

Artigo

Caracterização Geoquímica Orgânica e Inorgânica de Sedimentos de Manguezais do Estuário São Francisco, Sergipe**Santos, J. M.;*** dos Santos, L. O.; Costa, J. A. S.; Menezes, L. C. S.; Holanda, F. S. R.; Bellin, I. C.*Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (6), 2139-2153. Data de publicação na Web: 6 de julho de 2015<http://www.uff.br/rvq>**Organic and Inorganic Geochemical Characterization of Mangrove Sediments of the São Francisco Estuary, Sergipe**

Abstract: Mangrove ecosystems develop in coastal areas and possess intrinsic characteristics being considered in Brazil environmental preservation areas, however, anthropogenic impacts associated with property speculation and petroleum activities are altering the landscape of these ecosystems. This study aimed to perform organic and inorganic geochemical characterization (pH, organic matter content (MO), elemental analysis, determination of metals - Al, Na, K, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni and Pb) in mangrove sediments of the São Francisco Estuary, Sergipe. Mineralogical characteristics defined the sediments as high acidity (pH <4.9), consisting of little decomposed organic matter and low humification. Measurements of elemental analysis with C/N ratio > 10% and MO greater than 15% are related to the proximity of the sampling stations to urban and industrial centers, intrinsic characteristics of native vegetation and different contributions from biomass. The Cd, Cu and Ni metals in sediments showed some upper bounds when compared to the legislation Threshold Effect Level (TEL) e Probable Effect Level (PEL) of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life and Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), being linked to anthropogenic activity in the region and alerting for toxicological reasons.

Keywords: Mangrove ecosystems; San Francisco Estuary; Sediments; Metals.

Resumo

Eossistemas de manguezais se desenvolvem em regiões litorâneas e possuem características intrínsecas, sendo no Brasil considerados áreas de preservação ambiental, porém, impactos antropogênicos associados a especulação imobiliária e atividades petrolíferas estão alterando o cenário desses ecossistemas. O presente trabalho objetivou realizar a caracterização geoquímica orgânica e inorgânica (pH em água, teor de matéria orgânica (MO), análise elementar, determinação de metais – Al, Na, K, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni e Pb) de sedimentos de manguezais do Estuário São Francisco, Sergipe. Características mineralógicas definiram os sedimentos como de acidez elevada (pH < 4,9), constituídos de matéria orgânica pouco decomposta e de baixa humificação. As medidas de análise elementar com razão C/N > 10 e % MO superiores a 15 % estão relacionados à proximidade das estações de coleta a centros urbanos e industriais, características intrínsecas da vegetação nativa e diferentes aportes de biomassa. Os metais Cd, Cu e Ni, em alguns sedimentos, se mostraram acima dos limites referenciados por *Threshold Effect Level (TEL)* e *Probable Effect Level (PEL)* do *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* e do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estando associados à atividades antropogênica na região e alertando para fins toxicológicos.

Palavras-chave: Ecossistemas de Manguezais; Estuário do São Francisco; Sedimentos; Metais.

* Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Química, Campus Prof. Alberto Carvalho, CEP 49500-000, Itabaiana-SE, Brasil.

✉ jandyson.machado@gmail.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20150126](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150126)

Caracterização Geoquímica Orgânica e Inorgânica de Sedimentos de Manguezais do Estuário São Francisco, Sergipe

Jandyson M. Santos,^{a,*} Luana O. dos Santos,^a José Arnaldo S. Costa,^a
Luciano C. S. Menezes,^b Francisco S. R. Holanda,^b Iramaia C. Bellin^a

^a Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Química, Campus Prof. Alberto Carvalho, CEP 49500-000, Itabaiana-SE, Brasil.

^b Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Agrícola, CEP 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil.

* jandyson.machado@gmail.com

Recebido em 20 de novembro de 2014. Aceito para publicação em 4 de julho de 2015

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Campo de Estudo

2.2. Amostras

2.3. Espectroscopia no Infravermelho

2.4. pH

2.5. Teor de Matéria Orgânica (MO)

2.6. Análise Elementar

2.7. Determinação de espécies metálicas

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia no Infravermelho

3.2. pH

3.3. Teor de Matéria Orgânica e Análise Elementar

3.4. Determinação de espécies metálicas

4. Conclusão

1. Introdução

Manguezais são ecossistemas costeiros tropicais que se desenvolvem em zonas litorâneas associadas a cursos d'água, em áreas encharcadas, salobras e calmas, com influência das marés, porém, não atingidos

pela ação direta das ondas. O manguezal é um ecossistema particular, restrito às zonas entre marés do litoral e ilhas das regiões tropicais, associado a estuários, baías e lagunas.¹ Os mangues têm uma capacidade elevada de adaptação para condições ambientais extremas, que variam de águas frescas a hiper-salinas, ambientes registrando

água ou não, e o contraste de condições redox.²

Nesses ecossistemas podem ser encontrados camarões e outros invertebrados, a exemplo do chumbinho (*Anomalocardia brasiliiana*), lambreta (*Lucina pectinata*), ostra (*Crassostrea brasiliiana*), sururu (*Mytella falcata*), siri (*Callinectes danae*), ganhamun (*Cardisoma guanhumi*) e caranguejo (*Ucides cordatus*), os quais são explorados comercialmente.³ Também são altamente produtivos devido a ciclagem de nutrientes que podem ser transportados na circulação interna do próprio ambiente ou exportados para outros ecossistemas. Por essas razões, os manguezais são ambientes ecologicamente e socioeconomicamente relevantes.⁴

No Brasil, áreas compostas por mangues são consideradas de preservação permanente, amparadas pela LEI N° 4.771, DE 15 DE SETEMBRO DE 1965.⁵ Porém, segundo Diegues a degradação desses ecossistemas se dá principalmente pela implantação de polos petroquímicos e minero-metalúrgicos, pela expansão urbana oriunda da especulação imobiliária.⁶ Logo, o manguezal é considerado um dos ecossistemas costeiros de maior vulnerabilidade a derrames de óleo.⁷ A indústria do petróleo gera diversos produtos que podem interferir nos processos naturais do manguezal, podendo levar, em alguns casos agudos, à destruição da fauna e da flora. Segundo Förstner os resíduos sólidos oriundos de refinarias podem conter diversos metais, como Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, V, Ni e Zn.⁸ Esses metais podem ser adsorvidos aos sedimentos ou acumulados na vegetação nativa, sua biodisponibilidade e subsequente toxicidade têm se tornado um dos mais frequentes tópicos de estudos associados aos substratos lamosos dessas zonas.

