



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

PROGRAMA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:

GEOLOGIA AMBIENTAL, HIDROGEOLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS

TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL POR
CONTAMINANTES INORGÂNICOS NAS REGIÕES NORTE E
NORDESTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BAHIA –
BRASIL)**

AMANDA SANTOS SILVA

SALVADOR

2017

**AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL POR
CONTAMINANTES INORGÂNICOS NAS REGIÕES NORTE E
NORDESTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BAHIA –
BRASIL)**

AMANDA SANTOS SILVA

Orientadora: Profa. Dra. Olivía Maria Cordeiro de Oliveira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Geologia, Área de Concentração: Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos.

AMANDA SANTOS SILVA

SALVADOR

2017

Silva, Amanda Santos
Avaliação da distribuição temporal por contaminantes
inorgânicos nas regiões norte e nordeste da Baía de Todos os
Santos (Bahia-Brasil) / Amanda Santos Silva. -- Salvador, 2017.
88 f.

Orientadora: Olívia Maria Cordeiro de Oliveira.
Tese (Doutorado - Geologia Ambiental Hidrogeologia e
Recursos Hídricos) -- Universidade Federal da Bahia, Instituto
de Geociências, 2017.

1. Metais. 2. Testemunho. 3. Baía de Todos os Santos. I.
Oliveira, Olívia Maria Cordeiro de. II. Título.

AMANDA SANTOS SILVA

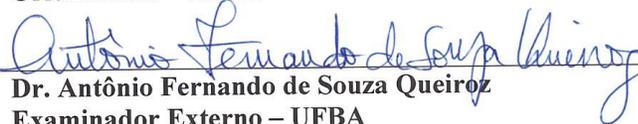
**“AVALIAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO TEMPORAL POR
CONTAMINANTES INORGÂNICOS NAS REGIÕES NORTE
E NORDESTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS (BAHIA -
BRASIL).”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do Grau de Doutor em Geologia na área de concentração em Geologia Ambiental, Hidrogeologia e Recursos Hídricos, em 28/09/2017.

TESE APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA:



Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira
Orientadora – UFBA



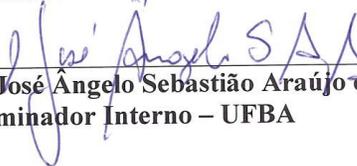
Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz
Examinador Externo – UFBA



Dra. Rita Maria Weste Nano Carvalho
Examinador Externo – UFBA



Dra. Ilene Matanó Abreu
Examinador Externo – UFBA



Dr. José Ângelo Sebastião Araújo dos Anjos
Examinador Interno – UFBA

Salvador – BA
2017

Às minhas filhas, Marina e Luísa, com todo meu amor.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Profa. Dra. Olívia Maria Cordeiro de Oliveira por disponibilizar os laboratório do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA) e pelo incentivo à pesquisa científica.

Ao Instituto de Física Nuclear, em especial: Prof. Dr. Guilherme Camargo Lessa e Dr. Saulo Spanó, pelo fundamental auxílio na coleta dos testemunhos. E também ao Prof. Dr. José Roberto pela contribuição com a análise elementar de carbono e nitrogênio.

À Dra. Ana Cecília Rizatti de Albergaria Barbosa pelo apoio com a coleta dos testemunhos, orientações na discussão dos resultados e correção de texto.

À Dra. Vanessa Hatje, e sua equipe, pelas orientações e contribuições na abertura dos testemunhos durante o desenvolvimento deste Projeto.

Ao Prof. Dr. João Adauto de Souza Neto, Elvis Joacir de França e Gilberto Nascimento da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, pelo apoio com as análises de datação.

À Dra. Ilene Abreu pela disponibilidade e apoio fundamental durante todas as fases deste projeto.

Aos colegas e amigos do Curso de Pós-Graduação em Geologia, Nara Flora, Rodrigo Alves, Jaqueline e Manoel Vítor, pelos conselhos e contribuições.

Aos grandes amigos, Antônio Bomfim, Valdinéia Vinhas, Mônica Cunha e Fabiane Santos pela amizade, palavras de incentivo e todo apoio essencial para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Às amigas: Martha Eloy, Letícia Rios, Dayanne Monteiro e Sheila Bonfim pela amizade, força, incentivo e compreensão.

Aos estagiários e amigos, Júlia Cintra e Gabriel Leal pelo auxílio na abertura dos testemunhos, nas análises em laboratório e organização dos dados.

Ao POSPETRO/NEA, em especial: Antônio Fernando, Karina Garcia, Ícaro Moreira, Gilson Dourado, Carolina Poggio, Sarah Rocha, Gisele Moraes, Rodrigo Nascimento, Karen e Marcão pela disponibilidade e contribuições nas análises e dados estatísticos.

Aos colegas de trabalho da Diretoria de Unidades de Conservação – DIRUC/INEMA, pelo apoio, incentivo e amizade.

Ao Geógrafo Carlos de Freitas por contribuir na elaboração do mapa ilustrando os pontos de coleta dos testemunhos.

Aos meus pais (João Carlos Oliveira e Railda Silva), meus irmãos (Luciana Silva e Oscar Vinícius) e sobrinha (Sophia Lemos) pela força e dedicação. Em especial, a minha mãe por estar presente nos momentos de maiores dificuldades, cuidando das minhas filhas, proporcionando tranquilidade para que fosse possível prosseguir neste Projeto.

Ao Dr. Odair Lemos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – UESB, pelas contribuições estatísticas.

Ao meu companheiro Enéas Andrade Villas Bôas, pela força, apoio e compreensão fundamental no decorrer desta caminhada. E também por cuidar com tanto amor e dedicação das nossas filhas, Marina e Luísa.

À Fundação de Amparo a Pesquisa da Bahia (FAPESB) pelo financiamento da pesquisa.

RESUMO

A alta taxa de urbanização no entorno da Baía de Todos os Santos (BTS), o desenvolvimento industrial e a ausência e/ou inadequado sistema de tratamento de efluentes domésticos têm causado a degradação dos ecossistemas da região. Este trabalho objetivou avaliar a variação temporal da concentração de metais e arsênio na região nordeste da Baía de Todos os Santos (Brasil). Quatro testemunhos de sedimento foram coletados no local de estudo. Os elementos analisados foram arsênio (As), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V) e zinco (Zn). Essas determinações foram feitas utilizando um espectrômetro de massas por plasma acoplado indutivamente. Avaliou-se também a granulometria, carbono orgânico total (COT) e a caracterização da matéria orgânica através da análise isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) das amostras. A datação dos testemunhos foi feita através da análise de Pb^{210} . As taxas de sedimentação variaram de 0,60 a 0,96 cm ano^{-1} . Os quatro testemunhos analisados apresentaram predominância de sedimento lamoso. Foi possível observar um aumento do COT ao longo dos anos, sendo que nos testemunhos T2 e T3 esse foi significativo a partir de 1990. A matéria orgânica na BTS é predominantemente marinha. Entretanto, ocorreram mudanças quantitativas e qualitativas da matéria orgânica depositada na região nordeste da BTS, principalmente causadas pelas atividades antrópicas desenvolvidas na região. Os valores médios da concentração da maioria dos metais analisados foram próximos àqueles obtidos em estudos anteriores realizados na região. Foi possível observar uma tendência para o aumento no teor de metais ao longo dos anos, com as maiores concentrações ocorrendo a partir de 1963. Esse período coincide com o crescimento das atividades industriais e urbanas desordenadas. Não existe um padrão temporal e espacial na distribuição dos metais. Uma maior variação temporal dos elementos foi observada para o T4, principalmente para os metais Cr e Cu. A forte correlação ($p < 0,05$) entre os metais indicam que esses elementos possuem origem comum.

Palavras-Chave: Baía de Todos os Santos; metais-traço; testemunho.

ABSTRACT

The high rate of urbanization around the Todos os Santos Bay (BTS), the industrial development and the absence and / or inadequate treatment system of domestic effluents has caused the degradation of the ecosystems of the region. This work aimed to evaluate the temporal variation of the concentration of metals and arsenic in the northeast region of the Todos os Santos Bay (Brazil). Four sediment cores were collected at the study site. The analyzed elements were arsenic (As), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb), vândio (V) and zinc (Zn). These analyzes were done through an inductively coupled plasma mass spectrometer. The granulometry, total organic carbon (TOC), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) and $\delta^{15}\text{N}$ (‰) of the samples were also evaluated. The date of the sediment cores was made through the analysis of Pb^{210} . Sedimentation rates ranged from 0.60 to 0.96 cm year⁻¹. The four cores analyzed presented predominance of lamoso sediment. It was possible to observe an increase in TOC over the years, with T2 and T3 being significant since 1990. The organic matter in BTS is predominantly marine. However, there were quantitative and qualitative changes of the organic matter deposited in the Northeast region of the BTS, mainly caused by the anthropic activities developed in the region. The average values of the concentration of most of the metals analyzed were close to previous studies performed in the region. It was possible to observe a tendency for the increase in the content of metals over the years, with the highest concentrations occurring from 1963. This period coincides with the growth of industrial activities and disordered urban. There is no temporal and spatial pattern in the distribution of metals. A higher temporal variation of the elements was observed for T4, mainly for the metals Cr and Cu. The strong correlation ($p < 0.05$) between metals indicates that these elements have common origin.

Keywords: Todos os Santos Bay; trace-metals; core.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Localização dos testemunhos coletados: T1, T2, T3 e T4 na Baía de Todos os Santos.	Erro! Indicador não definido.	21
Figura 2.1 - Distribuição de tensões críticas para mobilidade de sedimento de fundo na Baía de Todos os Santos. Adaptado de CRA (2004)		30
Figura 2.2 - Teor (%) de silte e argila ao longo dos testemunho 1 (T1), 2 (T2), 3 (T3) e 4 (T4) coletados ao norte da Baía de Todos os Santos.....		33
Figura 2.3 - Perfis dos teores de carbono orgânico total – COT (%), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) para os quatro testemunhos.		37
Figura 2.4 Distribuição dos elementos As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn, em função dos anos, para o Testemunho 1 (T1).		45
Figura 2.5 Distribuição dos metais As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn, em função dos anos, para o Testemunho 2 (T2).		46
Figura 2.6 Distribuição dos elementos As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn, em função os dos anos, para o Testemunho 3 (T3).		47
Figura 2.7 Distribuição dos elementos As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn, em função dos anos, para o Testemunho 4 (T4).		48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Comprimento dos testemunhos após retirada dos tubos de PVC e número de alíquotas.....	23
Tabela 1.2 - Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação por ICP OES no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA.....	27
Tabela 2.1 - Taxa de sedimentação e alcance cronológico (anos) para os quatro testemunhos analisados.	29
Tabela 2.2 - Valores médios das frações lamosa, carbono orgânico total (COT), $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ dos quatro testemunhos coletas (T1, T2, T3 e T4).....	32
Tabela 2.3 - Medidas descritivas (média, mediana e coeficiente de variação) e teste de Kruskal-Wallis para os metais e arsênio nos quatro testemunhos analisados. O “N” corresponde ao número de amostras analisadas em cada testemunho.....	49
Tabela 2.4 - Sumário das concentrações médias, desvio padrão e mínimo e máximo de metais em sedimento registrados na BTS e outras baías do Brasil e do mundo.....	54
Tabela 2.5 - Coeficientes de Correlação de Spearman entre os elementos analisados, granulometria e carbono orgânico (COT) para o T1. Os valores destacados em vermelho indicam uma correlação forte (acima de 0,70).	47
Tabela 2.6 - Coeficientes de Correlação de Spearman entre os elementos analisados, granulometria e carbono orgânico (COT) para o T2. Os valores destacados em vermelho indicam uma correlação forte (acima de 0,70).	48

Tabela 2.7 - Coeficientes de Correlação de Spearman entre os elementos analisados, granulometria e carbono orgânico (COT) para o T3. Os valores destacados em vermelho indicam uma correlação forte (acima de 0,70). 48

Tabela 2.8 - Coeficientes de Correlação de Spearman entre os elementos analisados, granulometria e carbono orgânico (COT) para o T4. Os valores destacados em vermelho indicam uma correlação forte (acima de 0,70). 49

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	
1.1 INTRODUÇÃO.....	12
1.2 CONTEXTUALIZAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA.....	16
1.3 JUSTIFICATIVA.....	17
1.4 OBJETIVOS.....	19
1.4.1 Objetivo Geral	19
1.4.2 Objetivos específicos.....	19
1.5 ÁREA DE ESTUDO	20
1.6 Materiais e Métodos	23
1.6.1 Amostragem	23
1.6.2 Métodos Analíticos.....	24
CAPÍTULO 2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
2.1 DATAÇÃO E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO	28
2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO.....	31
<u>2.2.1 GRANULOMETRIA.....</u>	<u>31</u>
<u>2.2.2 CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO (COT) E CARACTERIZAÇÃO DA</u> <u>MATÉRIA ORGÂNICA.....</u>	<u>34</u>
<u>2.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....</u>	<u>39</u>
<u>2.3.1 CONCENTRAÇÕES E VARIABILIDADE DOS METAIS NO</u> <u>SEDIMENTO.....</u>	<u>39</u>
<u>2.3.2 MATRIZ DE CORRELAÇÃO.....</u>	<u>45</u>
2.4 PERFIS DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS E ARSÊNIO	50
CAPÍTULO 3 - CONCLUSÕES.....	59
3.1 CONCLUSÕES	60

REFERÊNCIAS.....

ANEXOS.....

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 INTRODUÇÃO

Os ambientes costeiros estão sujeitos à introdução constante de contaminantes, devido à presença de comunidades urbanas e centros industriais nessas regiões (BARROS et al., 2008). A Baía de Todos os Santos (BTS), de grande importância socioeconômica e cultural para o Brasil, é a segunda maior baía do país (HATJE e BARROS, 2012). E engloba uma gama complexa de ecossistemas que incluem recifes de corais, manguezais, praias e estuários (LESSA et al., 2001).

As atividades industriais concentradas nas regiões norte e nordeste da BTS representam fontes diretas de diversos compostos químicos, como os metais (OLIVEIRA, 2012). Os sedimentos dessas regiões da BTS encontram-se enriquecidos por metais devidas às influências antrópicas (HATJE e BARROS, 2012).

Segundo Kaushik et al. (2009), os metais em sedimentos marinhos e costeiros podem ter origem natural ou antropogênica. A sua distribuição e acumulação são influenciadas pelas características e morfodinâmica da região e por fatores como textura do sedimento, composição mineralógica, erosão da litosfera, estado de oxidação, processos de adsorção e transporte, lançamento de efluentes domésticos e industriais, e a poluição difusa por defensivos agrícolas ou fertilizantes. Devido à combinação de diferentes fatores e complexos processos, as concentrações de metais nos sedimentos mudam de acordo com o espaço e o tempo.

Os sedimentos têm sido cada vez mais utilizados como indicador de qualidade ambiental devido à capacidade desses de reter e acumular contaminantes. Assim, a avaliação dos sedimentos possibilitam uma análise atual e pretérita da

contaminação do ambiente e suas principais fontes. A partir desses depósitos é possível interpretar o desenvolvimento histórico e as alterações do ambiente. Os sedimentos funcionam, portanto, como um arquivo de informações de mudanças ambientais ao longo do tempo. Em geral, essas mudanças são frequentemente influenciadas por atividades como desenvolvimento urbano e industrial, desmatamento e mineração (XUE et al., 2007).

Uma vez lançados no ambiente costeiro, os metais aderem ao material particulado em suspensão e, eventualmente são depositados no sedimento de fundo. O transporte de metais ocorre do continente para as áreas costeiras, através dos sistemas fluviais, na fase dissolvida e/ou associado ao material em suspensão (KIM et al., 2008). Essas áreas atuam como barreiras geoquímicas no transporte de metais para os oceanos, pois grande parte do material em suspensão, carregados pelas águas fluviais, ficam confinados, e pouco desse material chega ao ambiente marinho (JESUS et al., 2004).

A granulometria dos sedimentos desempenha uma importante função no controle da deposição de metais em áreas costeiras. Em geral, as partículas mais finas (silte e argila) possuem superfícies com alta capacidade de adsorção, propiciando maior aderência aos metais. Por sua vez, partículas mais grossas, compostas por minerais de quartzo e feldspatos, geralmente apresentam metais em baixa concentração, pois os metais contidos nessas frações fazem parte da rede cristalina desses minerais, portanto menos disponíveis para a biota (IP et al., 2006).

Entretanto, os metais podem ser liberados dos sedimentos para os corpos d'água, proporcionando um enriquecimento desses constituintes nesses sistemas, tornando-os biodisponíveis e, portanto, capazes de serem incorporados por organismos que direta ou indiretamente estão em contato ou fazem uso dos recursos hídricos. A disponibilidade dos metais vai depender da sua associação com os argilominerais, carbonatos, matéria orgânica e da posição para troca iônica (KIM et al., 2016). Nesse

contexto, a biodisponibilidade dos metais no sedimento é a fração da concentração de metal total que pode ser assimilada pelos organismos (ZAHRA et al., 2014).

Muitos metais e ametais possuem funções fisiológicas variadas e importantes, por exemplo, zinco, cobre, manganês, cobalto e o selênio. Esses elementos podem causar efeitos tóxicos quando estão em concentrações elevadas. Por sua vez, outros metais e ametais não possuem nenhuma função fisiológica conhecida, tais como o chumbo, mercúrio, cádmio e o arsênio, e em pequenas quantidades são capazes de causar efeitos tóxicos. A toxicidade desses elementos está relacionada principalmente com a sua capacidade de intervir em processos enzimáticos e na sua baixa mobilidade no organismo, o que proporciona o acúmulo desses contaminantes, provocando modificações no metabolismo, podendo até mesmo causar a morte do organismo afetado (ZAHRA et al., 2014).

A capacidade de adsorção ou complexação de metais pode ser aumentada pela presença de matéria orgânica no sedimento, resultando na imobilização desses elementos através de mudanças nas suas propriedades químicas, portanto, tornando-os não disponíveis à biota (KIM et al., 2016).

Além disso, a matéria orgânica registra as condições ambientais e, portanto, a análise desse material proporciona informações importantes sobre; a origem, os processos e as características da composição geoquímica, assim como as mudanças do ambiente (BURONE et al., 2003).

As baías são ambientes costeiros que atuam como principais reatores na transformação de matéria biogênica na interface terra-mar, e assim controlam o fluxo e destino de água e matéria orgânica do ciclo global (KNOPPERS et al., 2006). A composição química da matéria orgânica sedimentar pode variar com o clima, proximidade com a costa e as contribuições relativas de resíduos de matéria orgânica marinha e continental. A principal fonte autóctone são os detritos da comunidade

marinha fitoplanctônica, enquanto que as fontes alóctones são as plantas terrestres C3 e C4 (BURONE et al., 2003).

Entretanto, as atividades antrópicas vêm alterando significativamente os fluxos de água e matéria orgânica dissolvida e particulada para a zona costeira, causando modificações na composição e concentração da matéria orgânica, afetando potencialmente a biota local (BAUER et al., 2013). Os efluentes domésticos, por exemplo, são ricos em carbono e nitrogênio, e têm o potencial de promover mudanças importantes na composição de matéria orgânica dissolvida e particulada (MEDEIROS et al., 2007).

As composições isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) têm sido utilizadas para rastrear fontes de matéria orgânica nos ambientes costeiros (MEDEIROS et al., 2007). O material orgânico de origem terrígena produzidos por plantas C3, tem um valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ de aproximadamente -27‰, e as que utilizam a via fotossintética C4, valores aproximados de -14‰. (BAUER et al., 2013). O material de origem marinha possui valores maiores de $\delta^{13}\text{C}$, entre -20‰ e -22‰, pois o carbono inorgânico dissolvido na água do mar é relativamente enriquecido em ^{13}C (BAUER et al., 2013). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para os efluentes domésticos apresentam sobreposição com os valores das fontes terrestres e marinhas, variando de -26‰ a -22‰. Devido a essa sobreposição, a razão carbono e nitrogênio C/N, por exemplo, pode ser utilizado para identificar entradas de efluentes domésticos (BAUER et al., 2013).

Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ também podem ser utilizados para distinguir entre fonte de matéria orgânica marinha e terrestre, pois existe uma distinção na composição isotópica entre as fontes de nitrogênio inorgânico de plantas aquáticas e terrestres (BAUER et al., 2013). O conteúdo de matéria orgânica produzido por plâncton e plantas terrestres C3 tem um valor médio para $\delta^{15}\text{N}$ de 8,6‰ e 0,4‰, respectivamente (BAUER et al., 2013).

1.2 CONTEXTUALIZAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

O cultivo de cana e o subsequente desenvolvimento de atividades urbanas e industriais ocorreram no entorno da Baía de Todos os Santos promovendo uma rápida alteração do ambiente (HATJE e BARROS, 2012).

Em 1913 foi implantado o Porto de Salvador, entretanto o crescimento industrial da BTS foi iniciado na década de 30 com a descoberta e início da exploração do petróleo. A partir de 1950 ocorreram mudanças mais significativas com o desenvolvimento da indústria petrolíferas. Nessa época foi implantada, na região norte da BTS, a Refinaria Landulpho Alves (RLAM) e o Terminal Marítimo de Madre de Deus (TEMADRE), em 1957 (HATJE e BARROS, 2012).

Por outro lado, na década de 60, próximo à bacia do rio Subaé, no município de Santo Amaro da Purificação, instalaram-se, diversas indústrias como a Indústria de Papel Santo Amaro – INPASA, Companhia Brasileira de Chumbo – COBRAC e a Plumbum do Brasil, em funcionamento entre os anos de 1960 a 1993. Essas empresas lançaram por longos períodos, seus efluentes industriais nas águas da BTS contaminados com Pb, As, Cd e Zn (HATJE et al., 2009).

Na década de 70, entre os anos de 1972 e 1978 foi construído o Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC), maior complexo petroquímico do Hemisfério Sul, e o Complexo Portuário de Aratu (HATJE et al., 2009). Ao norte da BTS, na baía de Aratu, foram instaladas a Sibra (siderúrgica), INPASA, PLUMBUM e a Cimento Aratu, atualmente desativadas, e o complexo industrial da Dow Química (CRA, 2004). Todos esses complexos, bem como a refinaria, encontram-se ainda em funcionamento.

A instalação da indústria do petróleo modificou a conformação espacial no entorno da BTS, pois incentivou a construção de estradas, a importação de mão-de-obra e o crescimento urbano acelerado (da ROCHA et al., 2012). No entorno da BTS,

há uma área urbana desenvolvida, que apresenta os mais elevados índices de densidade demográfica do Estado da Bahia, incluindo Salvador, a terceira maior cidade do Brasil (IBGE, 2017). São 16 municípios banhados por suas águas, perfazendo um total aproximado de duzentos quilômetros de borda, com mais de três milhões de habitantes (de SOUZA et al., 2017).

A degradação da qualidade das águas por efluentes domésticos e industriais contribuíram para agravar a situação dos diferentes ecossistemas da BTS com alterações na vida aquática, na composição química da atmosfera e na qualidade de vida das populações ribeirinhas (da ROCHA et al., 2012).

1.3 JUSTIFICATIVA

A região nordeste da BTS, onde foram coletados os testemunhos de sedimento, vêm sofrendo com as atividades antrópicas ao longo dos anos, o que tem contribuído para sua degradação. Nessas regiões foi iniciado o processo de industrialização com a instalação da primeira refinaria de petróleo do país, em 1950. O avanço industrial propiciou uma nova conjuntura com atividades que contribuem para o aumento da contaminação por metais na baía. Os metais geralmente associados a efluentes urbanos e industriais são: Pb, Co, Cd, Cu, V, Ni, Cr e Zn (HATJE et al., 2012).

As caracterizações da contaminação por metais realizada até o momento na BTS, em sua grande maioria, utilizaram o sedimento superficial como matriz de avaliação (TAVARES, 1996; MARTINS, 2001; SILVA, 2006; CELINO et al., 2008; da ROCHA et al., 2012). Entretanto, a análise da variabilidade dos perfis de concentração de metais em testemunho de sedimentos vêm sendo largamente utilizada como indicador de contaminação ambiental, com base na observação das tendências de aumentos das concentrações, associando à eventos e/ou fontes poluidoras

(HARIKUMAR e NASSIR, 2010 e MONTEIRO et al., 2012). Porém, é importante ressaltar que o perfil de concentração de metais em testemunhos de sedimentos além de ser influenciado por fontes antrópicas, também sofre influência da variação granulométrica e do conteúdo de matéria orgânica (BAPTISTA NETO, 2013).

Os metais determinados neste trabalho (Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn) foram definidos considerando-se que esses elementos são provenientes de efluentes domésticos e industriais, considerados como principais fontes de contaminação para a BTS. Além disso, as concentrações desses metais, obtidos em trabalhos anteriores (ANDRADE et al., 2017; ARGOLLO, 2001; CRA, 2004; JESUS et al., 2004; COSTA, 2001; BARROS et al., 2008; COSTA, 2008; HATJE et al., 2009), podem ser usadas para comparação. E também devido ao possível efeito tóxico que os metais podem causar à biota, caso estejam em concentrações elevadas. O ametal As também foi analisado neste trabalho, pois existem fontes desse elemento para a BTS que precisam ser investigadas (HATJE et al., 2009).

Diante ao exposto, o presente trabalho considerou a hipótese de que o aumento das concentrações por metais nos sedimentos da região nordeste da BTS reflete o processo de crescimento urbano e industrial no seu entorno.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

- Avaliar a evolução temporal e espacial da contaminação do sedimento por metais na região nordeste da Baía de Todos os Santos.

1.4.2 Objetivos específicos

- Estabelecer a taxa de sedimentação e datação através da detecção do Pb^{210} nos quatro testemunhos coletados;
- Determinar as frações granulométricas e verificar sua interação com os elementos analisados nos quatro testemunhos coletados;
- Caracterizar a origem da matéria orgânica, na área de estudo, através de análises isotópicas de carbono e nitrogênio nos quatro testemunhos coletados;
- Determinar as concentrações dos metais cobalto (Co), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb), vanádio (V), zinco (Zn), cobre (Cu) e manganês (Mn), e o ametal arsênio nas amostras dos testemunhos coletados;
- Identificar os fatores naturais e antrópicos que influenciam na distribuição de metais na região nordeste da BTS.

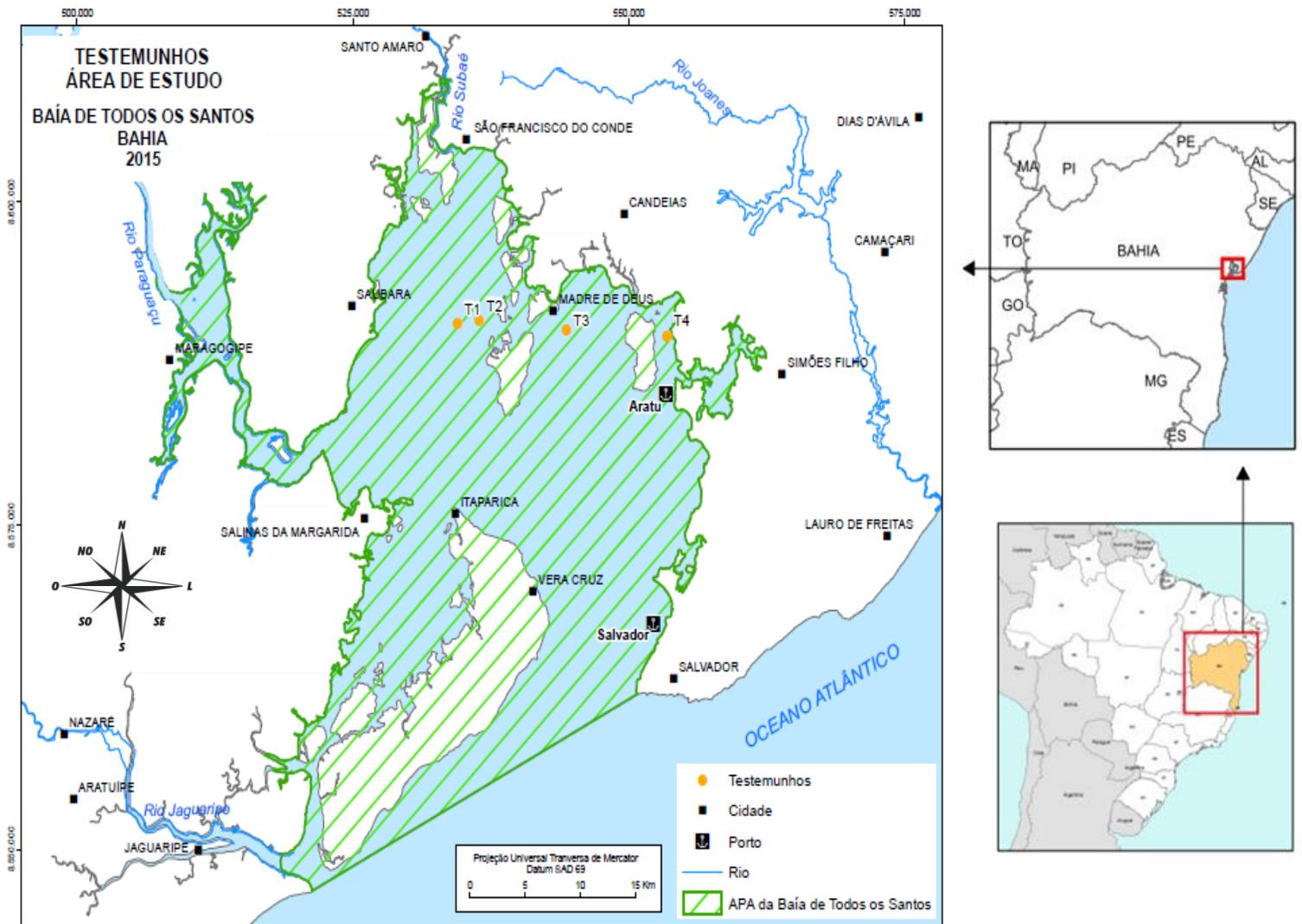
1.5 ÁREA DE ESTUDO

A Baía de Todos os Santos (Figura 1.1) está inserida na microrregião do Recôncavo Baiano, entre as coordenadas 12° 39' 4" S – 13° S e 38° 30' W – 38° 43' 30" W (LEÃO e DOMINGUEZ, 2000). Sua formação inicia-se com a quebra do Gondwana durante a separação dos continentes Sul-Americano e Africano, associada a uma série de eventos de transgressão e regressão do nível do mar, constituindo uma feição transitória (DOMINGUEZ e BITTENCOURT, 2009). O sistema de *graben* da bacia proporcionou a existência de diversos altos topográficos, além das numerosas ilhas (LESSA et al., 2000).

A BTS é caracterizada por um ambiente deposicional fluvio-marinho. A descarga de água doce para a BTS é feita principalmente por três sistemas fluviais: Paraguaçu, Jaguaripe e Subaé. A troca de água da BTS com o oceano é feita principalmente através do Canal de Salvador (CIRANO e LESSA, 2007). Entretanto, o regime de sedimentação na Baía de Todos os Santos sofreu muitas mudanças importantes devido ao impacto das atividades humanas (COSTA, 2011).

O clima é tropical úmido, sem uma estação seca definida, com média anual de temperatura de 24°C (CIRANO e LESSA, 2007). A precipitação média anual é de 2100 mm na entrada da baía, com duas estações bem definidas ao longo do ano: uma chuvosa (abril à julho) e outra seca, englobando os meses de dezembro e janeiro (CRA, 2004 e LESSA et al., 2009).

Figura 1.1 – Mapa de localização e situação dos testemunhos coletados: T1, T2, T3 e T4 na BTS



A batimetria da BTS, de um modo geral, é rasa, com profundidade média de 6,0 m (HATJE et al., 2009), entretanto alguns de seus canais e depressões podem atingir até 102 m (LESSA et al., 2001). A BTS é fortemente influenciada pelas massas oceânicas, com salinidade variando entre 33,0 a 36,7 (LESSA et al., 2000). A circulação na maior parte da baía é predominantemente forçada pelas marés, estas são semi-diurnas no seu interior, com altura média de 2,7 m (LESSA et al., 2000). Nessa região, as características oceânicas são observadas durante o verão, enquanto que durante o inverno ocorre um aumento significativo no fluxo de água doce (GENZ, 2006). Porém, o índice pluviométrico da região é baixo e o volume de água doce é inferior ao aporte de água salgada, oriundo principalmente do Canal de Salvador, resultando em características predominantemente marinhas para a baía (CIRANO e LESSA, 2007).

A Baía de Todos os Santos recebe aporte fluvial de 94 rios, sendo que os maiores rios são o Subaé, Jaguaripe e Paraguaçu (Figura 1; GENZ, 2006). Mesmo assim, a coluna d'água é bem misturada e condições estuarinas são observadas apenas próximo à saída dos rios, em estuários com ecofisiologia complexa, os quais abrigam uma rica biodiversidade de alto interesse ecológico e extrativista (GENZ, 2006).

Uma variação granulométrica de argila à areia muito grossa, com distribuição espacial diferenciada é observada na BTS (LESSA et al., 2000). De maneira que, na região norte da baía predominam os sedimentos lamosos, enquanto que na região sul são verificadas as contribuições mais expressivas de areias médias e grossas (DIAS, 2004).

1.6 Materiais e Métodos

1.6.1 Amostragem

Foram coletados quatro testemunhos de sedimento na região nordeste da BTS, em outubro de 2014, com auxílio de mergulhadores, em locais de sedimentos lamosos (silte e argila) com profundidades entre 4 e 6 m. Foram utilizados tubos de PVC com 45 centímetros de diâmetro e 1,5 metros de comprimento. Os testemunhos 1 ($12^{\circ}44'58,9''\text{S}$ $38^{\circ}40'56,8''\text{L}$) e 2 ($12^{\circ}44'48,9''\text{S}$ $38^{\circ}39'50,5''\text{L}$) foram coletados próximo ao Porto de Madre Deus. O testemunho 3 ($12^{\circ}45'13,5''\text{S}$ e $38^{\circ}35'29,3''\text{W}$) coletado próximo a Refinaria Landulpho Alves, e o testemunho 4 ($12^{\circ}45'27,2''\text{S}$ e $38^{\circ}30'26,9''\text{W}$) próximo ao Porto de Aratu (Figura 1.1).

Após a coleta, os testemunhos foram selados e armazenados na posição vertical em recipientes preenchidos com gelo. Em laboratório, os testemunhos foram mantidos a 20°C , sendo, posteriormente, abertos. Após abertura, os testemunhos foram medidos e fracionados em alíquotas de 1 cm, nos primeiros 15 cm de profundidade, e em alíquotas de 2 cm a partir de 16 cm de profundidade até a base (Tabela 1.1). As frações dos sedimentos próximas à parede do tubo de PVC foram descartadas para evitar alteração das características físicas e químicas das camadas sedimentares, devido ao contato com esse amostrador.

Tabela 1.1 - Comprimento dos testemunhos após retirada dos tubos de PVC e número de alíquotas

Testemunhos	Comprimento (m)	Número de Alíquotas
T1	0.97	25
T2	1.38	36
T3	1.00	26
T4	0.97	25

As alíquotas resultantes foram armazenadas em recipientes de vidro, devidamente identificados e pesados. As amostras foram pesadas para obter o peso úmido e em seguida foram congeladas para preservação. Posteriormente as amostras foram desidratadas em liofilizador e destinadas às determinações analíticas.

1.6.2 Métodos Analíticos

As análises granulométricas e de metais foram feitas no Laboratório de Estudos do Petróleo - LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA. As análises de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e isótopo $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ foram feitas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada – LFNA/IF/UFBA. A determinação do Pb^{210} foi realizada no Laboratório da Divisão de Meio Ambiente (LDMA) do Centro Regional de Ciências Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

As análises granulométricas das frações foram feitas seguindo a metodologia adaptada da EMBRAPA (1997). Para essa análise, 2 g de amostras liofilizadas foram peneiradas (malha de 2 mm), para a remoção de partículas, tais como: conchas, galhos e folhas; entretanto, as amostras não apresentaram fração granulométrica acima de 2 mm. Em seguida, utilizando-se tubo digestor, foi feita a degradação da matéria orgânica das amostras, adicionando-se 1 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) até completa eliminação da matéria orgânica. Após não ser mais observada reação entre H_2O_2 e a matéria orgânica, essas foram levadas ao bloco digestor a 114°C . Após eliminação da matéria orgânica das amostras, essas foram transferidas com dispersante (solução hexametáfosfato de sódio 0,1 mol/L) para tubo falcom de plástico de 50 mL até a marca de 20 mL. As amostras foram agitadas por 4 horas em mesa agitadora e lidas no analisador de partículas por difração a laser, marca Cilas modelo 1064. As frações granulométricas foram classificadas em areia, silte e argila conforme proposto por Folk e Ward (1957).

Para análise de carbono orgânico total (COT) e isótopos $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, foram pesados 0,5 g de amostra, sendo adicionado nesta fração 10 mL de ácido clorídrico (HCl) 1 mol/L. Após 8 horas, as amostras foram lavadas com água destilada e centrifugadas por cinco minutos a 3000 rpm. Esse procedimento foi repetido três vezes. As amostras foram, então, secas em estufa (25° – 30°C) e maceradas. Aproximadamente 12 mg de amostra seca foi pesada numa cápsula de estanho, em balança analítica. A análise foi feita em um analisador elementar Costech acoplado a um espectrômetro de massas, Thermo Finnigan Delta Plus (AE-EMRI). Foram utilizados dois padrões (USG40 e USG41) de sedimento marinho de referência certificado pelo NIST (National Institute of Standards and Technology).

Para determinação do Pb^{210} , foi pesado 5 g do sedimento, peneirado anteriormente. Foi adicionado a amostra, aproximadamente 1 g de cloridrato de hidroxilamina, 1000 μL de carreador de chumbo (chumbo metálico + HNO_3 20 mg/mL) e 100 mL de HBr 0,5 mol/L. A mistura foi mantida sob forte agitação por 12 horas, filtrada e transferida para um frasco de polietileno. O material filtrado foi percolado através da coluna de troca iônica contendo a Resina de troca iônica DOWEX 1x8 Clorídrica 50-100 mesh básica. O Pb retido na coluna foi extraído com 100 mL de uma solução de HNO_3 1 mol/L. A solução obtida foi transferida para um béquer de 250 mL, aquecida em chapa até quase secura e avolumada até 50 mL com água deionizada. O pH dessa solução foi ajustado entre 4,5-5,0, com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (40%) usando-se vermelho de metila como indicador. Após o ajuste do pH, as soluções foram aquecidas até ebulição, sendo adicionados 2 mL de cromato de sódio para a precipitação do chumbo. O precipitado foi resfriado e filtrado em sistema do tipo Millipore. Os filtros de papel contendo o material depositado foram secos em estufa a 80°C por 20 minutos, sendo pesados para se determinar o rendimento químico. As amostras foram cobertas com papel contacto e após 10 dias foi realizada a leitura no detector α , β , de acordo com metodologia proposta por Godoy et al. (1998). Para a determinação da idade dos testemunhos,

utilizou-se o modelo Constant Rate of Supply (CRS). Esse modelo é utilizado quando a variação da concentração do ^{210}Pb em excesso com a profundidade não for exponencial (MIZUGAKI et al., 2006).

