



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Geociências
Curso de Graduação em Oceanografia

TIAGO DE ABREU CARVALHO LIMA

**VARIAÇÃO TEMPORAL NA CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIFE – BA
(BRASIL)**

Salvador

2020

TIAGO DE ABREU CARVALHO LIMA

**VARIAÇÃO TEMPORAL NA CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIFE – BA
(BRASIL)**

Monografia apresentada ao Curso de
Graduação em Oceanografia, Instituto de
Geociências, Universidade Federal da
Bahia, como requisito para a obtenção do
grau de Bacharel em Oceanografia

Orientadora: Profa. Dra. Ana Cecília
Rizzatti de Albergaria Barbosa

Salvador

2020

TERMO DE APROVAÇÃO

TIAGO DE ABREU CARVALHO LIMA

VARIAÇÃO TEMPORAL NA CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE – BA (BRASIL)

Trabalho final de graduação aprovado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa (Orientadora)
Doutora em Oceanografia pela Universidade de São Paulo, USP, Brasil
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Tatiane Combi (Examinadora)
Doutora em Ciências Ambientais pela Universidade de Bologna, UNIBO, Itália
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Juliana Leonel (Examinadora)
Doutora em Oceanografia Química e Geológica pela Universidade de São
Paulo, USP, Brasil
Universidade Federal de Santa Catarina

Salvador, 2020

AGRADECIMENTOS

Sinceramente, não sei nem por onde devo começar. São tantos os sentimentos, tantas as histórias e vivências ao longo de 7 anos de faculdade. Foram tantos os amigos que fiz, as pessoas que me apoiaram. Pode ser que eu esqueça de alguns, mas saibam que mesmo não citados aqui, com toda a certeza do mundo vocês estão sendo lembrados.

Gostaria de agradecer à minha família (meus pais, meus tios, minha irmã, minha avó e todos os demais parentes), que mesmo em meio a muitos altos e baixos, mesmo com tantos problemas, eles sempre estiveram lá por mim. O apoio deles nunca me faltou e eu sei que nunca faltará.

Um agradecimento mais que especial à minha orientadora Ana Cecília, não somente por ser uma ótima pessoa e uma ótima professora, mas também por ter me aceitado como orientando e por ter tido paciência comigo. Nos momentos que até eu duvidava das minhas decisões, ela estava lá presente, me incentivando, me fazendo trilhar o caminho certo e fazendo com que eu tivesse a certeza de que eu escolhi corretamente tanto a Oceanografia, quanto seu ramo, a Oceanografia Química.

Agora a parte difícil, meus amigos, são tantos que não tenho a certeza de lembrar de todos, mas prometo tentar. Primeiramente, ao grupo Oceano 2013. O que seria de mim sem esse povo? Essa galera que todo dia me conquista de uma forma diferente, que me fizeram ser quem eu sou hoje, Ayrán, André, Rebeca, Mari, Leo, “Bia de Deus”, Jéssica, Iasmim, Andresa, Lucas, Laís, Lianne, Ailton, Matheus, Manu, Gabriel, William, Ingrid, Amanda e Tayane: cada um de vocês contribuiu para momentos inesquecíveis dentro e fora da faculdade. De verdade, sou muito grato a vocês. Ao grupo GeoqMar, que mais que companheiros de laboratório e grupo de pesquisa, formaram uma família da qual tenho o maior orgulho de fazer parte. Adrielle, Arthur, Tamires, Mari, Tati, Larissa, em especial à July que me ajudou com esse trabalho, tanto na escrita quanto nas análises, além das já citadas Ana Cecília, Iasmim e Laís. À galera da Atlanticus – Empresa Júnior, que mesmo com mil problemas, esteve sempre bastante unida e se esforçando ao máximo pelo bem da empresa. Ana Carolina, Paula, Priscila, Milena e também o pessoal já citado Tayane, Amanda, William, Jéssica, Mari e Manu. Aos demais de outros anos de Oceanografia, que sempre se reuniam no C.A. e faziam meu dia com altas resenhas e muita risada, André

Amorim, Paulinha, Giulia, Laysla, Lucas Medeiros, Júlia, Tiffany e tantos outros (o momento é de emoção, e não lembro de todos nome agora. Mas como disse antes e reitero aqui, estão sendo lembrados com certeza). Ao grupo de amigos que estão comigo fora da faculdade: Belmiro, Daniel, Ícaro, Iuri, Miguel, Mateus, Tiago e Pedro e a todos os demais, que estão comigo diariamente, me fazendo rir e vivendo momentos que serão eternos.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) por ter concedido a bolsa (4413/2019) para a realização deste projeto. Agradeço também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por ter financiado o projeto “Serviços ecossistêmicos e impactos ambientais na Baía de Todos os Santos” (441264/2017-4) e ao Instituto Kirimure por terem realizado as análises e o trabalho de campo da qual este projeto faz parte.

Agradeço também ao Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) e seus técnicos, em especial à Regina (que realizou a leitura das amostras analisadas no presente estudo), por todo o auxílio fornecido durante as análises.

Por último, mas não menos importante, afinal esse é o *Grand Finale*, um agradecimento extremamente importante a duas pessoas em especial, que estiveram comigo nesta etapa final do curso e nesses últimos anos. Espero que continuem ao meu lado sempre. Duas amigadas que tenho muito orgulho de ter cultivado e espero manter ainda por um bom tempo: Bia Mutti e Keynes. Fica aqui o meu MUITO OBRIGADO. Vocês não têm noção do quanto me fizeram bem, em especial neste último ano. Vocês podem contar comigo sempre, porque sei que vocês sempre estarão lá por mim também!!




Dedico este trabalho de final de curso a todos que sempre estiveram ao meu lado, que torceram e que acreditaram em mim

**“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.” –
Madre Teresa de Calcutá**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE SIGLAS	11
LISTA DE EQUAÇÕES	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. Introdução	18
1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	19
1.2 A Baía de Todos os Santos e o estuário do rio Jaguaripe.....	20
2. Objetivos	23
2.1 Geral.....	23
2.2 Específicos	23
3. Área de estudo	24
4. Materiais e Métodos	26
4.1 Coleta	26
4.2 Datação dos testemunhos coletados, Análise granulométrica e Análise do Carbono Orgânico Total	28
4.3 Extração, purificação e quantificação dos HPAs nas amostras.....	28
5. Resultados e Discussão	32
5.1 Datação dos testemunhos coletados, Análise granulométrica e Análise do Carbono Orgânico Total	32
5.2 Concentração da Σ HPAs para o manguezal do estuário do rio Jaguaripe	34
5.3 Fontes de HPAs para o manguezal do estuário do rio Jaguaripe.....	42
6. Conclusão	50
Referências	51

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Localização da Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil) e do estuário do rio Jaguaripe (Fonte: SANTANA, 2020). Legenda:  = Porto de Aratu;  = Porto de Salvador e  = TEMADRE 22
- Figura 2. Localização geográfica do estuário do Rio Jaguaripe e dos pontos amostrados (T4 e T5) no presente estudo 27
- Figura 3. Variação do teor de lama (%) ao longo do tempo. Legenda: A = T4', B = T5' e Prof. (cm) = profundidade..... 33
- Figura 4. Concentrações de carbono orgânico para as amostras equivalentes àquelas analisadas no presente estudo. Legenda: A = T4', B = T5' e Prof. (cm) = profundidade. 34
- Figura 5. Perfil de concentrações da Σ HPAs (ng g⁻¹ p.s.) encontradas para os testemunhos T4 (A) e T5 (B) coletados no manguezal do rio Jaguaripe. Legenda: Prof. (cm) = profundidade..... 41
- Figura 6. Padrão de distribuição dos HPAs analisados para o T4 coletado no estuário do rio Jaguaripe 42
- Figura 7. Padrão de distribuição dos HPAs analisados para o T5 coletado no estuário do rio Jaguaripe 43
- Figura 8. principais fontes de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para os testemunhos T4 (A) e T5 (B), de acordo as razões diagnósticas: $\frac{[\text{Indeno}(1,2,3\text{cdPireno})]}{([\text{Indeno}(1,2,3\text{cdPireno})] + [\text{Benzo}(\text{ghi})\text{Perileno}])}$ (InP/InP+BghiP) e a razão $\frac{[\text{Fluoranteano}]}{([\text{Fluoranteno}] + [\text{Pireno}])}$ (Flu/Flu+Pyr) 46
- Figura 9. Perfil das razões Fluo/Fluo+Pyr e InP/InP+BghiP encontradas para o testemunho 4 coletado no manguezal do rio Jaguaripe. Legenda: Prof. (cm) = profundidade 48
- Figura 10. Perfil das razões Fluo/Fluo+Pyr e InP/InP+BghiP encontradas para o testemunho 5 coletado no manguezal do rio Jaguaripe. Legenda: Prof. (cm) = profundidade 49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Coordenadas geográficas, tamanho dos testemunhos amostrados e fatias analisadas em cada testemunho amostrado	27
Tabela 2. Recuperação (%) do Padrão Interno (p-Terphenyl) encontrado para as amostras analisadas	30
Tabela 3. Concentração (ng g ⁻¹ em peso seco) dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados na amostra 329, analisada em duplicata (#329.1 e #329.2) e o desvio padrão relativo (DPR, %) calculado	31
Tabela 4. Idade estimada dos testemunhos analisados no presente estudo e análise granulométrica e concentração de carbono orgânico das amostras equivalentes àquelas analisadas no presente estudo. Legenda: N.A. = Não analisada.....	32
Tabela 5. Concentrações (ng g ⁻¹ p.s.) dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados no Testemunho 4 coletado no manguezal do Rio Jaguaripe (BA, Brasil). (∑HPAs: somatória da concentração dos 16 HPAs analisados, < LDM: concentração menor que o limite de detecção do método)	36
Tabela 6. Concentrações (ng g ⁻¹ p.s.) dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados no Testemunho 5 coletado no manguezal do Rio Jaguaripe (BA, Brasil). (∑HPAs: somatória da concentração dos 16 HPAs analisados, < LDM: concentração menor que o limite de detecção do método)	37
Tabela 7. Variação da concentração (ng g ⁻¹ p.s.) da somatória dos 16 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrada no presente estudo e em outros estudos realizados no Brasil e em outros países	39
Tabela 8. Valores das razões diagnósticas calculadas para o T4.....	45
Tabela 9. Valores das razões diagnósticas calculadas para o T5.....	45

LISTA DE SIGLAS

%COT = Concentração de carbono orgânico total

Σ HPAs = Somatória da concentração de HPAs

μm = micrômetro

$\mu\text{g L}^{-1}$ = microgramas por litro

$^{\circ}\text{C}$ = grau celsius

Ac = Acenaftileno

Ace = Acenafteno

Anth = Antraceno

BaAn = Benzo[a]Antraceno

BaPy = Benzo[a]Pireno

BbFl = Benzo[b]Fluoranteno

BePe = Benzo[ghi]Perileno

BghiP = Benzo[ghi]Perileno

BkFl = Benzo[k]Fluoranteno

BTS = Baía de Todos os Santos

Cc = Menor valor de concentração do padrão usado na construção da curva de calibração

CF:CS = Fluxo Constante:Sedimentação Constante

cm = centímetro

CPTEC = Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos

Chr = Criseno

DCM = Diclorometano

DiAn = Dibenzo[ah]Antraceno

DPR = Desvio padrão relativo

ENE = Leste-Nordeste

ESE = Leste-Sudeste

Flu = Fluoranteno

Fluo = Fluoranteno

g = grama

GC-MS = Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa

GeoqMar = Laboratório de Geoquímica Marinha
h = hora
HCl = Ácido clorídrico
HEX = Hexano
HPAs = Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPLC = Cromatografia Líquida de alta eficiência
IGeo = Instituto de Geociências
InP = Indeno[1,2,3cd]Pireno
INPE = Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Km² = kilometro quadrado
L = Litro
LDM = Limite de Detecção do Método
Lepetro = Laboratório de Estudos do Petróleo
m³ s⁻¹ = metro cúbico por segundo
m = Massa extraída da amostra
mm = milímetro
min = minuto
mL = mililitro
Naph = Naftaleno
ng g⁻¹ = Nanograma por grama
PAHs = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
Pb = Chumb
Phe = Fenantreno
Po = Polônio
p.s = peso seco
Pyr = Pireno
Rec (%) *p-Terphenyl* = Recuperação do *surrogate* em %
RELAM = Refinaria Landulpho Alves
SIM = *Singular Ion Monitoring*
TEMADRE = Terminal Marítimo de Madre de Deus
TSB = *Todos os Santos Bay*
UFBA = Universidade Federal da Bahia

USEPA = *United States Environmental Protect Agency*

Vc = Volume concentrado no extrato das amostras

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 Limite de Detecção do Método = $LDM = \frac{Cc*Vc}{M}$ 29

Equação 2 $\text{Fluo}/(\text{Fluo}+\text{Pyr}) = \frac{\text{Fluoreno}}{[\text{Fluoreno} + \text{Pireno}]}$ 46

Equação 3 $\text{InP}/(\text{InP}+\text{BghiP}) = \frac{\text{Indeno}(1,2,3-c,d)\text{pireno}}{[\text{Indeno}(1,2,3-c,d)\text{pireno}+\text{benzo}(ghi)\text{perileno}]}$ 46

RESUMO

A Baía de Todos os Santos (BTS) é uma das maiores baías do Brasil. Ela apresenta em seu entorno uma intensa atividade antrópica, que gera diversos impactos diretos e/ou indiretos sobre seus ecossistemas. O estuário do rio Jaguaripe, apesar de estar localizado a sudoeste da BTS, pode ser considerado relativamente preservado. No entanto, ele pode estar sofrendo introdução de contaminantes provenientes do transporte atmosférico. Dentre os contaminantes avaliados em sistemas aquáticos, tem-se os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Estes são compostos que possuem dois ou mais anéis benzênicos condensados cuja principal fonte para o meio ambiente ocorre através da ação do homem. Uma vez que eles podem apresentar caráter tóxico, há um interesse em avaliar sua distribuição, fontes e impactos nos ambientes aquáticos. O objetivo do presente estudo foi avaliar as mudanças temporais e a distribuição da concentração, bem como as prováveis fontes, de HPAs para o estuário do rio Jaguaripe (BTS, Bahia, Brasil). Dois testemunhos sedimentares foram coletados ao longo do manguezal do estuário em questão. A determinação dos HPAs nas amostras ocorreu através de um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas. As concentrações de HPAs totais encontradas variaram entre 20,1 a 169 ng g⁻¹ em peso seco. Esses níveis são baixos quando comparados àqueles encontrados em outros manguezais. Apesar disso, observa-se que ao longo do tempo tem ocorrido um aumento nos níveis desses contaminantes para a região. Através do cálculo de razões diagnósticas, pode-se observar que a principal fonte de HPAs para a área de estudo é a combustão de petróleo, carvão, grama e madeira. As atividades realizadas na região de estudo pela população local (como pesca, turismo e agricultura) podem ser consideradas as principais responsáveis pela introdução desses contaminantes.