Nos últimos anos, diversos estudos sobre contaminação por metais e derivados de combustível fóssil em baías, estuários e lagoas costeiras relacionados a ecossistemas de manguezais tem sido realizado.^{9,10} Estes trabalhos visam a zona costeira tropical e subtropical do Brasil, propendendo

principalmente a correlação com múltiplos impactos antropogênicos, tais como a urbanização, a industrialização, o desmatamento e as práticas agrícolas.^{4,11-18}

Dentre as bacias hidrográficas do Brasil se destaca a do São Francisco, fundamental pelo volume de água transportada para o semiárido, abrangendo 521 municípios em seis estados: Bahia, Minas Gerais, Pernambuco, Alagoas, Sergipe e Goiás, além do Distrito Federal, com extensão de 2700 km, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA)¹⁹. O Rio São Francisco tem sua nascente em Minas Gerais e foz localizada na região estuarina lagunar entre os limites dos estados de Alagoas e Sergipe, composta por um ecossistema de manguezal que apresenta variações fisionômicas com características locais específicas, como topografia plana, solo inconsolidado, alta salinidade e movimento oscilatórios das marés.²⁰

Almejando um estudo geoquímico da região estuarina do São Francisco como campo de estudo, somente os trabalhos de Santos e colaboradores¹⁴ e Santos e colaboradores²¹ foram realizados. Santos e colaboradores¹⁴ realizaram um estudo de sedimentos da região com o objetivo de estabelecer uma base geoquímica regional para os metais Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, alertando para o aumento da concentração de Cu, influenciado pela expansão da carnicultura na região e a monocultura da cana de açúcar, destacando ainda a necessidade de monitoramento de metais a partir de trabalhos futuros na região. Anos depois, Santos e colaboradores²¹ caracterizaram a matéria orgânica sedimentar a nível elementar e isotópico de carbono e nitrogênio, mostrando que as espécies vegetais que compõem o ecossistema são as principais responsáveis pelo aporte de matéria orgânica nos sedimentos.

Portanto, o presente trabalho objetivou realizar a caracterização geoquímica orgânica e inorgânica de sedimentos de manguezais, coletados em diferentes profundidades da região estuarina lagunar do Rio São Francisco ao leste do estado de Sergipe, caracterizando

a matéria orgânica presente no ecossistema e avaliando a distribuição de metais a partir da comparação com guias de referências de qualidade de sedimentos *Threshold Effect Level (TEL)* e *Probable Effect Level (PEL)* do *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*, e resolução N° 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)²². Ainda, pretende-se com este trabalho descrever dados que possam auxiliar pesquisadores em estudos posteriores com sedimentos de diferentes manguezais, e caso necessário, servir de suporte para as autoridades Brasileiras caso, futuramente, se estabeleça uma legislação para a disponibilidade de metais em sedimentos de ecossistemas de manguezais.

2. Materiais e Métodos

2.1. Campo de Estudo

O presente estudo foi realizado na região estuarina-lagunar, no baixo curso do Rio São Francisco, divisa dos estados Sergipe e Alagoas (Figura 1). Os limites da área de estudo compreendem especificamente os municípios de Pacatuba (UTM: 758.146,32 E; 8.844.072,55 N) e Brejo Grande (UTM 775.963,55 E; 8.840.754,56 N), ao leste de Sergipe, Nordeste do Brasil, distando 70,4 km de Aracaju, capital do Estado. A região compreende uma área total de aproximadamente 25 km², apresentando além do canal central, um canal secundário de escoamento (canal do Funil).²³ A vegetação local do manguezal é composta predominantemente por *Avicennia germinans*, *Laguncularia racemosa* e *Rhizophora mangle*, sendo alvo de ações antropogênicas, como extração de madeira e degradação de áreas para a carcinicultura.²⁰

2.2. Amostras

Para a realização da amostragem, algumas campanhas foram realizadas. Inicialmente, as primeiras tiveram por objetivo o reconhecimento e avaliação do local de estudo. As áreas de amostragem foram selecionadas com base nas observações de campo e por meio da análise de imagens aéreas, definindo a região de estudo em três estações de trabalho (A, B e C) (Figura 1). Essas estações foram definidas nos estudos preliminares de Thiago e colaboradores²⁰ de acordo com a homogeneidade da floresta em termos da composição de espécies, desenvolvimento estrutural e arquitetura de indivíduos, obtendo-se áreas deliberadas como: Floresta de Franja (F), Floresta de Bacia (B), Floresta de Transição (T). Dentro das estações de estudo, uma totalidade de 4 pontos de coleta foram definidos, sendo um para as estações A e C e dois para a estação B (Tabela 1).

As coletas dos sedimentos foram realizadas utilizando coletores de polipropileno previamente ambientados na água do próprio rio. Cada ponto de amostragem foi executado em três profundidades, 0-10 cm, 10-20 cm e 20-40 cm. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos previamente identificados, mantidos a temperatura ambiente e levados em seguida para o laboratório.

Após a coleta, o processo de secagem foi iniciado imediatamente ao retornar ao laboratório. Os sedimentos foram secos durante 48 horas a uma temperatura de 60 °C em estufa com circulação de ar, em seguida desagregados, homogeneizados, peneirados em malha de 2,0 mm e acondicionados em frascos de polipropileno para posteriores caracterizações.

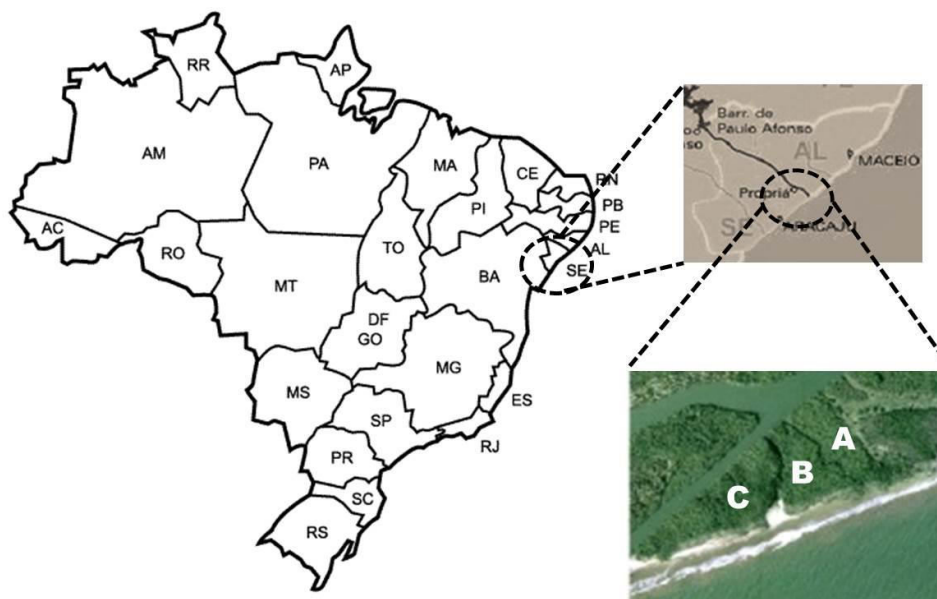


Figura 1. Mapa de localização da área de estudo no estuário do rio São Francisco-SE e das estações de coleta dos sedimentos (A, B e C)