As determinações dos metais (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn) e arsênio foram feitas, nos primeiros 15 cm dos testemunhos. A partir daí, as análises foram feitas a cada 10 cm. Em seguida, foi pesado 1,0 g de sedimento seco diretamente em camisas de teflon. Nestas alíquotas, foram adicionados 10 mL de ácido nítrico (HNO_3 1:1). Essas amostras foram deixadas na capela, para pré-digestão, por 10 minutos. Foram realizadas triplicatas em 10% do total das amostras. A decomposição do sedimento foi realizada através da técnica de extração parcial, em forno microondas, segundo metodologia D 5258-92 do *Standard Pratic for Acid - Extraction of Elements from Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating* (ASTM, 1992), adaptado ao manual do equipamento nº 11 (Manual de Microondas Provecto DGT 100 plus). Após a extração, as amostras foram filtradas em filtro quantitativo com porosidade de 0,80 μm , avolumadas em balão volumétrico de 50 mL com água ultra pura e armazenadas em frascos plásticos de 100 mL para posterior determinação dos teores de metais. As concentrações dos metais (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn) foram determinados em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo VISTA-PRO (Varian, Mulgrave, Austrália). Os limites de detecção (LD) foram calculados a partir do desvio padrão do branco analítico e do coeficiente angular da curva de calibração para cada elemento (IUPAC, 1975). Para avaliação da exatidão e precisão do método de extração descrito acima, foram utilizados os valores do padrão de referencia (STSD1 - Stream Sediment), empregando a mesma metodologia das amostras.

Tabela 1.2 - Parâmetros instrumentais utilizados para a determinação por ICP OES no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA

Parâmetros	Características
Câmara de nebulização	Ciclônica (<i>Single Pass</i>)
Nebulizador	<i>SeaSpray</i>
Potência (kW)	1.10
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,75
Elementos e comprimentos de onda (nm)	Zn (213.857); V (311.837); Pb (220.353); Ni (216.555); Co (228.615); Cr (267.716); As (188.980); Cu(327.395); Mn (259.372)

As análises estáticas foram realizadas no programa *STATISTICA* 6.0, sendo a normalidade dos parâmetros testada por meio do teste *Shapiro-Wilk* ($p < 0,05$). Para análise de significância utilizou-se o teste de *Kruskal-Wallis*, e para correlação o teste não paramétrico de *Spearman*.

CAPÍTULO 2

RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.1 DATAÇÃO E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO

Neste estudo o método geocronológico utilizando o Pb^{210} permitiu estabelecer a datação ($cm\ ano^{-1}$) das camadas sedimentares dos testemunhos, através das taxas de sedimentação, permitindo avaliar o histórico da contaminação por metais na BTS. De maneira geral, a datação através do traçador geocronológico Pb^{210} tem sido bastante utilizada em uma grande variedade de ambientes, tais como lagos, estuários, planícies de maré, plataformas e taludes continentais, e até mesmo em sedimentos de mares profundos, devido ao fato do Pb^{210} ser quimicamente imóvel (TYLMANN et al., 2009).

Alguns pesquisadores têm utilizado esse método para determinar as taxas de sedimentação de regiões costeiras do Brasil (RUIZ-FERNÁNDEZ et al., 2003, MONTEIRO et al., 2012; NETO et al., 2017) e do mundo (HARIKUMAR e NASIR, 2010; XU et al., 2017; PENG et al., 2017). A datação do testemunho de sedimento é uma importante ferramenta na análise temporal do aporte antrópico de contaminantes em diversas regiões (XU et al., 2017).

Os valores da taxa de sedimentação dos testemunhos (T1, T2, T3 e T4) variaram de 0,60 a 0,96 $cm\ ano^{-1}$ (Tabela 2.1) com um valor médio de 0,75 $cm\ ano^{-1}$. Esse valor médio está próximo ao registrado por Argollo (2001) para a região nordeste da BTS, que foi de 0,69 $cm\ ano^{-1}$.

Tabela 2.1 - Taxa de sedimentação e alcance cronológico (anos) para os quatro testemunhos analisados

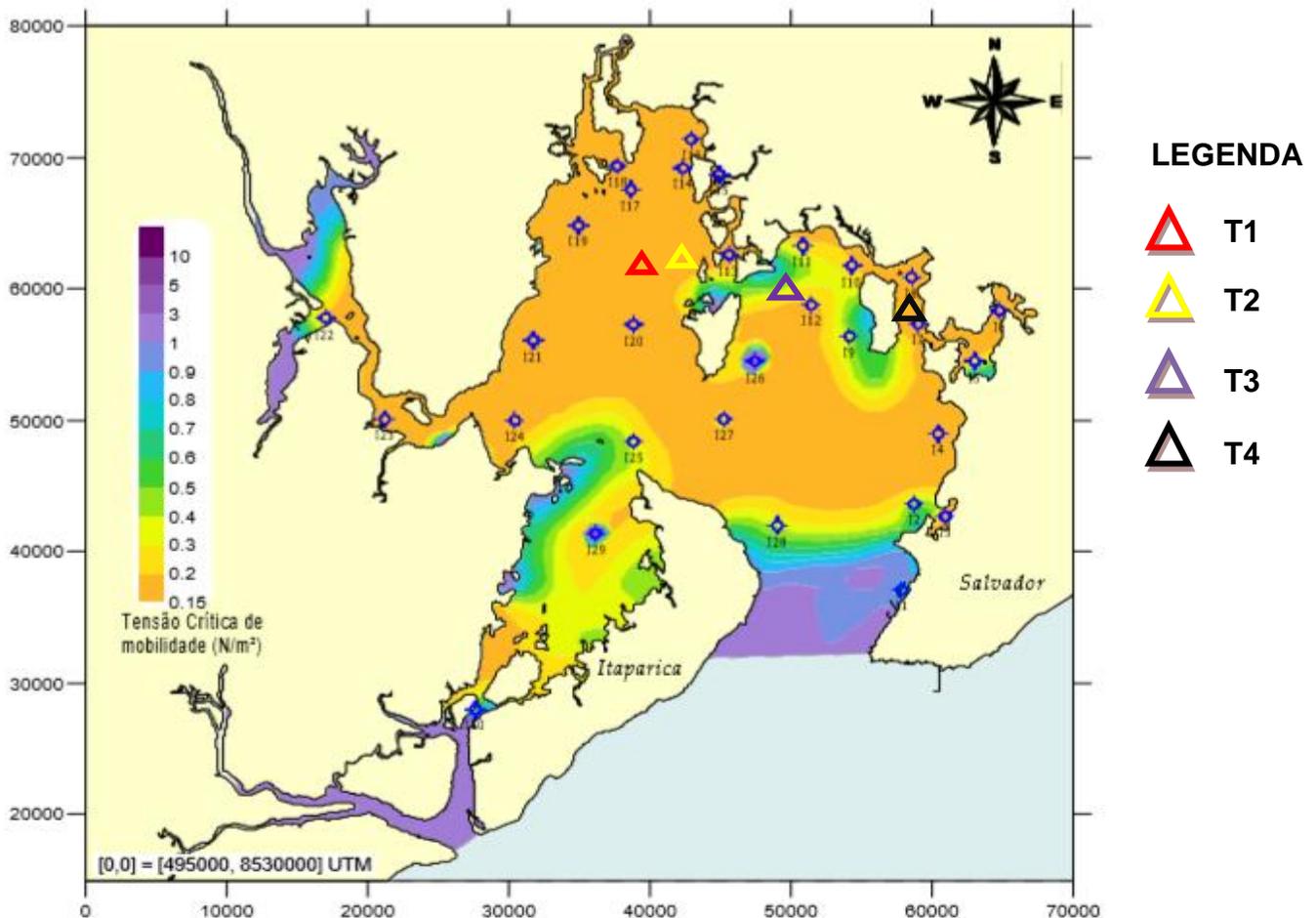
	Taxa de sedimentação	Alcance (anos)
T1	0,79 cm ano ⁻¹	1944
T2	0,96 cm ano ⁻¹	1940
T3	0,60 cm ano ⁻¹	1937
T4	0,67 cm ano ⁻¹	1938

A maior taxa de sedimentação foi registrada no testemunho T2, enquanto que o T3 apresentou a menor taxa. Essas diferenças estão condicionadas aos diferentes processos hidrodinâmicos existentes na BTS, de maneira que ambientes de alta energia, com maior ação de ondas e correntes, apresentam uma menor taxa de sedimentação (GENZ, et al., 2006).

A sinergia das ondas com as correntes pode resultar em uma elevada capacidade de transporte de sedimentos exercendo tensões de atrito que mobilizam os sedimentos ressuspensando-os, sendo então facilmente transportados pelas correntes em qualquer situação de maré (CRA, 2004).

A Figura 2.1 apresenta um mapa com a distribuição de tensões críticas (N/m^2), para mobilidade de sedimentos na BTS, cujas áreas laranjas correspondem às regiões de menor tensão, as quais os sedimentos tendem a permanecer em repouso ou serem depositados se estiverem sendo transportados. Enquanto que as áreas com maior tensão crítica de mobilidade, representadas pela cor lilás, os sedimentos são eventualmente erodidos e transportados (CRA, 2004).

Figura 2.1 - Distribuição de tensões críticas para mobilidade de sedimento de fundo na Baía de Todos os Santos. Adaptado de CRA (2004)



De acordo com o mapa de distribuição de tensões críticas, os testemunhos T1, T2 e T4 representados pelos triângulos vermelho, amarelo e preto, respectivamente, estão localizados em áreas com baixa tensão de mobilidade. Entretanto, o testemunho T3 representado pelo triângulo na cor roxo, em comparação aos demais testemunhos, foi coletado em uma região de maior tensão de mobilidade, o que justifica a maior hidrodinâmica e, portanto, a menor taxa de sedimentação.

O testemunho T2, que apresentou maior taxa de sedimentação, foi coletado próximo ao Terminal Marítimo de Madre de Deus (TEMADRE) e sobre influência do Estuário do Subaé. Andrade et al. (2017) encontrou uma taxa de sedimentação mais elevada para o testemunho coletado também sobre influência desse Estuário ($2,6 \text{ cm ano}^{-1}$). Segundo esses autores, essa alta taxa de sedimentação é resultado de um rápido processo no acúmulo de sedimentos finos nos últimos 60 anos, que, se for persistente, pode mudar o “layout” da região noroeste da BTS em algumas décadas, possivelmente permitindo a expansão de manguezais. Andrade et al. (2017) também relatam que dragagem freqüente do canal de navegação próximo ao TEMADRE pode ter influenciado à elevada taxa de sedimentação, pois sedimentos ressuspensos no leito do Canal é potencialmente transportado por circulação gravitacional para as partes internas da Baía, contribuindo para a sedimentação ao longo do tempo. Esses resultados indicam que além dos fatores hidrodinâmicos, ações antrópicas podem influenciar nas taxas de sedimentação desta região da BTS.

A partir das taxas de sedimentação, dada em centímetros/ano para os quatro testemunhos, foi estabelecida a datação (anos) de deposição do sedimento para cada centímetro. O alcance cronológico obtido através das taxas de sedimentação permitiu analisar o contexto histórico da contaminação por metais na região nordeste da BTS, ultrapassando o período de maiores mudanças significativas ocorridas a partir do desenvolvimento urbano e industrial (1950) nessa região.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SEDIMENTO

2.2.1 Granulometria

Os testemunhos analisados (T1, T2, T3 e T4) apresentaram predominância da fração lamosa, composta de silte e argila, onde os valores médios dessa fração

foram de $99,9\pm 0,00\%$, $94,4\pm 0,08\%$, $91,8\pm 0,08\%$ e $97,0\pm 0,03\%$, respectivamente (Tabela 2.2).

Esses resultados sugerem que os testemunhos foram coletados em um ambiente de baixa energia, onde as correntes são fracas, o que dificulta o suprimento de material mais grosso (areia), e assim propiciando o acúmulo de lama. Isso corrobora com o trabalho de Leão e Dominguez (2000), que também encontraram a predominância de sedimentos finos próximos a área de estudo.

Tabela 2.2 - Valores médios das frações arenosa e lamosa, carbono orgânico total (COT), $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ dos quatro testemunhos coletas (T1, T2, T3 e T4)

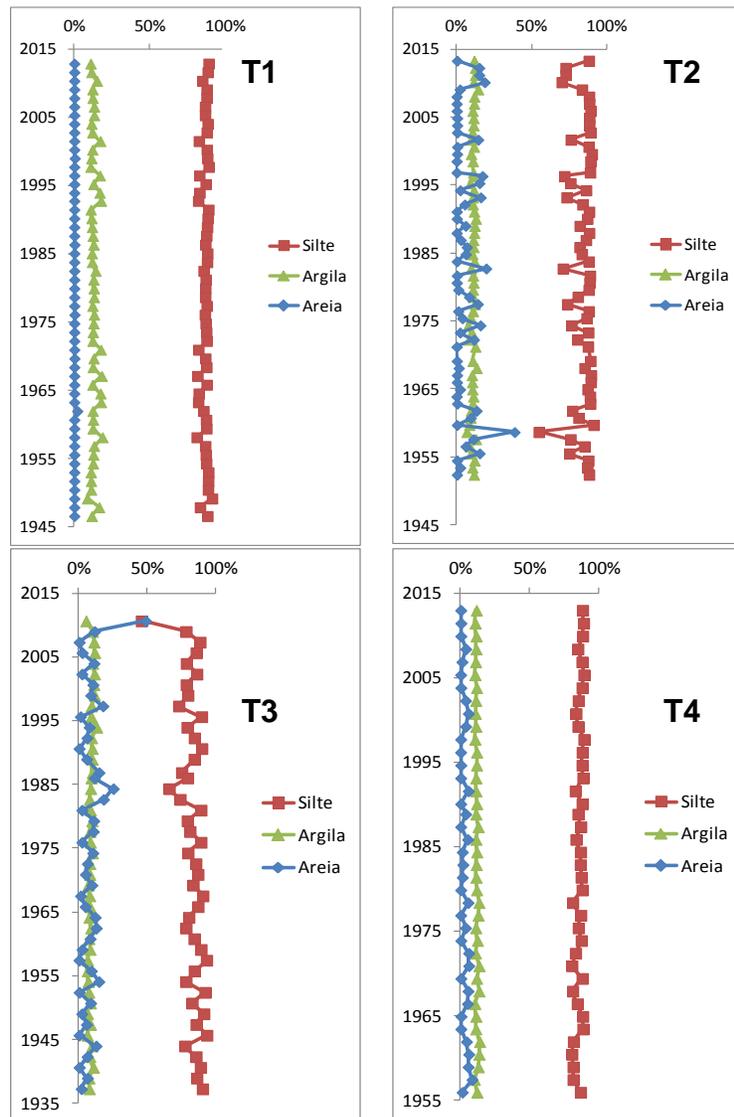
	T1	T2	T3	T4
Areia (%)	$0,05\pm 0,28$	$5,28\pm 0,08$	$8,21\pm 0,08$	$2,49\pm 0,02$
Lama (%)	$99,9\pm 0,00$	$94,4\pm 0,08$	$91,8\pm 0,08$	$97,0\pm 0,03$
COT (%)	$1,7\pm 0,40$	$1,5\pm 0,28$	$1,4\pm 0,27$	$1,4\pm 0,25$
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$-23,04\pm 0,7$	$-22,7\pm 0,3$	$-21,4\pm 0,5$	$-22,6\pm 0,5$
$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$6,9\pm 0,5$	$6,5\pm 0,3$	$6,70,5$	$5,8\pm 0,4$

A Figura 2.2 representa os perfis granulométricos para os testemunhos T1, T2, T3 e T4, e esses apresentaram predominância da fração siltosa ao longo dos anos. Infere-se que esta predominância é devida a baixa energia do ambiente, porém não suficiente para a deposição de argila em grandes proporções. Segundo Lessa e Dias (2009) e Zhang et al. (2017), a distribuição granulométrica dos sedimentos é influenciada pelas velocidades das correntes de maré residuais, de maneira que uma menor velocidade dessas correntes propicia a deposição dos sedimentos mais finos.

Uma maior proporção da fração siltosa (aproximadamente 90%) também foi registrada por Andrade et al. (2017), ao analisar as frações granulométricas de quatro testemunhos coletados na BTS, próximos ao estuário do Subaé, TEMADRE, RLAM e

Porto de Aratu, regiões de coleta dos testemunhos analisados nesse trabalho. Esses resultados reforçam a característica de baixa energia dessas regiões analisadas.

Figura 2.2 - Teor (%) de areia, silte e argila ao longo dos testemunho 1 (T1), 2 (T2), 3 (T3) e 4 (T4) coletados ao norte da Baía de Todos os Santos



Os perfis granulométricos dos testemunhos T1 e T4 não registraram variações da base para o topo dos testemunhos. Por sua vez, uma variação foi observada nos testemunhos T2 e T3. Nos topos desses testemunhos ocorreram redução no aporte de sedimento fino, indicando que houve um aumento, recente, na energia desses ambientes. No testemunho T2 essa redução ocorreu em 2010, estabilizando até o presente, e para o testemunho T3 a partir do ano de 2009.

2.2.2 Conteúdo de carbono orgânico e caracterização da matéria orgânica

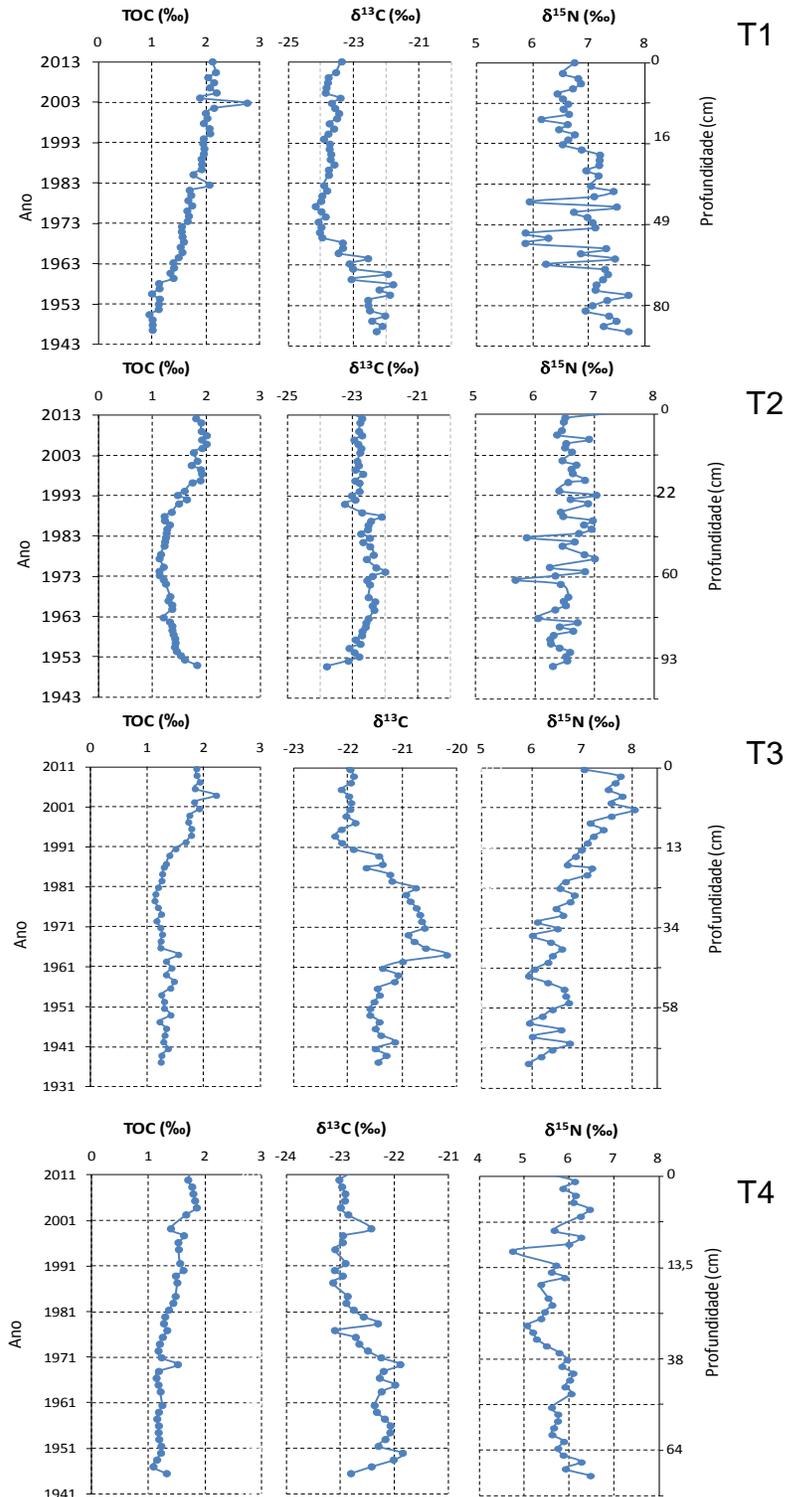
As concentrações médias de carbono orgânico total (COT) nos testemunhos analisados mostraram uma tendência crescente do passado para o presente, com médias de $1,7 \pm 0,40\%$; $1,5 \pm 0,28\%$; $1,4 \pm 0,27\%$ e $1,4 \pm 0,25\%$, respectivamente (Tabela 2.2). Essas concentrações são similares aos valores obtidos por Souza et al. (2017) (variando de 0.7 a 1.6%) ao analisar os sedimentos superficiais da BTS, e também por Andrade et al. (2017) (variando de 0,9 a 1,8%) para as amostras de testemunhos coletados na região norte e nordeste da BTS.

