foram enxaguados em água corrente seguida de água destilada, deixados em secagem prévia (por gravidade) e levados à estufa a 115° C para secagem definitiva. Depois de seco, o material foi descontaminado com diclorometano. Após descontaminação, o material foi armazenado e protegido em compartimento fechado até o seu uso em campo.

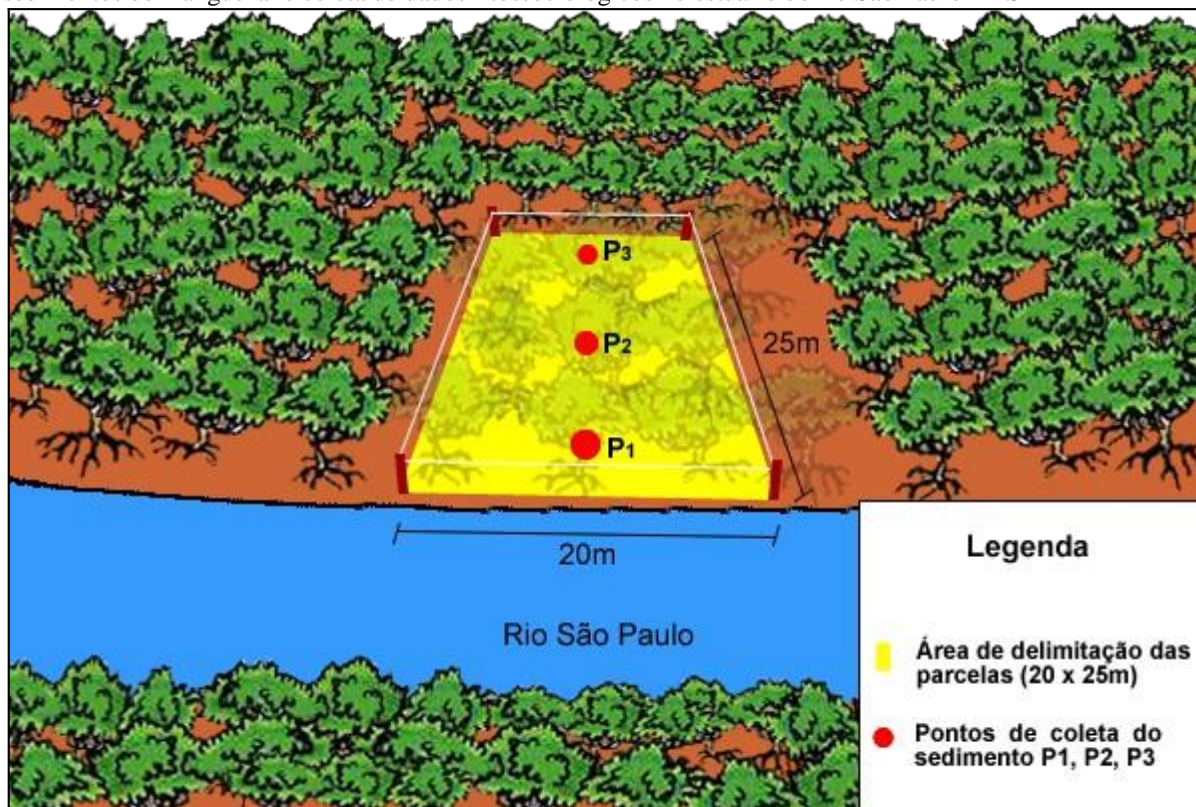
As coletas de sedimento obedeceram aos desenhos esquemáticos amostrais ilustrados pelas figuras 3 e 4, onde os pontos de coleta foram georreferenciados em coordenadas UTM. Já a figura 5 ilustra o momento de realização de uma coleta de sedimento em campo.

Os sedimentos foram coletados em ambiente de intermaré - zona do manguezal localizada entre as áreas de influência das marés alta e baixa, em cada estação amostral. Foram coletadas quinze (15) amostras de sedimento, sendo três (3) pontos amostrais em cada uma das cinco (5) estações. Em cada estação foram determinados, no próprio local, os seguintes parâmetros físico-químicos pH e Eh.

Nas coletas, a amostragem geoquímica consistiu, para cada estação, na aquisição de três (03) pontos amostrais de sedimentos superficiais do substrato do manguezal (até 30cm de profundidade, e uma quantidade de massa de aproximadamente 480 gramas). Isso resultou em, aproximadamente, 80g de sedimento para cada um dos seis (6) recipientes por ponto de coleta (três para determinação de HPAs e três para a análise de metais-traço).

O sedimento foi coletado utilizando-se testemunho metálico previamente descontaminado em laboratório e ambientado nas proximidades dos pontos amostrais do próprio manguezal antes de cada coleta. Depois de coletadas, as amostras foram acondicionadas em vasilhames de vidro (capacidade máxima de 100mL) com tampas plásticas, e imediatamente resfriadas a temperaturas de cerca de 4°C (amostras acondicionadas em caixas isotérmicas contendo gelo), ainda no campo para minimizar as perdas dos compostos mais voláteis, de menor massa molecular, e transportados para o Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), da Universidade Federal da Bahia - UFBA.

Figura 3 - Representação esquemática do método das parcelas múltiplas, utilizado para amostragem de sedimentos de manguezal e coleta de dados fitossociológicos no estuário do rio São Paulo-BTS-BA

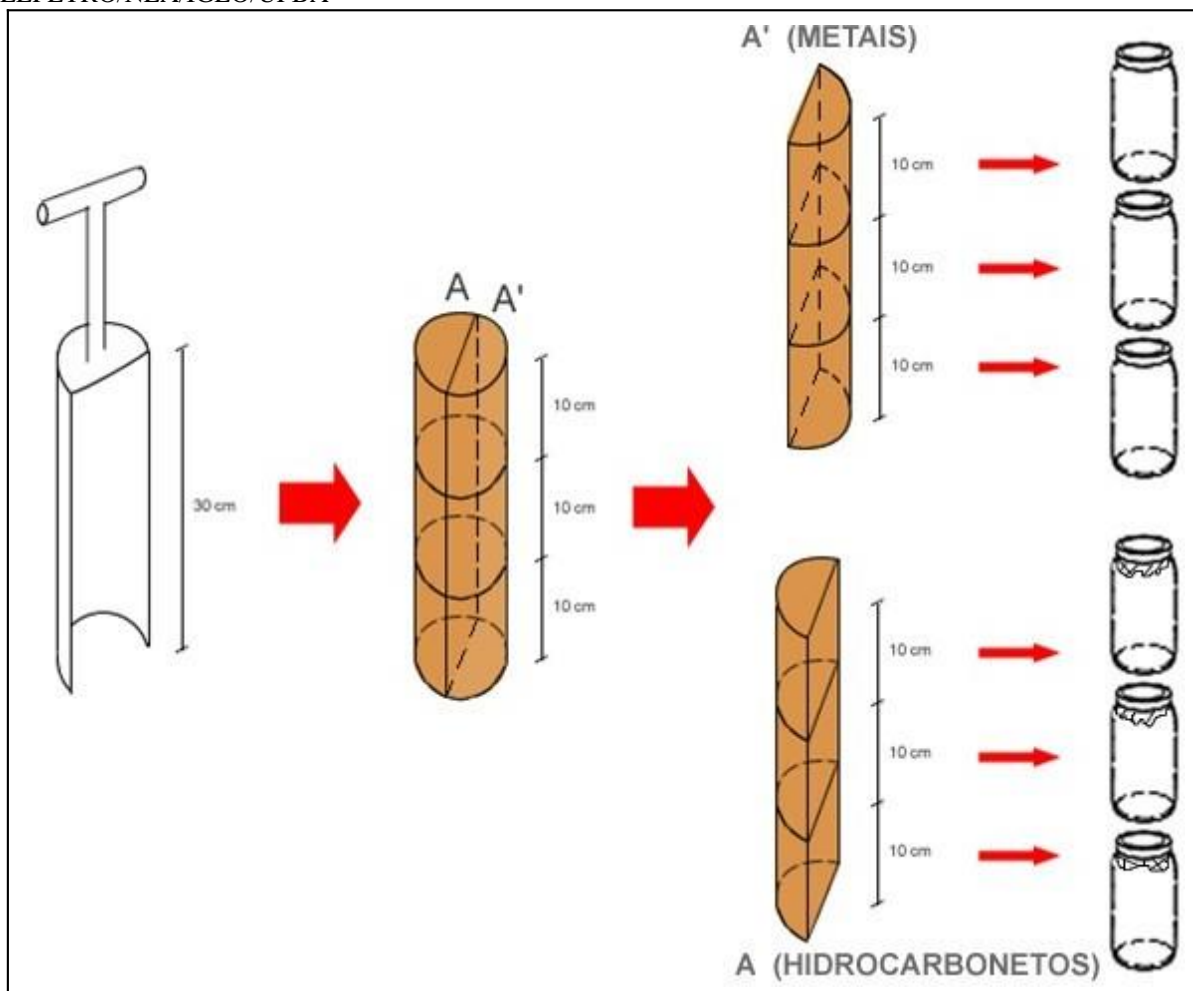


Elaboração: o autor, 2016.

Estabeleceu-se um controle de cadeia de custódia sobre todas as fases deste processo (a partir dos preparos dos recipientes coletores, das coletas, dos transportes, dos recebimentos, dos armazenamentos e das análises), tendo a finalidade de manter e documentar o histórico das amostras, facilitando os seus rastreamentos, as suas posses e os seus manuseios.

Salienta-se que os potes de sedimento destinados a análises de hidrocarbonetos foram protegidos com laminado entre a tampa e a porta de entrada e saída dos recipientes para evitar possível contaminação por resíduos de hidrocarbonetos das suas tampas plásticas para as análises de HPAs. Já nos recipientes destinados a análise de metais-traço não foi necessário proceder dessa forma, pois, além das tampas não acarretarem risco, o contato do sedimento com o alumínio pode comprometer a análise de metais-traço.

Figura 4 - Desenho esquemático mostrando a representação da transferência do sedimento do testemunho coletado para os recipientes de vidro, antes do acondicionamento e transporte ao laboratório LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA



Elaboração: o autor, 2016.

Figura 5 -Exemplos de coleta do sedimento na região do manguezal do estuário do rio São Paulo-BTS-BA: a) Colocação do testemunho em sedimento. b) Remoção do sedimento com o testemunho. c) Subdivisão e destinação das partes do sedimento em respectivos recipientes de vidro devidamente identificados



Elaboração: o autor, 2016.