Tabela 1. Pontos de coleta por estação, característica, nomenclatura e coordenadas do sistema de projeção UTM para os sedimentos em estudo

Estação	Característica	Nomenclatura	E	N
A	Bacia	A-B	779.613,69	8.835.983,44
B	Franja	B-F	779.766,79	8.836.098,62
B	Bacia	B-B	779.883,64	8.836.053,57
C	Transição	C-T	780.027,47	8.836.124,69

2.3. Espectroscopia no Infravermelho

Os sedimentos na sua porção superficial (0-10 cm) foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) na faixa espectral de 800-3800 cm^{-1} em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum BX FTIR System. Para as análises, 1 mg do sedimento foi macerado em meio a KBr com graal e pistilo de ágata e em seguida submetido a prensa hidráulica, originando assim, uma pastilha para análise. O branco foi realizado empregando uma pastilha sem a inclusão da amostra.

2.4. pH

As análises de pH foram realizadas utilizando-se a metodologia propostas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)²⁴ e consistiu na medição eletroquímica da concentração efetiva de íons H^+ na solução do sedimento, por meio de eletrodo combinado, em proporção de 1:2,5 (v/v) (sedimento:água). Em um béquer foi colocado 10 mL de sedimento, adicionando-se lentamente 25 mL de água destilada. O sistema foi agitado em agitador magnético por 10 minutos e deixado em repouso para decantar. Em seguida a leitura de pH do sistema foi realizado em um medidor de pH Marconi modelo PA200 previamente calibrado com soluções tampão

pH=4,0 e pH=7,0.

2.5. Teor de Matéria Orgânica (MO)

A determinação do teor de matéria orgânica foi realizada por análise gravimétrica, que consiste na diferença de massa do sedimento seco antes e depois de calcinação em mufla por 6 horas a uma temperatura aproximada de 750 °C, consistindo em uma perda de peso do sedimento por ignição a uma temperatura elevada, segundo adaptação realizadas por Luczack;²⁵ Rosa e colaboradores;²⁶ Onofre e colaboradores.²⁷

2.6. Análise Elementar

A análise elementar seguiu o método descrito por Garcia e colaboradores²⁸ via combustão seca a 900 °C em analisador elementar CHNS Thermo Finnigan, modelo Flash 1112 Series EA, determinando os teores C, H, N e S, e as razões atômicas de interesse.

2.7. Determinação de espécies metálicas

Para a quantificação das espécies metálicas, foi utilizada a digestão ácida segundo método descrito por Garcia e colaboradores.²⁸ Após a digestão, as amostras foram acondicionadas em recipientes de plástico, totalizando um volume final de 25 mL, em seguida foram analisadas a partir da técnica de ICP-OES. Para todos os sedimentos foi realizado um branco aplicando a metodologia de digestão sem a adição da amostra. A determinação dos metais (Al, Na, K, Fe, Cd, Cr, Cu Ni e Pb) procedeu em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente, marca Jobin Yvon Horiba modelo Ultima 2.

3. Resultados e Discussão

3.1. Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 2 apresenta o espectro no IV dos sedimentos da região do Estuário do Rio São Francisco na faixa de 800-3800 cm^{-1} . Com o objetivo de uma avaliação preliminar, foram realizados apenas análises nas amostras superficiais dos sedimentos, compreendendo a profundidade de 0-10 cm.

Como não foi possível encontrar na literatura a aplicação da técnica de IV em sedimentos de mangue, foi utilizado como referência trabalhos que aplicaram IV em solos.²⁹⁻³³ Em todos os sedimentos em estudo, as regiões com maiores intensidade compreenderam 908, 1000, 1025, 1648, 3369, 3619 e 3694 cm^{-1} .

A região com bandas em 3619, 3694 e 1000 cm^{-1} refere-se a vibrações Si-O-H, referente a silicatos presente nos sedimentos, como reportado por Haberhauer e colaboradores.³⁴ Na faixa de 3372 a 3400 cm^{-1} , foram observadas bandas de absorção alargadas e de diferentes intensidades em todos os sedimentos, com um máximo em 3369 cm^{-1} . A maior intensidade foi determinada nas parcelas B-B e B-F, segundo Miranda e colaboradores³⁰ essa região é característica da absorção da vibração de estiramento de grupos O-H, em pontes de H inter e intramoleculares. O tamanho do alargamento da absorção ou intensidade de absorção tem correspondência com a força da interação H, uma vez que, quanto mais forte a ligação, mais energia é necessária para estirar as ligações, proporcionando o alargamento da absorção. A banda em 1648 cm^{-1} é característica de alongamento C=O de grupos amida, quinina ou de cetonas conjugadas, que apresentou menor absorbância no sedimento C-T. Segundo Tatzber e colaboradores³² bandas em 1025 e 908 cm^{-1} em solos são referentes, respectivamente, a estiramento C-O e deformação C-H de aromáticos.