As concentrações de COT obtidas nas camadas mais recentes de sedimento, principalmente nos primeiros 10 cm de profundidade (início da década de 1990), são quase o dobro das concentrações encontradas nas décadas de 1950 e 1960, para os quatro testemunhos (Figura 2.3). Esse aumento pode estar relacionado ao crescimento da ocupação populacional no entorno da BTS ao longo dos anos, elevando a carga de matéria orgânica lançadas nas suas águas, provenientes de resíduos domésticos e industriais. Entretanto, deve-se considerar a possibilidade de haver um processo de degradação pós-deposicional nos segmentos inferiores, embora o ambiente anóxico predominante no testemunho de fundo apresente uma tendência de melhor preservar os resíduos de material orgânico (MEYERES, 2003).

Uma tendência de redução nas concentrações de COT em função da profundidade também foi registrado por Costa (2011) e Andrade et al., (2017), ao analisarem perfis sedimentares na região nordeste da BTS; por Monteiro et al., (2012) para a Baía de Guanabara; por Qi et al. (2010) para o estuário do rio Pearl, sul da China. Segundo esses autores, o incremento de COT ao longo dos anos pode estar relacionado ao crescimento urbano e industrial na área de estudo.

A caracterização da qualidade e quantidade da matéria orgânica sedimentar de baías e estuários é muito importante para identificar a origem, os processos e as características da composição geoquímica do ambiente estudado (MEYERS, 2003). Os resultados que caracterizam a matéria orgânica presente nos sedimentos dos testemunhos T1, T2, T3 e T4, são apresentados na Tabela 2.2 e na Figura 2.3.

Figura 2.3. Perfil do teor de carbono orgânico total – COT (%), $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) nos testemunhos T1, T2, T3 e T4



No testemunho T1 foi possível observar uma redução nas concentrações de $\delta^{13}\text{C}$ a partir de 1966, com predominância de concentrações menores que -23‰ , enquanto que antes desse período os valores variaram entre -23‰ e -21.8‰ , indicando um aumento no aporte de material terrígeno. Essa hipótese é corroborada pela diminuição dos valores de $\delta^{15}\text{N}$, de 7,5 para 6,9 ‰, a partir de 1966, coincidindo com o período de implantação de um novo modelo petroquímico na região, entre as décadas de 60 e 70, resultando na instalação de diversas indústrias, a exemplo da Indústria de Papel Santo Amaro – INPASA, Companhia Brasileira de Chumbo – COBRAC e a Plumbum do Brasil.

No testemunho T2, as concentrações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ diminuíram no início da década de 90, variando de $-21,1\text{‰}$ para $-23,2\text{‰}$ e de $7,0\text{‰}$ a $6,4\text{‰}$, respectivamente. Um aumento nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (-23‰ para -22‰) também foi observado no início da década de 50, para o T2, coincidindo com o período da implantação da Refinaria Landulpho Alves (RLAM), em 1950. Os resultados mostram que houve um aumento no aporte de material terrígeno influenciado por atividades antrópicas.

No testemunho T3, as concentrações de $\delta^{13}\text{C}$ apresentaram uma variação de $-21,4\text{‰}$ para $-22,2\text{‰}$ caracterizando um aporte de material terrígeno, no início da década de 80. Um aumento nas concentrações de COT também foi registrado, nesse mesmo período, reforçando a hipótese de que o incremento de COT ao longo dos anos pode estar relacionado ao crescimento urbano e industrial na área de estudo. Esses resultados podem ser corroborados com aqueles registrados por de Souza et al. (2017) que encontraram indicativos da entrada de efluentes domésticos em amostras de sedimentos superficiais próximas a Madre de Deus.

No testemunho T4 ocorreu uma mudança nas concentrações de $\delta^{13}\text{C}$, variando de $-22,7\text{‰}$ para $-23,1\text{‰}$, no ano de 1977, indicando que houve um aumento no aporte de material terrígeno, nesse período. Esse testemunho está localizado próximo

ao Porto de Aratu, implantado em 1975. Portanto, o Porto de Aratu pode ter influenciado no aumento do aporte de matéria orgânica terrígena na região. De Souza et al. (2017) encontraram influência de efluentes domésticos ao analisar as concentrações de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ em amostras de sedimentos superficiais próximas a Baía de Aratu. Esses autores relacionam os resultados encontrados à presença do Porto de Aratu, da Base Naval, o terminal marítimo da Ford, a agricultura e atividades petroquímicas instaladas desde 1960.

As assinaturas isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para os quatro testemunhos, descritos na Tabela 2.2, demonstraram que a matéria orgânica depositada na região tem principalmente fonte autóctone, conforme os valores referenciados por Kubo e Kanda (2017). Entretanto, ao longo dos anos observa-se a presença de fontes alóctones, caracterizando uma mudança qualitativa na dispersão dessas fontes ao longo dos quatro testemunhos. Pode-se afirmar também que houve uma variação nas concentrações de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) ao longo dos quatro testemunhos, o que caracteriza uma mudança quantitativa da matéria orgânica.

Esses resultados podem refletir a dinâmica da BTS ao longo dos anos, indicando uma mudança temporal na hidrodinâmica do ambiente, ora caracterizando um ambiente com menor energia, contribuindo com menor conteúdo de material terrígeno, ou com maior energia, carreando maior quantidade de material orgânico alóctone e promovendo maior erosão do material sedimentado. Entretanto, os perfis de $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e $\delta^{15}\text{N}$ (‰) associados ao histórico das atividades antrópicas da região indicaram que as influências antrópicas na BTS proporcionaram um aporte de material terrígeno no ambiente modificando as concentrações de matéria orgânica (COSTA et al., 2011; de SOUZA et al., 2017).

2.2.3 PERFIS DAS CONCENTRAÇÕES DE METAIS E ARSÊNIO

Os perfis de sedimento mostraram um aumento nas concentrações dos metais ao longo dos anos (Figuras 2.4, 2.5, 2.6 e 2.7).

No testemunho T1 foi registrado um aumento significativo nas concentrações dos metais e arsênio da base para o topo do testemunho. O aumento nas concentrações de metais na década de 60, principalmente para os metais Pb, Cu e Zn, corrobora com os resultados da análise do perfil da matéria orgânica ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) que registrou um incremento de material alóctone para o testemunho T1. Este testemunho foi coletado nas proximidades do estuário do rio Subaé, que segundo Hatje e Andrade (2009), funcionava como corpo receptor dos efluentes de diversas indústrias com grande potencial poluidor, a exemplo da Indústria de Papel Santo Amaro – INPASA e Companhia Brasileira de Chumbo – COBRAC, implantadas na década de 60. Essa última foi vendida e incorporada a empresa PLUMBUM a partir de 1989 (CRA, 2004). As fontes de contaminação dessa empresa eram diversas, a exemplo de efluentes líquidos despejados diretamente no rio Subaé, escórias depositadas de forma aleatória e sem impermeabilização e a contaminação atmosférica através de material particulado expelido por chaminés (CRA, 2004). Andrade et al. (2017) encontraram também um elevado teor de Pb, Cu e Zn para o testemunho coletado próximo ao estuário do Subaé, durante o período de maior produção da Plumbum, reforçando a hipótese dessa empresa representar uma importante fonte histórica de contaminação na região.

Após o aumento registrado na década de 60, as concentrações da maioria dos metais não apresentaram grandes variações, com exceção do Mn e o metal arsênio que tiveram algumas oscilações até o topo do testemunho, indicando influência antrópica no aporte desses elementos na região. Como foi citado anteriormente, os defensivos agrícolas, as rações utilizadas na carcinicultura e os produtos químicos utilizados para proteger embarcações são fontes de arsênio, enquanto que o material

atmosférico representa uma fonte de contaminação por Mn na BTS. Além desses, o metal Pb após registrar concentração máxima ($31,03 \mu\text{g g}^{-1}$) (Figura 2.4) em 1963, reduziu suas concentrações em direção ao topo do testemunho, principalmente a partir do início da década de 90. Essa redução pode ter relação com a retirada do Pb tetraetila na mistura de álcool e gasolina a partir da Resolução CONAMA de 1986. Antes dessa Resolução havia uma maior contaminação por Pb na atmosfera através da queima desses combustíveis, esse elemento era então precipitado na coluna d'água e aderido ao sedimento. Andrade et al. (2017) também registraram uma redução nas concentrações de Pb para o testemunho coletado próximo ao estuário do Subaé, após a década de 80, e consideram a redução uma provável consequência das medidas no controle das emissões de contaminantes que passaram a ser implementadas neste período. Esses resultados indicam que além dos efluentes industriais da Plumbum, descritos na literatura como principais fontes de contaminação das regiões de influência do rio Subaé, provavelmente houve uma contribuição atmosférica de Pb, através da queima de combustível e material particulado expelido pelas chaminés das indústrias, ao longo dos anos, nessa região da BTS.

O testemunho T2 registrou uma redução nas concentrações dos metais e arsênio no final da década de 50 (Figura 2.5). Nesse período ocorreu uma redução das frações siltosas e argilosas (Figura 2.2) indicando um aumento na energia do ambiente, reduzindo a deposição de sedimento lamoso e por consequência, a capacidade de adsorção dos metais no sedimento. Após esse período, em 1962, ocorreu um aumento nas concentrações dos metais até os anos mais recentes, com exceção do V que após atingir sua concentração máxima ($40,39 \mu\text{g g}^{-1}$) (Tabela 2.4) em 1997, reduziu suas concentrações no topo do testemunho, a partir do ano de 2003. Assim como o testemunho T1, o T2 foi coletado próximo ao rio Subaé, portanto o incremento de metais no início da década de 60 também é reflexo da contaminação de efluentes industriais e por via atmosférica das empresas instaladas na região.

Foi possível observar também um aumento mais expressivo nas concentrações dos metais, principalmente Pb, Zn, Cu e Mn, no início da década de 90 (Figura 2.5). Um aporte de material alóctone foi registrado nas análises de caracterização da matéria orgânica reforçando uma influência antrópica, no início da década de 90. De acordo com CRA (2004), nesse período foram registradas, no Centro Industrial do Subaé (CIS), 106 empresas em fase de operação e implantação pertencentes a várias categorias industriais. Análises de contaminação por metais no sedimento, coletados no estuário do rio Subaé, realizadas por Hatje et al. (2012) registraram teores elevados de Pb, Cu e Zn. Esses autores afirmaram que as escórias da empresa Plumbum, ainda que inativas, são fontes importantes de metais para a BTS. Além disso, também são apontadas como prováveis fontes de metais, a ocupação densa em algumas regiões, a exemplo das sedes municipais de Santo Amaro e São Francisco do Conde, ambas nas margens do Subaé, contribuindo com o lançamento de efluentes domésticos *in natura* para a BTS (HATJE et al., 2012).

O testemunho T3 foi coletado próximo ao Terminal de Madre de Deus (TEMADRE) e da Refinaria Landulpho Alves (RLAM), implantados na década de 50, potenciais fontes de contaminantes químicos para o ambiente (CRA, 2004). Esse testemunho apresentou concentrações elevadas para os metais analisados e arsênio em sua base (1938) (Figura 2.6), período anterior à implantação da RLAM. Essas altas concentrações provavelmente não foram ocasionadas por descargas de efluentes industriais e domésticos, mas por um aumento da erosão e do intemperismo no ambiente, contribuindo para o aumento da sedimentação e consequentemente, o aumento nas concentrações de metais.

Após esse período, no ano de 1957, ocorreu uma redução nas concentrações dos metais e arsênio, aumentando novamente a partir das décadas de 60 e 80 até os anos mais recentes, com exceção do Co, As e Ni, que apresentaram concentrações

mais elevadas na base do testemunho. Esse aumento foi mais expressivo para os metais Cu, Pb e Zn, no início da década de 80, período que coincide com um aporte de matéria orgânica alóctone para a região (Figura 2.3). De acordo com Monteiro et al. (2012) e Tiquio et al. (2017) os metais Cu, Pb e Zn provavelmente estão associados aos efluentes urbanos. A RLAM promoveu um aumento significativo da população regional (IBGE, 2017), na década de 60, assim como impulsionou a industrialização, resultando na construção do Centro Industrial de Camaçari, o Complexo Industrial de Aratu, dois portos estaduais e vários privados (ANDRADE et al., 2017). Esses resultados, aliados a análise cronológica dos impactos ambientais da região, indicam que as atividades antrópicas influenciaram no aumento das concentrações de metais nesse ambiente, principalmente através do lançamento de efluentes urbanos.

No testemunho T4 foi registrado um incremento nas concentrações dos metais e arsênio a partir de 1935 até o ano de 1947, porém após esse período houve um decréscimo nas concentrações de metais até o ano de 1969 (Figura 2.7). Esse testemunho encontra-se próximo ao Porto de Aratu e sobre influência do rio São Paulo. A vocação industrial da região foi consolidada a partir do início da década de 70, com a aprovação da construção do Porto de Aratu, o qual começou a operar em 1975, e com a implantação do Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC), que iniciou suas operações em 1978 (CRA, 2004). E segundo Hatje et al. (2012), o desenvolvimento econômico e a urbanização na BTS atingiu um pico na década de 70. Portanto, o aumento nas concentrações dos elementos analisados, a partir de 1935, parece não ter relação com as contaminações industriais ou efluentes urbanos, mas com um aumento da erosão e do intemperismo no ambiente, até próximo a década de 70, influenciando o aumento da sedimentação e conseqüentemente, o aumento nas concentrações de metais.

A partir da década de 70 ocorreu um aumento nas concentrações dos elementos analisados, com exceção dos metais Cr e Mn que reduziram expressivamente suas concentrações, aumentando novamente no ano de 1978. A empresa Sibra nas proximidades do Porto de Aratu representou uma fonte potencial de Mn por contaminação atmosférica, durante anos, enquanto que efluentes industriais da Fábrica de Cimento Aratu representam uma provável fonte de Cr (CRA, 2004). Um incremento nas concentrações de Co, Ni, Pb, V, Zn, e Cu também foi registrado nesse período, indicando claramente a contaminação desses metais no ambiente. No final da década de 70 foi registrado um aporte de matéria orgânica alóctone para o testemunho T4 (Figura 2.3), reforçando essa hipótese. Andrade et al. (2017) também registraram aumento nas concentrações de Cu, Pb e Zn para o testemunho coletado nas proximidades do Porto de Aratu, a partir do final da década de 70. Os autores relacionam esse aumento ao desenvolvimento do Porto de Aratu e ao Complexo Industrial de Aratu (CIA), localizado nas proximidades.

Os elementos As, Cu, Mn e Zn apresentaram uma tendência no aumento de suas concentrações a partir do início da década de 90, os metais Co, Cr, Zn, Ni, V e Pb reduziram suas concentrações a partir desse período, no qual conforme CRA (2004) ocorreu o fechamento da empresa Cimento Aratu. O Pb apresentou um aumento expressivo em suas concentrações no início da década de 80, seguido de uma redução no indicando também uma provável relação com a retirada do Pb tetraetila, na mistura de álcool e gasolina a partir da Resolução CONAMA de 1986. Esses resultados corroboram com aqueles registrados por Andrade et al. (2017) ao analisar o perfil de Pb nas amostras do testemunho coletado nessa região. Os autores afirmam ainda que além da gasolina, existem outras fontes potenciais de Pb na região, por exemplo; as indústrias têxtil e metalúrgica, estaleiros navais e também a queima de carvão para produzir gás a vapor. Esses resultados mostraram que além dos efluentes industriais, houve uma importante contribuição atmosférica de Pb ao longo dos anos nessa região

da BTS. O Vanádio, por sua vez, apresentou maiores concentrações na base do testemunho, atingindo sua concentração máxima no ano de 1947. Este elemento geralmente apresenta relação com a exploração de petróleo (SALAH et al., 2012), e possivelmente essas concentrações altas, nesse período, está relacionada com a exploração do campo petrolífero de Candeias que começou a exploração no final de 1941, e o fluxo intenso de embarcações (Andrade et al., 2017). De acordo com Andrade et al. (2017), nesse período, o Porto de Salvador já estava em operação e a maioria dos transportes eram marítimos.

O aumento nas concentrações de metais associados as atividades industriais e desenvolvimento urbano foi registrado na literatura em diversos estuários e baías. Monteiro et al., (2012); Neto et al. (2017), ao analisarem testemunhos coletados na Baía de Guanabara, registraram um incremento nas concentrações de metais a partir da década de 50. Segundo esses autores, o período corresponde a significativas intervenções humana na região. Qi et al. (2010) também identificou um aumento progressivo de metais, no sedimento dos testemunhos coletados no estuário do rio Pearl (sul da China), a partir de 1960 como resposta ao rápido desenvolvimento econômico na região. Por sua vez, Xu et al. (2017) registrou uma variação histórica do fluxo de metais refletindo o desenvolvimento econômico e urbanização na Baía de Dongshan, sudeste da China.