Palavras-chave: Contaminação, GC-MS, manguezal, Baía de Todos os Santos, testemunhos sedimentares

ABSTRACT

The Todos os Santos Bay (TSB) is one of the biggest bays of Brazil. It is surrounded by an intense anthropic activity, that causes a lot of direct and indirect impacts in its ecosystems. The Jaguaripe river estuary, besides of being located at southwest of TSB, can be considered relatively preserved. Although, it can be suffering the introduction of contaminants from atmospheric transport. Among the contaminants evaluated in aquatic ecosystems, there are the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). These compounds have two or more condensed benzene rings and its main source to the environment is the anthropogenic activities. Once they can present toxic characteristic, there is an interest to evaluate their distribution, sources and impacts in the aquatic systems. The main objective of this study was to evaluate the temporal changes and the distribution of the concentration, as well as the sources, of PAHs to the Jaguaripe river estuary (TSB, Bahia, Brazil). For that, two sediment cores were collected over the estuary mangrove. The determination of PAHs in the samples occurred through a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer. The concentrations of total PAHs ranged from 20,1 to 169 ng g⁻¹ in dry weight. These levels are low if compared to those found in other mangroves. Although, it is observed that through time it has occurred an increase on the levels of these contaminants to the region. Through the calculation of diagnostic ratios, it can be observed that the main source of PAHs to the studied area is the oil, grass, wood, and coal combustion. The activities carried out in the region by the local population (such as fishing, tourism, and agriculture) can be considered as the responsible for the introduction of these contaminants.

Keywords: Contamination, GC-MS, mangrove, Todos os Santos Bay, sediment cores.

1. Introdução

Manguezais são ecossistemas costeiros que se encontram na região de transição entre os oceanos e os continentes de áreas tropicais e subtropicais (BERNINI, 2008; SOUZA et al., 2014). Estes ambientes são uma das áreas mais produtivas do mundo (KATHIRESAN, 2000), servindo como região de reprodução e nutrição para diversas espécies (SAHU, 2015). Sua fauna e flora apresentam grande biodiversidade e estão sujeitas ao regime de marés. Elas são adaptadas para viver em um ambiente constantemente inundado, com variações de salinidade e com sedimento inconsolidado e anaeróbico (ARAÚJO et al., 2018; BERNINI, 2008; SPALDING et al., 1997). Além disso, os manguezais cumprem um papel essencial na proteção das linhas de costa e são capazes de prover recursos naturais utilizados pelo homem (JUSOFF, 2013). Estima-se que, com base em sua diversidade, esses ecossistemas forneçam anualmente cerca de US\$ 1,6 bilhões em serviços ecossistêmicos, dando suporte aos meios de subsistência costeira do mundo (GODOY; DE LACERDA, 2015; POLIDORO et al., 2010). Os manguezais também atuam como fonte e sumidouro de nutrientes e sedimentos para outros habitats marinhos, como gramas marinha e recifes de corais (GODOY; DE LACERDA, 2015; POLIDORO et al., 2010). Outra importante função é que eles têm grande capacidade de sequestro de carbono, sendo este duas a cinco vezes maiores que florestas tropicais continentais (SAHU, 2015). Assim, esses ecossistemas são importantes não só localmente, considerando suas funções como fonte de madeira, comida e proteção de linha de costa; mas também de maneira global, considerando que eles são importantes na manutenção da vida e podem atuar como mitigadores do aumento de emissão de gases estufas na atmosfera causado pelas atividades humanas (SAHU, 2015).

Apesar de sua importância ecológica, social e econômica (KATHIRESAN, 2012), os manguezais têm sofrido, de uma maneira global, com os impactos humanos. Alguns processos e atividades antrópicas (como o aumento da expansão urbana e agrícola, as atividades industriais, as mudanças hidrológicas dos rios que sustentam as zonas costeiras, a criação de campos de carcinicultura, o lançamento de resíduos químicos, a eutrofização, o desmatamento, entre outros) têm gerado constantes pressões sobre esses ecossistemas (POLIDORO et al., 2010). Um dos problemas relacionados à

ocorrência de atividades antrópicas nas proximidades de regiões de manguezais é a introdução de compostos orgânicos e inorgânicos lançados pelo homem nesses ambientes (SAHU, 2015). O substrato dos manguezais é geralmente composto por sedimentos finos, proporcionando um maior acúmulo desses contaminantes (PAIXÃO et al., 2011). Esses compostos/elementos podem gerar impactos nesses ecossistemas (SAHU, 2015). Assim, faz-se importante avaliar a presença de contaminantes nos manguezais.

1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Dentre os contaminantes encontrados em sistemas aquáticos, tem-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (CAVALCANTE et al., 2009). Estes compostos, constituídos por dois ou mais anéis aromáticos condensados, são encontrados de maneira ubíqua no meio ambiente (FONTANA et al., 2010). Eles podem ser introduzidos nos sistemas naturais através da queima espontânea de florestas, erupções vulcânicas e exsudação natural de petróleo, além disso os HPAs podem ser encontrados no ambiente também devido à síntese biogênica (GUO et al., 2011; MEIRE, 2007). Entretanto, suas principais fontes para esses sistemas são as atividades antropogênicas, como derrames de petróleo e seus derivados, transporte marítimo, lançamentos de efluentes industriais e domésticos, deposição atmosférica úmida e/ou seca de compostos produzidos pela queima de combustíveis fósseis, escoamentos urbanos, etc (BAUMARD, 1998; DOMÍNGUEZ et al., 2010). Sua ocorrência se dá principalmente próximos a centros urbanos e industriais (LI et al., 2014), mas eles também podem ser encontrados em áreas com poucas atividades humanas, sendo introduzidos nestes ambientes através do transporte atmosférico e/ou por atividade locais (como pesca, turismo e agricultura familiar) (FONTANA et al., 2010).

Os HPAs são considerados contaminantes que se mantem no ambiente por bastante tempo, uma vez que estes apresentam elevada estabilidade química (YUNKER et al., 2002), permanecendo no ambiente por longos períodos de tempo. Além disso, alguns deles têm propriedades que os permitem bioacumular na biota (SANTOS et al., 2018). Dentre os 16 HPAs prioritários, alguns apresentam potencial efeito tóxico, com propriedades carcinogênicas, mutagênicas, teratogênicas, dentre outros (CARNEIRO et al., 2016). Assim, o

estudo da distribuição de HPAs no meio marinho tem recebido atenção especial nas últimas décadas (DE ABREU-MOTA et al., 2014; DE ALBERGARIA-BARBOSA et al., 2017; DE ALMEIDA et al., 2018; FANG et al., 2007; GUO et al., 2012; KE et al., 2002). Considerando as características tóxicas desses compostos e para propósito de monitoramento ambiental, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) fez uma lista de 16 HPAs considerados como poluentes prioritários em estudos de contaminação. Esses são: Naftaleno (Naph); Acenaftileno (Ac); Acenafteno (Ace); Fluoreno (Flu); Fenantreno (Phe); Antraceno (Anth); Fluoranteno (Fluo); Pireno (Pyr); Benzo[a]Antraceno (BaAn); Criseno (Chr); Benzo[a]Pireno (BaPy); Benzo[b]Fluoranteno (BbFl); Benzo[k]Fluoranteno (BkFl); Indeno[1,2,3cd]Pireno (InPy); Dibenzo[ah]Antraceno (DiAn); Benzo[ghi]Perileno (BePe) (BOJES; POPE, 2007).

Os HPAs possuem propriedades físico-químicas que os caracterizam como compostos hidrofóbicos e lipofílicos. Desta forma, eles tendem a associar-se com o material particulado em suspensão na atmosfera, depositando em ambientes marinhos. Assim, uma das matrizes mais usadas em estudos da distribuição de HPAs em sistemas aquáticos, como manguezais, são os sedimentos (DE ALMEIDA et al., 2018). Uma das vantagens em se estudar a distribuição de HPAs nas matrizes sedimentares é que essa determinação pode ser usada para identificar as distintas fontes destes compostos para o ambiente (YUNKER et al., 2002). Para isso, utiliza-se razões diagnósticas, onde é possível diferenciar isômeros que foram formados por processos químicos mais rápidos e sob alta energia (provenientes de fontes pirogênicas) de isômeros que foram formados por processos químicos mais lentos (provenientes de fontes petrogênicas) (SANTOS et al., 2017; SANTOS et al., 2018). Os compostos formados no primeiro processo apresentam maior estabilidade termodinâmica que aqueles formados no segundo processo.

1.2 A Baía de Todos os Santos e o estuário do rio Jaguaripe

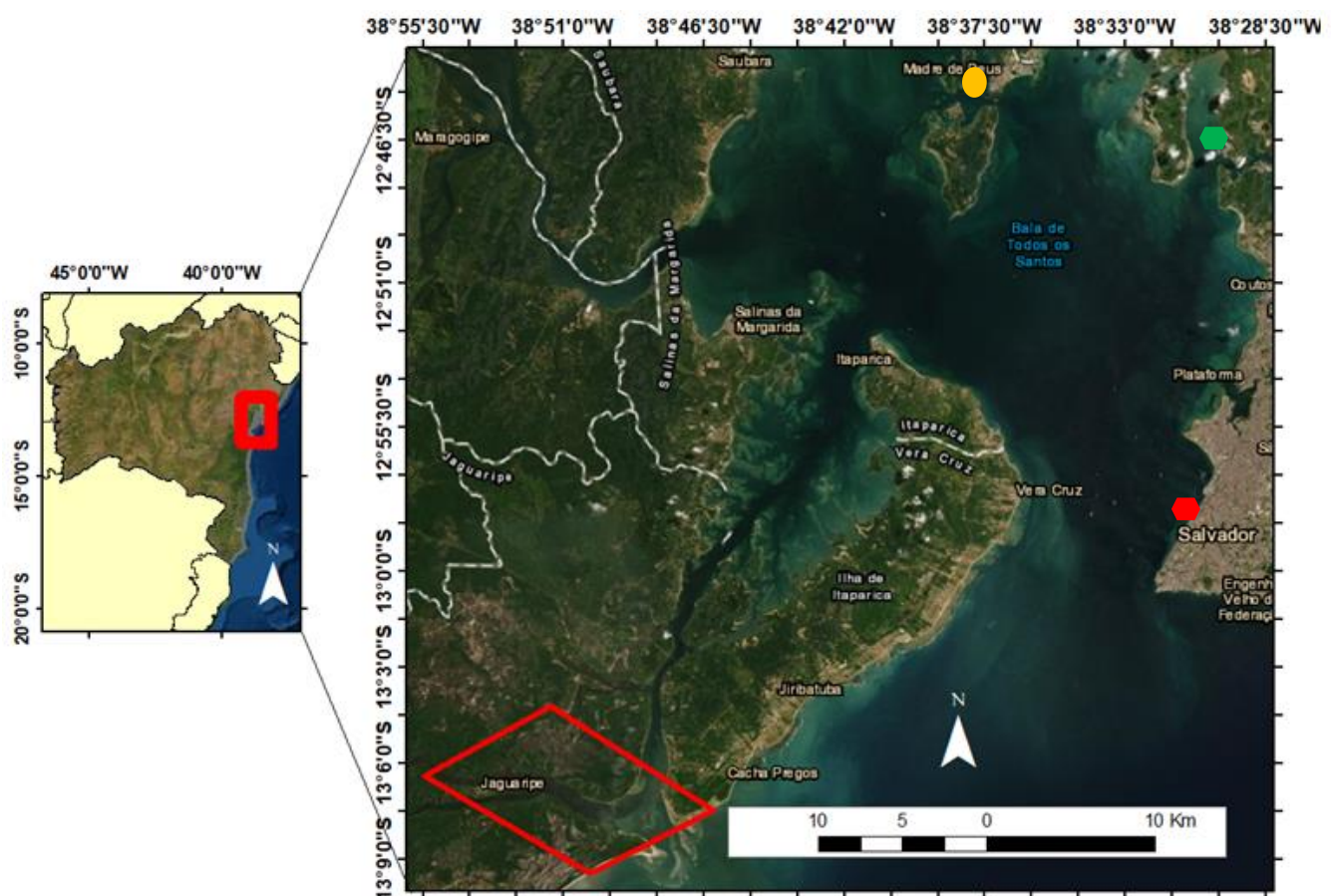
A Baía de Todos os Santos (BTS, Figura 1) está localizada no nordeste do Brasil, no estado da Bahia. Essa é a segunda maior baía do Brasil, apresentando grande importância ecológica, social, econômica e histórica ao país (CIRANO; LESSA, 2007). Dentre os ecossistemas presentes em sua região,