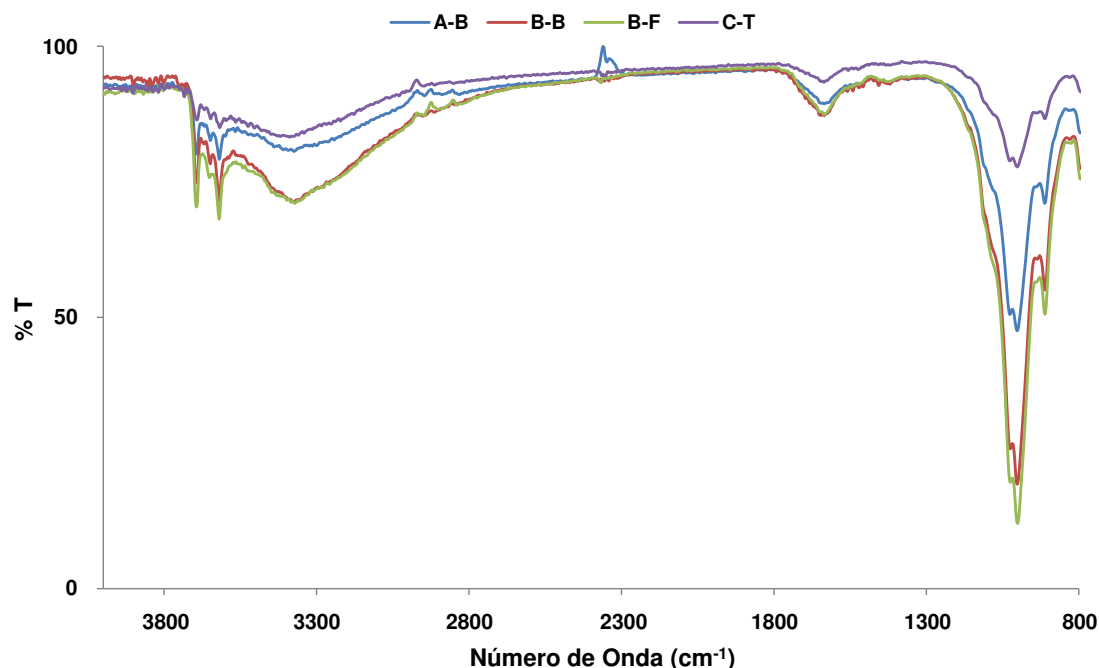
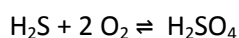
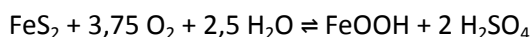


Figura 2. Espectros no Infravermelho dos sedimentos de manguezais do Estuário do Rio São Francisco na profundidade de 0-10 cm

3.2. pH

Os valores de pH determinados nos sedimentos (Tabela 2), mostram a partir da classificação de acidez referenciado pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC)³⁵ que todas as amostras possuem uma característica de acidez muito alta, com

valores de pH variando de 2,8 – 4,0, causados pela ação oxidante nestes tipos de sedimentos, que causam a formação do ácido sulfúrico. Segundo Firme³⁶ e Silva e colaboradores¹⁸ os baixos valores de pH em sedimentos estão atribuídos a oxidação dos sulfetos de Fe, presumidamente FeS₂, que tem como produto final o ácido sulfúrico, conforme as seguintes reações:



Ainda, segundo Silva e colaboradores¹⁸ baixos valores de pH podem ser ocasionados devido à degradação da matéria orgânica, como consequência dos processos de respiração anaeróbica pelas bactérias no sedimento, que podem produzir ácidos orgânicos que são responsáveis pela redução do pH.

Na determinação do pH de três sedimentos da Baía de Sepetiba-RJ, Souza e colaboradores¹⁶ determinaram um intervalo de 6,6 a 8,4, caracterizando-os como

sedimentos levemente alcalinos. Na Baía de Guanabara-RJ, o pH dos sedimentos determinados por Farias e colaboradores¹³ apresentaram um intervalo de 5,4 a 8,2, mostrando que os valores de pH dos sedimentos aqui apresentados, referentes a região estuarina do Rio São Francisco, possuem acidez mais elevadas que todos os referenciais citados.

3.3. Teor de Matéria Orgânica e Análise Elementar

A Tabela 2 apresenta os resultados referentes à análise elementar e ao teor de matéria orgânica dos sedimentos de manguezais. No sedimento B-B na profundidade de 10-20 cm, foi obtido o maior valor de carbono (%C) dos sedimentos em estudo (14,857 %). De forma geral as parcelas não apresentaram uma tendência na variação da %C com o aumento da profundidade de coleta. Segundo OTERO e colaboradores³⁷; Ferreira e colaboradores³⁸ a variação no aumento do teor de carbono em sedimentos pode ser ocasionado por diferenças estruturais da vegetação local, que implica em uma maior adição de biomassa ao solo, ou por uma maior quantidade de raízes na área de estudo. Os valores elevados de %C para os sedimentos da estação B corroboram com a análise da vegetação estrutural da mesma estação no estudo de Santos e colaboradores²⁰, onde definem que entre as estações estudadas, a estação B possui a floresta de mangue que apresenta uma tendência de vegetação com maior densidade, frequência e dominância relativa, demonstrando maior desenvolvimento estrutural e contribuindo para maiores

índices de %C nos sedimentos em relação às demais estações A e C.

Os teores de nitrogênio (%N) nos sedimentos também não mostraram uma tendência com a mudança de profundidade avaliada. De forma geral, os teores de nitrogênio se mostraram inferiores a 1 % (exceto para B-F 20-40 cm, %N = 1,096 %) e podem estar associados ao processo severo de lixiviação que os sedimentos sofrem pelos ciclos de marés. A ausência deste elemento em sedimentos ou solos pode ser atribuída às condições redutoras mais intensas, levando a um intenso processo de desnitrificação nestes sistemas.³⁹

Em apenas três profundidades de coleta dos sedimentos foram detectados traços de enxofre (%S), compreendendo as três estações de estudo, localizadas em profundidades superiores a 10 cm, com maior porcentagem na estação B-B (10-20 cm) equivalente a 1,213 %. Os valores de enxofre, nos sedimentos, mostraram-se superiores ao limite de 0,05 %, necessário para constatar característica de tiomorfismo,²⁴ que ocorre em ambientes encharcados e com baixo valor de pH, corroborando com os dados apresentados até aqui para os sedimentos em estudo.