Figura 2.4 - Distribuição dos elementos As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn em função dos anos para o Testemunho 1 (T1)

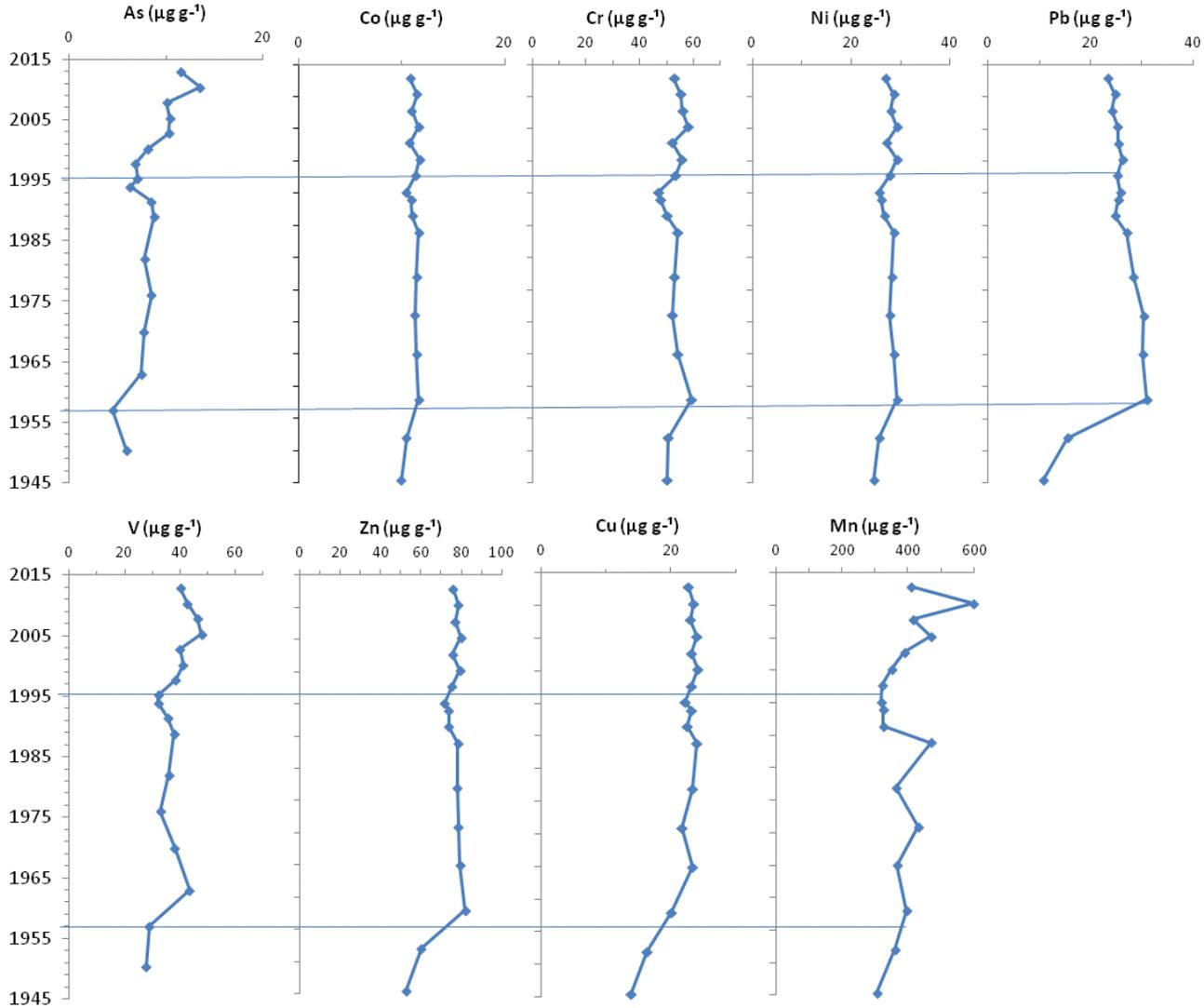


Figura 2.5 - Distribuição dos metais As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn em função dos anos para o Testemunho 2 (T2)

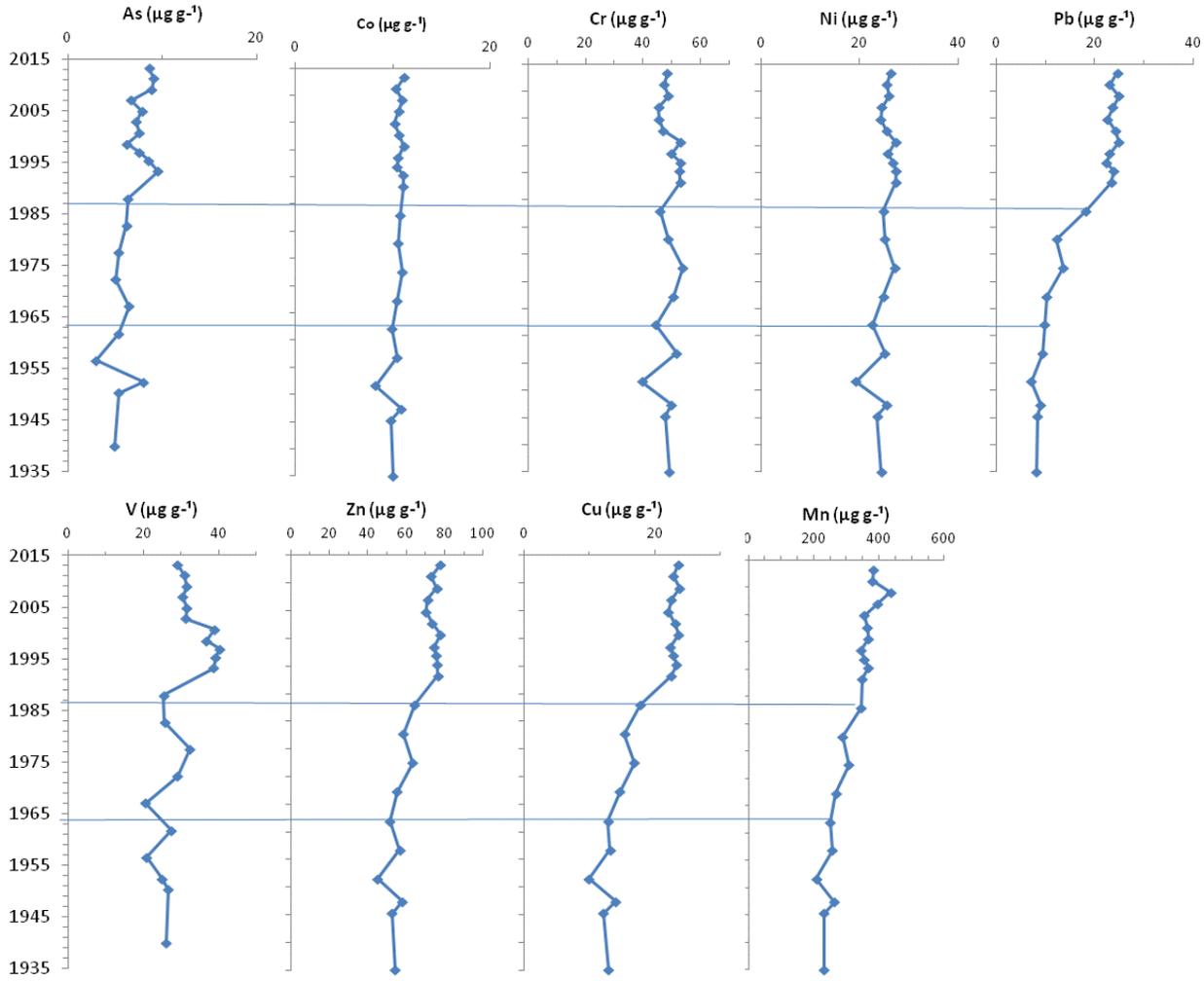


Figura 2.6 - Distribuição dos elementos As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn em função dos anos para o Testemunho 3 (T3)

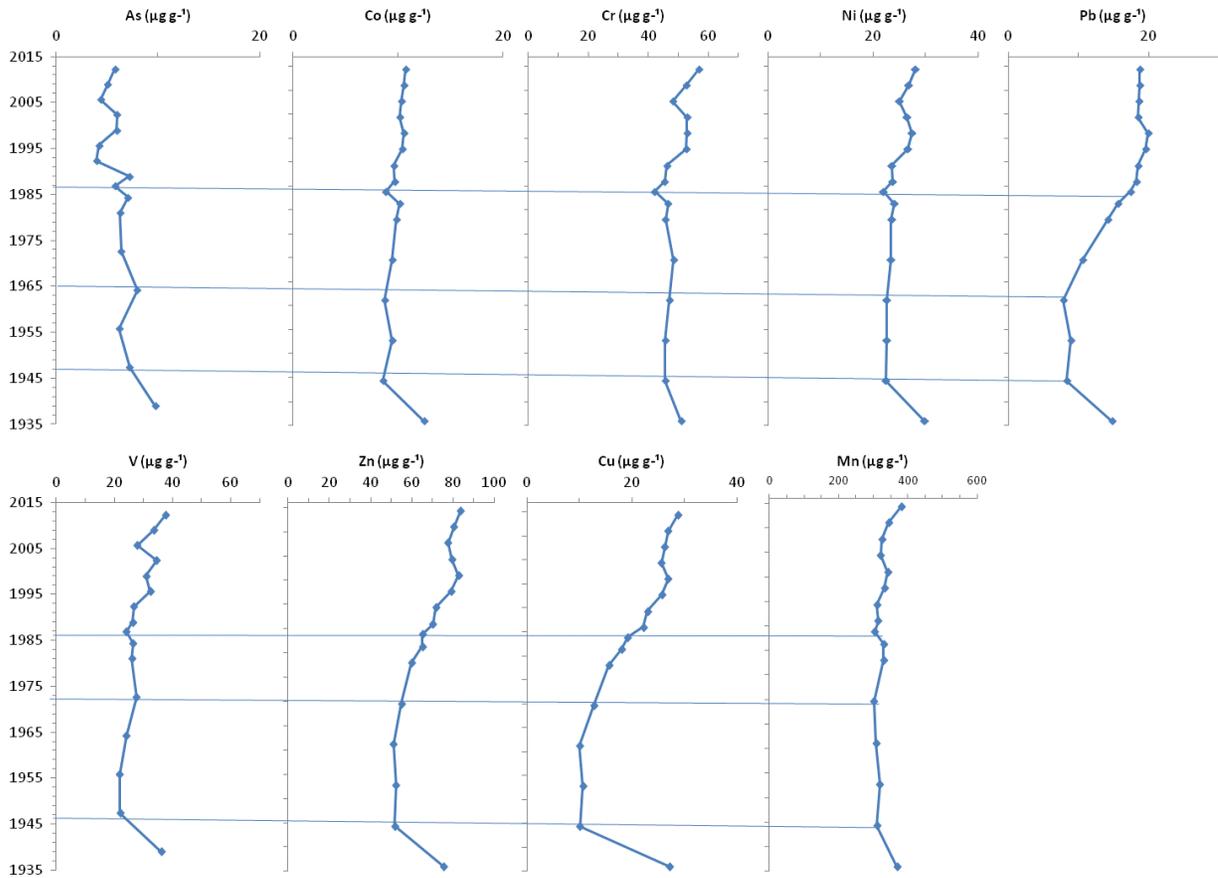
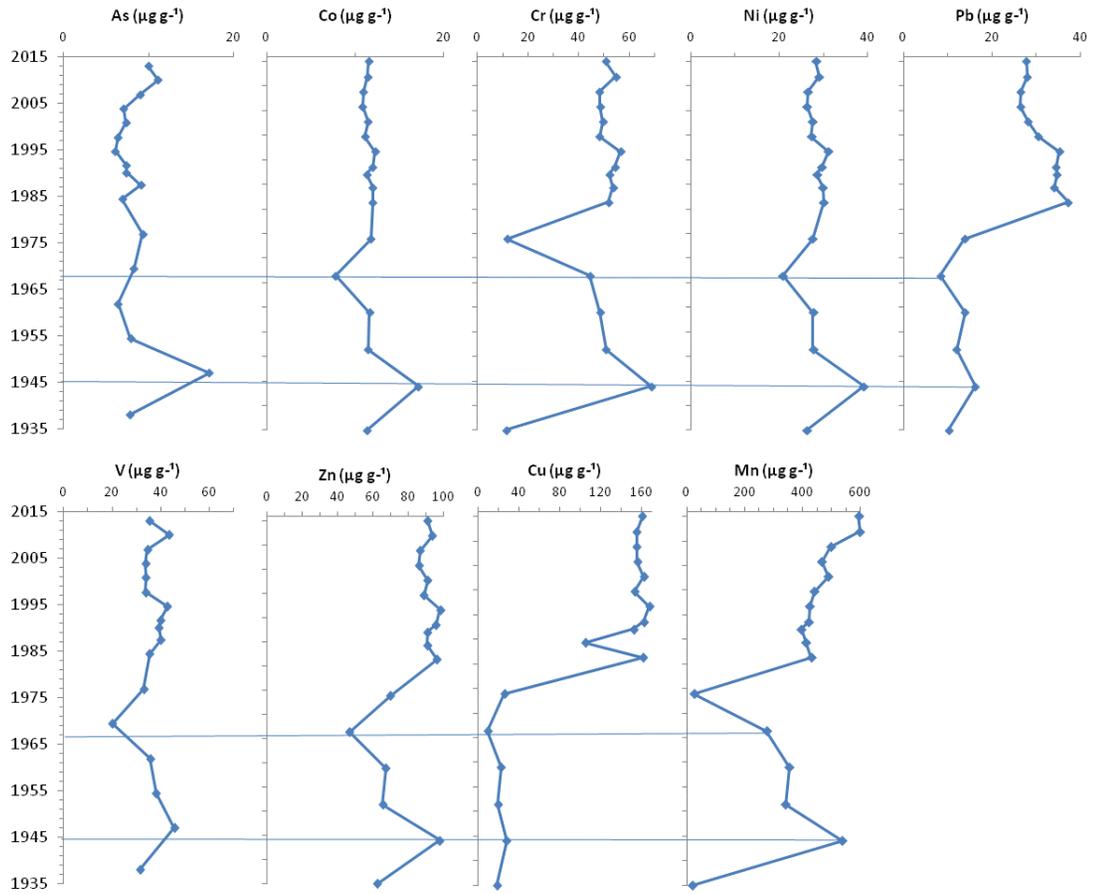


Figura 2.7 - Distribuição dos elementos As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn em função dos anos para o Testemunho 4 (T4)



2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

2.3.1 Concentrações e variabilidade dos metais no sedimento

As concentrações médias dos metais (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn) e o ametal arsênio encontradas nos quatro testemunhos estão apresentadas na tabela 2.3.

Tabela 2.3 Medidas descritivas (média, mediana e coeficiente de variação) e teste de Kruskal-Wallis para os metais e As nos quatro testemunhos analisados. O “N” corresponde ao número de amostras analisadas em cada testemunho

Metais	Testemunhos	N	Média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mediana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Coef. Variação (%)	p-valor*
As	1	17	8,4	8,2	26	p<0,05
	2	21	6,9	6,7	24	
	3	16	6,2	6,1	24	
	4	17	8,5	7,8	31	
Co	1	17	11,1	11,3	4,6	p<0,05
	2	21	10,5	10,6	6,2	
	3	16	10,0	10,0	9,6	
	4	17	11,6	11,5	15	
Cr	1	17	53,0	53,0	6,3	p<0,05
	2	21	48,9	48,9	7,2	
	3	16	48,7	47,5	8,1	
	4	17	47,3	50,7	30	
Cu	1	17	22,0	23,2	13	p<0,05
	2	21	18,7	22,0	26	
	3	16	20,6	22,6	33	
	4	17	106,5	152,9	63	
Mn	1	17	389,3	366,6	19	p<0,05
	2	21	321,6	346,6	20	
	3	16	327,3	322,8	6,9	
	4	17	395,6	425,8	41	
Ni	1	17	27,5	27,7	5,2	p<0,05
	2	21	25,2	25,5	7,5	
	3	16	24,8	23,9	9,4	
	4	17	28,4	27,7	13	
Pb	1	17	24,9	25,4	20	p<0,05
	2	21	17,5	22,4	40	
	3	16	15,5	17,8	28	
	4	17	24,6	27,8	40	
V	1	17	37,7	38,1	15	p<0,05

Metais	Testemunhos	N	Média ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mediana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Coef. Variação (%)	p-valor*
	2	21	30,4	30,4	19	
	3	16	28,6	27,1	17	
	4	17	36,2	35,5	16	
Zn	1	17	74,7	77,0	10	p<0,05
	2	21	65,8	70,1	16	
	3	16	68,7	70,9	17	
	4	17	83,5	90,8	18	

Limites de quantificação (mg kg^{-1})

Zn (0,25); V (0,25); Pb (0,25); Ni (0,25);
Co (0,25); Cr (0,25); As (0,25); Cu (0,25);
Mn (0,25)

***Teste de Kruskal-Wallis de comparação entre a amostra, os metais e o ametal As.**

As maiores concentrações médias foram encontradas no testemunho T4 para o Mn, Cu, Zn, Ni e Co e o ametal arsênio, em ordem decrescente. Enquanto que as menores concentrações médias foram para o testemunho T3 para os metais V, Ni, Pb e Co e o ametal arsênio, em ordem decrescente. Apesar da proximidade do testemunho T3 com fontes de contaminação por metais, a exemplo da Refinaria Landulpho Alves, esse foi coletado em uma área com maior tensão crítica de mobilidade, onde os sedimentos são eventualmente erodidos e transportados. Por sua vez, as maiores concentrações médias no testemunho T4 são resultantes da proximidade com as fontes de contaminação, principalmente o Porto de Aratu, e do fato desse testemunho ter sido coletado em área propícia a deposição sedimentar.

O Mn foi o elemento que apresentou as maiores concentrações médias nos quatro testemunhos, variando de 321,6 a 395 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo semelhantes as concentrações médias registradas por CRA (2004) ao analisar testemunhos de sedimento na região nordeste da BTS. E conforme Hatje et al. (2012), essas

concentrações podem estar relacionadas à ocorrência de folhelhos enriquecidos por esse elemento na BTS.

Por sua vez, o As foi o elemento que apresentou as menores concentrações médias, variando de 6,2 a 8,4 $\mu\text{g g}^{-1}$. De acordo com da Rocha et al. (2012) as fontes potenciais de arsênio são os resíduos gerados por defensivos agrícolas, as rações utilizadas na carcinicultura e os produtos químicos utilizados para proteger embarcações de madeira, muito utilizadas na BTS.

Os metais Zn, Cr, V, Ni, Pb e Co, apresentaram concentração médias similares nos quatro testemunhos, e estão próximos às concentrações encontradas por Argollo (2001) e CRA (2004) para a mesma região. As principais fontes desses elementos são as indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, de produtos alimentícios e fertilizantes (HATJE et al., 2012). Segundo CRA (2004), o tráfego naval no Porto de Aratu também pode representar uma fonte desses elementos. Além do mais, os metais Pb, Co, Ni e Zn podem estar associados aos efluentes urbanos como também foi observado por Ruiz-Fernandez et al. (2003) ao analisar o histórico da contaminação por metais no Altata-Ensenada Del Pabello, no México. É importante ressaltar também a contribuição atmosférica de Pb tetraetila, principalmente no período que antecede a Resolução CONAMA Nº 18, de 6 de maio de 1986 que proibiu a adição desse metal na mistura álcool-gasolina.

As concentrações médias de Cu foram semelhantes nos testemunhos T1, T2 e T3 (22,0, 18,7 e 20,6 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), sendo próximas às encontradas por Argollo (2001) e CRA (2004). Porém a concentração média desse metal foi bastante elevada no T4 (106,5 $\mu\text{g g}^{-1}$). Esse testemunho encontra-se mais próximo à costa e ao Porto de Aratu. Segundo Hatje et al. (2012), essas altas concentrações estão principalmente relacionadas as elevadas cargas de efluentes domésticos não tratado nas margens da BTS, às atividades portuárias, a queima de diesel e de óleo pesado

utilizados nas embarcações e as indústrias de refino de petróleo, de produtos químicos orgânicos e inorgânicos e metais primários, localizadas na baía de Aratu.

De maneira geral, as concentrações médias de metais encontradas nos sedimentos da BTS são inferiores quando comparadas aos valores encontrados em outras baías do Brasil e do mundo (Tabela 2.4). Apesar das diversas indústrias e complexos urbanos existentes no entorno da BTS, o fato dessa baía apresentar troca de água constante com o oceano, através do canal de Salvador, resulta em um curto tempo de residência de partículas sedimentares em seu interior, portanto reduzindo a quantidade de sedimento e contaminantes no ambiente (CIRANO e LESSA, 2007).