Coleta de dados fitossociológicos

A etapa de coleta de dados brutos de fitossociologia no manguezal Pedra Branca, situado no estuário do rio São Paulo, contemplou um único nível de abordagem para inclusão na amostragem: árvores adultas, com circunferência à altura do peito (CAP) igual ou superior a 15,0cm;

A caracterização fitossociológica de uma floresta é auxiliada pela avaliação de diversos parâmetros numéricos que expressam a estrutura horizontal da mesma. Além de

informações exclusivamente qualitativas, como a composição florística da comunidade, os parâmetros quantitativos assumem uma posição importante no estudo de um ecossistema florestal.

Na descrição da estrutura horizontal do manguezal Pedra Branca, faz-se necessária a apresentação dos parâmetros fitossociológicos que compõem o Quadro 2.

Quadro 2–Parâmetros fitossociológicos utilizados na estruturação horizontal do manguezal Pedra Branca

Parâmetro	Equação Matemática	Descrição
Densidade Absoluta (DA)	$DA_i = n_i \cdot U/A$	Número médio de árvores de uma determinada espécie, por unidade de área. A unidade amostral comumente usada para formações florestais é um hectare (10.000m ²).
Densidade Relativa (DR)	$DR_i = n_i \cdot 100/N$	Porcentagem do número de indivíduos de uma determinada espécie em relação ao total de indivíduos amostrados.
Frequência Absoluta (FA)	$FA_i = P_i \cdot 100/P$	Porcentagem de unidades de amostragem com ocorrência da espécie, em relação ao número total de unidades de amostragem.
Frequência Relativa (FR)	$FR_i = FA_i \cdot 100/FAZ$	Relação entre a frequência absoluta de cada espécie e a soma das frequências absolutas de todas as espécies amostradas.
Dominância Absoluta: (DoA)	$DoA_i = AB_i \cdot U/A$	Taxa de ocupação do ambiente pelos indivíduos de uma espécie (somatória da área basal dos indivíduos de cada espécie).
Dominância Relativa (DoR)	$DoR = (AB_i / ABT) \times 100$	Representa a relação entre a área basal total de uma espécie e a área basal total de todas as espécies amostradas.
Índice de Valor de Importância (IVI)	$IVI_i = DR_i + DoR_i + FR_i$	Representa em que grau a espécie se encontra bem estabelecida na comunidade e resulta em valores relativos já calculados para a densidade, frequência e dominância.
Índice de Valor de Cobertura (IVC)	$IVC_i = DR_i + DoR_i$	Soma dos valores relativos e dominância de cada espécie.
Índice de Diversidade de Shannon-Wiener (H')	$H' = -\sum P_i \cdot \ln(P_i)$	Estimativa da heterogeneidade florística da área estudada, considerando-se o grau de incerteza em prever a qual espécie pertencerá um indivíduo escolhido ao acaso.
<p>Onde: A = área total amostrada, em m²; AB i = é a área basal de cada indivíduo da espécie; ABT = é a soma das áreas basais de todas as espécies; d = diâmetro; H máx = ln (S); ln = logaritmo neperiano; N = número total de indivíduos;</p>		

n_i = número de indivíduos da espécie i ;
 P = Número total de parcelas ou pontos de amostragem;
 $P_i = n_i/N$ em que n é o número de indivíduos da espécie e N é o número total de indivíduos;
 S = número de espécies amostradas;
 U = Unidade amostral (ha).

Fonte: Adaptado de Oliveira e Amaral (2004).

A amostragem foi realizada em parcelas de 20 x 25m. Todos os indivíduos já marcados tiveram seu número, circunferência a altura do peito (CAP = 1,3m), altura, e espécie registrados, incluindo os indivíduos planta identificados mortos. Os indivíduos que atingiram o nível de inclusão (15,0cm de CAP) foram mensurados e receberam etiqueta de numeração controle para se evitar recontagem. A figura 6 representa procedimentos de coleta de dados fitossociológicos.

Figura 6 –Exemplos da coleta de dados fitossociológicos no manguezal do estuário do rio São Paulo – BTS – BA: a) Momento da medição do CAP (comprimento à altura do peito) da *A. Schaueriana*. b) Momento da coleta da medida estimada da altura da *A. Schaueriana* com vara de pescar ajustável. c) Ilustração da anotação dos dados brutos do estudo fitossociológico no estuário do rio São Paulo



Elaboração: o autor, 2016.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Foram determinadas em amostras de sedimento as concentrações qualitativas de HPAs (análises cromatográficas) e de metais-traço (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn). As amostras foram encaminhadas para devidas análises no LEPETRO. Essas determinações foram efetuadas utilizando-se padrões internos e o programa analítico conduzido sob condições controladas de laboratório como descritas a seguir.

Carbono orgânico total

Foi adicionado 10 mL de dicromato de potássio em 0,5 g de sedimento, seguido de 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com sulfato de prata ($AgSO_4$). Após trinta minutos de repouso, foram adicionados 0,2 g de fluoreto de sódio (NaF), 10 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4), 200 mL de água destilada e 0,5 mL do indicador difenilamina.

Fósforo assimilável

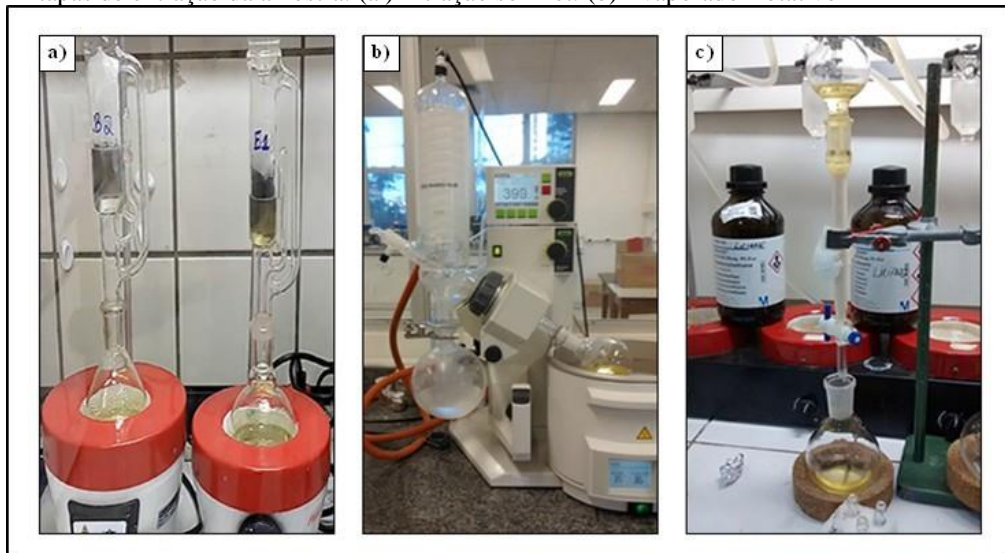
Para determinação de fósforo assimilável foi usado o método LEPETRO 023. Esse método consiste na formação do ácido molibdofosfórico, posteriormente reduzido com ácido ascórbico, que resulta no complexo de fosfomolibdênio com cor azul. A determinação de fósforo foi realizada por espectrofotometria.

Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

O preparo de amostras do sedimento do rio São Paulo teve como base o método EPA 8270 para análise por CG/EM. O método de referência foi o EPA 3540, para a preparação da extração do sedimento por Soxhlet. Assim, foram determinados os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos presentes nas amostras de sedimentos utilizando-se extração com solvente orgânico. A análise foi feita utilizando-se Cromatografia Gasosa Capilar acoplada a Espectrometria de Massas.

Foram utilizadas 10g de cada uma das quinze (15) amostras de sedimento no início do processo de extração por *soxhlet*, onde o óleo foi extraído com 90 mL de diclorometano por 4 h em extrator. O extrato obtido foi evaporado em evaporador rotativo. Em seguida foi realizada a cromatografia de adsorção com o propósito de reduzir possíveis interferências na determinação de HPAs. Nessa etapa foi utilizada uma coluna de vidro empacotada com 10g de alumina desativada, da marca Merck, e uma fina camada de sulfato de sódio anidro, e na sequência foi colocado o extrato e uma mistura de diclorometano (50 mL) e hexano (20 mL). Em seguida o extrato foi novamente rotoevaporado e armazenado em vial em volume de 1 mL para posterior leitura. Essas etapas podem ser identificadas na figura 7.

Figura 7 - Etapas de extração da amostra: (a) Extração soxhlet. (b) Evaporador rotativo



Elaboração: o autor, 2016.

Determinação de metais em sedimento

A amostra foi seca em liofilizador (modelo L108, marca Liotop), em seguida desagregada com o auxílio de um bastão de vidro. Fez-se catação manual, para retirada de conchas e raízes e peneiramento em malha de 2mm (para a retirada pedregulhos), sendo o material que ficou retido descartado. Posteriormente o sedimento foi embalado em saco plástico e guardado para proceder-se a preparação química e determinação dos metais. Pesou-se 1,0 g de sedimento, adicionou-se 5 mL de ácido nítrico (HNO_3) 65% P.A. (pró-análise) e 5 mL de água ultrapura com pré-digestão por 30 minutos. Em seguida, fez-se extração parcial em sistema de micro-ondas fechado (modelo Mars 6, marca CEM), à 180 °C por 20 min. À temperatura ambiente, os extratos foram filtrados e transferidos para balão de 50 mL,