Tabela 2. Teores de C, N, H, S, razão atômica C/N, teor de matéria orgânica e pH-água em diferentes parcelas e profundidades de sedimentos de manguezais do Estuário do São Francisco

PARCELAS	PROFUNDIDADE (cm)	% N	% C	% H	% S	C/N	% MO*	pH
B-F	0 – 10	0,751	10,310	2,601	0,000	16,01	24,61 ± 0,16	2,8
B-F	10 – 20	0,815	0,396	1,859	0,000	0,57	22,40 ± 0,61	3,7
B-F	20 – 40	1,096	6,527	2,455	0,000	6,95	23,82 ± 0,58	3,1
C-T	0 – 10	0,403	3,783	0,954	0,000	10,95	11,76 ± 1,52	3,1
C-T	10 – 20	0,529	6,200	0,770	0,000	13,68	31,67 ± 1,23	2,4
C-T	20 – 40	0,501	4,139	1,050	0,626	9,63	16,94 ± 0,49	3,2
B-B	0 – 10	0,999	9,803	3,134	0,000	11,45	24,55 ± 0,38	2,8
B-B	10 – 20	0,845	14,857	3,007	1,213	20,52	35,35 ± 0,32	3,2
B-B	20 – 40	0,724	6,551	2,241	0,000	10,56	28,62 ± 0,51	2,8
C-B-2	0 – 10	0,470	0,151	1,995	0,000	0,38	23,32 ± 0,47	4,0
A-B	10 – 20	0,671	6,475	1,457	1,001	11,26	18,77 ± 0,55	3,1
A-B	20 – 40	0,516	6,923	1,548	0,000	15,64	19,66 ± 0,20	3,0

*Porcentagem de matéria orgânica e o intervalo de confiança para 95% (n=3)

A razão C/N está intimamente ligada à composição da matéria orgânica de sedimentos, e altos valores sugerem uma presença de MO de difícil degradação, como os determinados para os sedimentos aqui estudados, assim como reportado por Brady e Weil.⁴⁰ A maior razão atômica C/N foi determinada na estação B-B na profundidade de 10-20 cm (20,52%), influenciado pelo elevado valor do teor de C. Dessa forma é possível admitir que fatores tais como os diferentes tipos de vegetação nativa, diferentes aportes de biomassa no solo e a característica da matéria orgânica, afetam os teores de C e N e, conseqüentemente, a razão atômica C/N.

Os teores de MO nos sedimentos apresentaram valores no intervalo de 11,76 - 35,35 %, sendo mais elevados na estação B e C, na profundidade de 10-20 cm ($31,67 \pm 1,23$ % e $35,35 \pm 0,32$ %, respectivamente), podendo ser explicado por compreender a profundidade que não sofre com o ciclo de marés e a conseqüente lixiviação, ao contrário da camada de 0-10 cm, e ainda, por conter raízes, folhas e troncos decompostos e sedimentado, como descrito por Borges e colaboradores⁴, proveniente da vegetação nativa que contribuem para o aumento da matéria orgânica, corroborando ainda com elevados valores de %C obtidos a partir da análise elementar das amostras. Os teores de MO mostrados na Tabela 2 são superiores a 10% e classificam os sedimentos como do tipo orgânico, segundo definição de Esteves.⁴¹ Diferente dos dados apresentados neste trabalho referente à %MO, Garcia e colaboradores⁷ determinaram baixos teores na maior parte dos sedimentos estudados da Baía de Todos os Santos-BA (0,02 - 17,4 %), atribuindo a proximidade das estações de coleta a centros urbanos e industriais. Porém, em consonância com dados de MO da Tabela 2, Prada-Gamero e colaboradores⁴² definiu sedimentos de mangue com %MO elevada na Baixada Santista (3,4 - 34,0 %) como de caráter eutrófico (com presença de nutrientes e condições que favorecem o crescimento da vegetação), característica que pôde ser aplicada aos sedimentos do Estuário São Francisco. A nível de comparação,

trabalhos recentes determinaram baixos teores de MO em sedimentos Baía de Sepitiba-RJ¹⁶ e no estuário do Rio Tibiri-MA¹⁸, respectivamente com variações de 1,3 - 10,7 % e 1,5 - 2,0 %.

3.4. Determinação de espécies metálicas

Os dados referentes à determinação de espécies metálicas nos sedimentos em estudo nas três estações e em diferentes profundidades estão descritos na Tabela 3.

As concentrações de metais se distribuem de forma aleatória, sem uniformidade com a variação da profundidade de coleta das amostras nas estações. As maiores concentrações determinadas nos sedimentos foram para o Al, que apresentou maior valor na parcela B-B nas profundidades 0-10 e 10-20 cm (respectivamente $31,00 \pm 0,01$ e $35,02 \pm 0,01$ mg g⁻¹). A elevada concentração de Al nos sedimentos se deve ao teor de alumínio contido nas frações minerais da argila que se dissolve no sedimento e forma íons, processo que é favorecido com o aumento da acidez do solo, corroborando com os baixos valores de pH descritos anteriormente na Tabela 2.

A razão Na/K, determinada a partir das concentrações destes metais, descreve a influência das águas salobras do estuário. Em geral, na parcela próxima às margens do rio (parcela de franja, B-F) a tendência é de Na > K, assim como descrito por Firme³⁶, Ferreira³⁹ e Prada-Gamero e colaboradores⁴² que obtiveram em seus trabalhos razão acima de 1 para a relação Na/K. Segundo Prada-Gamero⁴² elevados teores de Na podem ser explicados pela influência da cunha salina, ou seja, pela frequente invasão das águas salobras na área, levando ao surgimento do caráter sódico e, conseqüentemente, aumentando as concentrações de Na. Segundo Ferreira³⁹, a presença de potássio nestes tipos de solos se deve à mineralogia local, a partir das micas primárias (biotita e muscovita) e secundárias (ilitas).

Tabela 3. Análise química dos metais (Al, Na, K, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni e Pb) em diferentes parcelas e profundidades de sedimentos de manguezais coletados na região do Estuário São Francisco