Por meio do coeficiente de variação (Tabela 2.3), foi possível avaliar a variabilidade dos metais ao longo dos anos nos quatro testemunhos. As concentrações dos metais Ni, Co, V e Zn, variaram pouco ao longo dos perfis. O Cr apresentou baixas variações em suas concentrações nos testemunhos T1, T2 e T3 (6.3, 7.2 e 8.1%, respectivamente) e alta variabilidade no testemunho T4 (30%). De acordo com Argolo (2001) e Monteiro et al. (2012) uma menor variação de metais ao longo do testemunho caracteriza um processo natural, ou então, um menor aporte desses elementos relacionado às atividades antrópicas.

As maiores variações nas concentrações foram registradas para os elementos As, Cu, Mn e Pb, principalmente no testemunho T4. Desses, o Cu foi o metal que apresentou maior variabilidade (63%), nesse testemunho. As concentrações dos metais apresentaram maiores variações no testemunho T4, indicando a presença de fontes difusas desses contaminantes para essa região da baía.

A normalidade dos parâmetros foi testada por meio do teste Shapiro-Wilk ($p < 0,05$), cuja a conclusão foi que a maioria dos parâmetros não teve distribuição

normal. Dessa forma, utilizou-se o teste de Kruskal-Wallis, para análise de significância, e a correlação não paramétrica de Spearman.

Através do teste não paramétrico de Kruskal-Wallis foi possível afirmar que houve diferença significativa entre os elementos analisados nos quatro testemunhos ($p < 0,05$) (Tabela 2.3), indicando que existe variação nas concentrações desses elementos nas diferentes áreas amostradas. Essa variação espacial nas concentrações dos elementos pode ser resultado da diferença nas condições físico-químicas em cada ponto de coleta dos testemunhos, influenciando a adsorção dos metais no sedimento; pode ser consequência da proximidade dos pontos de coleta com as fontes de contaminação; e também pode indicar existência de fontes difusas de metais para a BTS.

Segundo Hatje e Barros (2012), a carga e fonte de metais em conjunto com transporte e remobilização do sedimento, assim como fatores físico-químicos juntos, determinam a distribuição dos metais na BTS. Por sua vez, Harikumar e Nasir (2010) atribuem a variação espacial dos metais no estuário de Cochin (Índia) à localização das indústrias. Por outro lado, Tiquio et al. (2017) relatam que a distribuição e concentração de metais na Baía de Golfe-Juan são influenciados pelas propriedades geoquímicas do sedimento, proximidade com as fontes antrópicas e também pela circulação da água na baía.

Tabela 2.4 - Sumário das concentrações médias, desvio padrão e mínimo e máximo de metais em sedimento registrados na BTS e outras baías do Brasil e do mundo

Área de estudo	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn	Fe	Referência	
BTS (Min. E Máx)	T1	4,47 - 13,52	9,96 - 11,77	46,93 - 59,21	13,83 - 24,14	304,59 - 597,69	24,47 - 29,29	10,70 - 31,03	27,75 - 47,81	52,56 - 81,95	2,78 - 3,38	Este Trabalho
	T2	2,99 - 9,50	8,26 - 11,21	39,70 - 54,01	9,98 - 23,84	207,96 - 435,92	19,22 - 27,54	7,20 - 24,96	20,65 - 40,39	44,97 - 77,63	1,81 - 3,04	
	T3	3,95 - 9,73	8,57 - 12,50	42,14 - 56,75	10,06 - 28,76	302,04 - 380,62	21,89 - 29,81	7,78 - 19,87	21,87 - 37,66	51,04 - 83,60	2,51 - 3,00	
	T4	6,04 - 17,12	7,77 - 17,14	11,36 - 56,63	8,90 - 167,67	275,59 - 593,74	20,78 - 39,10	8,33 - 35,26	20,07 - 45,60	46,82 - 98,21	2,22 - 3,05	
BTS	Nd	17,6 ±1,2	106±9,0	23,0±5,2	Nd	33,3±2,8	27,4±8,8	Nd	71,3±8,8	Nd	ARGOLLO (2001)	
BTS	5,0 a 17	Nd	42,4±8,7	16,4±5,6	344±105	Nd	18,4±8,0	Nd	70,6±1,5	Nd	CRA (2004)	
BTS (Min. E Máx)	0,80 - 26,3	Nd	5,58 - 8,27	2,52 - 33,7	54,4 - 2109,0	1,48 - 23,7	10,7 - 34,5	Nd	20,1 - 71,1	Nd	HATJE e BARROS (2012)	
Baía de Sapatiba	Nd	Nd	Nd	17,02 - 33,32	238,35 - 423,64	2,46 - 6,36	9,73 - 63,58	Nd	127 - 4,567	26,62 - 39,40	RODRIGUES et al., (2017)	
Baía de Guanabara	Nd	7,5±0,7	Nd	10,2±0,7	265±24	8,4±0,6	23,1-10,1	48,1±4,9	86,6±8,7	3,9±0,3%	MONTEIRO et al., (2012)	
Baía de Laizhou (China)	8,99	Nd	49,56	17,42	Nd	Nd	20,58	Nd	Nd	Nd	LIU et al., (2017)	
Baía de Golfe-Juan (Mediterrâneo)	23,6±6,6	Nd	68,7±8,8	318±7	401±8,5	35,9±0,6	213±6	Nd	381±4	Nd	TIQUIO et al., (2017)	
Baía de Bohai (China)	Nd	Nd	33,5	22,7	Nd	Nd	21,7	Nd	Nd	Nd	HU et al., (2013a)	
Baía de Ha Long (Vietnã)	13,0 - 62,0	1,0 - 13,0	10,0 - 49,0	13,0 - 30,0	18,0 - 318,0	3,0 - 20,0	4,0 - 41,0	Nd	12,0 - 93,0	Nd	HO et al., (2010)	

2.3.2 Matriz de Correlação

Foram realizadas matrizes de correlação de Spearman para avaliar a associação entre os elementos determinados, granulometria e COT para os quatro testemunhos (Tabelas 2.5, 2.6, 2.7 e 2.8).

Diversos estudos têm demonstrado que o tamanho do grão é o maior fator que controla a concentração de metais no sedimento. Assim, espera-se uma correlação positiva entre as concentrações dos metais e granulométrica fina (VALDES et al., 2005; QI et al., 2010; HO et al., 2010; LEGORBURU et al., 2013 e HU et al., 2013). Entretanto, a fração fina (silte e argila) dos sedimentos não apresentou correlação significativa com as concentrações dos elementos determinados para os testemunhos T1, T3 e T4, indicando que nesses testemunhos a granulometria não é importante carreadora de metais. A redução da fração argilosa e o aumento das concentrações de metais no topo do testemunho T3 reforçam essa hipótese. Entretanto, foram observados coeficientes de correlação positivos entre os metais e a fração argilosa no testemunho T2. Esses resultados provavelmente indicam que, nesse ponto específico, a fração argilosa é importante carreadora de metais.

Anithamary et al. (2012) ao comparar os dados de correlação com a distribuição de metais concluíram que a concentração desses contaminantes é mais influenciada pela área fonte desses elementos do que pela matéria orgânica ou tamanho da partícula. Tiquio et al. (2017) observou que a localização da área é um fator significativo na concentração de metais.

Os resultados da análise de correlação, neste estudo, revelaram uma estreita relação entre metais individuais. Segundo Anithamary et al. (2012), esses resultados indicam processos similares governados pelo comportamento de todos os metais. A variabilidade ($p < 0,05$) (Tabela 2.3) e forte correlação do Mn com a maioria dos metais nos quatro testemunhos indicaram, que esse elemento também pode ser oriundo de fonte antropogênica e não apenas está relacionado à ocorrência de folhelhos

enriquecido por Mn na região, como relatado anteriormente. O enriquecimento de Mn foi registrado por CRA (2004), em diversas áreas da BTS, principalmente na baía de Aratu e na foz do Subaé. As atividades de refino de petróleo, atividades portuárias e as atividades químicas e petroquímicas representam fontes de Mn e outros metais (V, Cu, As, Pb e Zn) na BTS (HATJE et al., 2009; da ROCHA et al., 2012). Uma forte contribuição antrópica de Mn, registrada no material atmosférico, foi relatada por Hatje et al. (2009) para a BTS.

No testemunho T3, as concentrações de metais apresentaram correlações significativamente inversas ($p < 0,05$) com as concentrações da fração argilosa. Por sua vez, os valores de As, nesse testemunho, apresentou correlação significativa positiva ($p < 0,05$) com essa fração. Esses resultados indicaram que o As têm uma fonte diferente em relação aos metais analisados. Zhang et al. (2017) também registrou uma fonte distinta de As em comparação aos metais analisados na baía de Laizhou, China.

De maneira geral, foi possível observar uma boa correlação entre os metais para os quatro testemunhos. Uma correlação muito forte (acima de 0,90 e $p < 0,05$; Ho et al. 2010) foi encontrada no T1 (Tabela 2.5), entre os metais Co e Ni, Co e Zn, Cr e Ni, Zn e Ni; no testemunho 2 (Tabela 2.6), entre os elementos Cu e Mn, Pb e Cu, Zn e Cu, Pb e Zn; no testemunho 3 (Tabela 2.7), para os elementos Co e Cu, Mn e Co, Ni e Co, Cu e Ni, Cu e Zn, Ni e V, Pb e Zn; e para o testemunho 4 (Tabela 2.8), entre os metais Cr e Ni e Cr e V.

De acordo com Valdes et al. (2005), Salah et al. (2002) e Hu et al. (2013), uma forte correlação entre os elementos indica uma provável origem comum. A maioria desses elementos, geralmente está associada às atividades de refino do petróleo, fertilizantes e efluente urbano e industrial (RUIZ-FERNANDEZ et al., 2003; HATJE et al., 2006). O forte grau de associação entre os metais tem sido relatado na literatura para diferentes áreas urbanizadas e poluídas (QI et al., 2010; ANITHAWARY et al., 2012; HU et al., 2013).

A provável fonte comum entre os metais e o aumento desses a partir da década de 60, reforçam a hipótese de uma origem antropogênica para os metais. Esse período, coincide com as mudanças mais significativas que ocorreram com o desenvolvimento da indústria petroquímica e o crescimento urbano desordenado na BTS. Os resultados apresentados neste trabalho corroboram com os dados apresentados por Argollo (2001) para a região norte da BTS. Esse autor relata que os excessos dos metais depositados nos últimos 60 anos provieram de contribuições antropogênicas que chegaram as águas da baía e depositaram-se junto ao material de sedimentação.

Tabela 2.5 - Coeficientes de Correlação de Spearman entre os elementos analisados, granulometria e carbono orgânico total (COT) para o T1. Os valores destacados em vermelho indicam uma correlação forte (acima de 0,70)

	Silte	Argila	COT	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Silte	1,00											
Argila	-1,00	1,00										
COT	-0,55	0,54	1,00									
As	0,06	-0,05	0,63	1,00								
Co	0,08	-0,08	-0,07	0,34	1,00							
Cr	0,01	-0,02	0,07	0,44	0,79	1,00						
Cu	-0,26	0,26	0,43	0,49	0,67	0,52	1,00					
Mn	0,04	-0,01	0,28	0,79	0,50	0,61	0,38	1,00				
Ni	-0,02	0,01	0,08	0,51	0,94	0,91	0,67	0,67	1,00			
Pb	-0,15	0,15	-0,16	-0,01	0,58	0,26	0,27	0,21	0,52	1,00		
V	-0,09	0,08	0,44	0,69	0,64	0,88	0,53	0,62	0,79	0,12	1,00	
Zn	0,07	-0,08	0,04	0,52	0,90	0,85	0,56	0,67	0,96	0,62	0,75	1,00

Tabela 2.6 - Coeficientes de Correlação de Spearman entre os elementos analisados, granulometria e carbono orgânico total (COT) para o T2. Os valores destacados em vermelho indicam uma correlação forte (acima de 0,70)

	Areia	Silte	Argila	COT	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Areia	1,00												
Silte	-0,93	1,00											
Argila	-0,22	0,07	1,00										
COT	-0,37	0,35	0,41	1,00									
As	0,12	-0,10	0,47	0,57	1,00								
Co	0,17	-0,21	0,31	0,08	0,42	1,00							
Cr	0,29	-0,27	0,01	-0,15	0,08	0,51	1,00						
Cu	-0,02	0,03	0,45	0,66	0,78	0,68	0,26	1,00					
Mn	-0,06	0,03	0,57	0,76	0,77	0,54	0,04	0,93	1,00				
Ni	0,30	-0,27	0,21	0,16	0,49	0,77	0,83	0,67	0,44	1,00			
Pb	-0,07	0,09	0,43	0,65	0,74	0,72	0,16	0,96	0,91	0,59	1,00		
V	-0,02	0,05	0,20	0,41	0,48	0,47	0,71	0,63	0,49	0,81	0,58	1,00	
Zn	-0,02	0,03	0,38	0,57	0,78	0,76	0,43	0,91	0,78	0,79	0,90	0,73	1,00

Tabela 2.7 - Coeficientes de Correlação de Spearman entre os elementos analisados, granulometria e carbono orgânico total (COT) para o T3. Os valores destacados em vermelho indicam uma correlação forte (acima de 0,70)

	Areia	Silte	Argila	COT	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Areia	1,00												
Silte	-0,84	1,00											
Argila	-0,06	0,40	1,00										
COT	0,19	-0,49	-0,76	1,00									
As	0,11	0,14	0,79	-0,65	1,00								
Co	0,16	-0,21	-0,47	0,48	-0,25	1,00							
Cr	0,20	-0,29	-0,47	0,57	-0,25	0,72	1,00						
Cu	0,12	-0,24	-0,64	0,61	-0,44	0,91	0,67	1,00					
Mn	0,09	-0,14	-0,37	0,43	-0,18	0,94	0,64	0,79	1,00				
Ni	0,10	-0,18	-0,48	0,51	-0,21	0,97	0,80	0,90	0,89	1,00			
Pb	0,05	-0,36	-0,89	0,73	-0,74	0,71	0,58	0,83	0,59	0,71	1,00		
V	0,08	-0,19	-0,53	0,51	-0,31	0,85	0,86	0,89	0,70	0,91	0,70	1,00	
Zn	0,11	-0,35	-0,79	0,72	-0,57	0,84	0,74	0,94	0,72	0,85	0,93	0,86	1,00

Tabela 2.8 - Coeficientes de Correlação de Spearman entre os elementos analisados, granulometria e carbono orgânico total (COT) para o T4. Os valores destacados em vermelho indicam uma correlação forte (acima de 0,70)

	Areia	Silte	Argila	COT	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Areia	1,00												
Silte	-0,84	1,00											
Argila	-0,32	-0,08	1,00										
COT	0,22	-0,03	-0,75	1,00									
As	-0,15	0,11	0,19	0,01	1,00								
Co	-0,15	-0,03	0,46	-0,53	0,04	1,00							
Cr	0,10	-0,04	0,19	-0,20	0,11	0,64	1,00						
Cu	0,18	-0,06	-0,39	0,56	-0,32	0,24	0,38	1,00					
Mn	0,08	0,05	-0,22	0,57	0,27	0,00	0,34	0,54	1,00				
Ni	-0,02	-0,01	0,33	-0,37	0,10	0,85	0,91	0,34	0,20	1,00			
Pb	0,09	-0,04	-0,29	0,28	-0,38	0,36	0,52	0,75	0,26	0,57	1,00		
V	0,11	-0,13	0,29	-0,25	0,19	0,61	0,95	0,20	0,28	0,87	0,39	1,00	
Zn	0,09	-0,08	0,04	0,09	0,01	0,61	0,81	0,70	0,53	0,82	0,76	0,67	1,00

CAPÍTULO 3

3.1 CONCLUSÕES

As diferenças encontradas nas taxas de sedimentação dos quatro testemunhos são resultantes dos variados processos hidrodinâmicos existentes na BTS, e também de ações antrópicas que resultam no aumento da sedimentação do ambiente.

A menor taxa de sedimentação do testemunho T3, coletado próximo a cidade de Madre de Deus, indica que essa região apresenta maior energia hidrodinâmica em comparação as áreas de localização onde os outros testemunhos foram coletados.

O alcance cronológico obtido neste trabalho (1937) permitiu analisar o contexto histórico da contaminação por metais na região nordeste da BTS, antes do período de maiores mudanças significativas ocorridas a partir do desenvolvimento urbano e industrial (1950) nessa região.

Os resultados das frações granulométricas mostraram uma predominância das frações siltsas, caracterizando a baixa energia do ambiente, porém não suficiente para a deposição de argila em grandes proporções. Os resultados dos perfis granulométricos indicaram que não há variação espacial expressiva na composição textural dos sedimentos dos quatro testemunhos estudados. Entretanto, nos testemunhos T2 e T3 ocorreu uma redução no aporte de sedimento fino, indicando que houve um aumento recente na energia desses ambientes.

A matéria orgânica depositada na Baía de Todos os Santos tem principalmente fonte autóctone. Entretanto, ocorreram mudanças quantitativas e

qualitativas da matéria orgânica depositada na região nordeste da baía, provavelmente causadas por atividades antrópicas desenvolvidas na região.

Apesar das diversas indústrias e complexos urbanos existentes no entorno da BTS, essa apresentou menores concentrações de metais em comparação a outras baías do Brasil e do mundo. Isso possivelmente ocorre devido a troca de água constante com os oceanos, através do canal de Salvador, resultando em um curto tempo de residência de partículas sedimentares em seu interior, portanto reduzindo a quantidade de sedimento e contaminantes no ambiente.

Não houve um padrão temporal e espacial na distribuição dos metais no nordeste da BTS, caracterizando fontes difusas e pontuais de contaminação desses elementos na região. As maiores variações temporais dos elementos foram observadas para o T4, indicando uma maior presença de fontes difusas desses contaminantes para a região próxima ao Porto de Aratu. Essa região também apresentou as maiores concentrações médias de metais representando o ambiente de maior contaminação.

As distribuições espacial e temporal dos metais são influenciadas pela hidrodinâmica do ambiente, pelo nível de interferência humana e proximidade com as fontes de contaminação. Essas podem ser provenientes não somente de contribuições atmosféricas e efluentes industriais e urbanos, mas também de atividades portuárias.

Os resultados encontrados neste trabalho, corroboram com a hipótese de que o aumento das concentrações por metais nos sedimentos da região nordeste da BTS reflete o processo de crescimento urbano e industrial no seu entorno.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, R. L. B., HATJE, V., MASQUÉ, P., ZURBRICK, C. M., BOYLE, E. A., SANTOS, W. P. C. Chronology of anthropogenic impacts reconstructed from sediment records of trace metals and Pb isotopes in Todos os Santos Bay (NE Brazil). *Marine Pollution Bulletin* 125, 459-471. 2017.
- ANITHAMARY, I., RAMKUMAR, T., VENKATRAMANAN, S. Distribution and accumulation of metals in the surface sediments of Coleroon river estuary, East coast of India. *Bulletin of Environmental Contamination and toxicology*, 88, 413–7. 2012.
- ARGOLLO, R. M. Cronologias de sedimentação recente e de deposição de metais pesados na Baía de Todos os Santos usando Pb^{210} e Cs^{137} . Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2001.
- BAPTISTA NETO, J., PEIXOTO, T., SMITH, B., MCALISTER, J., PATCHINEELAM, S. M., PATCHINEELAM, S. R., FONSECA, F. Geochronology and heavy metal flux to Guanabara Bay, Rio de Janeiro state: a preliminary study. Rio de Janeiro. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, vol. 85, n.4, pp. 1317-1327, 2013.
- BAPTISTA NETO, J. A., BARRETO, C. F., VILELA, C. G., DA FONSECA, E. M., MELO, G. V., BARTH, O. M. Environmental change in Guanabara Bay, SE Brazil, based in microfauna, pollen and geochemical proxies in sedimentary cores. *Ocean & Coastal Management* 143:4-15. 2017.
- BARROS, F., HATJE, V., FIGUEIREDO, M. B., MAGALHÃES, W.F., DÓREA, H., EMÍDIO, E. S. The structure of the benthic macrofaunal assemblages and sediments characteristics of the Paraguaçu estuarine system, NE, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 78, 753–762. 2008.
- BAUER, J. E., CAI, W. J., RAYMOND, P. A., BIANCHI, T. S., HOPKINSON, C. S., REGNIER, P. A. G. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature* 504, 61–70. 2013.