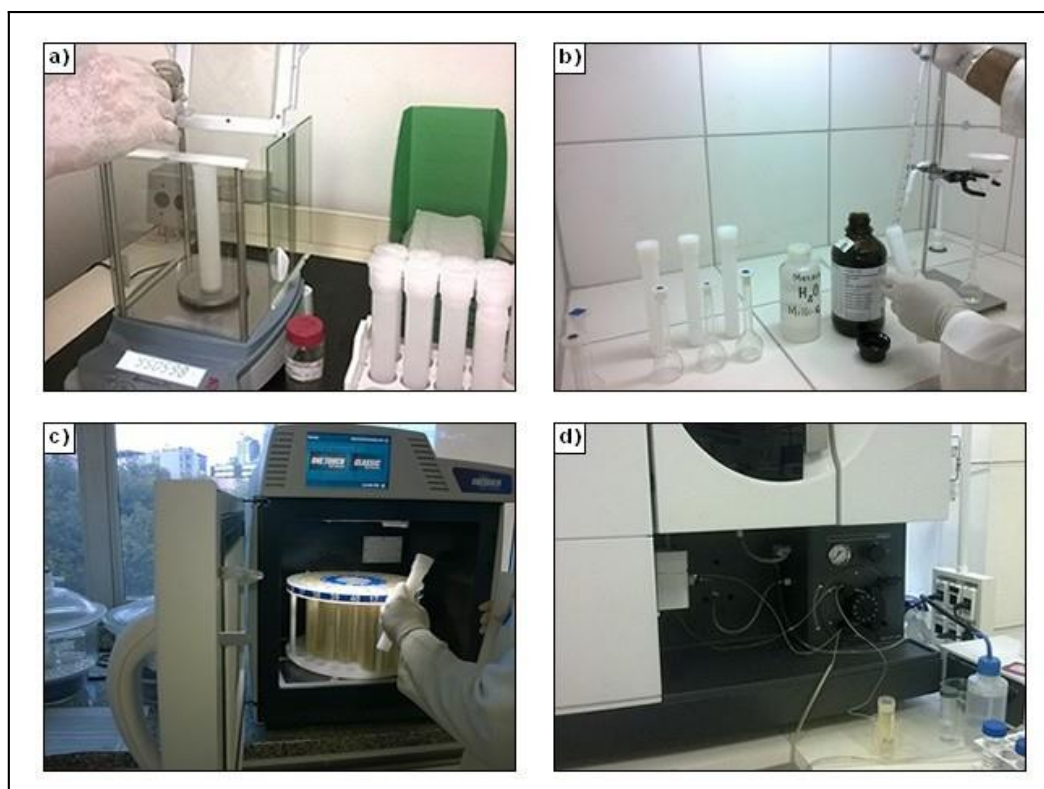
utilizando água ultrapura. A determinação dos metais foi realizada em Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP OES (modelo 720 series, marca Agilent Technologies) de acordo com as condições descritas no Quadro 3. A Figura 8 ilustra algumas etapas de preparo das amostras de sedimento que antecedem a determinação de metais.

Quadro 3 - Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação por ICP OES

Parâmetros	Características
Câmara de nebulização	Ciclônica (<i>Single Pass</i>)
Nebulizador	<i>SeaSpray</i>
Potência (kW)	1.10
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,75
Elementos e comprimentos de onda (nm)	Zn (213.857); V(292.401); Pb(220.353); Ni(231.604); Co(228.615); Cr(267.716); Ba(455.403); Cu(327.395); Mn(257.610)
Limites de Quantificação (mg Kg ⁻¹)	Zn (1,00); V (1,00); Pb (5,00); Ni (1,00); Co(1,00); Cr(1,00); Ba(1,00); Cu(1,00); Mn(1,00)

Elaboração: o autor (2016).

Figura 8 – Etapas da análise de metais: a) Pesagem da amostra. b) Adição de ácido nítrico concentrado na capela de exaustão. c) Extração em forno micro-ondas. d) Determinação no ICP OES



Elaboração: o autor (2016).

Análise granulométrica - método difratometria a laser

A análise granulométrica por difratometria é um método aplicável para quantificação de partículas com dimensões crescente de 0 a 2mm, componentes de solos e sedimentos, utilizando-se a classificação da “Association Internationale de la Science du Sol”, que se baseia na seguinte divisão:

- Argila: Partículas de dimensão $< 2 \mu\text{m}$
- Silte fino: Partículas de dimensão $> 2\mu\text{m} < 20 \mu\text{m}$
- Silte grosso: Partículas de dimensão $> 20 \mu\text{m} < 50 \mu\text{m}$
- Areia fina: Partículas de dimensão $> 50 \mu\text{m} < 200 \mu\text{m}$
- Areia grossa: Partículas de dimensão $> 200 \mu\text{m} < 2 \text{mm}$

O material coletado, após a secagem, foi submetido a um pré-tratamento, no qual as amostras totais foram peneiradas (2 mm), passando pela catação com a finalidade de se obter o mínimo possível de interferentes, como conchas de moluscos, galhos, raízes etc.

O sedimento foi destinado à eliminação da matéria orgânica, por ataque com peróxido de hidrogênio. Seguiu-se à agitação mecânica em presença do agente dispersante (hexametáfosfato de sódio). Em seguida foi realizada a leitura da amostra no analisador de partículas por difratometria, quantificando-se por sua vez as partículas encontradas, sabendo-se que os valores estendem-se numa faixa de $0,04\mu\text{m} - 500,00\mu\text{m}$ em um total de 100 classes avaliadas.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os levantamentos geoquímicos produzem um conjunto de dados referentes aos diferentes parâmetros determinados analiticamente, que normalmente são apresentados sob a forma de planilhas de resultados. A interpretação dessas planilhas geralmente requer o uso da estatística, que permite ao pesquisador descrever e sumarizar numérica e graficamente os resultados analíticos, além de contribuir para a extrapolação das conclusões obtidas para situações mais abrangentes, relacionadas com o universo estudado (VEIGA, 2003).

Para análise e descrição dos dados amostrais obtidos, foram adotados métodos da Estatística Descritiva: os valores de média, desvio padrão, máximo e mínimo, das variáveis estudadas, calculados e apresentados sob a forma de tabelas e gráficos. Os dados gerados foram analisados de forma comparativa com outros dados na literatura, assim como também foram submetidos a tratamento estatístico, tendo como base a Estatística Multivariada aplicada a projetos ambientais.

Além da utilização das análises estatísticas descritivas, para alcançar o objetivo proposto foi utilizado para o tratamento estatístico o aplicativo *Statistica for Windows* versão 13.0 da Statsoft Inc. Na tentativa de identificar como as variáveis estudadas podem influenciar na resposta e se podemos observar a formação de grupos, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA). Os resultados serão apresentados e discutidos sob a forma de artigo científico, e as tabelas adicionais são apresentadas nos Apêndices 1, 2 e 3.

4 CARACTERIZAÇÃO FITOSSOCIOLÓGICA E DE SEDIMENTO ASSOCIADO NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO PAULO, BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA, BRASIL

RESUMO

A caracterização do sedimento associado às raízes e da estrutura fitossociológica de uma floresta de manguezal subsidiam ações de recuperação da área costeira impactadas por diversas atividades industriais, sendo importantes ferramentas na avaliação de resposta desse ecossistema às condições ambientais existentes. Este trabalho apresenta as características fitossociológicas do estuário do rio São Paulo, porção nordeste da Baía de Todos os Santos, coordenadas 12°44'26"(S) e 38°31'60"(W), bem como a composição físico-química dos seus sedimentos associados aos indivíduos planta. Para a investigação qualitativa, fitossociológica, o método de parcelas múltiplas foi aplicado com um total de cinco (5) parcelas de 20x25m². Todos os indivíduos vivos das espécies presentes, *Laguncularia racemosa* (mangue branco), *Avicennia schaueriana* (mangue preto) e *Rhizophora mangle* (mangue vermelho) identificados com a circunferência à altura do peito (CAP) igual ou superior a 15cm foram marcados e seus valores de altura e circunferência amostrados. Os resultados indicaram que o ecossistema de manguezal do estuário do rio São Paulo tem uma fisionomia de franja com rolamento intermediário, apontando a espécie *Avicennia schaueriana* como espécie dominante. O sedimento apresentou uma textura predominantemente siltosa e níveis baixos dos elementos Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn que se encontram dentro da faixa de variação para este tipo de ambiente. A análise geoquímica dos sedimentos revelou diferenças significativas entre as parcelas. As razões diagnósticas Fen/Ant, AN/(Fen+AN) e $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$ apontaram origem predominantemente pirogênica. Portanto, consideram-se fontes mistas do contaminante HPAs neste local, sendo pirogênica resultante da queima incompleta de combustíveis fósseis e da presença de efluentes domésticos.

PALAVRAS-CHAVE: HPAs, metais-traço, manguezal.

ABSTRACT

The characterization of the associated sediment to mangrove roots and vegetation structure of a mangrove forest subsidize recovery actions coastal area impacted by various industrial activities, are important tools in response assessment of this ecosystem to existing environmental conditions. This paper presents the phytosociological characteristics of the estuary of the river São Paulo, northeast part of the Bay of All Saints, coordinates 12°44'26" (S) and 38°31'60" (W) as well as the physical and chemical composition of the sediments associated individuals plant. For qualitative research, phytosociologic, the method of multiple plots was applied with a total of five (5) parcels 20x25m². All living species present, *Laguncularia racemosa* (white mangrove), *Avicennia schaueriana* (black mangrove) and *Rhizophora mangle* (red mangrove) identified with the circumference at breast height (CBH) less than 15cm were tagged and their values height and circumference sampled. The results indicated that the mangrove ecosystem of the estuary of the São Paulo has a fringe face with

intermediate bearing, pointing to *A. schaueriana* species as the dominant species. The pellet had a predominantly silty texture and low levels of the elements Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V and Zn that are within the range of variation for this type of environment. Geochemical analysis of sediments reveal significant differences between the plots. Diagnostic reasons Fen / Ant , $AN / (Phe + AN)$ and $\Sigma LMW / \Sigma HMW$ pointed predominantly pyrogenic origin. Therefore, they consider mixed sources of the contaminant PAHs in this place, and fumed resulting from the incomplete burning of fossil fuels and the presence of domestic effluents.

KEYWORDS: PAHs, trace metals, mangrove.

INTRODUÇÃO

O manguezal é um ecossistema costeiro sujeito a ações das marés, de fundamental importância para a ciclagem de nutrientes. Sua estrutura possibilita a manutenção de diversos habitats propícios à proteção contra predadores, reprodução, desova e crescimento de diversas espécies animais marinhas ou de água doce, além de numerosas espécies terrestres na vegetação (DELABIE et al., 2006). Estende-se ao longo das áreas tropicais e subtropicais do mundo (SCHAEFFER-NOVELLI, 2002).

Os manguezais ocupam uma extensão significativa do litoral brasileiro, tendo 92% de cobertura da linha de costa (MAIA et al., 2005). Quatro espécies ocorrem na costa baiana: *Rhizophora mangle* (mangue vermelho), *Avicennia germinans* (manguesiriúba), *Avicennia schaueriana* (mangue preto), e *Laguncularia racemosa* (manguebranco) (RAMOS, 2002).

Por estar situado em áreas costeiras, o ecossistema manguezal pode ser ocupado por instalações industriais e ou portuárias, sofrendo, como consequência, aterramento, desmatamento, eutrofização e, conseqüentemente, entrada de elementos estranhos (contaminantes) no sistema, além de impactos de outras naturezas (MACINTOSH e ASHTON, 2005). O levantamento fitossociológico constitui importante ferramenta para estudos sobre as respostas desse sistema às condições ambientais existentes (SOARES, 1999).