Parcelas	Profundidade (cm)	Metais (mg g ⁻¹)				Metais (mg kg ⁻¹)				
		Al	Na	K	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
B-F	0-10	25,12 ± 0,01	1,60 ± 0,01	2,49 ± 0,01	23,45 ± 0,01	2,76 ± 0,01	29,09 ± 0,01	14,40 ± 0,01	12,76 ± 0,01	<LQ
B-F	10-20	11,22 ± 0,01	9,85 ± 0,01	1,71 ± 0,01	6,70 ± 0,01	1,21 ± 0,01	17,33 ± 0,01	8,09 ± 0,01	6,09 ± 0,01	<LQ
B-F	20-40	25,51 ± 0,01	3,14 ± 0,01	3,02 ± 0,01	24,28 ± 0,01	3,23 ± 0,02	46,26 ± 0,01	238,47 ± 0,03	23,74 ± 0,01	<LQ
C-T	0-10	8,91 ± 0,01	4,18 ± 0,01	1,08 ± 0,01	7,63 ± 0,01	1,18 ± 0,01	12,31 ± 0,01	6,47 ± 0,01	4,60 ± 0,01	<LQ
C-T	10-20	27,02 ± 0,01	2,57 ± 0,01	2,96 ± 0,01	21,61 ± 0,01	2,64 ± 0,01	29,15 ± 0,01	15,25 ± 0,01	12,80 ± 0,01	<LQ
C-T	20-40	13,26 ± 0,01	5,56 ± 0,01	1,53 ± 0,01	11,43 ± 0,01	1,34 ± 0,01	16,76 ± 0,01	9,19 ± 0,01	5,96 ± 0,01	<LQ
B-B	0-10	31,00 ± 0,01	2,14 ± 0,01	3,11 ± 0,01	26,28 ± 0,01	3,38 ± 0,01	37,24 ± 0,01	15,87 ± 0,01	15,83 ± 0,01	<LQ
B-B	10-20	35,02 ± 0,01	2,98 ± 0,01	3,33 ± 0,01	20,04 ± 0,01	2,65 ± 0,01	38,10 ± 0,01	17,25 ± 0,01	15,31 ± 0,01	<LQ
B-B	20-40	7,03 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,67 ± 0,01	4,03 ± 0,01	0,53 ± 0,01	7,64 ± 0,01	3,46 ± 0,01	3,07 ± 0,01	<LQ
A-B	0-10	16,02 ± 0,01	1,79 ± 0,01	1,88 ± 0,01	13,80 ± 0,01	2,81 ± 0,01	22,99 ± 0,01	9,63 ± 0,01	9,90 ± 0,01	<LQ
A-B	10-20	14,29 ± 0,01	1,89 ± 0,01	1,57 ± 0,01	13,72 ± 0,01	2,62 ± 0,01	19,70 ± 0,01	9,02 ± 0,01	8,63 ± 0,01	<LQ
A-B	20-40	16,67 ± 0,01	2,65 ± 0,01	2,00 ± 0,01	18,93 ± 0,01	3,95 ± 0,01	27,00 ± 0,01	12,24 ± 0,01	12,46 ± 0,01	29,59 ± 0,01

A concentração de Fe apresentou valor mais elevado para o sedimento B-B 0-10 cm ($26,28 \text{ mg g}^{-1}$), mostrando que não há uma relação direta da concentração de Fe com a profundidade de coleta das amostras. Alguns estudos reportam que a presença de Fe em sedimentos de rios no Nordeste estão associados à presença de esmectita e illita, que são em grande parte revestidas por oxihidróxidos de ferro, transportados até a costa.^{14,43} A presença de Fe também está associada à mineralogia local, com a presença da pirita (FeS_2), que em ambientes óxidos produzem íons férrico livres nos sedimentos.

Na avaliação dos metais denominados potencialmente tóxicos (Cd, Cr, Cu, Ni e Pb), o sedimento referente a parcela de franja B-F (20-40 cm) apresentou as maiores concentrações para Cr, Cu e Ni (respectivamente $46,26 \pm 0,01$; $238,47 \pm 0,03$ e $23,74 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$).

A Tabela 4 compara os níveis obtidos para vários estudos em sedimentos de diferentes regiões estuarinas, e os valores de referência para sedimentos TEL e PEL a partir dos valores internacionais de referência descritos por Buchman⁴⁴ e valores orientadores para solos da resolução N° 420 do CONAMA.²²

Nos sedimentos em estudo, a variação da concentração de Cd ($0,53\text{-}3,95 \text{ mg kg}^{-1}$) mostra que todas as amostras estão abaixo dos valores referência do TEL e PEL⁴⁴, porém para os valores orientadores do CONAMA²² apenas três sedimentos estão com suas concentrações abaixo do limite (B-F 10-20 cm; C-T 0-10 cm; B-B 20-40 cm), com a maior concentração na parcela A-B, 20-40 cm ($3,95 \text{ mg kg}^{-1}$). Para a concentração de Cd em outras regiões estuarinas do Brasil, Semensatto e colaboradores¹² e Pompêo e colaboradores¹⁷ mostraram níveis mais elevados que os observados no Estuário do Rio São Francisco (Tabela 4). Para Cr e Pb, os valores máximos determinados de $46,26$ e $29,59 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, ficaram inferiores aos limites TEL, PEL e CONAMA, apresentando concentrações inofensivas em termos de avaliação toxicológica.

A maior concentração de Cu nos

sedimentos se deu na amostra B-F 20-40 cm ($238,47 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo superior a todos os valores de referência, orientadores e de outras regiões do Brasil (exceto Pompêo e colaboradores¹⁷). A alta concentração de Cu e outros metais nesta estação especificamente, indicam a influência antropogênica na região, como relatado por Borges e colaboradores.⁴ O aumento dos níveis de Cu em sedimentos está associado à interação da matéria orgânica e o metal, a partir da formação de complexos com as substâncias húmicas presente.^{9,18} A parcela de bacia B-F (profundidade 20-40 cm) apresentou concentração de Ni ($23,74 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$) superior ao valor de referência TEL, porém, com concentrações inferiores a diferentes sedimentos do Brasil descritos na Tabela 4, onde os níveis máximos chegaram a 99 mg kg^{-1} no estudo de Souza e colaboradores¹⁶ e 137 mg kg^{-1} Pompêo e colaboradores.¹⁷

É possível notar que a distribuição de metais nos sedimentos está associada às variações no aporte de MO, juntamente com diferentes alterações físico-químicas que os ambientes sedimentares podem sofrer, favorecendo a disponibilidade dos metais para a incorporação biológica.⁸ Neste estudo, os elevados teores de MO associados às diferentes condições das estações de coleta (Bacia, Franja ou Transição) favoreceram a identificação e determinação de variadas concentrações de metais, algumas delas acima dos valores de referência, indicando áreas que necessitam de estudos mais frequentes, com o monitoramento e controle de atividades antrópicas na região.