pode-se citar os recifes de corais, as camas de gramas marinhas, os apicuns e os manguezais. Esse último ecossistema está presente em uma área de 177,6 km² da baía (HADLICH; UCHA; DE OLIVEIRA, 2009). Apesar disso, a BTS apresenta intensa atividade antrópica, o que gera diversos impactos para todos os ambientes que se desenvolvem em seu entorno. A cidade de Salvador, por exemplo, está localizada no entorno da BTS. Ela é a maior área metropolitana do Nordeste, e a quarta maior do país, contando com uma população de aproximadamente 3 milhões de habitantes (IBGE, 2020). Esta e outras zonas urbanas são importantes fonte de contaminação para a região, por conta do esgotamento sanitário tratado e não tratado (HATJE; ANDRADE, 2009), bem como por atividades, como tráfego de carros e aviões (DA ROCHA et al., 2009). Além disso, deve-se citar a presença de indústrias, que vêm se desenvolvendo nos arredores da BTS desde 1960. Estima-se que, desde essa época, cerca de 200 indústrias já se estabeleceram na região (BRITO et al., 2016). Na BTS, tem-se o maior complexo petroquímico do hemisfério sul (Complexo Petroquímica de Camaçari; DE SOUZA, 2014) e ainda a Refinaria Landulpho Alves (RLAM), que foi incorporada à Petrobras em 1953. Esta tem capacidade instalada para produção de 323 mil barris de petróleo por dia (PETROBRAS, 2010; POMBO, 2011). Dentre outras instalações presentes na BTS, tem-se o Terminal Marítimo Almirante Álvares Câmara (TEMADRE), localizado em Madre de Deus. Ele é responsável pelo escoamento da produção da Refinaria, da Fábrica de Asfalto, de áreas de estocagem e armazenamento de derivados do petróleo e de uma malha dutoviária (BOAVENTURA; HADLICH; CELINO, 2011; PIMENTEL, 2006). Há também a presença de outros portos, como os de Salvador e Aratu, que apresentam um fluxo de mercadorias de aproximadamente 80 mil toneladas de carga exportada (HATJE; ANDRADE, 2009). Todas essas atividades têm gerado impactos nos ecossistemas presentes na BTS (HATJE; ANDRADE, 2009).

Apesar da constante pressão antrópica, há áreas na BTS que podem ser consideradas relativamente preservadas, como o estuário do rio Jaguaripe. Este ocorre ao sul da BTS, e é caracterizado por suas extensas áreas de manguezais. Devido a essa característica, esse estuário foi definido como o Pantanal Baiano. As cidades presentes na região são Castro Alves, Jaguaripe e Nazaré, cuja população é cerca de 74.000 habitantes (TOMASONI, 2005; IBGE, 2020). Nessas cidades, as principais atividades humanas presentes são a pesca e

turismo. Apesar de apresentar poucas atividades humanas, estas ainda podem ser responsáveis pela introdução de contaminantes na região. Além disso, é possível que as atividades que ocorrem nas outras localidades da BTS (como Madre de Deus) possam estar contribuindo com a inserção de HPAs para o estuário em questão devido ao transporte atmosférico. Desta forma, este estudo busca avaliar os níveis de HPAs presentes no estuário do rio Jaguaripe e se atividades humanas desenvolvidas na região da BTS podem estar afetando o estuário.

Figura 1. Localização da Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil) e do estuário do rio Jaguaripe (Fonte: SANTANA, 2020). Legenda: ● = Porto de Aratu; ● = Porto de Salvador e ● = TEMADRE



2. Objetivos

2.1 Geral

Avaliar as mudanças temporais na deposição de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para o manguezal rio Jaguaripe (Bahia, Brasil) através da análise desses compostos em testemunhos sedimentares coletados na região.

2.2 Específicos

- Verificar o grau de contaminação da região de estudo através da análise das concentrações de HPAs nos testemunhos coletados;

- Identificar possíveis fontes de HPAs para o manguezal em questão, através da aplicação de razões diagnósticas;

- Avaliar se houve mudanças temporais tanto nas concentrações de HPAs quanto em suas fontes.

3. Área de estudo

A Baía de Todos os Santos (BTS) (Figura 1) está localizada entre as coordenadas 12°39'40" S e 13°00'00" S, 38°30'00" W e 38°43'30" W. Essa região é caracterizada por apresentar clima tropical úmido. A temperatura anual média é de 25,2° C, e a taxa de precipitação anual média é em torno de 2.100 mm (INMET, 1992). Durante o período de verão, são registradas as temperaturas médias mensais mais elevadas, próximas de 30° C. Já no período de inverno tem-se as temperaturas médias mais baixas, variando entre 21° C e 22° C. De acordo com HATJE; ANDRADE, (2009), as menores taxas de precipitações (< 150 mm) ocorrem em janeiro e setembro, já as maiores taxas de precipitações (> 300 mm) ocorrem de abril a junho. Verifica-se ainda que o regime de ventos para esta região no verão demonstra uma direção preferencial de ENE, já no inverno a direção é ESE (HATJE; ANDRADE, 2009).

As águas presentes na BTS são as Tropical e Costeira. A primeira possui temperaturas maiores que 20° C e salinidade acima de 36, ocorrendo principalmente em períodos mais secos. Já a segunda é mais fria e possui menor salinidade. Sua ocorrência se dá principalmente nos meses de inverno (CIRANO; LESSA, 2007). A circulação na baía tende a ser dominada por marés (LESSA et al., 2001). Estas são do tipo semi-diurna, com amplitude média de 2,7 m. Segundo GENZ (2006), essa onda apresenta uma assimetria positiva, o que propicia a capacidade de transporte de partículas durante a maré vazante (LESSA et al., 2001).

As bacias que compõe o sistema de drenagem da BTS possuem 60.500 Km². Sua principal sub-bacia é a do rio Paraguaçu (55.317 Km²) com uma descarga média anual de 62,4 m³ s⁻¹, seguidas pelas do rio Subaé (área de drenagem de 600 Km² e descarga média de 4,5 m³ s⁻¹) e do rio Jaguaripe (área de drenagem de 2.200 Km² e descarga média anual de 9,0 m³ s⁻¹) (CIRANO; LESSA, 2007).

As baixas atividades humanas que ocorrem no estuário do rio Jaguaripe fazem com que a região possa ser considerada relativamente preservada. O tipo de sedimento superficial que ocorre neste estuário é lamoso. Somente em sua desembocadura há a ocorrência de um sedimento mais arenoso (COSTA et al., 2015). A ocorrência da vegetação de mangue no rio Jaguaripe se deu, principalmente, devido às características geológicas e às variações climáticas

que ocorreram na BTS ao longo do tempo. Nesta região, houve a presença de diversas transgressões e regressões marinhas, durante o Quaternário, que ocasionaram erosões de sedimentos, principalmente do Grupo Barreiras. A partir da regressão marinha, sedimentos finos contendo argila e silte foram depositados, formando solos hidromórficos. Esse tipo de solo favoreceu a fixação e a proliferação de plantas típicas de manguezais (LESSA et al., 2000).

4. Materiais e Métodos

4.1 Coleta

Em agosto de 2017, testemunhos sedimentares (T4 e T5) foram coletados ao longo do manguezal do rio Jaguaripe (Figura 2, Tabela 1), de forma manual e com auxílio de um testemunhador de aço inox. Esses testemunhos foram seccionados em campo da seguinte forma: do topo até 20 cm de profundidade, de 1 em 1 cm; de 20 cm até 50 cm de profundidade, de 2 em 2 cm; de 50 cm até a base, de 3 em 3 cm. Cada sub-amostra obtida foi acondicionada em bandeja de alumínio previamente calcinadas (400° C por 4 h) e armazenadas em freezer. Posteriormente, elas foram liofilizadas e guardadas em frascos de vidro calcinados. Esses testemunhos foram usados para análise de composto orgânicos. Todo material utilizado na coleta, fatiamento e armazenamento das amostras foram devidamente descontaminados a fim de permitir as análises dos compostos orgânicos em níveis traços, sem qualquer interferência. As amostras analisadas ao longo dos testemunhos foram selecionadas aleatoriamente de modo a serem analisadas pelo menos 4 amostras referentes aos topos, 3 amostras referentes ao meio dos testemunhos, 1 referente ao fundo do T4 e 3 referentes ao fundo do T5, no total, foram analisadas 8 amostras do T4 e 10 amostras do T5 (Tabela 1).

Dois outros testemunhos (T4' e T5') foram coletados próximos (a menos de 1 m de distância) aos testemunhos descritos acima. Estes foram usados para fazer as análises da taxa de sedimentação, datação, granulometria e concentração de carbono orgânico total. Esses resultados foram apresentados e discutidos em HATJE et al. (2020). No presente estudo, eles serão usados como dados complementares para avaliar a idade dos testemunhos e para verificar a distribuição dos HPAs na área de estudo e ao longo do tempo.

Figura 2. Localização geográfica do estuário do Rio Jaguaripe e dos pontos amostrados (T4 e T5) no presente estudo

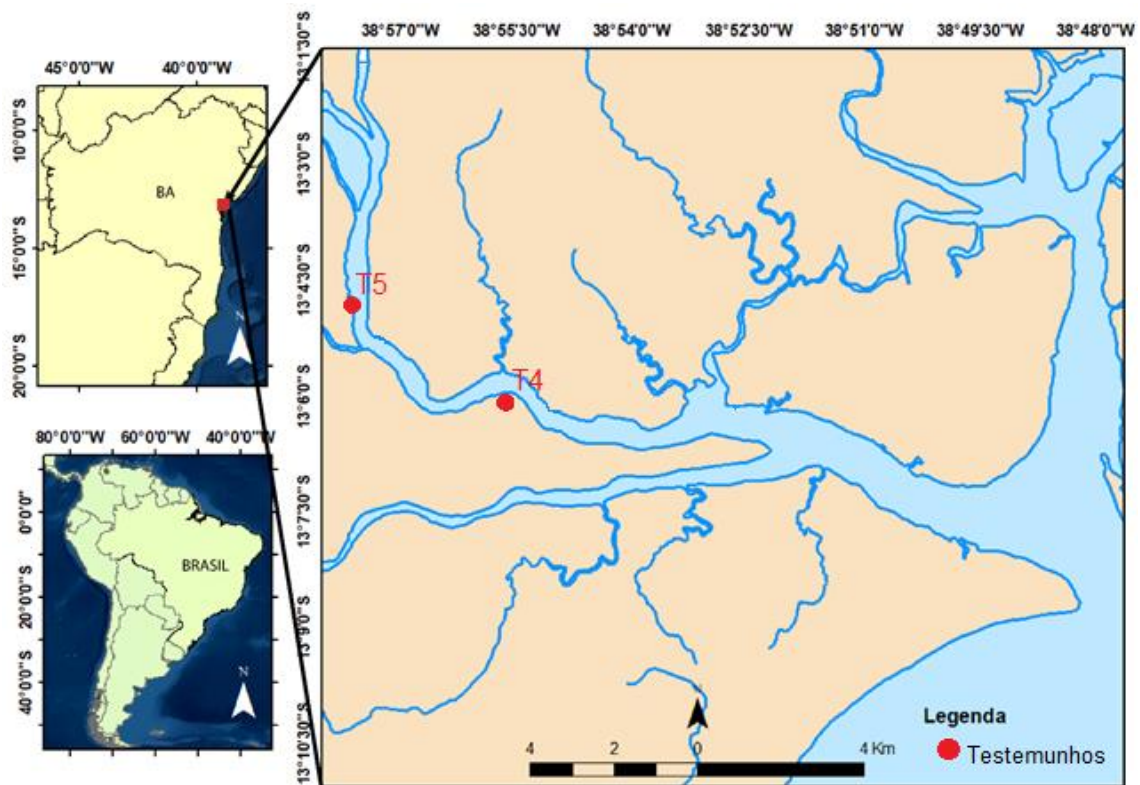


Tabela 1. Coordenadas geográficas, tamanho dos testemunhos amostrados e fatias analisadas em cada testemunho amostrado

	Latitude	Longitude	Tamanho	Fatias analisadas
T4	13°06,078' S	038°55,635' W	86 cm	0 a 1 cm 6 a 7 cm 10 a 11 cm 12 a 13 cm 20 a 22 cm 26 a 28 cm 28 a 30 cm 46 a 48 cm
T5	13°04,822' S	038°57,619' W	83 cm	0 a 1 cm 6 a 7 cm 8 a 9 cm 14 a 15 cm 24 a 26 cm 30 a 32 cm 42 a 44 cm 50 a 52 cm 62 a 64 cm

4.2 Datação dos testemunhos coletados, Análise granulométrica e Análise do Carbono Orgânico Total

As análises da taxa de sedimentação, datação, granulometria e carbono orgânico total foram realizadas nos testemunhos T4' e T5' conforme descrito em HATJE et al. (2020), sendo apresentados de forma resumida a seguir.