Os manguezais do estado da Bahia – Brasil, são relativamente pouco estudados, especialmente sua ecologia e, portanto, muitos processos básicos, incluindo respostas aos distúrbios, perturbações e restauração não são totalmente compreendidos (Schaeffer-Novelli et al., 2000). Contribuições recentes sobre a composição química do sedimento (BAHIA, 2004; QUEIROZ e CELINO, 2008; OLIVEIRA et al., 2008; MOREIRA, et al., 2010) e populações de planta (SCHAEFFER – NOVELLI, 1986; SILVA et al., 1990; FREITAS, 2002; MOREIRA, 2010; ZHU, 2015), oferecem novos *insights* sobre o assunto.

Os principais objetivos deste estudo foram determinar as características fitossociológicas do estuário do rio São Paulo, identificando se os possíveis efeitos da indústria do petróleo nas comunidades de plantas de mangue são determinados ou não por razões diagnósticas Fen/Ant, AN/(Fen+AN) e Σ LMW/ Σ HMW além de, possivelmente, subsidiar estudos com propostas de fitorremediação da área.

MATERIAIS E MÉTODOS

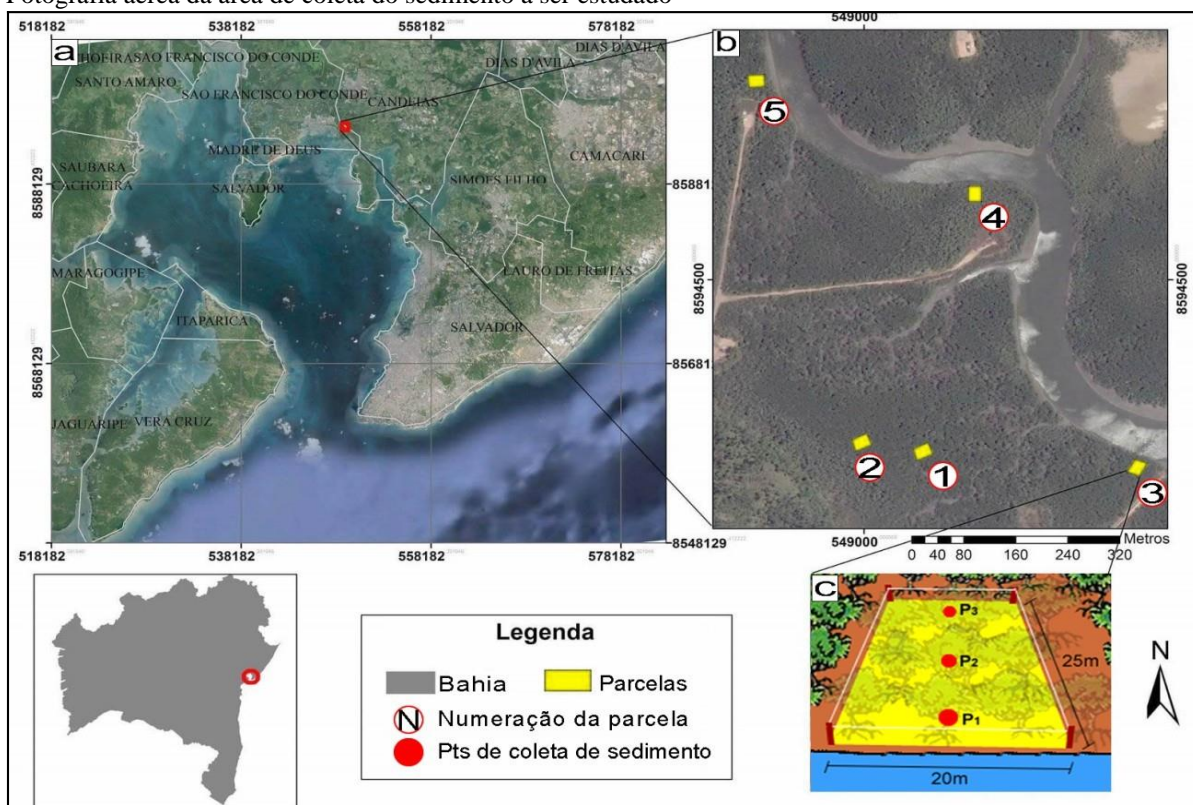
A amostragem no estuário do rio São Paulo foi feita na porção nordeste da Baía de Todos os Santos (figura 9) para sedimento. A coleta foi realizada entre os meses de abril e maio de 2015 e o levantamento de dados fitossociológicos ocorreu entre os meses de outubro de 2015 e dezembro de 2016, utilizando-se o método de parcelas múltiplas (DAUBENMIRE, 1968; SCHAAF, 2001; SCHORN, 2005; BMA, 2005). Este método foi aplicado com um total de cinco (5) parcelas de 20x25m², tendo os códigos A, B, C, D e E representando as parcelas 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, cada uma com três (3) pontos de coleta de sedimento, resultando num total de 15 amostras.

Para a marcação das parcelas e coleta das amostras, foi necessário preparo da equipe de trabalho bem como dos equipamentos utilizados, pois além das amostras coletadas foi realizado um levantamento da área, incluindo aspectos sociais e a marcação dos pontos com auxílio de GPS.

Todas as árvores em cada parcela foram contadas com etiquetas enumeradas, tendo a finalidade de se evitar recontagem. Os dados recolhidos de cada parcela constou do número de árvores individuais, suas espécies, comprimento a altura do peito (CAP), diâmetro a altura do peito (DAP) e altura total (Ht). A densidade relativa (DR), dominância relativa (DoR), frequência relativa (FR), o índice de valor de importância (IVI) e índice de valor de cobertura (IVC) foram calculados com base no trabalho de Oliveira e Amaral (2004), empregando cálculos no software Excel, versão 2010 e, posteriormente, confirmados com o auxílio do software MATA NATIVA, versão 4.0.

As concentrações de Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn no sedimento foram determinadas utilizando-se Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP OES (modelo 720 series, marca Agilent Technologies) e P foi determinada espectrofotometricamente.

Figura 9 - Mapa de Localização da Área de Estudo. a) Mapa de Localização da Baía de Todos os Santos. b) Fotografia aérea da área de coleta do sedimento a ser estudado



Elaboração: o autor, 2016.

Foram utilizadas três razões diagnósticas para indicar as possíveis fontes dos HPAs encontrados nos sedimentos do estuário do rio São Paulo (Quadro 4): Fenantreno/antraceno (Fen/Ant), Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) (Na/(An+Fe)); e o somatório dos HPAs de alta massa molecular/soma dos HPAs de baixo peso molecular ($\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$) (TOBISZEWSKI et al., 2012; MENICONI, 2007).

Quadro 4 - Razões diagnósticas utilizadas para determinação da fonte de HPAs

Razão	Faixa limítrofe	Classificação da origem	Referência
Fe/Ant	>10 <10	Petrogênica Pirólítica	Soclo, 1986.
An/(An+Fe)	<0,1 >0,1	Petrogênica Pirólítica	Yunker et al., 2002.
$\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$	>1 <1	Petrogênica Pirólítica	Zhang et al., 2008.

Fonte: Adaptado de Tobiszewski et al., 2012 e Meniconi, 2007.

Na tentativa de identificar como as variáveis estudadas podem influenciar na resposta e se é possível observar a formação de grupos, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA) com o auxílio do software Statistica for Windows, versão 13.0 da Statsoft Inc. Os dados foram padronizados e uma análise de *Cluster* foi realizada com base no coeficiente de similaridade geral de Gower (GOWER, 1971).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando a altura média das três espécies das cinco parcelas, o estuário do rio São Paulo é predominantemente uma área de manguezal de baixo/médio perfil, com alturas máximas acerca de 10,45m (parcela 5), 10,25m (parcela 1) e 8,75m (parcela 5), de *R. mangle*, *A. schaueriana* e *L. racemosa*, respectivamente (Tabela 1). Parcelas 4 e 5 apresentam maiores áreas basais (ambas com aproximadamente 14,6m² ha⁻¹).

As estimativas dos parâmetros fitossociológicos, como DR, FR, e IVI para as três espécies confirmou que *A. schaueriana* predominou, que a *L. racemosa* foi a menos prevalente no estuário do rio São Paulo. Entre as espécies de mangue, *A. schaueriana* predominou na maioria das parcelas exceto na parcela 3, onde a *R. mangle* foi a mais abundante (Tabela 2). Esses dados reafirmam os resultados de Moreira (2010), onde o pesquisador realizou um estudo piloto em escala de laboratório, identificando que a espécie *A. schaueriana* foi a que melhor se adaptou às dosagens conhecidas de óleo no sedimento monitorado.

Tabela 1- Estimativas de parâmetros estruturais das comunidades de mangue no estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil

Parcela	Espécies	Nº de indivíduos	Diâmetro médio à altura do peito (cm)	Altura média (m)	Altura máxima (m)	Média de área basal (m ² ha ⁻¹)
Parcela 1	<i>L. racemosa</i>	21	12,65	6,17	8,25	12,48
	<i>A. schaueriana</i>	34	17,95	7,71	10,25	
Parcela 2	<i>L. racemosa</i>	13	21,4	6,11	7,9	13,46
	<i>A. schaueriana</i>	26	18,37	6,86	9,05	
	<i>R.mangle</i>	1	10,19	4,9	4,9	
Parcela 3	<i>L. racemosa</i>	12	15,29	5,88	6,95	12,12
	<i>A. schaueriana</i>	4	19,5	6,46	6,93	
	<i>R.mangle</i>	31	18,1	7,1	8,12	
Parcela 4	<i>L. racemosa</i>	9	15,75	6,14	8,25	14,6
	<i>A. schaueriana</i>	30	20,26	7,8	9,75	
	<i>R.mangle</i>	5	19,12	8,59	9,75	
Parcela 5	<i>L. racemosa</i>	7	20	6,6	8,75	14,63
	<i>A. schaueriana</i>	17	20,61	7,74	10,2	
	<i>R.mangle</i>	10	20,31	9,17	10,45	

Elaboração: o autor, 2016.

Tabela 2 - Resumo dos índices fitossociológicos de comunidades de mangue no estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil

Parcela	Espécies	Densidade Relativa (DR)	Frequência Relativa (FR)	Dominância Relativa (DoR)	Índice de Valor de Importância (IVI)
---------	----------	-------------------------	--------------------------	---------------------------	--------------------------------------

Parcela 1	<i>L. racemosa</i>	38,18	50,00	22,36	110,55
	<i>A. schaueriana</i>	61,82	50,00	77,64	189,45
Parcela 2	<i>L. racemosa</i>	32,50	33,33	41,90	107,73
	<i>A. schaueriana</i>	65,00	33,33	57,50	155,83
	<i>R.mangle</i>	2,50	33,33	0,60	36,43
Parcela 3	<i>L. racemosa</i>	25,53	33,33	19,31	78,17
	<i>A. schaueriana</i>	8,51	33,33	10,87	52,71
	<i>R.mangle</i>	65,96	33,33	69,83	169,11
Parcela 4	<i>L. racemosa</i>	20,45	33,33	12,97	66,75
	<i>A. schaueriana</i>	68,18	33,33	77,05	178,56
	<i>R.mangle</i>	11,36	33,33	9,98	54,676
Parcela 5	<i>L. racemosa</i>	20,59	33,33	17,98	71,897
	<i>A. schaueriana</i>	50,00	33,33	43,41	126,74
	<i>R.mangle</i>	29,41	33,33	38,62	101,36

Elaboração: o autor, 2016.