4. Conclusão

Este trabalho realizou a caracterização geoquímica orgânica e inorgânica dos sedimentos de três estações do Estuário do Rio São Francisco. Os sedimentos mostraram-se constituídos de teor elevado de matéria orgânica, com característica de baixa decomposição, sendo caracterizados como

Tabela 4. Dados de comparação da concentração de metais (Al, Na, K, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni e Pb) dos sedimentos em estudo, diferentes regiões estuarinas do Brasil e valores referência

Local do Estudo	Metais (mg g ⁻¹)					Metais (mg kg ⁻¹)			
	Al	Na	K	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb
Estuário do Rio São Francisco/SE	7,03-35,02	0,60-9,85	0,67-3,33	4,03-26,28	0,53-3,95	7,64-46,26	3,46-238,47	3,07-23,74	<29,59
Mauá - Baía de Guanabara/RJ⁴	-	-	-	18,3-23,4	-	-	52,1-75,0	-	32,7 – 39,2
Ilha do Cardoso – Cananéia/SP¹²	0,11-1,62	-	0,22-4,4	0,15-2,26	<LQ-30,9	<LQ-88	<LQ-27	-	-
Estuário do Rio São Francisco/SE¹⁴	-	-	-	0,35-4,31	-	10-82	1-26	2 - 27	4 - 16
Baía de Sepetiba/RJ¹⁶	-	-	-	-	-	-	42	99	53
Guarapiranga/SP¹⁷	-	-	-	-	<LQ-21,7	16,3-165,3	29,2-2902,4	< LQ – 137,1	-
Rio Tibiri/MA¹⁸	-	-	-	-	nd	5,76-13,3	11,7-16,2	6,27 – 12,4	8,22 – 14,5
TEL	-	-	-	-	6,8	52,3	18,7	15,9	30,2
PEL	-	-	-	-	4,2	160	108	42,8	112
CONAMA	-	-	-	-	1,3	75	60	30	72

de acidez elevada, devido aos valores pH < 4,9. As condições físico-químicas dos sedimentos favorecem o processo de piritização a partir da redução bacteriana do sulfato, com a detecção de enxofre e elevadas concentrações de Fe. Além disso, a determinação de metais em comparação com os valores de referência e orientadores (TEL, PEL e CONAMA), estabeleceu dados que dão suporte a futuros estudos envolvendo ecossistemas de manguezais em regiões estuarinas, bem como, auxiliam numa possível criação de níveis referência e/ou valores orientadores destes metais por parte das autoridades brasileiras. Para fins toxicológicos em geral, as concentrações de metais como Cd, Cu e Ni em alguns sedimentos apresentaram concentrações acima dos limites referenciados pelo TEL, PEL e CONAMA, estando associados à influência da atividade antropogênica na região, culminando em áreas que podem gerar riscos aos seres humanos, necessitando de estudos futuros mais constantes para tomada de medidas de conservação e de ações mitigadoras.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação COPPETEC pela bolsa do aluno J. M. S.

Referências Bibliográficas

- ¹ de Melo, I. S.; Biodiversidade e atividades funcionais de microrganismos de manguezais do estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cnpma.embrapa.br/site_projeto_manguezais/>. Acesso em: 26 dezembro 2013.
- ² Ranjan, K. R.; Routh, J.; Ramanathan A. L.; Klump, J. V. Elemental and stable isotope records of organic matter input and its fate in the Pichavaram mangrove–estuarine sediments (Tamil Nadu, India). *Marine Chemistry* **2011**, *126*, 163. [[CrossRef](#)]
- ³ Rodrigues, S. A.; O Manguezal e a Sua Fauna. Disponível em: <<http://www.usp.br/cbm/artigos/mangue.html>>. Acesso em: 22 julho 2012.
- ⁴ Borges, A. C.; Dias, J. C.; Machado, W.; Patchineelam, S. R. Distribuição espacial de ferro, cobre e chumbo em sedimentos de manguezal em um gradiente de degradação na Baía de Guanabara (estado do Rio de Janeiro). *Química Nova* **2007**, *30*, 66. [[CrossRef](#)]
- ⁵ BRASIL. Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965. Novo código florestal, Brasília. 1965. [[Link](#)]
- ⁶ Diegues, A. C. S.; *Ecologia humana e planejamento em áreas costeiras*, 2a. ed., Núcleo de Apoio à Pesquisa sobre Populações Humanas em Áreas Úmidas Brasileiras: São Paulo - USP, 2001.
- ⁷ Garcia, K. S.; de Oliveira, O. M. C.; Queiroz, A. F. de S.; Argôlo, J. L. Geoquímica de sedimentos de manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus – BA. *Geochimica Brasiliensis* **2007**, *21*, 167. [[Link](#)]
- ⁸ Forstner, W. G. T. W.; *Metal pollution in the aquatic environment*, 2a. ed., Springer Verlag: New York, 1993.
- ⁹ Marchand, C.; Lallier-Vergès, E.; Baltzer, F.; Albéric, P.; Cossa, D.; Baillif, P. Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry* **2006**, *98*, 1. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Ranjan, R. K.; Rotuh, J.; Ramanathan, A. L.; Klump, J. V. Polycyclic aromatic hydrocarbon fingerprints in the Pichavaram mangrove–estuarine sediments, southeastern India. *Organic Geochemistry* **2012**, *53*, 88. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Ramos e Silva, C. A.; da Silva, A. P.; de Oliveira, S.R. Concentration, stock and transport rate of heavy metals in a tropical red mangrove, Natal, Brazil. *Marine Chemistry* **2006**, *99*, 2. [[CrossRef](#)]
- ¹² Semensatto Jr, D. L.; Araújo, G. C. L.; Funo, R. H. F.; Santa-Cruz, J.; Brito, D. D.