Para análise da taxa de sedimentação, foi utilizado o método de datação por ^{210}Pb . A atividade do ^{210}Pb foi determinada através da análise do decaimento do produto ^{210}Po por espectrometria alfa após a adição de ^{209}Po como traçador interno e digestão ácida com assistência de microondas. A datação foi obtida usando-se o modelos de Fluxo Constante:Sedimentação Constante (CF:CS).

A análise granulométrica se deu nas amostras descarbondadas (através do uso de HCl, 1 M). Nestas amostras, a matéria orgânica foi removida usando-se H_2O_2 . A presença das diferentes frações sedimentares foi avaliada usando-se um Difratorômetro de Partículas a Laser (Cilas model 1064, France). As frações sedimentares obtiveram a seguinte classificação: areia ($>0,063\text{mm}$), silte ($0,004 - 0,063\text{mm}$) e argila ($<0,004\text{mm}$). No presente estudo, serão apresentadas as porcentagens da fração lamosa (silte + argila).

A análise de carbono orgânico total se deu em frações do sedimento coletado. Essas amostras foram descarbondadas utilizando-se HCl (1 M). A determinação do carbono orgânico se deu através do uso de um Analisador Elementar acoplado a um Espectrômetro de Massa de Razão Isotópica Delta V (Thermo Fisher, USA).

4.3 Extração, purificação e quantificação dos HPAs nas amostras

As análises de HPAs foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Marinha (GeoqMar) do Instituto de Geociências (IGeo) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) em parceria com o Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro) localizado na mesma instituição.

A fim de evitar contaminação das amostras e soluções durante os procedimentos analíticos, foram utilizados somente solventes grau resíduo ou HPLC (hexano - HEX e diclorometano - DCM). A sílica e sulfato de sódio usados na purificação foram calcinados a 400°C por 4 h. Antes desses serem usados, eles foram 100% ativados em estufa (140°C por 3 h), sendo armazenados em

dessecador. O cobre usado foi ativado usando-se água destilada, acetona, DCM e HEX. Toda vidraria utilizada no processo de análise (béqueres, pipetas, colunas, tubos de extração, balões de vidro, etc) foram limpos em banho Extran (5 %) por pelo menos 8 h. Posteriormente elas foram lavados com água corrente e água destilada, secas em estufa e calcinadas em uma mufla (400° C por 4 h). A vidraria volumétrica foi seca em temperatura ambiente e descontaminada através do uso de solventes orgânicos (DCM e HEX).

Cerca de 3 g de amostra foram pesados em balança analítica. Esses foram transferidos para tubos de vidro, sendo adicionados 25 µL de *p-Terphenyl* (2000 µg L⁻¹). A extração se deu com 25 mL de DCM:HEX (1:1, v:v) em ultrassom (15 min, 50° C). A solução resultante foi transferida para balões de vidro de fundo redondo. Esse procedimento foi repetido três vezes. As soluções finais foram concentradas para aproximadamente 1 mL em um evaporador rotativo a vácuo, sendo posteriormente purificadas em uma coluna de vidro preenchida com 2 g de sílica 100% ativada (fase estacionária). Usou-se como eluente 20 mL de DCM:HEX (1:1; fase móvel). A solução final foi concentrada para 500 µL.

A quantificação dos HPAs se deu em um Cromatógrafo a Gás (Agilent 7890B; GC) acoplado a um Espectrômetro de Massa (Agilent 5977A; MS sob o modo *Singular Ion Monitoring* (SIM)). Utilizou-se uma coluna capilar de sílica (HP-5MS, 30m x 250 µm x 0,25 µm de espessura do filme). A temperatura inicial do forno foi de 100° C, com posterior aquecimento de 10° C min⁻¹ até 200° C, permanecendo por 1,5 min, seguido por 25° C min⁻¹ até 250° C mantido por 2 min, ao fim 5° C min⁻¹ até atingir 300° C. A temperatura da fonte de íons foi de 230° C e do quadrupolo 150° C. Utilizou-se Hélio de alto grau de pureza como gás de arraste a uma taxa de fluxo de 1 mL min⁻¹. A calibração interna do equipamento foi obtida através da injeção de cinco padrões com uma mistura dos HPAs analisados com concentrações variando entre 10 e 200 µg L⁻¹. O coeficiente de correlação aceito para a construção das curvas de calibração foi 0,995.

O Limite de Detecção do Método (LDM) foi calculado conforme RIBANI et al. (2004), sendo utilizada a Equação 1:

$$LDM = \frac{C_c * V_c}{M} \quad (\text{Equação 1})$$

onde, C_c = Menor valor de concentração do padrão usado na construção da curva de calibração (5000 ng L^{-1}); V_c = Volume concentrado do extrato das amostras ($0,0005 \text{ L}$) e; M = Massa extraída da amostra (3 g). O valor encontrado para o LDM foi de $0,833 \text{ ng g}^{-1}$.

Para verificar a possível interferência de contaminação laboratorial, em cada lote de doze amostras foi realizado um branco processual composto por sulfato de sódio (amostra branco). Este foi submetido ao mesmo procedimento analítico das amostras reais, sendo considerados livres de contaminação aquele conjunto de amostras as quais as concentrações de HPAs no branco processual apresentaram-se abaixo do LDM.

A recuperação do *p-Terphenyl* foi calculada em todas as amostras analisadas. Foram consideradas aceitas as amostras cuja recuperação ficou entre 50 e 130%. Aquelas que não corresponderam a este fator foram refeitas ou desconsideradas (Tabela 2).

Tabela 2. Recuperação (%) do Padrão Interno (*p-Terphenyl*) encontrado para as amostras analisadas

Amostra	Testemunho	Profundidade na coluna sedimentar (cm)	Rec. (%) <i>p-Terphenyl</i>
#236	4	0-1 cm	101
#242	4	6-7 cm	78
#246	4	10-11 cm	77
#248	4	12-13 cm	108
#256	4	20-22 cm	106
#259	4	26-28 cm	90
#260	4	28-30 cm	85
#269	4	46-48 cm	91
#279	4	74 cm	57
#284	4	89 cm	79
#306	5	0-1 cm	98
#306.2	5	0-1 cm	71
#313	5	6-7 cm	130
#315	5	8-9 cm	89
#321	5	14-15 cm	117
#329	5	24-26 cm	91
#329.2	5	24-26 cm	98
#332	5	30-32 cm	89
#338	5	42-44 cm	96
#342	5	50 cm	78
#346	5	62 cm	78
#348	5	68 cm	81

Para avaliar a precisão do método analítico, realizou-se a extração, purificação e quantificação de uma amostra em duplicata. Na Tabela 3, tem-se as concentrações encontradas, bem como o desvio padrão relativo (DPR) calculado para estas amostras. Este esteve menor que 30% em mais de 80% dos compostos, estando de acordo com o que é estabelecido pela EURACHEM (2016).

Tabela 3. Concentração (ng g^{-1} em peso seco) dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados na amostra 329, analisada em duplicata (#329.1 e #329.2) e o desvio padrão relativo (DPR, %) calculado

	#329.1	#329.2	DPR
Naftaleno	0,89	1,19	20,4
Acenaftileno	0,87	1,40	33,4
Acenafteno	0,08	0,13	37,2
Fluoreno	1,79	1,85	2,28
Fenantreno	10,7	12,5	11,0
Antraceno	1,42	2,21	31,0
Fluoranteno	11,1	13,0	11,3
Pireno	8,89	9,58	5,28
Benzo(a)Antraceno	5,88	7,67	18,6
Criseno	4,11	5,83	24,4
Benzo(a)Pireno	9,79	12,8	18,8
Benzo(b)Fluoranteno	3,30	4,14	16,0
Benzo(k)Fluoranteno	9,27	12,3	20,1
Indeno(1,2,3cd)Pireno	5,84	7,03	13,1
Dibenzo(ah)Antraceno	4,37	4,89	7,86
Benzo(ghi)Perileno	4,94	5,86	12,1

5. Resultados e Discussão

5.1 Datação dos testemunhos coletados, Análise granulométrica e Análise do Carbono Orgânico Total

A taxa de sedimentação encontrada para o T4', coletado próximo ao T4, foi $11,8 \pm 0,5$ mm ano⁻¹ conforme dados obtidos por HATJE et al., (2020). Para o T5', coletado próximo ao T5, ela foi de $12,1 \pm 0,5$ mm ano⁻¹. Considerando o tamanho dos testemunhos amostrados (Tabela 1), o testemunho T4 abrange o período de 1987 ± 3 a 2017. Para o T5, esses períodos vão de 1960 ± 3 a 2017. Na Tabela 4, tem-se as idades de cada camada sedimentar estudada no presente estudo.

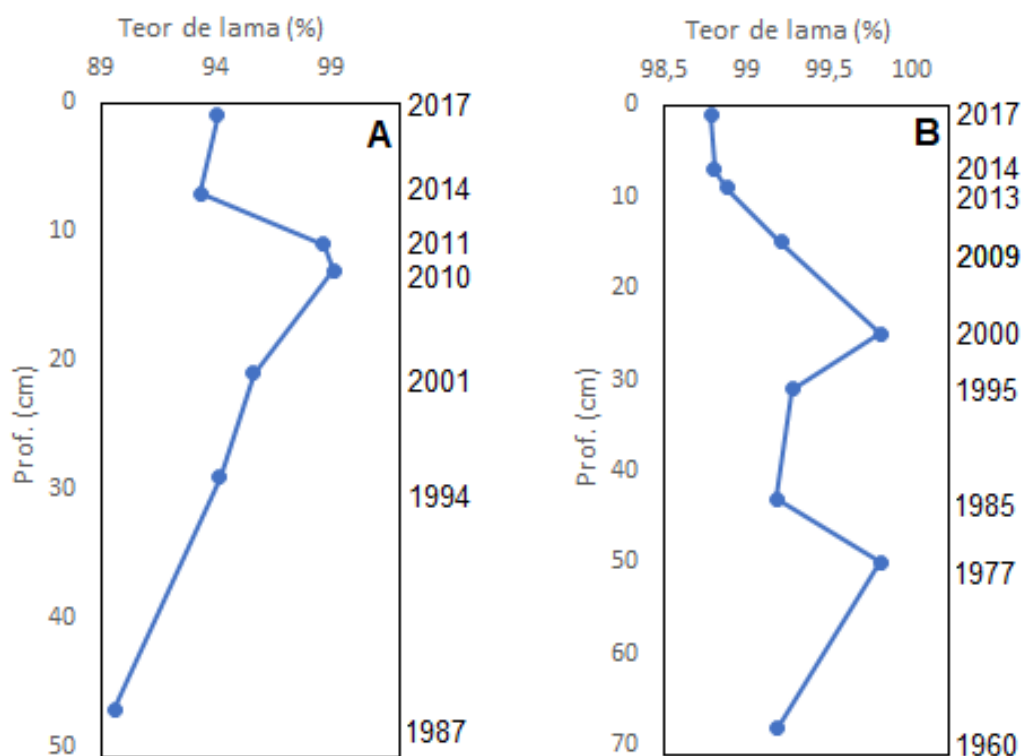
Tabela 4. Idade estimada dos testemunhos analisados no presente estudo e análise granulométrica e concentração de carbono orgânico das amostras equivalentes àquelas analisadas no presente estudo. Legenda: N.A. = Não analisada

	Profundidade (cm)	Idade estimada	Teor de lama	%COT
T4	0 a 1	2017	94,1	13,1
	6 a 7	2014 ± 0	93,3	10,2
	10 a 11	2011 ± 0	98,7	8,44
	12 a 13	2010 ± 0	99,2	8,55
	20 a 22	2001 ± 0	95,7	8,87
	26 a 28	1995 ± 1	N.A.	7,21
	28 a 30	1994 ± 1	94,2	5,98
	46 a 48	1987 ± 1	89,6	8,74
T5	0 a 1	2017	98,8	14,2
	6 a 7	2014 ± 0	98,8	13,8
	8 a 9	2013 ± 0	98,9	15,1
	14 a 15	2009 ± 0	99,2	12,2
	24 a 26	2000 ± 0	99,8	12,1
	30 a 32	1995 ± 1	99,3	8,13
	42 a 44	1985 ± 1	99,2	7,54
	50 a 52	1977 ± 2	99,8	8,42
	62 a 64	1965 ± 2	N.A.	7,11
	68 a 70	1960 ± 3	99,1	6,58

A fração granulométrica predominantes em ambos os testemunhos T4' e T5' foi lama (Tabela 5; HATJE et al. 2020). Essa foi superior a 90% em todas as amostras analisadas. Na Tabela 4, tem-se os valores de lama encontrado para as amostras equivalentes àquelas analisadas no presente estudo (que tem a

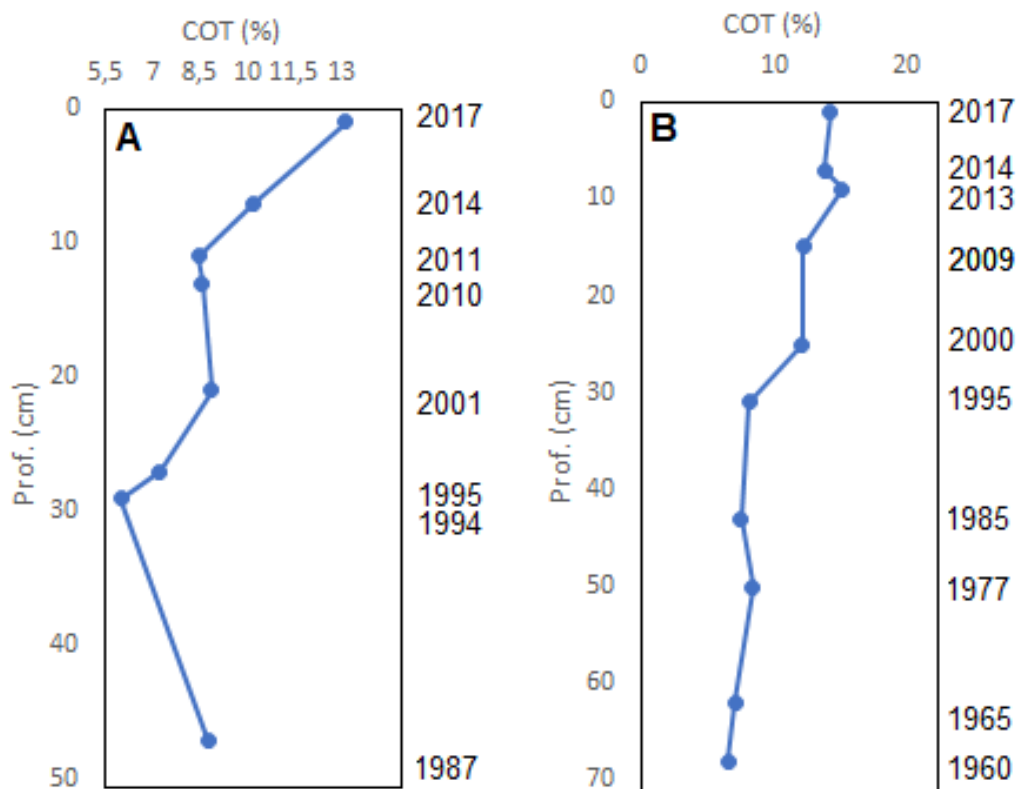
mesma idade). Na Figura 3, tem-se os perfis encontrados dessa fração para ambos os testemunhos. Percebe-se que o teor de lama pouco variou ao longo do tempo. No T4' os maiores valores de lama ocorreram em 2010 \pm 0 e 2011 \pm 0 e para o T5' os maiores teores de lama foram encontrados em 1977 \pm 2 e 2000 \pm 0.