Conforme tabela 2, observam-se densidade máxima de indivíduos para a espécie *A. schaueriana* (68,18) na parcela 4, e mínimo para a espécie *R. mangle* (2,5%) na parcela 2. O maior número de indivíduos com CAP > 15,0 centímetros foi registrado para *A. schaueriana* (111 indivíduos), seguido por *L. racemosa* (62 indivíduos), e *R. mangle* (46 indivíduos).

As análises granulométricas de amostras de sedimentos das cinco parcelas de estudo (Tabela 3) revelaram que os sedimentos são predominantemente siltosos. A fração silte variou de 14,71 a 60,65% e ficou acima de 30% na maioria dos perfis.

As concentrações dos metais-traço no sedimento do estuário do rio São Paulo (Tabela 4) variaram entre os locais de amostragem. Ainda assim, todos os valores de metais-traço para as cinco (5) parcelas estão na faixa de preservação em relação a Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas, de acordo a Cetesb (2014) e Resolução CONAMA n° 344/2004.

Tabela 3 - Percentagens das frações granulométricas e textura de sedimentos de manguezal sob as comunidades de árvore no estuário do rio São Paulo, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil

Parcelas	Pontos de coleta	Areia Grossa (%)	Areia Media (%)	Areia Fina (%)	Areia Muito Fina (%)	Silte (%)	Argila (%)
parcela 1	A1	18,24	10,12	9,27	14,85	44,89	2,63

	A2	21,03	0,00	2,75	14,09	59,59	2,55
	A3	28,09	13,79	15,53	13,75	27,04	1,81
parcela 2	B1	12,21	0,00	3,62	20,94	60,65	2,58
	B2	30,16	5,87	5,56	12,97	43,33	2,11
	B3	27,21	0,00	2,29	14,37	53,39	2,73
parcela 3	C1	29,97	9,75	10,04	16,47	30,85	2,93
	C2	44,81	9,05	15,60	14,85	14,71	0,98
	C3	27,14	11,67	10,90	15,91	32,12	2,25
parcela 4	D1	9,08	7,59	20,40	28,56	32,25	2,11
	D2	16,41	9,10	17,14	18,26	36,60	2,49
	D3	16,28	5,92	18,08	28,30	29,31	2,12
parcela 5	E1	38,72	0,18	8,54	18,49	31,07	3,00
	E2	13,45	9,16	18,44	22,66	32,97	3,31
	E3	30,87	0,00	3,29	16,00	45,87	3,97

Elaboração: o autor, 2016.

Tabela 4 - Concentrações de metais-traço em (mg Kg^{-1}) no sedimento adjacente ao sistema de raízes das árvores de mangue destuário do rio São Paulo

Parcelas	Amostras	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Parcela 1	A1	56,00	4,80	23,60	12,50	47,50	12,90	7,40	29,70	23,90
	A2	53,10	4,99	26,78	16,96	45,32	14,36	5,79	37,48	26,55
	A3	39,50	3,15	21,12	9,70	29,58	10,58	10,83	27,61	17,58
Parcela 2	B1	101,00	4,12	18,88	11,34	58,59	9,18	0,05	23,18	19,71
	B2	80,10	4,91	24,76	13,64	73,33	12,58	0,05	30,10	24,73
	B3	86,30	4,36	20,97	10,83	55,46	10,49	0,05	26,68	20,37
Parcela 3	C1	86,50	6,40	36,90	33,10	12,60	14,40	16,00	48,60	54,40
	C2	44,10	31,16	21,96	12,50	78,51	37,33	8,64	30,07	29,14
	C3	61,30	5,47	31,74	21,71	99,43	13,08	12,24	42,61	45,76
Parcela 4	D1	824,60	4,71	51,99	16,82	68,61	11,29	14,57	41,23	37,46
	D2	636,10	4,34	30,04	19,06	77,10	10,53	11,49	39,15	38,38
	D3	448,50	5,92	38,24	17,18	104,89	12,34	14,15	43,77	44,40
Parcela 5	E1	158,90	7,79	56,51	37,24	81,20	20,29	24,68	75,26	65,78
	E2	140,80	6,50	45,00	29,70	107,30	17,40	17,20	60,30	55,60
	E3	170,60	6,58	44,42	28,05	99,84	16,31	15,29	61,95	50,53

Elaboração: o autor, 2016.

Foram utilizadas três razões diagnósticas para indicar as possíveis fontes dos HPAs encontrados nos sedimentos dos estuários dos rios São Paulo: Fenantreno/antraceno (FEN/ANT), Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) ($\text{An}/(\text{An}+\text{Fe})$) e o somatório dos HPAs de alta massa molecular/soma dos HPAs de baixo peso molecular ($\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$).

Conforme quadro 4, podem-se identificar os limites para os índices geoquímicos utilizados neste trabalho para possível verificação da origem do óleo determinado no sedimento estudado. A relação FEN/ANT maior que dez tem sua contaminação resultante principalmente de fontes petrogênicas, e valores abaixo de dez indicam contaminação de origem pirogênica (BUDZINSKI et al., 1997). Os resultados do parâmetro geoquímico Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) ($An/(An+Fe)$) maior que 0,1 indicam fontes pirogênicas e os menores que 0,1 fontes petrogênicas (YUNKER et al., 2002), enquanto os valores obtidos da razão $\Sigma LMW/\Sigma HMW$ menor que 1 indica contaminação pirogênica, valor maior que 1 aponta fonte petrogênica (SOCLO et al., 2000).

Na tabela 5, apresentam-se as razões diagnósticas Fen/Ant, AN/(Fen+AN) e $\Sigma LMW/\Sigma HMW$ que apontaram origem pirogênica para a maioria dos pontos do estuário do rio São Paulo. Portanto, consideram-se fontes mistas dos HPAs neste local sendo: pirogênica, resultante da queima incompleta de combustíveis e da presença de efluentes domésticos e industriais presentes ao longo do manguezal.

De acordo resultados encontrados para as razões diagnósticas Fen/Ant e AN/(Fen+AN), o único ponto que indica origem petrogênica é o B2 (ponto central da parcela 2). Esses resultados reafirmamos obtidos por Santana et al. (2010) na BTS, que obtiveram predominância de compostos de origem pirogênica na matriz sedimento.

No estuário do rio São Paulo, identificou-se uma distribuição espacial de espécies, onde a *Lagunculária racemosa* foi identificada como localizada mais ao interior do continente, a *Avicennia schaueriana* foi mais comum em zona de intermaré superior e supamaré, e a *Rhizophora mangle* dominando as zonas de baixa e intermaré.

Os resultados aqui apresentados assemelham-se aos de algumas regiões do país. Cintrón e Schaeffer-Novelli (1983) afirmaram que nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, o tamanho das árvores varia de 4,1 a 12,1 m. Esses autores citam, por exemplo, alturas de 15 m para a espécie *Avicennia*.

Tabela 5 - Resultados dos parâmetros diagnósticos de origem de HPAs no estuário do rio São Paulo

Parcelas	Pontos de coleta	Fen/Na	AN/(Fen + AN)	$\Sigma LMW / \Sigma HMW$
parcela 1	A1	0,22	0,82	0,14
	A2	0,29	0,77	0,10
	A3	1,00	0,50	0,20
parcela 2	B1	1,00	0,50	0,08
	B2	15,54	0,06	0,10

	B3	3,66	0,21	0,05
parcela 3	C1	5,40	0,16	0,21
	C2	1,21	0,45	0,11
	C3	1,29	0,44	0,10
parcela 4	D1	0,31	0,76	0,16
	D2	0,52	0,66	0,12
	D3	0,40	0,71	0,13
parcela 5	E1	0,27	0,79	0,20
	E2	0,48	0,68	0,16
	E3	0,60	0,62	0,15

Elaboração: o autor, 2016.

Análise multivariada dos resultados

Quinze (15) amostras de cinco (5) parcelas localizadas no estuário do rio São Paulo, na porção nordeste da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil foram preparadas e analisadas. Essa análise estatística foi composta pelos valores de concentração de HPAs, parâmetros físico-químicos, nutrientes, indicadores fitossociológicos, além dos dados de granulometria e metais-traço.

Os resultados das concentrações dos 42 analitos nas 15 amostras analisadas foram avaliados por meio das ferramentas quimiométricas PCA e HCA, com auxílio do software *Statística 13.0*.

Uma matriz de dados (42 x 15) foi construída para a realização do pré-processamento dos dados. Nessa matriz os 42 elementos foram representados em colunas e as 15 amostras dispostas em linhas. Os dados foram previamente tratados segundo a técnica do autoescalamiento, devido a diferença entre as unidades de concentração dos analitos (micro e macro escalas). Após o autoescalamiento, todas as variáveis passam a possuir o mesmo grau de importância.

Os dados foram modelados considerando-seas três primeiras componentes principais PC1, PC2 e PC3, que juntas somam 67,19% da informação total, atendendo ao limite mínimo de explicabilidade de 60% da variância (LEPS et al., 1998). O gráfico da variância total acumulada está ilustrado na Figura 10.

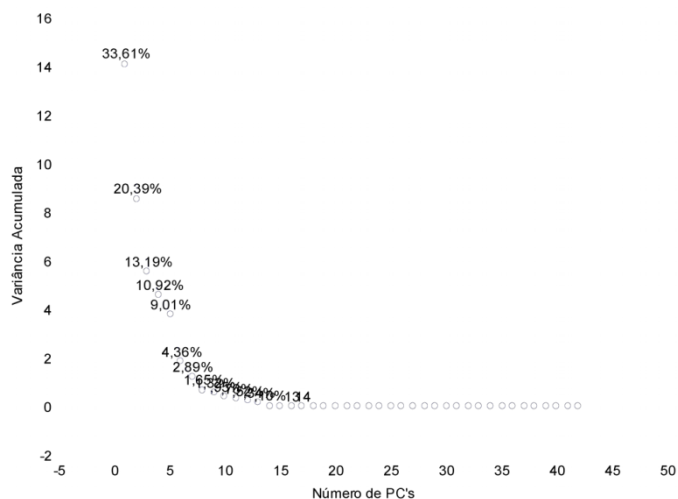
A primeira componente principal (PC1) é governada pelos índices fitossociológicos, teores de metais-traço (exceto Ni, Co e Ba), principais frações granulométricas identificadas no sedimento do estuário (silte, areia fina e muito fina) e concentrações da maioria dos HPAs, pH e Eh, onde representam 33,61% da variância total. Todos esses elementos contribuíram

para a variabilidade nas amostras e se encontram positivamente correlacionados. A segunda componente principal (PC2) é responsável por 20,39% da variância total, governada pelos dados de altura das espécies vegetais e dados de granulometria do sedimento (areia grossa e areia muito fina). Já a terceira componente principal (PC3) é governada pelo pH, areia fina e HPAs, sendo responsável por 13,19% da variância total. As demais componentes foram consideradas parte integrante da matriz residual.