- Metais e Não-Metais em Sedimentos de um Manguezal Não-Poluído, Ilha do Cardoso, Cananéia (SP). *Revista Pesquisas em Geociências* **2007**, *34*, 25. [Link]
- ¹³ Farias, C. O.; Hamacher, C.; Wagener, A. de L. R.; Scofield, A. de L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry* **2008**, *39*, 289. [CrossRef]
- ¹⁴ Santos, E. S.; Knoppers, B. A.; Oliveira, E. P.; Leipe, T.; Santelli, R. E. Regional geochemical baselines for sedimentary metals of the tropical São Francisco estuary, NE-Brazil. *Marine Pollution Bulletin* **2009**, *58*, 601. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁵ Moreira, I. T. A.; Oliveira, O. M. C.; Triguís, J. A.; dos Santos, A. M. P.; Queiroz, A. F. S.; Martins, C. M. S.; Silva, C. S.; Jesus, R. S. Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's). *Microchemical Journal* **2011**, *99*, 376. [CrossRef]
- ¹⁶ Souza, P. S. A.; Marques, M. R. C.; Soares, M. L. G.; Pérez, D. V. Trace Metals Concentrations in Mangrove Sediments of Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil): Microwave Assisted Digestion with Nitric Acid and Aqua Regia. *Revista Virtual de Química* **2012**, *4*, 464. [CrossRef]
- ¹⁷ Pompêo, M.; Padiãl, P. R.; Mariani, C. F.; Cardoso-Silva, S.; Moschini-Carlos, V.; da Silva, D. C. V. R.; de Paiva, T. C. B.; Brandimarte, A. L. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? *Geochimica Brasiliensis* **2013**, *27*, 104. [CrossRef]
- ¹⁸ da Silva, G. S.; do Nascimento, A. S.; de Sousa, E. R.; Marques, E. P.; Brandão, A. L. M.; Corrêa, L. B.; Silva, G. S. Distribution and Fractionation of Metals in Mangrove Sediment from the Tibiri River Estuary on Maranhão Island, Amazon Region. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 323. [CrossRef]
- ¹⁹ ANA - Agência Nacional de Águas (ANA, 2014). Região Hidrográfica do São Francisco. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/SaoFrancisco.aspx>>. Acesso em: 27 Outubro 2014
- ²⁰ Santos, T. O.; Andrade, K. V. S.; Santos, H. V. S.; Castaneda, D. A. F. G.; Santana, M. B. S.; Holanda, F. S. R.; Santos, M. J. C. Caracterização estrutural de bosques de mangue: Estuário do São Francisco. *Scientia Plena* **2012**, *8*, 1. [Link]
- ²¹ Santos, E. S.; Jennerjahn, T.; Leipe, T.; Medeiros, P. R. P.; de Souza, W. F. L.; Knoppers, B. A. Origem da matéria orgânica sedimentar no delta-estuarino do Rio São Francisco, AL/SE – Brasil. *Geochimica Brasiliensis* **2013**, *27*, 37. [CrossRef]
- ²² CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>>. Acesso em: 20 Fevereiro 2014.
- ²³ Mauriel M. C. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, 2004.
- ²⁴ EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Sistema brasileiro de classificação de solos*, 2a. ed., Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Rio de Janeiro, 1999.
- ²⁵ Luczack, C. Simple standart procedure the routine determination of organic matter in marine sediment. *Hydrobiologia* **2007**, *345*, 87. [Link]
- ²⁶ Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Furlan, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Química Nova* **2000**, *23*, 472. [CrossRef]
- ²⁷ Onofre, C. R. E.; Celino, J. J.; Nano, R. M. W.; Queiroz, A. F. S. Biodisponibilidade de

- metais traços nos sedimentos de manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. *Revista de Biologia e Ciências da Terra* **2007**, 7, 65. [\[Link\]](#)
- ²⁸ Garcia, C. A. B.; Barreto, M. S.; Passos, E. A.; Alves, J. P. H. Regional Geochemical Baselines and Controlling Factors for Trace Metals in Sediments from the Poxim River, Northeast Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, 20, 1334. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁹ Madari, B. E.; Reeves, J. B.; Machado, P. L. O. A.; Guimarães, C. M.; Torres, E.; McCarty, G. W. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma* **2006**, 136, 245. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁰ Miranda, C. C.; Canellas, L. P.; Nascimento, M. T. Caracterização da matéria orgânica do solo em fragmentos de mata atlântica e em plantios abandonados de eucalipto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2007**, 31, 905. [\[CrossRef\]](#)
- ³¹ Zornoza, R.; Guerrero, C.; Mataix-Solera, J.; Scow, K. M.; Arcenegui, V.; Mataix-Beneyto, J. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils. *Soil Biology & Biochemistry* **2008**, 40, 1923. [\[CrossRef\]](#)
- ³² Tatzber, M.; Mutsch, F.; Mentler, A.; Leitzgeb, E.; Englisch, M.; Gerzabek, M. H. Determination of organic and inorganic carbon in forest soil samples by midinfrared spectroscopy and partial least squares regression. *Applied Spectroscopy* **2010**, 64, 1167. [\[CrossRef\]](#)
- ³³ Tatzber, M.; Mutsch, F.; Mentler, A.; Leitzgeb, E.; Englisch, M.; Zehetner, F.; Djukic, I.; Gerzabek, M. H. Mid-infrared spectroscopy for topsoil layer identification according to litter type and decompositional stage demonstrated on a large sample set of Austrian forest soils. *Geoderma* **2011**, 166, 162. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁴ Haberhauer, G.; Feigl, B.; Gerzabek, M. H.; Cerri, C. FT-IR spectroscopy of organic matter in tropical soils: changes induced through deforestation. *Applied Spectroscopy* **2000**, 54, 221. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁵ IAC – Instituto Agrônomo. Boletim Técnico: Valores de pH do solo determinados em água ou em solução de CaCl₂ (0,01 mol/L) e a classificação da acidez. 2a. ed. Campinas: IAC, Boletim Técnico n° 100. Disponível em: <<http://www.itograss.com.br/informativoverde/edicao97/mat06ed97.html>>. Acesso em: 16 Janeiro 2010.
- ³⁶ Firme, L. P.; *Dissertação de Mestrado*, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2003. [\[Link\]](#)
- ³⁷ Otero, X. L.; Ferreira, T. O.; Vidal-Torrado, P.; Macias, F. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system (Pai Matos island, Cananéia-Brazil). *Applied Geochemistry* **2006**, 21, 2171. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁸ Ferreira, T. O.; Vidal-Torrado, P.; Macias, F.; Otero, X.L. Are mangrove Forest substrate sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena* **2007**, 70, 79. [\[CrossRef\]](#)
- ³⁹ Ferreira, T. O.; *Dissertação de Mestrado*, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 2002. [\[Link\]](#)
- ⁴⁰ Brady, N. C.; WEIL, R.R.; *The nature and properties of soils*. 14a. ed., Pearson Prentice Hall: New Jersey, 2008.
- ⁴¹ Esteves F.A.; *Fundamentos de Limnologia*, 3ª. ed., Interciência: Rio de Janeiro, 2011.
- ⁴² Prada-Gamero, R. M.; Vidal-Torrado, P.; Ferreira, T. O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio iriri no canal de bertioga (Santos, SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo* **2004**, 28, 233. [\[CrossRef\]](#)
- ⁴³ Souza, W. F. L.; Knoppers, B. Fluxos de água e sedimentos a costa leste do Brasil: relações entre a tipologia e as pressões antrópicas. *Geoquímica Brasiliensis* **2003**, 17, 57. [\[Link\]](#)
- ⁴⁴ Buchman, M. F.; NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Responde and Restoriation Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 2008. [\[Link\]](#)