BURONE, L. M. P., PIRES-VANIN, A. M. S., RODRIGUES, M. Spatial distribution of organic matter in the surface sediments of Ubatuba Bay (Southeastern – Brazil), *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. V.75, n.1. 2003.

CARDOSO, A. G. A.; BOAVENTURA, G. R.; SILVA FILHO, E. V.; BROAD, J. A. Metal distribution in sediments from the Ribeira Bay, Rio de Janeiro – Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 12, n° 6, p. 767-774, 2001.

CARDOSO, C. Baía de Todos os Santos: aspectos humanos.1 ed. Salvador: EDUFBA, 2011.

CARREIRA, R. S., WAGENER, A. L. R., READMAN, J. W., FILEMAN, T. W., MACKO, S. A., VEIGA, A. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. *Marine Chemistry*. 79, 207-227. 2002.

CELINO, J. J., OLIVEIRA, O. M. C., HADLICH, G. M., QUEIROZ, A. F., GARCIA, K. S. Assessment of contamination by trace metals and petroleum hydrocarbons in sediments from the tropical estuary os Todos os Santos Bay, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (4): 753-760. 2008.

CIRANO, M. e LESSA, G. C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. *Rev. Bras. Geof.*[online], v. 25(4), p. 363-387. 2007.

COSTA, A. B. Caracterização molecular e isotópica da Baía de Todos os Santos. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2006.

COSTA, A. B., NOVOTNY, E.H., BLOISE, A. C., DE AZEVEDO, E. R., BONAGAMBA, T. J., ZUCCHI, M. R., SANTOS, V. L. C. S. E AZEVEDO, A. E. G. Characterization of organic matter in sediments cores of the Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil, by Elemental analysis and ¹³C NMR. *Marine Pollution Bulletin*. 62, 1883-1890. 2011.

COTTA, J. A. O., REZENDE, M. O. O. E PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. Química Nova, 29: 40-45. 2006.

CRA. Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos. Consórcio BTS Hydros. Governo do Estado da Bahia. 2001.

CRA. Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos. Consórcio BTS Hydros CH2MHILL. Governo do Estado da Bahia, 2004.

da ROCHA, G. O., GUARIEIRO, A. L. N., DE ANDRADE, J. B., EÇA, G. F., DE ARAGÃO, N. M., AGUIAR, R. M., KORN, M. G. A., BRITO, G. B., MOURA, C. W. N., HATJE, V. Contaminação na Baía de Todos os Santos. Revista Virtual de Química, 4 (5), 583-610. 2012.

de SOUZA, J. R. B., ZUCCHI, M. R., COSTA, A. B., DE AZEVEDO, A. E. G., SPANO, S. Geochemical markers of sedimentary organic matter in Todos os Santos Bay, Bahia-Brazil. Indicators of sources and preservation. Marine Pollution Bulletin, 119, 239-246. 2017.

DIAS, J. A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. Universidade do Algarve. Faro. Portugal. 2004.

DOMINGUEZ, J. M. L., BITTENCOURT, A. C. S. P. Geologia. In: HATGE, V; ANDRADE, J. B. Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Salvador: EDUFBA, cap. 2, p. 25-66. 2009.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Manual de Métodos de Análise de Solos. 2.ed. Rio de Janeiro, .212.p. 1997.

FOLK, R. L., W. C. WARD. Brazos river bar, a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27: 3-26. 1957.

GARCIA, R. S., DE OLIVEIRA, O. M. C., QUEIROZ, A. F., ARGÔLO, J. L. Geoquímica de sedimentos de manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus – BA. *Geochimica Brasiliensis*, 21(2)167 - 179, 2007.

GENZ, F. Avaliação dos efeitos da Barragem Pedra do Cavalo sobre a circulação estuarina do rio Paraguaçu. Tese (Doutorado em Geologia). Universidade Federal da Bahia, 245p. 2006.

GODOY, J. M., MOREIRA, I., WANDERLEY, F. F., SIMÕES FILHO & MOZETO, A. A. An alternative method for the determination of excess ^{210}Pb in sediments. *Radiation Protection Dosimetry*, 75:111-115. 1998.

HARIKUMAR, P. S. E NASIR, U. P. Ecotoxicological impact assessment of trace elements in core sediments of a tropical estuary. *Ecotoxicol Environ Safe* 73: 1742-1747. 2010.

HATJE, V., BARROS, F. MAGALHÃES, W., RIATTO, B. V., AMORIM, N. F., FIGUEIREDO M. B., SPANÓ, S., CIRANO, M. Trace metals and benthic macrofauna distributions in Camamu Bay, Brazil: Sediment quality prior oil and gas exploration. *Marine Pollution Bulletin*, 56: 348–379. 2008.

HATJE, V.; BÍCEGO, M. C., CARVALHO, G. C., DE ANDRADE, J. B., Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos; Hatje, V.; de Andrade, J. B., Eds.; Salvador: Edufba, Cap. VII. 2009.

HATJE, V., BARROS, F. Overview of the 20th century impact of trace metal contamination in the estuaries of Todos os Santos Bay: Past, present and future scenarios. *Marine Pollution Bulletin*, 64: 2603-2614. 2012.

HO, H. H., SWENNEN, R., DAMME, A. V. Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cua ONG Harbor, Ha Long Bay, Vietnam. *Geologica Belgica*, 13/1-2: 37-47. 2010.

HU, B., CUI R., LI, J., WEI, H., ZHAO, J., BAI, F., SONG, W., DING, X. Occurrence and distribution of heavy metals in surface sediments of the Changhua River Estuary and adjacent shelf (Hainan Island). *Marine Pollution Bulletin*. 76(1-2):400–405. 2013.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>>. 2017.

IP, C. C. M., LI, X.D., ZHANG, G., WAI, O. W. H., LI, Y. S. Trace metal distribution in sediments of the Pearl River Estuary and the surrounding coastal area, South China. *Environmental Pollution*, v.147, n.2, p.311-323, 2006.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-III, *Spectrochimica Acta*, v. 338, p. 247-269. 1975.

JESUS, H. C. D., COSTA, E. D. A., MENDONÇA, A. S. F., ZANDONADE, E. Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da Ilha de Vitória - ES. *Química Nova*, v.27, n.3, p.1-15. 2004.

KAUSHIK, A., ANKUR KANSAL., SANTOSH, MEENA, SHIV KUMARI, e KAUSHIK, C.P. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by Metal Enrichment Factor of the Sediments. *J. Hazard. Mater* 164, 265-270. 2009.

KIM, J., JEON, E., BAEK, K. Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA. *Chemosphere, Koera*, p.274-283, 2016.

KNOPPERS, B., MEDEIROS, P. R. P., de SOUZA, W. F. L., JENNERJAHN, T. The São Francisco estuary, Brazil. *Handbook of Environmental Chemistry, Part H*, vol. 5. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, pp. 51–70. 2006.

KUBO, A., KANDA, J. Seasonal variations and sources of sedimentary organic carbon in Tokyo Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 114, 637-643. 2017.

LACERDA, L. D. Biogeoquímica de metais pesados em ecossistema de manguezal. Tese (Concurso público para professor titular) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 68 p. 1994.

LEÃO, Z. M. A. N., DOMINGUEZ, J. M. L. Tropical coast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*. 41:112-122. 2000.

LEGORBURU, I., RODRÍGUEZ, J. G., BORJA A., MENCHACA, I., SOLAUN, O., VALENCIA, V., GALPARSORO, I., LARRETA, J. Source characterization and spatio-temporal evolution of the metal pollution in the sediments of the Basque estuaries (Bay of Biscay). *Marine Pollution Bulletin*, 66, 25-38. 2013.

LESSA G. C., BITTENCOURT A. C. S. P., BRICHTA A., DOMINGUEZ J. M. L. A Reevaluation of the Late Quaternary Sedimentation in Todos os Santos Bay (BA), Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 72(4):573-590. 2000.

LESSA, G. C., DOMINGUEZ, J. M. L., BITTENCOURT, A. C. S. P., BRICHTA, A. Tides and Tidal Circulation of Todos os Santos Bay: a general characterization. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 73(2):245-261. 2001.

LESSA G. C., CIRANO M., GENZ F., TANAJURA C. A. S., SILVA R. A oceanografia física da Baía de Todos os Santos. In: Andrade j., Hatje V. (eds) Baía de Todos os Santos: aspectos oceanográficos. Salvador: edufba, v. 1. p. 69-119. 2009.

MARTINS, L. K. P. Evidência de toxicidade em sedimentos associados à indústria petrolífera: uso de biomarcadores. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia. 151p. 2001.

MEDEIROS, P. R. P., KNOPPERS, B., SANTOS JÚNIOR, R.C., SOUZA, W.F.L. Aporte do material em suspensão e sua dispersão na Zona Costeira do Rio São Francisco (SE/Al). *Geoquímica Brasiliensis* 21, 209–228. 2007.

MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry*, v. 34, n. 2, p. 261-289. 2003.

MIZUGAKI, S., NAKAMURA, F., ARAYA, T. Using dendrogeomorphology and ^{137}Cs and ^{210}Pb radiochronology to estimate recent changes in sedimentation rates in Kushiro Mire, Northern Japan, resulting from land use change and river channelization. *Catena*, Amsterdam, v.68, p.25–40, 2006.

MONTEIRO, F. F., CORDEIRO, R. C., SANTELLI, R.E., MACHADO, W., EVANGELISTA, H., VILLAR, L.S., VIANA, L.C.A., BIDONE, E.D. Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. *Environmental Earth Sciences*, v. 65, n. 6, p. 1661-1669. 2012.

NETO, J. A. B., BARRETO, C. F., VILELA, C. G., da FONSECA, E. M., MELO, G. V., BARTH, O. M. Environmental change in Guanabara Bay, SE Brazil, based in microfaunal, pollen and geochemical proxies in sedimentary cores. *Ocean & Coastal Management*, 143: 4-17. 2017.

OLIVEIRA, R. C. B. Investigação do comportamento geoquímico de metais-traços em solos e sedimentos da bacia inferior do rio Jaguaribe, nordeste do Brasil. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2012.

PENG, X., XIANWEI, M., ZHENG, L., AIPING, F. Organic carbon isotope and pollen evidence for mangrove development and response to human activity in Guangxi (Southwest China) over the last 140 years. *Acta Oceanol.* Vol. 36, Nº2, p.11-21. 2017.

QI, S., LEIPE T., RUECKERT P., DI Z., HARFF J. Geochemical sources, deposition and enrichment of heavy metals in short sediment cores from the Pearl River Estuary, Southern China. *Journal of Marine Systems*, 82, S28 - S42. 2010.

RESOLUÇÃO Nº 18, de 6 de maio de 1986, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

RESOLUÇÃO N° 454, de 1º de novembro de 2012, Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

RUIZ-FERNANDEZ, A. C., et al. The loading history of trace metals and nutrients in Altata-Ensenada del Pabellon, lagoon complex, northwestern Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 69, n. 1-2, p. 129-143. 2003.

SALAH E. A. M., ZAIDAN T. A., AL-RAWI, A. S. Assessment of Heavy Metals Pollution in the Sediments of Euphrates River, Iraq. *Journal of Water Resource and Protection*, 4, 1009-1023. 2012.

SANTOS, J. B., QUEIROZ, A. F. S., CELINO, J. J. Estatística multivariada de metais em sedimentos superficiais de manguezais na porção norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Cadernos de Geociências* 7 (2), 80–87. 2010.

SILVA, M. B. F. Avaliação do nível de contaminação nos sedimentos e estrutura das assembleias bentônicas da porção estuarina do Rio Paraguaçu, Bahia, Brasil. Instituto de Biologia. Salvador, Universidade Federal da Bahia, pp. 132. 2006.

TAVARES, T. M. Contaminação química no ambiente marinho na Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Gérmén / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 151 – 164. 1996.

TIQUIO, M. G. J., HUREL, C., MARMIER, N., TANEEZ, M., ANDRAL, B., JORDAN, N., FRANCOUR, P. Sediment- bound trace metals in Golfe-JUAN Bay, northwestern Mediterranean: Distribution, availability and toxicity. *Marine Pollution Bulletin*, 118, 427-436, 2017.

TYLMANN, W., TURCZYNSKI, M. e KINDER, M. Sedimentation rates and erosion changes recorded in recent sediments of lake Piaseczno, south-eastern Poland. *Geologija*. 51: 125-130. 2009.

VALDES J, VARGAS G, SIFEDDINE A, ORTTIEB L, GUINEZ M. Distribution and enrichment evaluation of heavy metals in Mejillones bay (230 S) Northern Chile: geochemical; and statistical approach. *Marine Pollution Bulletin*, 50: 1558-1568. 2005.

XU, Y., SUN, Q., YE, X., YIN, X., LI, D., WANG, L., WANG, A., LI, Y. Geochemical analysis of sediments from a semi-enclosed bay (Dongshan Bay, southeast Cina) to determine the entropogenic impact and source. *Chemosphere*, 174, 764-773. 2017.

XUE, B., YAO, S. e XIA, W. Environmental changes in Lake Taihu during the past century as recorded in sediment cores. *Hydrobiologia*. N.581, P.117–123. 2007.

YANG, Y., CHEN, F., ZHANG, L., LIU, J., WU, S., KANG, M., Comprehensive assessment of heavy metal contamination in sediment of the Pearl River Estuary and adjacent shelf. *Marine Pollution Bulletin*, In Press. 2012.

ZAHRA, A., HASHMI, M.Z., MALIK, R.N., AHMED, Z. Enrichment and geoaccumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. *Science of the Total Environment*, v.470-471, p.925-933, 2014.

ZHANG, P., HU, R., ZHU, L., WANG, P., YIN, D., ZHANG, L. Distributions and contamination assessment of heavy metals in the surface sediments of western Laizhou Bay: Impactations for the sources and influencing factors. *Marine Pollution Bulletin*, 119, 429-438, 2017.

ZHU, W., HUANG, T., CHAI, B., YANG, P., YAO, J. Influence of the environmental conditions on the fractionation of heavy metals in the Fenhe reservoir sediment. *Geochemical Journal*, Vol. 44, pp. 399 to 410, 2010.

ANEXO A- DADOS BRUTOS

Tabela 1 – Frações granulométricas (areia, silte e argila) das amostras do testemunho T1

Amostra	Ano	Areia	Silte	Argila
T1-02	2013	0,00%	89,21%	10,79%
T1-03	2012	0,00%	88,62%	11,38%
T1-04	2010	0,00%	85,00%	15,00%
T1-05	2009	0,00%	87,90%	12,10%
T1-06	2008	0,00%	87,81%	12,19%
T1-07	2007	0,00%	86,86%	13,14%
T1-08	2005	0,00%	86,86%	13,14%
T1-09	2004	0,00%	88,59%	11,41%
T1-10	2003	0,00%	87,99%	12,01%
T1-11	2002	0,00%	82,76%	17,24%
T1-12	2000	0,00%	88,01%	11,99%
T1-13	1999	0,33%	88,31%	11,35%
T1-14	1998	0,00%	89,22%	10,78%
T1-15	1996	0,00%	83,05%	16,95%
T1-16	1995	0,00%	87,27%	12,73%
T1-18	1994	0,00%	83,15%	16,85%
T1-20	1993	0,00%	82,29%	17,71%
T1-22	1991	0,00%	89,07%	10,93%
T1-24	1990	0,00%	88,57%	11,43%
T1-26	1989	0,00%	88,22%	11,78%
T1-28	1988	0,00%	87,69%	12,31%
T1-30	1986	0,14%	87,07%	12,79%
T1-32	1985	0,00%	88,33%	11,67%
T1-34	1984	0,00%	88,18%	11,82%
T1-36	1982	0,00%	85,90%	14,10%
T1-38	1981	0,00%	87,27%	12,73%
T1-40	1980	0,00%	87,01%	12,99%
T1-42	1979	0,00%	86,94%	13,06%
T1-44	1977	0,00%	87,94%	12,06%
T1-46	1976	0,15%	86,74%	13,11%
T1-48	1975	0,00%	87,24%	12,76%
T1-50	1974	0,00%	87,63%	12,37%
T1-52	1972	0,00%	87,83%	12,17%
T1-54	1971	0,00%	82,41%	17,59%
T1-56	1970	0,12%	87,04%	12,84%
T1-58	1968	0,00%	87,72%	12,28%

Amostra	Ano	Areia	Silte	Argila
T1-60	1967	0,00%	81,82%	18,18%
T1-62	1966	0,00%	87,92%	12,08%
T1-64	1965	0,00%	82,65%	17,35%
T1-66	1963	0,00%	82,30%	17,70%
T1-68	1962	1,99%	85,80%	12,21%
T1-70	1961	0,00%	87,53%	12,47%
T1-72	1959	0,00%	87,72%	12,28%
T1-74	1958	0,00%	81,31%	18,69%
T1-76	1957	0,00%	86,95%	13,05%
T1-78	1956	0,00%	87,37%	12,63%
T1-80	1954	0,00%	87,59%	12,41%
T1-82	1953	0,00%	89,00%	11,00%
T1-84	1952	0,00%	88,90%	11,10%
T1-86	1950	0,00%	88,82%	11,18%
T1-88	1949	0,00%	91,49%	8,51%
T1-90	1948	0,00%	83,50%	16,50%
T1-92	1947	0,00%	88,41%	11,59%

Tabela 2 – Frações granulométricas (areia, silte e argila) das amostras do testemunho T2

Amostras	Ano	Areia	Silte	Argila
T2-00	2013	0,23%	88,15%	11,62%
T2-01	2012	15,02%	72,67%	12,31%
T2-02	2011	15,02%	72,67%	12,31%
T2-03	2010	18,63%	70,10%	11,27%
T2-04	2009	2,10%	83,60%	14,30%
T2-05	2008	0,00%	88,28%	11,72%
T2-06	2007	0,00%	88,41%	11,59%
T2-07	2006	0,09%	89,27%	10,64%
T2-08	2005	0,33%	88,44%	11,22%
T2-09	2004	0,33%	88,44%	11,22%
T2-10	2003	0,31%	89,21%	10,48%
T2-11	2002	14,33%	76,17%	9,51%
T2-12	2001	0,38%	88,07%	11,55%
T2-13	2000	0,29%	90,13%	9,58%
T2-14	1999	0,00%	89,22%	10,78%
T2-15	1997	0,00%	88,95%	11,05%
T2-16	1996	17,14%	71,77%	11,09%
T2-18	1995	15,14%	75,86%	8,99%
T2-20	1994	2,29%	86,31%	11,40%
T2-22	1993	15,99%	73,32%	10,69%
T2-24	1992	5,33%	83,91%	10,76%
T2-26	1991	0,08%	88,29%	11,62%
T2-28	1990	0,13%	87,11%	12,76%
T2-30	1989	5,91%	82,11%	11,98%
T2-32	1988	0,00%	88,33%	11,67%
T2-34	1987	2,72%	86,23%	11,05%
T2-36	1986	6,81%	81,98%	11,21%
T2-38	1985	6,09%	83,48%	10,43%
T2-40	1984	0,15%	88,08%	11,77%
T2-42	1983	19,65%	70,86%	9,50%
T2-44	1982	0,18%	88,90%	10,92%
T2-46	1981	0,10%	88,62%	11,28%
T2-48	1980	1,10%	88,08%	10,82%
T2-50	1979	8,28%	80,81%	10,91%
T2-52	1977	14,08%	73,76%	12,16%
T2-54	1976	1,04%	88,11%	10,85%
T2-56	1975	3,73%	86,66%	9,61%
T2-58	1974	15,79%	76,58%	7,63%
T2-60	1973	2,21%	87,77%	10,02%
T2-62	1972	11,50%	80,52%	7,98%