Figura 3. Variação do teor de lama (%) ao longo do tempo. Legenda: A = T4', B = T5' e Prof. (cm) = profundidade.



As concentrações de carbono orgânico total variaram de 5,98 a 13,1 % para o testemunho T4', e de 6,58 a 15,1 % para o testemunho T5' (Tabela 4). Na Figura 4, tem-se os perfis de carbono orgânico total encontrados em ambos os testemunhos. A variação temporal na concentração deste parâmetro foi relativamente homogênea ao longo do tempo na área estudada. Não houve correlação significativa entre as concentrações encontradas e os teores de lama ($r = 0,2787$, $p = 0,2628$). Considerando que a região estudada é praticamente lamosa (com concentrações, no geral, em torno de 90%), as alterações nas concentrações de carbono orgânico total devem estar relacionadas às contribuições de diferentes fontes e não às mudanças granulométricas da região.

Figura 4. Concentrações de carbono orgânico para as amostras equivalentes às aquelas analisadas no presente estudo. Legenda: A = T4', B = T5' e Prof. (cm) = profundidade.



5.2 Concentração da Σ HPAs para o manguezal do estuário do rio Jaguaripe

Nas Tabela 5 e Tabela 6, tem-se as concentrações de HPAs encontradas nas amostras avaliadas dos Testemunhos T4 e T5, respectivamente. As concentrações de Σ HPAs (somatória da concentração dos 16 HPAs analisados) variaram de 25,6 a 169 ng g⁻¹ p.s. (em peso seco) para o T4, e de 20,1 a 99,5 ng g⁻¹ p.s. para o T5. As menores concentrações foram observadas próximas a base de ambos os testemunhos: T5 (20,1 ng g⁻¹ p.s – amostra 68 a 70 cm) e T4 (25,6 ng g⁻¹ p.s – amostra 74 a 76 cm). As maiores concentrações foram observadas no T4 (169 ng g⁻¹ p.s. - amostra 10-11 cm; 106 ng g⁻¹ p.s. – amostra 12-13 cm). Mesmo assim, foi possível observar que as concentrações médias em ambos os testemunhos foram próximas (Testemunho 4: 70,9 ± 46,9 ng g⁻¹ p.s., n = 10; e Testemunho 5: 65,2 ± 25,9 ng g⁻¹ p.s., n = 12), mostrando que a deposição dos HPAs na área estudada é homogênea.

Segundo BAUMARD et al. (1998), as concentrações da Σ HPAs encontradas no manguezal do rio Jaguaripe são características de ambientes pouco (Σ HPAs $< 100 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$) contaminados, ocorrendo pelo menos 3 pontos em que se identificou uma contaminação moderada (Σ HPAs variando de 100 a $1000 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s.}$). No entanto, o estudo realizado pelos autores ocorreu na costa oeste do Mar Mediterrâneo, em uma matriz sedimentar mais arenosa. As amostras analisadas no presente estudo, uma vez que se trata de um manguezal, são lamosas (Tabela 4). Verifica-se que a superfície de contato é maior em frações mais finas do sedimento. Além disso, a fração lamosa possui maior capacidade de troca catiônica, desta forma estes fatores contribuem para uma maior adsorção da matéria orgânica ao sedimento (ZHANG et al., 2011).

Tabela 5. Concentrações (ng g⁻¹ p.s.) dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados no Testemunho 4 coletado no manguezal do Rio Jaguaripe (BA, Brasil). (Σ HPAs: somatória da concentração dos 16 HPAs analisados, < LDM: concentração menor que o limite de detecção do método)

HPAs	0-1 cm	6-7 cm	10-11 cm	12-13 cm	20-22 cm	26-28 cm	28-30 cm	46-48 cm
Naftaleno	4,41	2,96	2,45	4,91	9,93	5,52	4,99	3,93
Acenaftileno	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	1,13	<LDM	<LDM	<LDM
Acenafteno	1,56	<LDM	1,19	1,17	1,88	1,12	<LDM	<LDM
Fluoreno	10,9	3,77	17,0	10,3	4,33	1,87	2,31	1,70
Fenantreno	39,9	14,5	110	56,5	7,47	2,71	4,44	2,37
Antraceno	2,02	<LDM	3,94	2,60	1,90	<LDM	<LDM	<LDM
Fluoranteno	10,6	3,99	7,72	5,91	11,5	5,78	6,62	3,99
Pireno	7,14	2,32	7,21	7,97	22,3	2,81	10,5	1,14
Benzo(a)Antraceno	1,95	0,83	1,47	1,48	1,47	1,32	<LDM	<LDM
Criseno	2,48	1,07	2,62	2,33	5,55	2,78	2,50	1,72
Benzo[a]Pireno	9,09	3,50	5,42	4,34	7,57	5,35	6,73	4,53
Benzo[b]Fluoranteno	3,39	1,33	2,15	1,86	2,63	1,99	2,52	1,67
Benzo[k]Fluoranteno	7,81	2,96	4,40	4,00	7,21	4,49	5,97	4,66
Indeno[1,2,3cd]Pireno	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Dibenzo[ah]Antraceno	9,44	4,01	2,26	1,63	2,30	2,07	2,56	1,45
Benzo[ghi]Perileno	2,72	1,13	1,37	1,33	2,17	1,41	1,57	1,18
HPAs Totais	114	42,9	169	106	89,3	39,2	51,5	29,1

Tabela 6. Concentrações (ng g⁻¹ p.s.) dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados no Testemunho 5 coletado no manguezal do Rio Jaguaripe (BA, Brasil). (Σ HPAs: somatória da concentração dos 16 HPAs analisados, < LDM: concentração menor que o limite de detecção do método)

HPAs	0-1 cm	6-7 cm	8-9 cm	14-15 cm	24-26 cm	30-32 cm	42-44 cm	50 - 52 cm	62 - 64 cm	68 - 70 cm
Naftaleno	3,18	1,70	1,00	1,96	0,89	0,91	<LDM	1,18	1,67	<LDM
Acenaftileno	0,85	1,10	<LDM	<LDM	0,87	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Acenafteno	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Fuoreno	2,08	1,55	1,17	1,53	1,79	<LDM	1,78	1,07	2,78	<LDM
Fenantreno	6,44	13,6	7,05	8,44	10,7	3,82	6,85	5,57	7,43	2,15
Antraceno	0,98	1,55	<LDM	1,10	1,42	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
Fluoranteno	9,65	12,3	7,01	7,34	11,0	6,91	7,50	6,63	2,97	2,59
Pireno	8,32	10,1	6,92	6,20	8,89	5,84	6,71	5,89	2,57	2,33
Benzo[a]Antraceno	4,09	5,66	4,20	3,78	5,88	4,55	4,84	3,55	1,56	1,29
Criseno	3,22	2,91	3,20	2,95	4,11	3,04	2,75	2,51	1,22	1,22
Benzo[a]Pireno	10,7	11,4	7,68	7,85	9,79	7,08	9,94	6,54	3,01	2,89
Benzo[b]Fluoranteno	3,40	3,91	2,86	2,66	3,30	2,76	3,42	2,77	1,28	1,27
Benzo[k]Fluoranteno	10,9	11,8	6,71	8,05	9,27	7,57	9,51	5,78	2,24	2,39
Indeno[1,2,3cd]Pireno	5,14	6,95	4,15	4,13	5,84	3,97	3,98	2,62	1,25	1,22
Dibenzo[ah]Antraceno	10,4	8,64	3,08	4,21	4,37	4,43	4,85	3,24	2,95	1,22
Benzo[ghi]Perileno	5,07	6,36	3,75	3,89	4,94	3,62	4,83	3,43	1,93	1,48
HPAs Totais	84,4	99,5	58,8	64,1	83,1	54,5	67,0	50,8	32,9	20,1

Ao compararmos os resultados obtidos no presente estudo com outras regiões de manguezais, podemos observar que as concentrações encontradas para o manguezal do rio Jaguaripe não são altas (Tabela 7). TAM et al. (2001) analisaram 4 áreas de manguezais em Hong Kong (China) que estão sob influência de portos, grandes cidades e de atividades de maricultura. Os autores encontraram concentrações de Σ HPAs variando entre 356 a 11.098 ng g⁻¹ p.s. Em Jiulong (China), área com a existência de atividades agrícolas e desenvolvimento de indústrias, TIAN et al. (2008) encontraram concentrações de Σ HPAs variando entre 280 e 1.075 ng g⁻¹ p.s. No Brasil, CAVALCANTE et al. (2009) analisaram sedimentos dos estuário dos rios Cocó e Ceará (Fortaleza) – regiões que possui amplo urbanismo em seu entorno – e encontraram concentrações de Σ HPAs variando de 96,4 a 2234,7 ng g⁻¹ p.s. MARTINS et al. (2011) avaliaram a região do Estuário de Santos (São Paulo) – região que possui intensa urbanização e atividade industrial em seu entorno – e encontraram concentrações de Σ HPAs que variaram de 0,06 a 8,68 µg g⁻¹ p.s. Assim, os valores encontrados no presente estudo são menores que aquelas reportadas em regiões contaminadas.

Em contrapartida, a maioria das concentrações encontradas no presente estudo foi próxima àquelas encontradas por GUIMARÃES et al. (2018), no manguezal do rio Itapicuru (Σ HPAs variando 1,98 a 43,1 ng g⁻¹ p.s) e por PEDREIRA et al. (2017). Ambas as regiões, tem pouca influência antrópica, sendo considerado um ambiente preservado. As concentrações encontradas pelos autores foram baixas. Desta forma, constata-se que o estuário do rio Jaguaripe apresenta concentrações comparáveis a de ambientes preservados (GUIMARÃES, 2018; PEDREIRA et al., 2017) e níveis de contaminação baixos quando comparados com ambientes moderadamente a altamente contaminados (BAUMARD et al., 1998b; BUDZINSKI et al., 1997; TAM et al., 2001 e; TIAN et al., 2008).