O gráfico de escores na Figura 11 (PC1 x PC2) ilustra em PC1 três grupos representados pelas parcelas 1 e 2 (amostras A1, A2, A3, B1, B2 e B3), pelas parcelas 4 e 5 (amostras D1, D2, D3, E1, E2 e E3) e parcela 3 (amostras C1, C2 e C3), os dois primeiros com comportamento randômicos semelhantes na formação de gradientes.

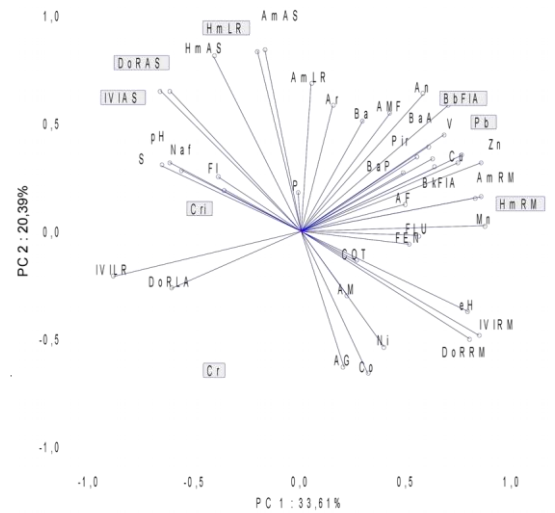
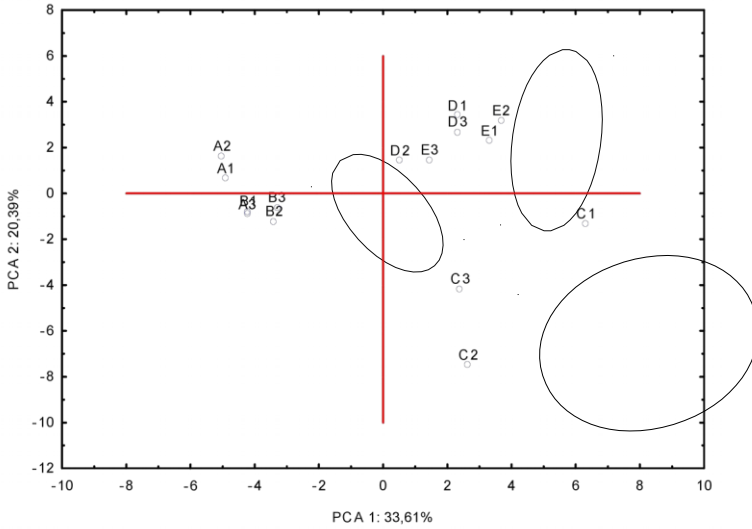
Em relação à primeira e segunda componente principais (PC1 e PC2) pode-se afirmar que: no grupo das parcelas 1 e 2 os parâmetros que mais influenciam são o índice de valor de importância, dominância relativa, altura média e altura máxima da espécie *A. schaueriana*, além da altura máxima da espécie *L. racemosa*, pH e silte; no grupo das parcelas 4 e 5 os parâmetros com maior peso são alguns metais (Cu, V, Zn e Mn), alguns HPAs (Na, BaA, BkFLA e Pir), alturas média e máxima da espécie *R. mangle* e areia muito fina; e, para o terceiro grupo (parcela 3) os elementos-traços Ni e Co, areia grossa, eH, e índices fitossociológicos como dominância relativa e índice de valor de importância da espécie *R. mangle* são os que mais explicam a formação desse grupo.

Figura 10 - Gráfico da variância acumulada em cada Componente Principal



Elaboração: o autor, 2016.

Figura 11 - Gráfico de escores PC1 x PC2 (a) e gráfico de pesos (b)



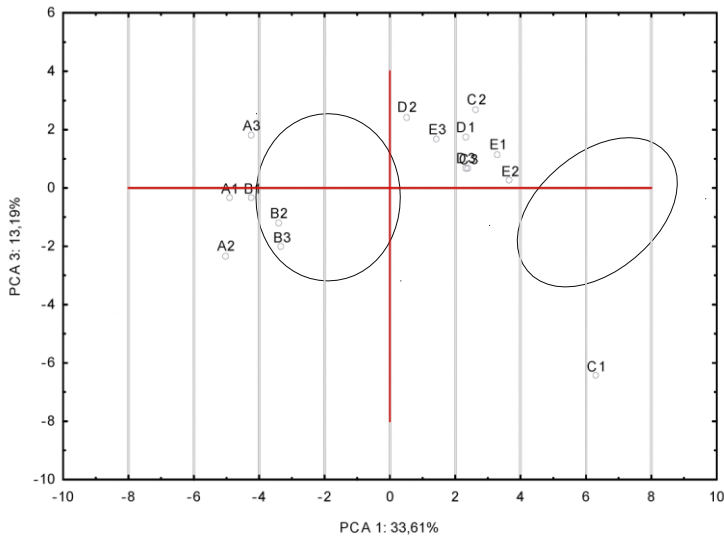
Elaboração: o autor, 2016.

O gráfico de escores na Figura 12 (PC1 x PC3) ilustra em PC1 dois grupos representados pelas parcelas 1 e 2 (amostras A1, A2, A3, B1, B2 e B3), pelas parcelas 3, 4 e 5 (amostras C2, C3, D1, D2, D3, E1, E2 e E3).

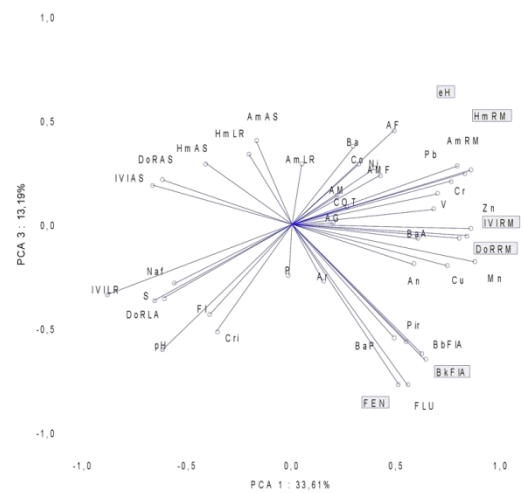
Na análise da terceira componente principal (PC3), o grupo das parcelas 1 e 2 os parâmetros que mais influenciam são areia fina, pH e alguns HPAs (antreno, Fluoranteno, Pireno, Criseno, Benzo (b) fluoranteno, FenBenzo (K) fluoranteno e Benzo (a) pireno).

Figura 12 - Gráfico de escores PC1 x PC3 (a) e gráfico de pesos (b)

a)



b)

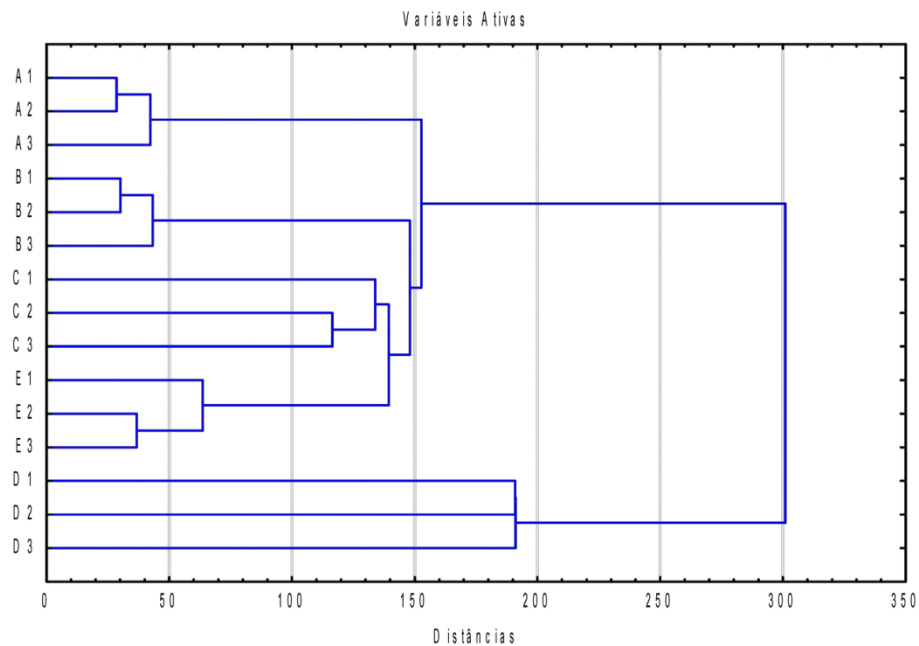


Elaboração: o autor, 2016.

Os dados das 15 amostras de sedimento e dados fitossociológicos das cinco parcelas, foram também avaliados por HCA. O método da distância Euclidiana foi usado para calcular as distâncias entre os pontos (amostras) e grupos similares.

Muito embora o ecossistema manguezal seja complexo e as fontes de contaminação no estuário do rio São Paulo sejam diversas, pela análise de Cluster pode-se identificarnitidamente a formação de 5 grupos (representando as parcelas) a uma distância de 150 no dendograma obtido (figura 13).

Figura 13 - Dendograma das amostras de sedimento das 15 amostras de sedimento e dados fitossociológicos do estuário do rio São Paulo



Elaboração: o autor, 2016.

4.4 CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que as comunidades de manguezais do estuário do rio São Paulo na Baía de Todos os Santos apresentam uma fisionomia de franja de baixo rolamento e que a *Avicennia schaueriana* foi a espécie predominante, enquanto a *Rhizophora mangle* teve o menor número de indivíduos por hectare.