Tabela 7. Variação da concentração (ng g⁻¹ p.s.) da somatória dos 16 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrada no presente estudo e em outros estudos realizados no Brasil e em outros países

Referência	Área	Variação das concentrações	Características da região
Cavalcante (2009)	Estuários dos rios Cocó e Ceará (Brasil)	96,4 – 2234,7 ng g ⁻¹ p.s	Urbanização
Guimarães et al. (2018)	Manguezal do rio Itapicuru (Brasil)	1,98 – 43,1 ng g ⁻¹ p.s	Atividades de pesca e turismo à barco
Martins (2011)	Estuário de Santos (Brasil)	0,06 – 8,68 µg g ⁻¹ p.s	Atividade industrial e centros urbanos
Pedreira et al. (2017)	Baía de Camamu	1,17 – 313 ng g ⁻¹ p.s.	Municípios pequenos, atividades de pesca e turismo e plataforma de petróleo
Tam et al. (2001)	Manguezal de Hong Kong (China)	356 – 11098 ng g ⁻¹ p.s	Atividade portuário, intensa urbanização e atividades de maricultura
Tian et al. (2008)	Manguezal do rio Jiulong (China)	280 - 1074,5 ng g ⁻¹ p.s	Atividade industrial, maricultura e agricultura
Presente Estudo	Manguezal do rio Jaguaripe (Brasil)	20,1 – 169 ng g ⁻¹ p.s	Atividades de pesca e agricultura

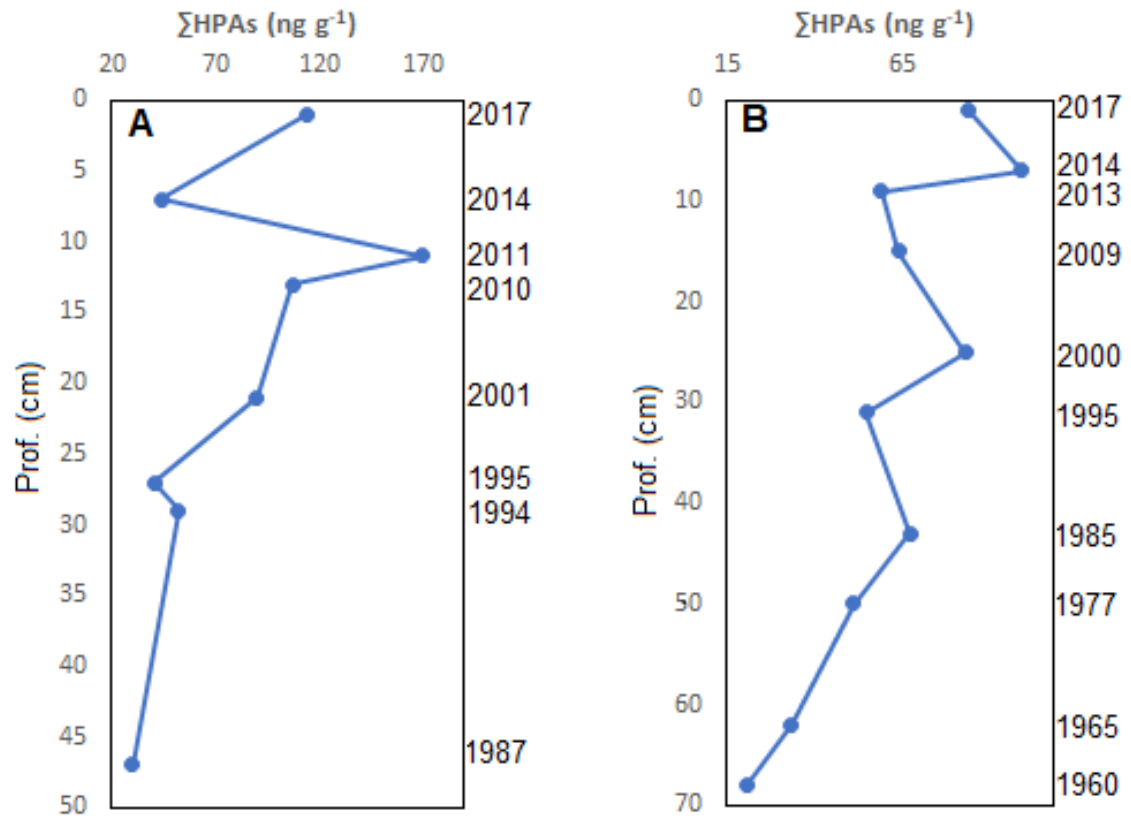
Não houve correlação significativa entre as concentrações de Σ HPAs e a porcentagem de lama presente nas amostras ($r = 0,23$ e $p = 0,40$) e entre as concentrações de Σ HPAs e de carbono orgânico total presente nas amostras ($r = 0,31$ e $p = 0,21$). O fato de não haver uma correlação significativa entre essas variáveis demonstra que a distribuição dos HPAs na região não está sendo

influenciada pela granulometria ou pela concentração de carbono orgânico total (%COT). Assim a concentração desses compostos no ambiente pode estar sendo mais influenciada pelas fontes de HPAs, deve-se considerar também que esta não-correlação pode estar atribuída ao fato de que as amostras analisadas para a granulometria e %COT foram diferentes das analisadas para a concentração de HPAs.

Na Figura 5, tem-se os perfis de concentrações da Σ HPAs para os testemunhos T4 e T5. Percebe-se que, no geral, houve um aumento da concentração destes compostos ao longo do tempo para a área de estudo. As menores concentrações apresentam-se próximas à base de ambos os testemunhos, e as maiores concentrações apresentam-se nas camadas superiores. Para o T4 observa-se que de 48 cm (1987 ± 1) até 27 cm (1995 ± 1), as concentrações da Σ HPAs apresentam-se baixas. Deste último período até aproximadamente 10 cm (2011 ± 0), essas concentrações aumentaram significativamente, havendo uma nova diminuição (embora ainda maior que aquela encontrada na base), até o topo do testemunho (2017). Segundo dados do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC/INPE), a partir do ano de 2001 foram registrados para o estado da Bahia um aumento no número de queimadas. No ano de 2014, esses registros diminuíram (CPTEC/INPE, 2020). Assim, o aumento nas concentrações Σ HPAs observadas para esses dois últimos períodos podem estar relacionadas às queimadas que ocorreram na região ou em suas proximidades.

Para o testemunho T5, observa-se que houve um aumento relativamente constante das concentrações da Σ HPAs ao longo do tempo (da base do testemunho – 1960 ± 3 – até o topo – 2017). Este testemunho encontra-se próximo à cidade de Aratuípe e segundo dados do IBGE (2020), têm ocorrido, desde 1872, nesta região um aumento populacional. Assim, os dados apontam que é possível que este aumento na população local esteja contribuindo para um aumento nos níveis de concentrações de HPAs na região.

Figura 5. Perfil de concentrações da Σ HPAs (ng g^{-1} p.s.) encontradas para os testemunhos T4 (A) e T5 (B) coletados no manguezal do rio Jaguaripe. Legenda: Prof. (cm) = profundidade



5.3 Fontes de HPAs para o manguezal do estuário do rio Jaguaripe Nas

Figura 6 e Figura 7 tem-se a o padrão dos HPAs detectados nos Testemunhos T4 e T5, respectivamente.

Figura 6. Padrão de distribuição dos HPAs analisados para o T4 coletado no estuário do rio Jaguaripe

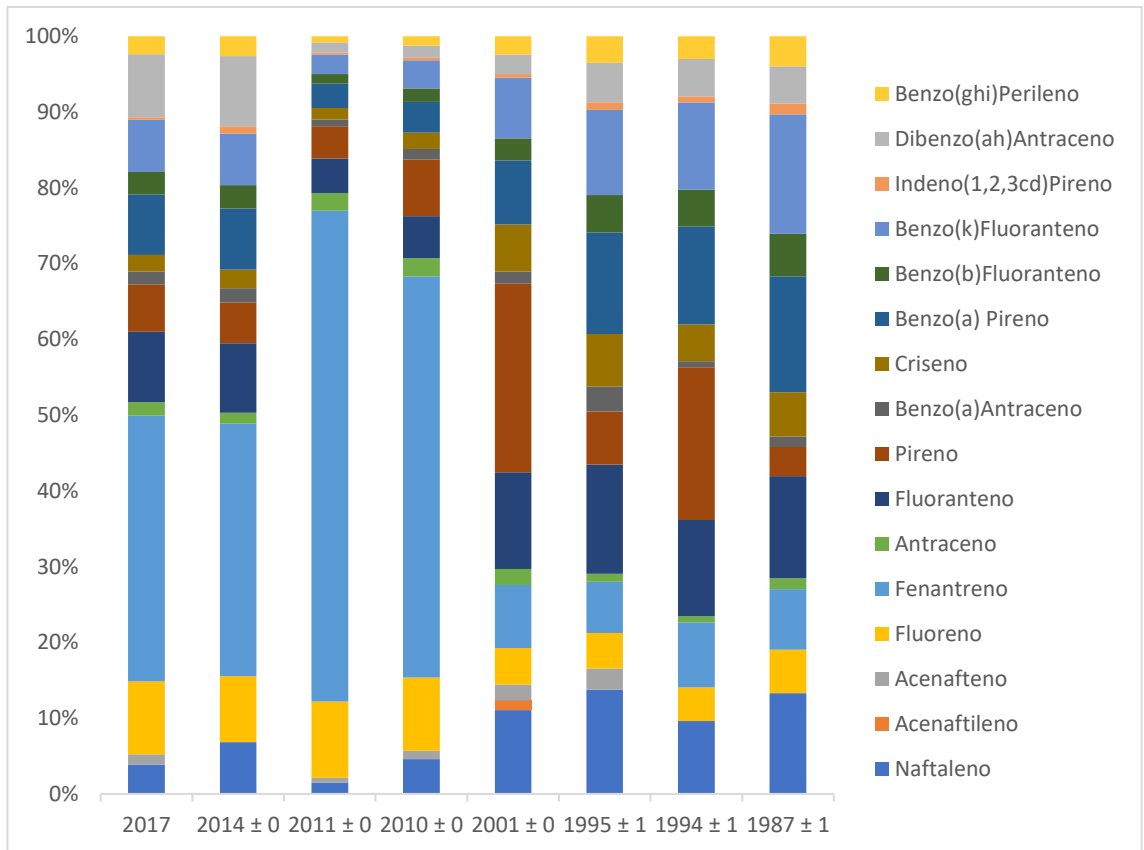
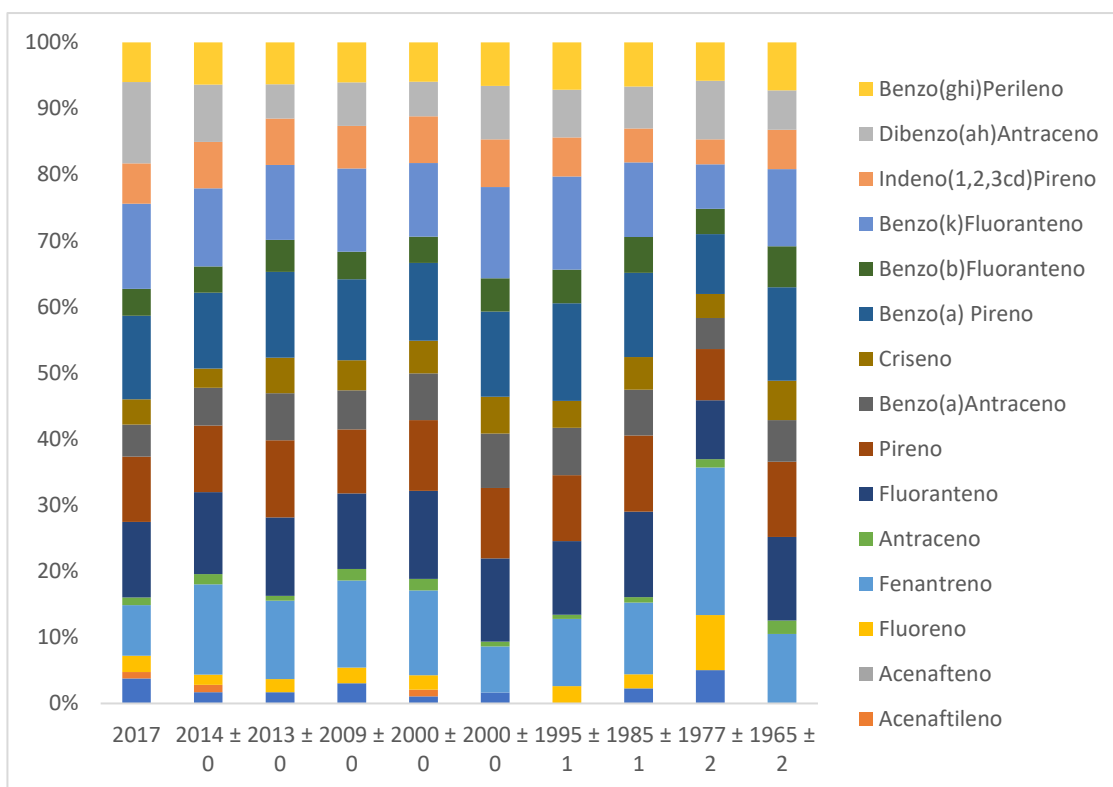


Figura 7. Padrão de distribuição dos HPAs analisados para o T5 coletado no estuário do rio Jaguaripe



Para o T4, os padrões de distribuição dos 16 HPAs prioritários demonstram que entre 1987 ± 1 e 2001 ± 0 há uma grande contribuição daqueles compostos de alta massa molecular. Isto pode indicar que para este período houve uma maior contribuição de fontes pirogênicas, este tipo de fonte tende a ser caracterizada pela predominância de compostos mais pesados (WANG; FINGAS; PAGE, 1999). Já entre os anos de 2010 ± 0 e 2017 observa-se uma ampla contribuição dos HPAs de baixa massa molecular. Devido a isto pode-se considerar que houve uma maior contribuição de fontes petrogênicas para este ambiente. Houve uma contribuição significativa de Fenantreno, durante este período. Este é um componente que se encontra em ambientes aquáticos como sendo resultado tanto de processos pirogênicos, quanto petrogênicos (REIS-HENRIQUES et al., 2009).

Para o T5, os padrões de distribuição destes contaminantes apresentam-se relativamente constantes ao longo do tempo, sendo observado que há uma maior contribuição dos HPAs de alta massa molecular para o ambiente, indicando uma contribuição de fontes pirogênicas. Segundo dados do IBGE, as populações das cidades no entorno do estuário do Jaguaripe têm aumentado ao

longo do tempo. Isto pode ser visto, por exemplo nas cidades de Maragogipe, Aratuípe e Jaguaripe, cuja população total passou de 67.881 para 72.611 (IBGE, 2020). O desenvolvimento urbano dessas cidades pode estar contribuindo para a inserção de HPAs no estuário. A expansão urbana geralmente está associada à devastação e à queima de áreas vegetadas. Segundo o CPTEC/INPE (2020), ao longo dos anos são observados períodos com números bastante elevados de queimadas. É importante considerar ainda que a população local exerce atividades como pesca e turismo à barco (ARAÚJO; MAFALDA JR.; MOREIRA, 2018; TOMASONI; TOMASONI, 2005).