Entre as parcelas amostradas, o estuário do rio São Paulo apresentou número de indivíduos representativo e, conseqüentemente, uma considerável área basal ($m^2 ha^{-1}$). Estando em fase de desenvolvimento, o estuário apresentou maior densidade relativa de *Avicennia schaueriana*, assim como maiores valores para o índice de valor de cobertura. Sendo que na análise multivariada os índices fitossociológicos para essa espécie foram os de maior peso na formação de grupos da primeira componente principal (PC1).

Os resultados deste estudo podem, além de servir de modelo e referência para pesquisas futuras, subsidiar um plano de fitorremediação da área apontando a *Avicennia schaueriana* como espécie promissora para essa finalidade.

Os resultados do presente estudo mostraram que os HPAs identificados no estuário do rio São Paulo são de alto peso molecular e de origem pirogênica. Com relação às variáveis físico-químicas, as parcelas apresentaram sedimentos predominantemente de textura siltosa com valores de pH próximos ao da neutralidade e níveis pouco consideráveis de metais-traço quando comparados com os valores limites propostos pela Cetesb em 2014.

5 CONCLUSÕES GERAIS

Muito embora o complexo petrolífero esteja localizado na porção norte/nordeste da Baía de Todos os Santos, as atividades da indústria petroquímica, em especial a operação de poços de exploração de petróleo no manguezal, não foram consideradas principais fontes dos HPAs determinados nos sedimentos do estuário do rio São Paulo.

Quanto às pesquisas futuras sugere-se:

- } realizar estudo de fisiologia vegetal para maior compreensão da dinâmica das espécies vegetais (processos e estruturas que contribuem para a vida das plantas), facilitando o entendimento das respostas que estes organismos podem revelar juntamente com os dados fitossociológicos;
- } investigar os fluxos de deposição de HPAs relacionados à precipitação atmosférica;
- } investigar a existência de incorporação dos HPAs nos organismos marinhos (principalmente aqueles de hábitos bentônicos) com o objetivo de assegurar a segurança do consumo dos produtos de pesca coletados no estuário do rio São Paulo, pois diversas famílias estão ligadas à pesca de subsistência na região;
- } aumentar a malha amostral, com mais sítios de amostragem e número de amostras por ponto, para melhor compreensão da distribuição dos HPAs e metais-traço, considera-se a necessidade de se realizar estudo de datação do sedimento depositado. Pois, com a ampliação do número de amostras por ponto, pode-se entender melhor as contaminações diversas ocorridas em períodos distintos;
- } estudar o óleo explorado na região para facilitar comparação com a fração recalcitrante identificada no sedimento.

Os HPAs e os metais-traço identificados no sedimento não estão acima dos limites discutidos na literatura. Isso não significa dizer que não exista impacto (efeitos causados pelas concentrações do contaminante no ambiente).

É necessário avaliar organismos vivos para verificar possíveis efeitos. Sugere-se estudo com indicadores ecológicos, por exemplo: atividades catalase, clorofila total, teor de clorofila.

Para que haja efeito o organismo tem que sair da condição dele de suportar impacto e passar a demonstrar consequências da presença do(s) contaminante(s).

Cada indicador tem o seu grau de sensibilidade. Dessa forma, deve-se buscar o mais apropriado para identificar se está havendo alteração na fisiologia da planta em relação à concentração do contaminante.

Para a relação sedimento (HPAs e metais-traço) x planta propõe-se a Catalase, por ser um método de alta viabilidade econômica e de fácil aplicação em laboratório. Em sua aplicação o único reagente a ser utilizado é o peróxido de hidrogênio.

Propõe-se o estudo da atividade da enzima Catalase por estar presente em quase todos os organismos e ter a capacidade de atuar detoxificando poluentes.

Em relação ao estudo fitossociológico, fala-se a nível de comunidade, pois quanto maior o nível hierárquico maior deve ser o impacto para que se identifique alteração do meio. Quando se trabalha com fisiologia, abordam-se estruturas menores (a nível celular) sendo assim um estudo mais preciso para se falar em impacto, pois as concentrações de metais-traço e HPAs estão abaixo dos limites encontrados na literatura.

REFERÊNCIAS

- BAYEN, S. Occurrence, bioavailability and toxic effects of trace metals and organic contaminants in mangrove ecosystems: a review. **Environment international**, v.48, n. 1, p. 84-101, 2012.
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais - CRA. **Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e biota associada**. Salvador: CRA, 2004. 366 p. (Relatório Técnico).
- BAHIA. Centro de Recursos Ambientais - CRA. **Avaliação da qualidade das águas costeiras da Baía de Todos os Santos**. Salvador: CRA, 2002. 123p. (Relatório Técnico).
- BMA – Biomonitoramento Ambiental. **Monitoramento da recuperação do manguezal adjacente a estação Pedra Branca, Campo de Candeias-BA-Petrobrás/un-BA**. Salvador, 2005. 127p. (Relatório Técnico).
- CAIN, S. A.; OLIVEIRA CASTRO, G. M.; PIRES, J. M.; DA SILVA, N. T. Application of some phytosociological techniques to Brazilian rain forest. **American Journal of Botany**, v. 43, n 10, p. 911-941, 1956.
- COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M.; ESPINDOLA, E. L. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v.31, n.7, p. 1820-1830, 2008.
- CHAVES, A.D.; CUNHA. G.A importância dos levantamentos florístico e fitossociológico para a conservação e preservação das florestas. **Agropecuária Científica no Seminário**, Campina Grande, v. 9, n.2, p. 42-48, 2013.
- DAHLQUIST, R. L.; KNOLL, J. W. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: analysis of biological materials and soils for major, trace, and ultra-trace elements. **Applied Spectroscopy**, v. 32, n. 1, p. 1-30, 1978.
- DAUBENMIRE, R. Plant communities. A textbook of plant synecology. **Plant communities. Science**, v. 162, p. 656-657, 1968.
- DOMINGUES, T.C.G. **Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo desucata metálica, em função de sua acidificação**. 2009. 75p. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, 2009.
- FINOL, U. H. Nuevos parámetros a considerarse en el análisis estructural de las selvas vírgenes tropicales. **Revista Forestal Venezolana**, v. 14, n. 21, p. 29-42, 1971.
- FOSTER, J.C., Total heavy metal contents by aqua regia digestion. **Methods in applied soil microbiology and biochemistry**, v. 13, n. 21, p. 101-102, 1995.
- GOMES, M. V. T.; COSTA, A. S.; GARCIA, C. A. B.; PASSOS, E. A.; ALVES, J. D. P. H. Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco

impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. **Química Nova**, v.33, n. 10, p. 2088-2092, 2010.

GIRI, C.; OCHIENG, E.; TIESZEN, L.L.; ZHU, Z.; SINGH, A.; LOVELAND T.; MASEK, J.; DUKE, N. Status and distribution of mangrove forests of the world using earth observation satellite data. **Global Ecology and Biogeography**, v. 20, n. 1, p. 154-159, 2011.

JACOBS, L.E.; ELTZ, F.L.F.; ROCHA, M. R.; GUTH, P. L. HILCKMAN, C. Diversidade da fauna edáfica em campo nativo, cultura de cobertura milho + feijão de porco sob plantio direto e solo descoberto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., 2007, Gramado. **Anais...** Gramado: UFRS, 2007.

JACQUES, R. J. S. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Revista Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 1192-1201, 2007.

LAMPRECHT, H. Ensayo sobre unos métodos para el análisis estructural de los bosques tropicales. **Acta Científica Venezolana**, v.13, n. 2, p. 57-65, 1962.

MENICONI, M. de F. G. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Meio Ambiente: Diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes**. 2007. 213p. Tese. (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2007.

MOREIRA, I.T.A. **Avaliação da eficiência de modelos de remediação aplicados em sedimentos de manguezal impactados por atividades petrolíferas**. 2010. 221p. Dissertação. (Mestrado em Geoquímica: petróleo e meio ambiente) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

OFIARA, D.; SENECA, J. Biological effects and subsequent economic effects and losses from marine pollution and degradations in marine environments: Implications from the literature. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 844 – 864, 2006.

OLIVEIRA, A.N.; AMARAL, I. L. Florística e fitossociologia de uma floresta de vertente na Amazônia Central, Amazonas, Brasil. **Acta Amazônica**, v. 34, p. 21-34, 2004.

OTERO O. M. F., BARBOSA R. M., QUEIROZ A.F.S., CASTRO A. M., MACEDO B. L. F. **Valores de referência para metais traço nos sedimentos de manguezais da Baía de Todos os Santos. Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: Aspectos Geoquímicos, Geofísicos e Biológicos**. Salvador: UFBA, 2008.

PARAGUASSU, L. A.; SILVA, M. N. D. Caracterização fitossociológica do manguezal de Porto de Sauípe, Entre Rios, Bahia. **Diálogos e Ciência**, v. 12, p. 1-12, 2007.

POLIDORO B.A., CARPENTER K.E., COLINS L., DUKE N.C., ELLISON A.M., ELLISON J.C., FRANSWORTH E.J., FERNANDO E.S., KATHERIERSAN K., KOEDAN N.E., LIVINGSTONE S.R., MIYAGI T., MOORE G.E., NAM V.N., ONG J.E., PRIMAVERA J.H. The lost of species: Mangrove and geographic areas of global concern. **Journal plosone**, v. 1, p. 5, 2010.

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.

- RAMOS, N. P.; JUNIOR, A. L. (s.d.). Monitoramento ambiental. Disponível em Agência Embrapa de Informação Tecnológica: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/.../CONTAG01_73_71120051. Acesso em: 12 maio 2015.
- RAOUX, C., BAYONA, J. M., MIQUEL, J. C., TEYSSIE, J. L., FOWLER, S. W., e ALBAIGÉS, J. Particulate fluxes of aliphatic and aromatic hydrocarbons in near-shore waters to the Northwestern Mediterranean Sea, and the effect of continental runoff. **Estuarine, coastal and Shelf Science**, v. 48, p. 605-616, 1999.
- RODRIGUES, R. R.; GANDOLFI, S. Restauração de florestas tropicais: subsídios para uma definição metodológica e indicadores de avaliação de monitoramento. In: DIAS, L. E.; MELLO, J.W.V. **Recuperação de áreas degradadas**. Viçosa: UFV, 1998.
- SAVI, C., SALLES, F. A., PENNER, G. C., FERNANDO, L., MILIORINI, e ARAÚJO, S. A. Atenuação natural monitorada de hidrocarbontos totais do petróleo (TPH) em águas subterrâneas, estudo de caso. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEIO AMBIENTE SUBTERRÂNEO, 1. 2009, São Paulo. **Resumos...** São Paulo, 2009.p. 1-16.
- SCHAAF, L. B. **Florística, estrutura e dinâmica no período 1979-2000 de uma floresta ombrófila mista localizada no sul do Paraná**. 2001. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. **Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar**. São Paulo: Caribbean Ecological Research, 1995, p. 7.
- SCHORN L. A E. **Estrutura dinâmica de estágios sucessionais de uma floresta ombrófila densa em Blumenau, Santa Catarina**. Dissertação. 205. 192p. (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- SILVA, M. S. **Biomonitoramento**. Disponível em Agência Embrapa de Informação Tecnológica: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/.../CONTAG01_49_21020079. Acesso em: 12 maio 2015.
- SOUZA, V. L. B. et al. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. In: **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v. 3, p. 21-13, 2014.
- TWILLEY, R.R; MONROY V.H.R. Developing performance measures of mangrove wetlands using simulation models of hydrology, nutrient biogeochemistry, and community dynamics. In: **Journal of Coastal Research**, August, n 40, p.79-83, 2005.
- USEPA - Environmental Protection Agency (EUA). **Design document for passive bioventing. how to evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites: a guide for corrective action plan reviewers**, 1991 (EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; and EPA 510-R-04-002). Disponível em:<http://www.epa.gov/swerust1/pubs/tum_ch3.pdf>Acesso em: 10 mar. 2015.