A fim de melhor visualizar as possíveis fontes de HPAs para a região de estudo, foram calculadas as seguintes razões diagnósticas:

$$\text{Flu/Flu+Pir} = \frac{[\text{Fluoranteno}]}{[\text{Fluoranteno}] + [\text{Pireno}]} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\text{INP/INP+BghiP} = \frac{[\text{Indeno(1,2,3cd)Pireno}]}{[\text{Indeno(1,2,3cd)Pireno}] + [\text{Benzo(ghi)Perileno}]} \quad (\text{Equação 3}).$$

O uso de razões diagnósticas tem sido aplicado em diversos estudos para melhor compreender as fontes de onde se derivam os compostos encontrados nos ambientes (CHEN; CHEN, 2011; FANG et al., 2007; YUNKER et al., 2002). No presente estudo, foram aplicadas as razões apresentadas anteriormente, pois estas fornecem uma melhor interpretação para os dados encontrados, uma vez que representam tanto a distribuição de HPAs de baixo peso molecular, quanto a distribuição de HPAs de alto peso molecular, permitindo a diferenciação entre fontes pirolíticas e petrogênicas. Nas amostras onde concentrações individuais de HPAs estiveram abaixo do limite de detecção (LDM) aplicou-se metade desse valor (LDM/2), de modo que os cálculos pudessem ser realizados. Os resultados encontrados para as amostras analisadas estão apresentados nas Tabela 8 e Tabela 9.

Tabela 8. Valores das razões diagnósticas calculadas para o T4

	2017	2014 ± 0	2011 ± 0	2010 ± 0	2001 ± 0	1995 ± 1	1994 ± 1	1987 ± 1
Fluo/Fluo+Pyr	0,6	0,6	0,5	0,4	0,3	0,7	0,4	0,8
InP/InP+BghiP	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3

Tabela 9. Valores das razões diagnósticas calculadas para o T5

	2017	2014 ± 0	2013 ± 0	2009 ± 0	2000 ± 0	2000 ± 0	1995 ± 1	1985 ± 1	1977 ± 2	1965 ± 2	1960 ± 3
Fluo/Fluo+Pyr	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
InP/InP+BghiP	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5

Os valores da razão Flu/Flu+Pyr variaram de 0,3 a 0,8 para o T4, e de 0,5 a 0,6 para o T5 (Tabela 8 e Tabela 9). Segundo Yunker et al. (2002), valores dessa razão menores que 0,4, significam que a fonte predominante de HPAs para a região é petrogênica. Quando ela apresenta valores entre 0,4 e 0,5, a principal fonte é pirogênica, causada pela queima de combustíveis fósseis. Quando os valores são maiores que 0,5, significa que a fonte é pirogênica, causada por combustão de carvão, grama e madeira.

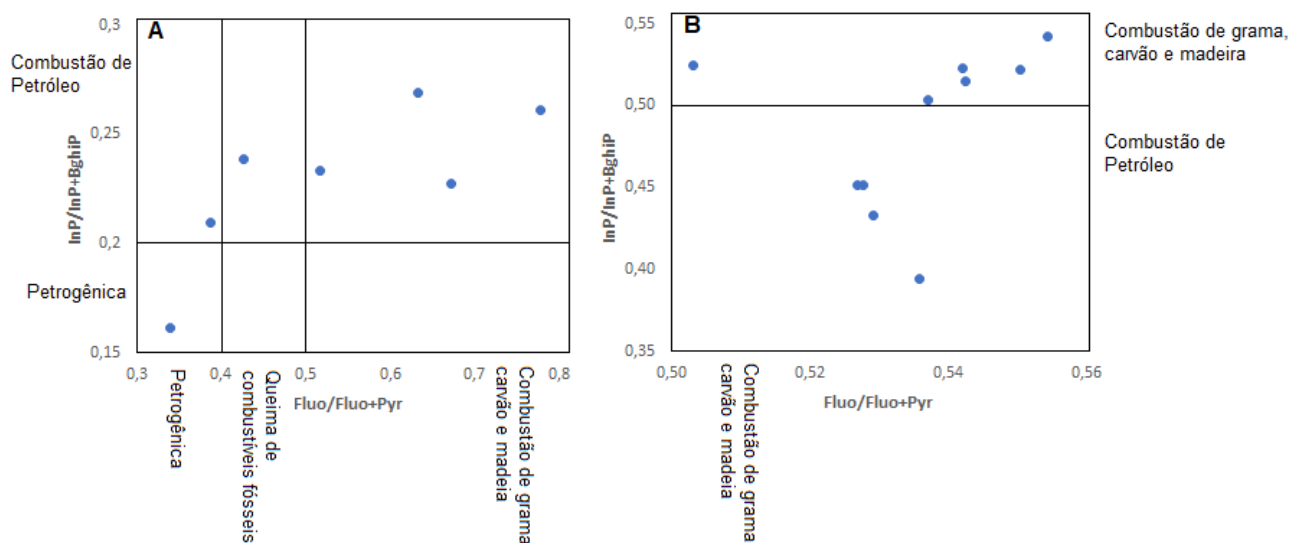
Já os valores da razão InP/InP+BghiP variaram de 0,1 a 0,3 para o T4, e de 0,4 a 0,6 para o T5 (Tabela 8 e Tabela 9). Yunker et al. (2002) estabeleceu que valores dessa razão menor que 0,2 representa que as principais fontes de HPAs são principalmente petrogênicas. Quando ela apresenta valores entre 0,2 e 0,5, significa que essas fontes são predominantemente causadas pela combustão de petróleo. Se ela apresenta valores maiores que 0,5, tem-se que as principais fontes de HPAs para o sistema são a combustão de grama, madeira e carvão.

Para facilitar a visualização das principais fontes de HPAs para o manguezal do estuário do rio Jaguaripe, na Figura 8, tem-se a plotagem dos valores obtidos para a razão Flu/Flu+Pyr em função dos valores obtidos para a razão InP/InP+BghiP em ambos os testemunhos avaliados. Para o testemunho

T4, observa-se que houve uma mistura das fontes de HPAs para o sistema. A razão Flu/Flu+Pyr, indica que esses compostos vêm tanto da queima de combustíveis fósseis, quanto da combustão de carvão, grama e madeira. Esta razão ainda aponta que somente duas amostras apresentaram fontes petrogênicas de HPAs para a região. A razão InP/InP+BghiP indicou que a principal fonte de HPAs é a combustão de petróleo, havendo uma única amostra que apresentou fonte petrogênica para a região.

Para o T5, a razão Flu/Flu+Pyr indicou que as fontes predominantes de HPAs para a região são exclusivamente pirogênicas, provindas da queima de carvão, grama e madeira. Já a razão InP/InP+BghiP indicou que as fontes predominantes destes compostos para a área amostrada são provenientes tanto da queima de carvão, grama e madeira, quanto da combustão de petróleo.

Figura 8. principais fontes de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para os testemunhos T4 (A) e T5 (B), de acordo as razões diagnósticas: $[\text{Indeno}(1,2,3\text{cdPireno})]/([\text{Indeno}(1,2,3\text{cdPireno})] + [\text{Benzo}(\text{ghi})\text{Perileno}])$ (InP/InP+BghiP) e a razão $[\text{Fluoranteno}]/([\text{Fluoranteno}] + [\text{Pireno}])$ (Flu/Flu+Pyr)



Nas Figura 9 e Figura 10, tem-se os perfis das razões diagnósticas calculadas para os testemunhos T4 e T5, respectivamente. Para o T4, é possível observar que da base a 20 cm (2001 ± 1), os valores de Flu/Flu+Pyr tem um perfil “zig-zag” ao longo do tempo, atingindo seus menores níveis neste último período. Assim, há uma alternância de fontes petrogênica e de queima de carvão, madeira e grama. Deve-se destacar que, neste período, foram

encontradas as menores concentrações da Σ HPAs para o T4. Assim, essa variação pode estar relacionada a baixa presença de HPAs na região e não a uma mudança nas fontes. De 20 cm (2001 \pm 1) até o topo (2017), essa razão aumenta, indicando que houve um aumento da contribuição da queima de carvão, grama e madeira para os HPAs depositados na região. Ainda para o T4, os valores da razão $\text{InP}/\text{InP+BghiP}$ diminuem da base (1987 \pm 1) para o topo (2017), mostrando que em tempos mais recentes houve um aumento da contribuição petrogênica para a região de estudo.

Para o testemunho T5, observa-se que a razão $\text{Fluo}/\text{Fluo+Pyr}$ é relativamente constante ao longo de todo testemunho, indicando que a principal fonte de HPAs para a região é a queima de grama, carvão e madeira. Já os valores da razão $\text{InP}/\text{InP+BghiP}$ para o T5 aumentaram ao longo do tempo, também indicando um aumento da contribuição da queima de grama, carvão e madeira como fonte de HPAs para a região de estudo.

No geral a maior contribuição de HPAs para a região tem ocorrido devido a queima de grama, carvão e madeira, podemos então considerar que as queimadas tem sido o principal contribuinte destes compostos para o ambiente, não descartando a contribuição da queima de combustíveis fósseis decorrentes das atividades locais como pesca e turismo à barco.

Figura 9. Perfil das razões Fluo/Fluo+Pyr e InP/InP+BghiP encontradas para o testemunho 4 coletado no manguezal do rio Jaguaripe. Legenda: Prof. (cm) = profundidade

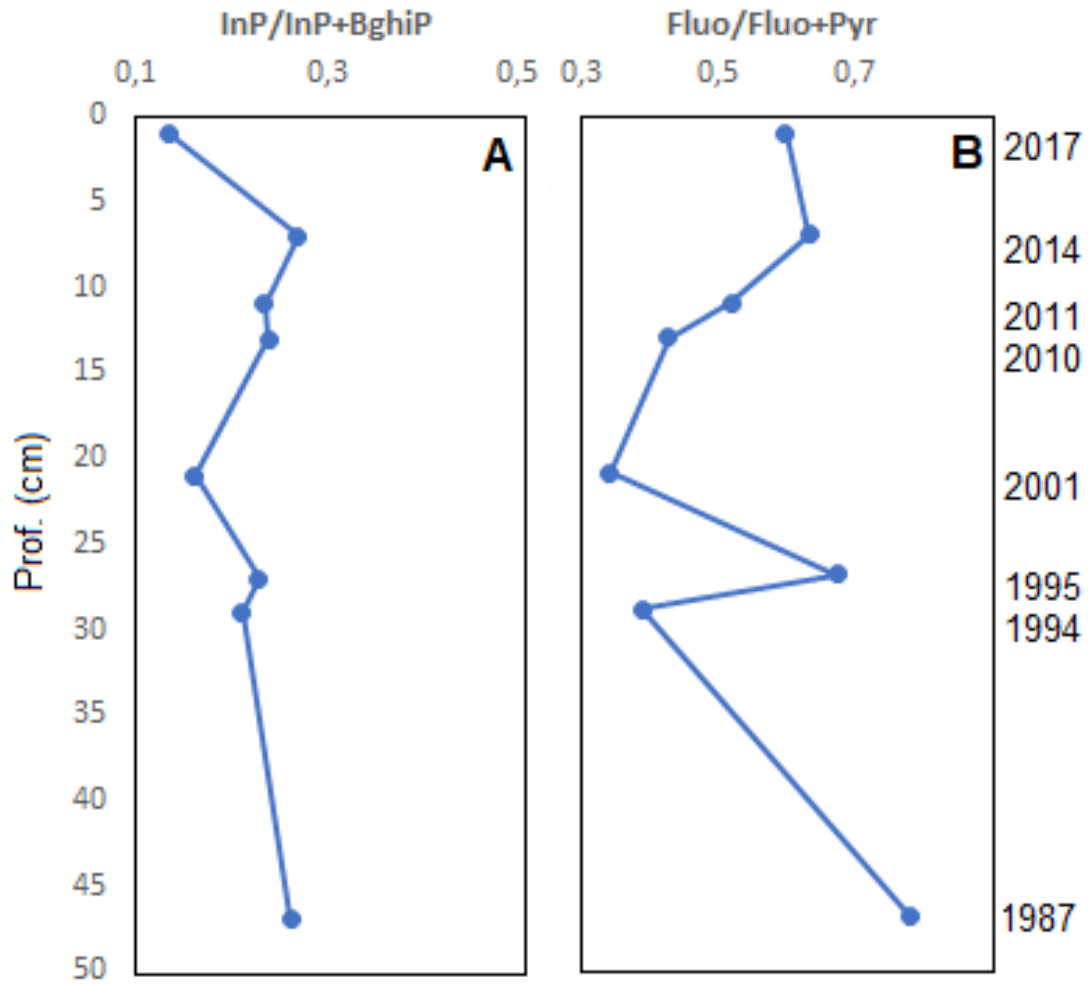
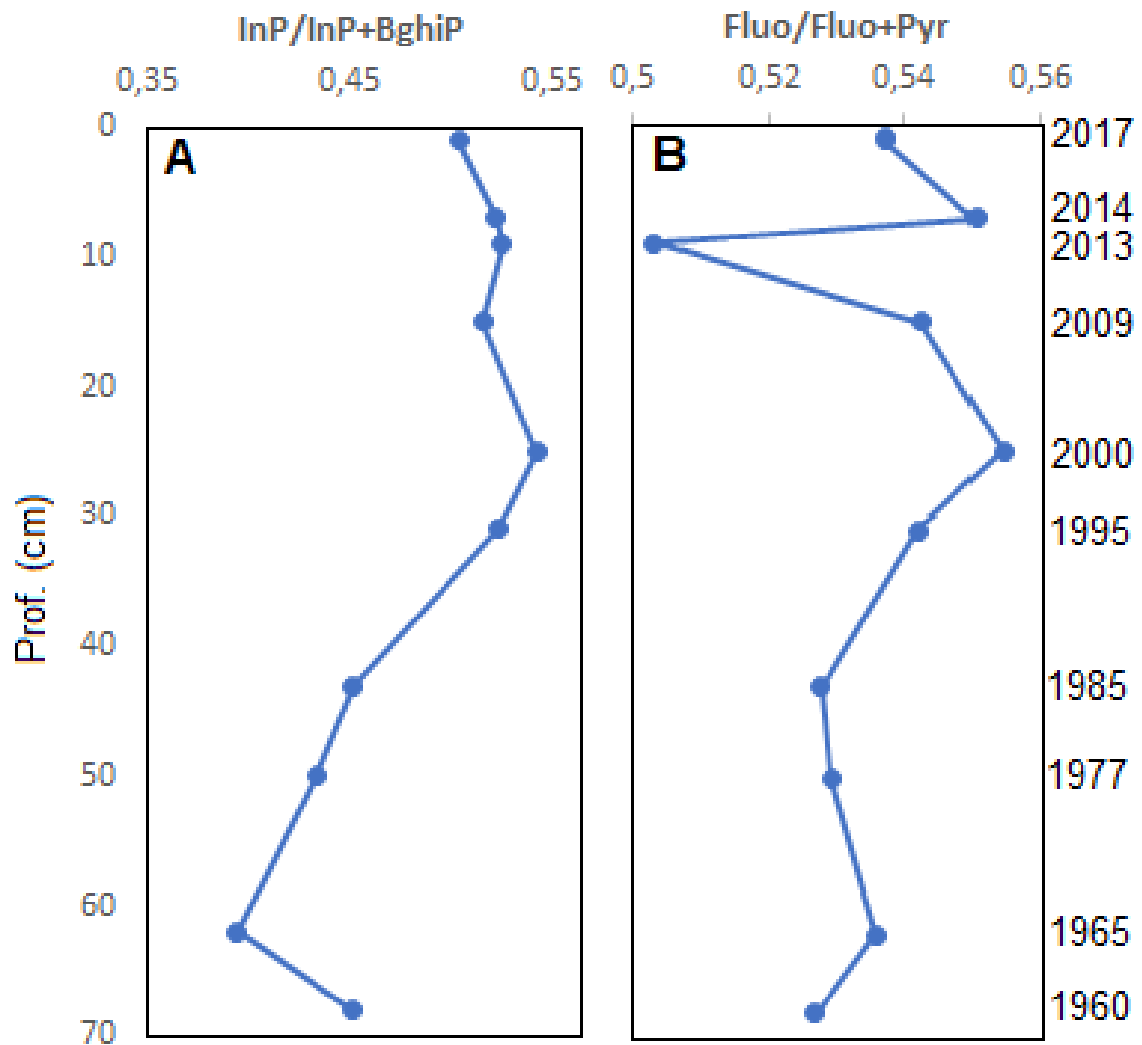


Figura 10. Perfil das razões Fluo/Fluo+Pyr e InP/InP+BghiP encontradas para o testemunho 5 coletado no manguezal do rio Jaguaripe. Legenda: Prof. (cm) = profundidade



6. Conclusão

O manguezal do estuário do rio Jaguaripe apresenta-se pouco contaminado por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Entretanto, a concentração destes compostos tem aumentado ao longo do tempo, assim como a população em seu entorno e a ocorrência de atividades antrópicas na região. A principal fonte destes compostos para o estuário é a queima de grama, carvão e madeira ocasionada pelas queimadas da vegetação local. Essa contribuição tem aumentado devido ao processo de urbanização que a região localizada ao entorno do estuário vem sofrendo. Há também a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos petrogênicos provindos das atividades de pesca e turismo que ocorrem na região. Considerando o regime de ventos da região (ENE no verão e ESE no inverno) não se pode inferir que as atividades existentes na BTS não contribuem coma introdução de HPAs para o estuário do rio Jaguaripe.

Referências

ARAÚJO, L. S. DE; MAFALDA JR., P. O.; MOREIRA, Í. T. A. Avaliação de HPAs nos manguezais dos Estuários dos Rios São Paulo e Jaguaripe, Bahia de Todos os Santos, Bahia. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 5, n. 10, p. 599–606, 2018.

ARAÚJO, L. et al. Structure of a disturbed mangrove in the Rio Parnaíba delta, Piauí, northeast Brazil. **Feddes Repertorium**, v. 129, n. 2, p. 75–91, 2018.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SEDIMENTS AND MUSSELS OF THE WETERN MEDITERRANEAN SEA. **Environmental Toxicology**, v. 17, n. 5, p. 765–776, 1998a.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 36, n. 8, p. 577–586, 1998b.

BERNINI, E. **Estrutura da cobertura vegetal e produção de serapilheira da floresta de mangue do estuário do rio paraíba do sul, estado do rio de janeiro, brasil elaine bernini**. [s.l: s.n.].

BOAVENTURA, S. F.; HADLICH, G. M.; CELINO, J. J. Índices de contaminação de metais traço em encostas, manguezais e apicuns, Madre de Deus, Bahia. **Geociencias**, v. 30, n. 4, p. 631–639, 2011.

BOJES, H. K.; POPE, P. G. Characterization of EPA's 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tank bottom solids and associated contaminated soils at oil exploration and production sites in Texas. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 47, n. 3, p. 288–295, 2007.

BRITO, G. B. et al. Baseline trace elements in the seagrass *Halodule wrightii* Aschers (Cymodoceaceae) from Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 335–342, 2016.

BUDZINSKI, H. et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 85–97, 1997.

CARNEIRO, C. et al. Occurrence and Sources of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples along the Aurá River (Northern Brazil). **Geochimica Brasiliensis**, v. 30, n. 301, p. 26–32, 2016.

- CAVALCANTE, R. M. et al. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 2, p. 328–335, 2009.
- CHEN, C. W.; CHEN, C. F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, n. 5–12, p. 417–423, 2011.
- CIRANO, M.; LESSA, G. C. OCEANOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BRAZIL. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, n. 4, p. 363–387, 2007.
- COSTA, P. et al. Are there general spatial patterns of mangrove structure and composition along estuarine salinity gradients in Todos os Santos Bay? **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 166, p. 1–9, 2015.
- DA ROCHA, G. O. et al. Quantification and source identification of atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes at three sites in Salvador Basin, Brazil, impacted by mobile and stationary sources. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 680–692, 2009.
- DE ABREU-MOTA, M. A. et al. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. **Chemosphere**, v. 103, p. 156–163, 2014.
- DE ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. et al. Mugil curema as a PAH bioavailability monitor for Atlantic west sub-tropical estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 609–614, 2017.
- DE ALMEIDA, M. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 137, p. 399–407, 2018.
- DE SOUZA, D. S. **CENTRO INDUSTRIAL DE ARATU: UMA HISTÓRIA CRONOLÓGICA DAS VICISSITUDES**. [s.l: s.n.].
- DOMÍNGUEZ, C. et al. Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from Sundarban mangrove Wetland, India. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 59, n. 1, p. 49–61, 2010.

EURACHEM, C.-W. G. **Guide to Quality in Analytical Chemistry - An Aid to Accreditation**. [s.l: s.n.]. v. 3

FANG, M. DER et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 8, p. 1179–1189, 2007.

FONTANA, L. F. et al. **Superficial distribution of aromatic compounds and geomicrobiology of sediments from Suruí Mangrove, Guanabara Bay, RJ, Brazil**. Anais da Academia Brasileira de Ciencias. **Anais...**2010

GENZ, F.; LESSA, G.; CIRANO, M. The Impact of an Extreme Flood upon the Mixing Zone of the Todos os Santos Bay, Northeastern Brazil. **Journal of Coastal Research**, n. 39, p. 707–712, 2006.

GODOY, M. D. P.; DE LACERDA, L. D. **Mangroves response to climate change: A review of recent findings on mangrove extension and distribution**. Anais da Academia Brasileira de Ciencias. **Anais...**2015

GUIMARÃES, L. M. **MUDANÇAS TEMPORAIS NA QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA DEPOSITADA NO ESTUÁRIO DO RIO ITAPICURU-BA, BRASIL**. [s.l: s.n.].

GUO, C. L. et al. Effect of Exposure Time, Contamination Level, and Type of PAH Compound on Biodegradation Capacity of Mangrove Sediment. **Soil and Sediment Contamination**, v. 21, n. 3, p. 291–304, 2012.

GUO, Y. et al. Sources, distribution, and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Environmental Health**, v. 73, n. 9, p. 22–25, 2011.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M.; DE OLIVEIRA, T. L. **Distribuição de apicuns e de manguezais na Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil**. Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. **Anais...**2009

HATJE, V. et al. Blue carbon stocks, accumulation rates, and associated spatial variability in Brazilian mangroves. **Limnology and Oceanography**, p. 1–14, 2020.

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. DE. **Baía de todos os santos: aspectos oceanográficos**. [s.l: s.n.].

JUSOFF, K. Malaysian mangrove forests and their significance to the coastal marine environment. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 22, n. 4, p. 979–1005, 2013.

KATHIRESAN, K. A review of studies on Pichavaram mangrove, southeast India.

- Hydrobiologia**, v. 430, n. 1–3, p. 185–205, 2000.
- KATHIRESAN, K. Importance of mangrove ecosystem. **International Journal of Marine Science**, v. 2, n. 10, p. 70–89, 2012.
- KE, L. et al. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in a mangrove swamp in Hong Kong following an oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 45, n. 1–12, p. 339–347, 2002.
- LESSA, G. C. et al. **A reevaluation of the late quaternary sedimentation in Todos os Santos Bay (BA), Brazil**. Anais da Academia Brasileira de Ciencias. **Anais...**2000
- LESSA, G. C. et al. **The tides and tidal circulation of Todos os Santos Bay, northeast Brazil: A general characterization**. Anais da Academia Brasileira de Ciencias. **Anais...**2001
- LI, F. et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 2, p. 590–596, 2014.
- MARTINS, C. C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, n. 5–12, p. 452–458, 2011.
- MEIRE, R. O.; PEREIRA, M. D. S. Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Áreas de Proteção Permanente no Sudeste brasileiro. **Ciência e Conservação na Serra dos Órgãos**, p. 2–13, 2007.
- PAIXÃO, J. F. et al. Integrated assessment of mangrove sediments in the Camamu Bay (Bahia, Brazil). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 403–415, 2011.
- PEDREIRA, R. M. A. et al. A tropical bay as a reference area defined by multiple lines of evidences. **Marine Pollution Bulletin**, v. 123, n. 1–2, p. 291–303, 2017.
- PIMENTEL, M. S. A influência da instalação do Terminal Almirante Alves Câmara nos índices socioeconômicos do Município de Madre de Deus. **Caderno de Pesquisa NPGA**, v. 3, n. 1, p. 1–22, 2006.
- POLIDORO, B. A. et al. The loss of species: Mangrove extinction risk and geographic areas of global concern. **PLoS ONE**, v. 5, n. 4, 2010.
- POMBO, F. **GESTÃO DA DEMANDA DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DE REFINO DE PETRÓLEO: DESAFIOS E OPORTUNIDADES DE RACIONALIZAÇÃO**.

[s.l: s.n.].

REIS-HENRIQUES, M. A. et al. Efectos del fenantreno y el nitrito en juveniles del róbalo, *Dicentrarchus labrax*, mediante el uso de enzimas hepáticas biotransformadoras, fluorescencia biliar y micronúcleos como biomarcadores. **Ciencias Marinas**, v. 35, n. 1, p. 29–40, 2009.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

SAHU, S. C. Mangrove Area Assessment in India: Implications of Loss of Mangroves. **Journal of Earth Science & Climatic Change**, v. 06, n. 05, 2015.

SANTANA, J. DE S. **Mudanças temporais na matéria orgânica depositada no manguezal do estuário do Rio Jaguaripe (BA, Brasil)**. [s.l: s.n.].

SANTOS, M. M. DOS et al. PAHs diagnostic ratios for the distinction of petrogenic and pirogenic sources: applicability in the Upper Iguassu Watershed - Parana, Brazil. **Brazilian Journal of Water Resources**, v. 22, n. 9, p. 14, 2017.

SANTOS, E. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in superficial water from a tropical estuarine system: Distribution, seasonal variations, sources and ecological risk assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 127, p. 352–358, 2018.

SOUZA, I. DA C. et al. Matching pollution with adaptive changes in mangrove plants by multivariate statistics. A case study, *Rhizophora mangle* from four neotropical mangroves in Brazil. **Chemosphere**, v. 108, p. 115–124, 2014.

SPALDING, M.; BLASCO, F.; FIELD, C. **World mangrove atlas**. [s.l: s.n.].

TAM, N. F. Y. et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 2, p. 255–263, 2001.

TIAN, Y. et al. PAHs contamination and bacterial communities in mangrove surface sediments of the Jiulong River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 57, p. 707–715, 2008.

TOMASONI, M. A.; TOMASONI, S. M. R. P. **A dimensão geoambiental da região do recôncavo sul - Bahia**. Anais do X Encontro de Geógrafos da América Latina. **Anais...**2005

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v. 843, n. 1–2, p. 369–411, 1999.

YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v.

33, p. 489–515, 2002.

ZHANG, W. et al. Enhancement of phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium. **Chemosphere**, v. 83, n. 3, p. 302–310, 2011.