WALKER, D.; MICHEL, K.; COLEMAN, J.; MICHEL, J. Oil in the sea: changes in the nature of sources and inputs since 1985. **International Oil Spill Conference**, v. 1, p. 669-673, 2003.

WOODHEAD, R.J.; LAW, R.J.; MATTHIESSEN, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38. p. 773 – 790, 1999.

VEIGA, I. G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia**. 2003. 205p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Exploração de Petróleo), Macaé, 2003.

VIRGINIA, H. D. S. C. Challenges in the development and use of ecological indicators. **Ecological Indicators**, v. 1, p. 3-10, 2001.

WINEGARDNER, D. L. **An introduction to soils for environmental professionals.**, New York: Lewis Publishers, 1996. 270 p.

YANG, G-P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**, v. 108, p. 163 – 171. 2000.

XIONG, Y.; GENG, A.; WANG, C.; SHENG, G.; FU, J. The origin of crude oil from the Shuguang-Huanxiling Buried Hills in the Liaohe Basin, China: evidence from chemical and isotopic compositions. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 445 – 456, 2003.

ZAKARIA, M. P.; OKUDA, T.; TAKADA, H. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the Coasts of Peninsular Malaysia: applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 1357 – 1366, 2001.

ZHU, L.; WANG, Y.; JIANG, L.; LAI, L.; DING, J.; LIU, N.; LI, J.; XIAO, N.; ZHENG, Y.; RIMMINGTON, G. M.. Effects of Residual Hydrocarbons on the Reed Community After 10 Years of Oil Extraction and the Effectiveness of Different Biological Indicators for the Long-term Risk Assessments. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 235-243, 2015.

APÊNDICES

Apêndice1 - Concentrações de HPAs no sedimento (ng.g⁻¹) do estuário do rio São Paulo.

Parcelas	Amostras	Naf	AcNf	AcN	Fl	FEN	An	FLU	Pir	BaA	Cri	BbFl A	BkFlA	BaP	IP	DBahA	BghiP
Parcela 1	A1	0,53	0,38	0,12	1,61	0,27	1,22	0,46	0,46	2,47	2,47	0,02	20,87	2,40	0,54	0,59	0,27
	A2	0,61	0,23	0,01	3,06	0,59	2,00	1,66	1,66	5,64	5,64	0,10	41,99	7,40	2,17	1,90	1,27
	A3	0,15	0,05	0,05	0,14	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,14	0,14	0,05	1,26	0,21	0,05	0,05
Parcela 2	B1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,52	0,52	0,50	0,50	0,26	0,41	1,20	0,25	0,29	0,05
	B2	0,30	0,05	0,05	0,61	0,78	0,05	2,31	2,31	2,70	2,70	0,41	2,25	5,68	1,25	4,53	0,05
	B3	0,12	0,05	0,05	0,14	1,04	0,29	3,38	3,38	5,18	5,18	1,15	5,05	9,85	2,48	8,08	0,05
Parcela 3	C1	0,10	1,08	0,36	0,73	17,31	3,21	26,90	26,90	19,65	19,65	1,98	13,83	24,05	7,64	16,35	0,05
	C2	0,05	0,10	0,05	0,05	0,23	0,19	0,90	0,90	0,92	0,92	0,34	0,44	2,38	0,55	0,42	0,05
	C3	0,05	0,18	0,05	0,05	0,38	0,30	1,54	1,54	1,48	1,48	0,67	0,80	3,47	1,10	0,96	0,05
Parcela 4	D1	0,18	1,68	0,03	0,21	1,16	3,78	2,49	2,49	12,31	12,31	2,57	2,71	10,20	2,99	10,33	0,05
	D2	0,11	0,43	0,05	0,15	0,45	0,87	1,44	1,44	2,38	2,38	1,89	0,93	4,82	1,35	3,80	0,05
	D3	0,20	1,65	0,05	0,42	1,40	3,48	2,93	2,93	14,47	14,47	0,68	5,50	14,74	3,65	12,76	0,05
Parcela 5	E1	0,05	2,23	0,05	0,34	0,86	3,23	3,23	3,23	3,98	3,98	0,26	1,95	10,52	2,66	2,73	3,55
	E2	0,18	2,10	0,11	0,60	1,79	3,71	6,20	6,20	7,18	7,18	2,70	3,18	15,50	4,62	3,76	4,18
	E3	0,05	0,25	0,05	0,13	0,29	0,49	0,89	0,89	1,10	1,10	1,35	0,61	2,05	0,49	0,53	0,62

Legenda: Naf = naftaleno, Act = Acenaftileno, Acn = Acenafteno, Fl = Fluoreno, Fen = Fenantreno, Ant = Antraceno, FLU = Fluoranteno, Pir = Pireno, Ba = Benzo (a) antraceno, Cri = Criseno, BbFLA = benzo (b) fluoranteno, BkFLA = Benzo (k) fluoranteno, BaP = Benzo (a) pireno, IP = Indeno (123cd) pireno, Dib = Dibenzo (ah) antraceno, Bep = benzo (ghi) perileno.
Elaboração: o autor, 2016.

Apêndice 2 - Parâmetros físico-químicos do sedimento do estuário do rio São Paulo, BTS.

Parcelas	Amostras	P (mg kg ⁻¹).	COT (%)	N (%)	pH	Eh
Parcela 1	A1	57,00	5,53	0,13	7,36	-27
	A2	51,00	4,58	0,16	7,14	-14
	A3	38,00	7,23	0,22	6,96	-8
Parcela 2	B1	230,00	1,96	0,05	7,02	-12
	B2	235,50	1,86	0,05	7,14	-19
	B3	193,00	1,96	0,05	7,17	-20
Parcela 3	C1	138,50	5,69	0,22	6,84	81
	C2	77,00	4,99	0,15	3,91	155
	C3	5,00	5,87	0,24	5,29	79
Parcela 4	D1	81,50	3,51	0,11	5,32	78
	D2	92,50	3,08	0,05	5,45	70
	D3	86,50	4,41	0,14	5,5	70
Parcela 5	E1	209,00	4,08	0,21	6,09	33
	E2	160,00	5,06	0,24	6,17	33
	E3	152,00	5,60	0,28	6,1	37

Elaboração: o autor, 2016.

Apêndice 3 -Indicadores fitossociológicos do estuário do rio São Paulo.

Parcelas	Amostras	Altura média L.R. (m)	Altura média A.S. (m)	Altura média R.M. (m)	Altura máxima L.R. (m)	Altura máxima A.S. (m)	Altura máxima R.M. (m)	DoRLR	DoRAS	DoRRM	IVILR	IVIAS	IVIRM
Códigos		AmLR	AmAS	AmRM	HmLR	HmAS	HmRM	DoRLR	DoRAS	DoRRM	IVILR	IVIAS	IVIRM
Parcela 1	A1	6,17	7,71	0,00	8,25	10,25	0,00	22,36	77,64	0,0	110,55	189,45	0,00
	A2	6,17	7,71	0,00	8,25	10,25	0,00	22,36	77,64	0,00	110,55	189,45	0,00
	A3	6,17	7,71	0,00	8,25	10,25	0,00	22,36	77,64	0,00	110,55	189,45	0,00
Parcela 2	B1	6,11	6,93	4,90	7,90	9,05	4,90	41,90	57,50	0,60	107,73	155,83	36,43
	B2	6,11	6,93	4,90	7,90	9,05	0	41,90	57,50	0,60	107,73	155,83	36,43
	B3	6,11	6,93	4,90	7,90	9,05	4,90	41,90	57,50	0,60	107,73	155,83	36,43
Parcela 3	C1	5,86	6,46	7,10	6,95	6,93	8,12	19,31	10,87	69,83	78,17	52,71	169,11
	C2	5,86	6,46	7,10	6,95	6,93	8,12	19,31	10,87	69,83	78,17	52,71	169,11
	C3	5,86	6,46	7,10	6,95	6,93	8,12	19,31	10,87	69,83	78,17	52,71	169,11
Parcela 4	D1	6,14	7,80	8,60	8,25	9,75	9,75	12,97	77,05	9,98	66,76	178,56	54,67
	D2	6,14	7,80	8,60	8,25	9,75	9,75	12,97	77,05	9,98	66,76	178,56	54,67
	D3	6,14	7,80	8,60	8,25	9,75	9,75	12,97	77,05	9,98	66,76	178,56	54,67
Parcela 5	E1	6,60	7,74	9,17	8,75	10,20	10,45	17,98	43,41	38,62	71,90	126,74	101,36
	E2	6,60	7,74	9,17	8,75	10,20	10,45	17,98	43,41	38,62	71,90	126,74	101,36
	E3	6,60	7,74	9,17	8,75	10,20	10,45	17,98	43,41	38,62	71,90	126,74	101,36

Legenda: AmLR = altura média da *L. racemosa*, AmAS = altura média da *A. schaueriana*, AmRM = altura média da *R. mangle*, HmLR = altura máxima da *L. racemosa*, HmAS = altura máxima da *A. schaueriana*, HmRM = altura máxima da *R. mangle*, DoRLR = dominância relativa da *L. racemosa*, DoRAS = dominância relativa da *A. schaueriana*, DoRRM = dominância relativa da *R. mangle*, IVILR = índice de valor de importância da *L. racemosa*, IVIAS = índice de valor de importância da *A. schaueriana*, IVIRM = índice de valor de importância da *R. mangle*.

Elaboração: o autor, 2016.