Amostras	Ano	Areia	Silte	Argila
T2-64	1971	0,00%	87,56%	12,44%
T2-68	1969	0,13%	89,18%	10,69%
T2-70	1968	1,38%	85,34%	13,28%
T2-72	1967	0,24%	89,56%	10,19%
T2-74	1966	0,21%	89,44%	10,36%
T2-76	1965	2,24%	87,33%	10,43%
T2-78	1964	0,00%	88,90%	11,10%
T2-80	1963	0,33%	89,05%	10,62%
T2-82	1962	13,29%	77,13%	9,58%
T2-84	1961	9,41%	81,27%	9,32%
T2-86	1960	0,21%	91,36%	8,43%
T2-88	1959	38,58%	54,78%	6,64%
T2-90	1958	11,24%	75,92%	12,85%
T2-92	1957	6,04%	85,25%	8,71%
T2-94	1956	15,27%	75,14%	9,59%
T2-96	1954	0,28%	87,83%	11,89%
T2-98	1953	2,34%	87,19%	10,48%
T2-100	1952	0,21%	88,27%	11,52%

Tabela 3 – Frações granulométricas (areia, silte e argila) das amostras do testemunho T3

Amostras	Ano	Areia	Silte	Argila
T3-01	2011	48,89%	45,86%	5,25%
T3-02	2009	11,55%	78,52%	9,94%
T3-03	2007	0,25%	88,70%	11,05%
T3-04	2006	2,46%	85,98%	11,56%
T3-05	2004	11,08%	78,81%	10,10%
T3-06	2002	2,24%	86,33%	11,43%
T3-07	2001	10,32%	78,73%	10,94%
T3-08	1999	8,74%	79,79%	11,47%
T3-09	1997	17,60%	73,19%	9,21%
T3-10	1996	1,15%	89,85%	9,00%
T3-11	1994	7,66%	79,32%	13,01%
T3-12	1992	6,00%	84,67%	9,33%
T3-13	1991	0,22%	90,00%	9,78%
T3-14	1989	5,74%	84,55%	9,71%
T3-15	1987	14,75%	75,33%	9,92%
T3-16	1986	11,32%	79,61%	9,07%
T3-18	1984	25,20%	66,17%	8,63%
T3-20	1983	18,02%	74,13%	7,85%
T3-22	1981	2,26%	89,37%	8,36%
T3-24	1979	10,92%	79,48%	9,60%
T3-26	1978	10,56%	81,35%	8,09%
T3-28	1976	2,26%	89,37%	8,36%
T3-30	1974	10,25%	79,89%	9,86%
T3-32	1973	6,30%	85,65%	8,05%
T3-34	1971	4,86%	87,17%	7,98%
T3-36	1969	9,55%	83,67%	6,77%
T3-38	1968	1,32%	90,78%	7,91%
T3-40	1966	4,68%	87,24%	8,08%
T3-42	1964	11,93%	80,52%	7,55%
T3-44	1962	12,72%	78,46%	8,82%
T3-46	1961	8,25%	84,44%	7,31%
T3-48	1959	2,36%	89,47%	8,17%
T3-50	1957	0,15%	93,53%	6,32%
T3-52	1956	9,11%	84,63%	6,25%
T3-54	1954	14,63%	78,46%	6,91%
T3-56	1952	0,28%	92,45%	7,28%
T3-58	1951	8,64%	82,94%	8,42%
T3-60	1949	2,19%	91,51%	6,31%
T3-62	1947	5,61%	85,93%	8,46%
T3-64	1946	0,18%	93,67%	6,15%

Amostras	Ano	Areia	Silte	Argila
T3-66	1944	12,60%	77,80%	9,60%
T3-68	1942	6,13%	85,84%	8,03%
T3-70	1941	0,29%	89,09%	10,62%
T3-72	1939	6,30%	86,36%	7,34%
T3-74	1937	1,84%	90,56%	7,61%

Tabela 4 – Frações granulométricas (areia, silte e argila) das amostras do testemunho T4

Amostras	Ano	Areia	Silte	Argila
T4-00	2013	0,16%	88,36%	11,48%
T4-02	2011	0,29%	89,09%	10,62%
T4-04	2010	0,23%	88,44%	11,33%
T4-06	2008	3,79%	84,97%	11,25%
T4-08	2007	1,07%	88,04%	10,90%
T4-10	2005	0,11%	89,43%	10,46%
T4-12	2004	0,24%	88,12%	11,64%
T4-14	2002	3,61%	85,35%	11,04%
T4-15	2001	5,70%	83,60%	10,71%
T4-16	1999	3,73%	85,12%	11,15%
T4-18	1998	0,11%	89,43%	10,46%
T4-20	1996	0,08%	88,21%	11,71%
T4-22	1995	0,24%	88,12%	11,64%
T4-24	1993	0,14%	88,71%	11,15%
T4-26	1992	5,64%	83,20%	11,16%
T4-28	1990	0,16%	88,14%	11,70%
T4-30	1989	3,73%	85,12%	11,15%
T4-32	1987	0,14%	87,07%	12,79%
T4-34	1986	5,18%	83,67%	11,15%
T4-36	1984	1,31%	86,90%	11,79%
T4-38	1983	1,75%	86,82%	11,43%
T4-40	1981	1,31%	87,43%	11,26%
T4-42	1980	0,16%	88,14%	11,70%
T4-44	1978	5,45%	81,21%	13,34%
T4-46	1977	0,14%	87,07%	12,79%
T4-48	1975	3,61%	85,35%	11,04%
T4-50	1974	0,24%	87,51%	12,25%
T4-52	1972	5,92%	83,30%	10,78%
T4-54	1971	5,99%	80,61%	13,40%
T4-56	1969	0,25%	88,11%	11,64%
T4-58	1968	5,45%	81,21%	13,34%
T4-60	1966	5,04%	84,62%	10,34%
T4-62	1965	0,37%	88,49%	11,15%
T4-64	1963	0,24%	88,68%	11,08%
T4-66	1962	4,32%	81,84%	13,84%
T4-68	1960	5,99%	80,61%	13,40%
T4-70	1959	5,54%	81,58%	12,88%
T4-72	1957	8,37%	81,60%	10,03%
T4-74	1956	1,22%	86,88%	11,90%

Tabela 5 – Teores de carbono (C), nitrogênio (N), razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ das amostras do testemunho T1

Amostras	Ano	%C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
T1-02	2013	2,1	-23,4	6,7
T1-03	2012	2,1	-22,3	6,9
T1-04	2010	2,2	-23,5	6,5
T1-05	2009	2,0	-23,8	6,8
T1-06	2008	2,1	-23,8	6,9
T1-07	2007	2,1	-23,8	6,7
T1-08	2005	2,2	-23,9	6,4
T1-09	2004	1,9	-23,4	6,5
T1-10	2003	2,8	-23,7	6,6
T1-11	2002	2,1	-23,6	6,5
T1-12	2000	2,0	-23,5	6,6
T1-13	1999	2,0	-23,5	6,2
T1-14	1998	2,0	-23,7	6,6
T1-15	1996	2,1	-23,6	6,5
T1-16	1995	2,1	-23,8	6,7
T1-18	1994	2,0	-23,9	6,6
T1-20	1993	1,9	-23,7	6,5
T1-22	1991	2,0	-23,7	6,9
T1-24	1990	2,0	-23,7	7,2
T1-26	1989	1,9	-23,7	7,2
T1-28	1988	1,9	-23,6	7,2
T1-30	1986	1,9	-23,8	7,0
T1-32	1985	1,8	-23,8	7,2
T1-34	1984	1,8	-22,3	6,9
T1-36	1982	2,1	-23,9	7,0
T1-38	1981	1,7	-23,8	7,4
T1-40	1980	1,7	-24,0	7,1
T1-42	1979	1,7	-24,0	5,9
T1-44	1977	1,7	-24,2	7,5
T1-46	1976	1,7	-24,0	6,7
T1-48	1975	1,7	-23,9	7,0
T1-50	1974	1,7	-24,1	7,1
T1-52	1972	1,6	-24,0	7,1
T1-54	1971	1,5	-24,0	5,9
T1-56	1970	1,6	-24,0	6,3
T1-58	1968	1,6	-23,3	5,9
T1-60	1967	1,5	-23,3	7,3
T1-62	1966	1,6	-23,5	6,9
T1-64	1965	1,5	-22,6	7,5

Amostras	Ano	%C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
T1-66	1963	1,4	-23,1	6,2
T1-68	1962	1,4	-23,0	7,3
T1-70	1961	1,3	-22,0	7,3
T1-72	1959	1,4	-23,1	7,3
T1-74	1958	1,1	-21,8	7,1
T1-76	1957	1,1	-22,2	7,1
T1-78	1956	1,0	-21,9	7,7
T1-80	1954	1,1	-22,6	7,3
T1-82	1953	1,1	-22,6	7,1
T1-84	1952	1,1	-22,5	6,9
T1-86	1950	0,9	-22,0	7,4
T1-88	1949	1,0	-22,4	7,5
T1-90	1948	1,0	-22,1	7,3
T1-92	1947	1,0	-22,3	7,7

Tabela 6 – Teores de carbono (C), nitrogênio (N), razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ das amostras do testemunho T2

Amostras	Ano	%C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
T2-00	2013	1,9	-23,1	7,2
T2-01	2012	1,8	-22,7	6,5
T2-02	2011	1,9	-22,8	6,5
T2-03	2010	1,8	-20,8	6,3
T2-04	2009	1,9	-22,8	6,5
T2-05	2008	2,0	-22,7	6,4
T2-06	2007	1,9	-23,0	6,9
T2-07	2006	2,0	-22,8	6,5
T2-08	2005	1,9	-22,7	6,5
T2-09	2004	1,8	-22,8	6,6
T2-10	2003	1,8	-21,5	6,7
T2-11	2002	1,8	-22,9	6,5
T2-12	2001	1,7	-22,8	6,7
T2-13	2000	1,9	-22,9	6,6
T2-14	1999	1,9	-22,7	6,6
T2-15	1997	1,9	-22,9	6,8
T2-16	1996	1,7	-22,8	6,6
T2-18	1995	1,8	-21,2	6,7
T2-20	1994	1,6	-22,8	6,4
T2-22	1993	1,5	-23,0	7,0
T2-24	1992	1,6	-22,9	6,6
T2-26	1991	1,5	-23,2	6,9
T2-28	1990	1,5	-21,1	6,6
T2-30	1989	1,3	-22,7	6,4
T2-32	1988	1,2	-22,1	6,5
T2-34	1987	1,2	-22,4	7,0
T2-36	1986	1,3	-22,5	6,8
T2-38	1985	1,3	-22,5	6,9
T2-40	1984	1,3	-22,7	6,7
T2-42	1983	1,2	-22,5	5,9
T2-44	1982	1,2	-22,7	6,7
T2-46	1981	1,2	-22,5	6,5
T2-48	1980	1,2	-20,2	6,8
T2-50	1979	1,1	-22,4	6,8
T2-52	1977	1,1	-22,6	7,0
T2-54	1976	1,1	-21,9	6,3
T2-56	1975	1,2	-22,3	6,3
T2-58	1974	1,1	-22,0	6,8

Amostras	Ano	%C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
T2-60	1973	1,1	-22,4	6,3
T2-62	1972	1,2	-22,6	5,7
T2-64	1971	1,2	-22,5	6,4
T2-68	1969	1,8	-22,5	6,8
T2-70	1968	1,3	-22,3	6,6
T2-72	1967	1,3	-22,4	6,5
T2-74	1966	1,4	-22,3	6,5
T2-76	1965	1,4	-20,5	6,3
T2-78	1964	1,3	-22,5	6,3
T2-80	1963	1,2	-22,6	6,1
T2-82	1962	1,3	-22,6	6,7
T2-84	1961	1,4	-22,7	6,4
T2-86	1960	1,4	-22,7	6,6
T2-88	1959	1,4	-22,9	6,3
T2-90	1958	1,4	-22,8	6,3
T2-92	1957	1,4	-23,1	6,3
T2-94	1956	1,4	-22,9	6,4
T2-96	1954	1,4	-22,8	6,6
T2-98	1953	1,5	-23,1	6,5
T2-100	1952	1,6	-23,8	6,5

Tabela 7 – Teores de carbono (C), nitrogênio (N), razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ das amostras do testemunho T3

Amostras	Ano	%C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
T3-01	2011	1,9	-22,0	7,0
T3-02	2009	1,9	-21,9	7,8
T3-03	2007	1,9	-21,9	7,7
T3-04	2006	1,8	-22,1	7,5
T3-05	2004	2,2	-22,0	7,8
T3-06	2002	1,8	-21,9	7,6
T3-07	2001	1,9	-22,0	8,0
T3-08	1999	1,7	-22,0	7,6
T3-09	1997	1,7	-21,9	7,2
T3-10	1996	1,8	-22,1	7,4
T3-11	1994	1,8	-22,2	7,2
T3-12	1992	1,7	-22,1	7,1
T3-13	1991	1,5	-21,9	7,0
T3-14	1989	1,4	-21,4	6,9
T3-15	1987	1,3	-21,4	6,7
T3-16	1986	1,3	-21,7	7,2
T3-18	1984	1,3	-21,2	7,1
T3-20	1983	1,3	-21,2	6,7
T3-22	1981	1,2	-20,7	6,6
T3-24	1979	1,1	-20,9	6,8
T3-26	1978	1,1	-20,8	6,8
T3-28	1976	1,2	-20,7	6,5
T3-30	1974	1,2	-20,7	6,6
T3-32	1973	1,2	-20,6	6,1
T3-34	1971	1,2	-20,6	6,5
T3-36	1969	1,3	-20,9	6,0
T3-38	1968	1,2	-20,8	6,4
T3-40	1966	1,2	-20,6	6,6
T3-42	1964	1,5	-20,2	6,4
T3-44	1962	1,3	-21,0	6,3
T3-46	1961	1,4	-21,4	6,1
T3-48	1959	1,3	-21,1	5,9
T3-50	1957	1,5	-21,1	6,3
T3-52	1956	1,4	-21,5	6,6
T3-54	1954	1,2	-21,4	6,7
T3-56	1952	1,3	-21,5	6,7
T3-58	1951	1,3	-21,6	6,4
T3-60	1949	1,4	-21,6	6,2
T3-62	1947	1,2	-21,4	6,0

Amostras	Ano	%C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
T3-64	1946	1,3	-21,5	6,6
T3-66	1944	1,3	-21,4	6,0
T3-68	1942	1,3	-21,1	6,8
T3-70	1941	1,4	-21,5	6,4
T3-72	1939	1,2	-21,3	6,2
T3-74	1937	1,2	-21,4	5,9

Tabela 8 – Teores de carbono (C), nitrogênio (N), razão C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ das amostras do testemunho T4

Amostras	Ano	%C	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
T4-00	2013	1,9	-22,8202	7
T4-02	2011	1,9	-23,0241	7,8
T4-04	2010	1,9	-22,9726	7,7
T4-06	2008	1,8	-22,912	7,5
T4-08	2007	2,2	-22,9201	7,8
T4-10	2005	1,8	-22,9968	7,6
T4-12	2004	1,9	-22,8585	8
T4-14	2002	1,7	-22,9565	7,6
T4-15	2001	1,7	-22,4346	7,2
T4-16	1999	1,8	-22,9554	7,4
T4-18	1998	1,8	-22,9595	7,2
T4-20	1996	1,7	-23,0988	7,1
T4-22	1995	1,5	-22,9847	7
T4-24	1993	1,4	-22,909	6,9
T4-26	1992	1,3	-23,1079	6,7
T4-28	1990	1,3	-22,9595	7,2
T4-30	1989	1,3	-23,1372	7,1
T4-32	1987	1,3	-22,9645	6,7
T4-34	1986	1,2	-22,8696	6,6
T4-36	1984	1,1	-22,8949	6,8
T4-38	1983	1,1	-22,7576	6,8
T4-40	1981	1,2	-22,5749	6,5
T4-42	1980	1,2	-22,3114	6,6
T4-44	1978	1,2	-23,1048	6,1
T4-46	1977	1,2	-22,7209	6,5
T4-48	1975	1,3	-22,6554	6
T4-50	1974	1,2	-22,4962	6,4
T4-52	1972	1,2	-22,2517	6,6
T4-54	1971	1,5	-21,8991	6,4
T4-56	1969	1,3	-22,206	6,3
T4-58	1968	1,4	-22,2788	6,1
T4-60	1966	1,3	-21,9938	5,9
T4-62	1965	1,5	-22,2434	6,3
T4-64	1963	1,4	-20,9888	6,6
T4-66	1962	1,2	-22,3735	6,7
T4-68	1960	1,3	-22,3329	6,7
T4-70	1959	1,3	-22,1852	6,4
T4-72	1957	1,4	-22,0801	6,2
T4-74	1956	1,2	-22,0853	6

Tabela 9 – Concentração dos elementos As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn, Cu e Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$) para as amostras dos Testemunhos T1, T2, T3 e T4

Amostra	Ano	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
T1	2013	11,52	10,83	52,73	22,64	409,76	26,93	23,26	40,26	75,85
T1	2010	13,52	11,52	55,18	23,50	597,69	28,64	24,85	42,59	78,55
T1	2008	10,06	10,96	55,89	23,07	416,01	28,00	24,09	46,38	76,99
T1	2005	10,41	11,65	58,20	24,09	469,01	29,29	25,29	47,81	79,82
T1	2003	10,29	10,81	52,13	23,20	390,48	27,16	25,41	39,91	75,61
T1	2000	8,15	11,77	55,64	24,14	350,44	29,18	26,28	41,12	79,34
T1	1998	6,81	11,33	53,23	23,21	321,27	27,68	25,09	38,49	75,43
T1	1995	7,06	10,47	46,93	22,26	320,12	25,62	25,78	32,20	71,69
T1	1994	6,26	10,96	47,67	23,18	324,92	26,05	25,45	32,13	73,71
T1	1991	8,47	11,04	50,09	22,57	325,82	26,67	24,79	35,54	73,80
T1	1989	8,74	11,65	54,17	24,02	470,02	28,59	26,99	37,83	78,24
T1	1982	7,74	11,45	53,04	23,41	363,34	28,15	28,38	36,05	77,88
T1	1976	8,47	11,32	52,05	21,76	431,33	27,69	30,39	32,92	78,55
T1	1970	7,71	11,45	54,21	23,39	366,61	28,52	30,09	38,07	79,24
T1	1963	7,44	11,66	59,21	20,15	394,78	29,26	31,03	43,45	81,95
T1	1957	4,47	10,48	50,40	16,30	361,54	25,68	15,44	28,92	60,27
T1	1950	5,92	9,96	50,15	13,83	304,59	24,47	10,70	27,75	52,56
T2	2013	8,62	11,21	48,54	23,55	384,31	26,33	24,61	28,97	77,63
T2	2011	9,11	10,37	47,40	22,82	379,34	25,55	23,03	30,83	72,83
T2	2009	8,88	11,00	48,87	23,84	435,92	26,01	24,96	31,60	75,93
T2	2007	6,67	10,60	45,42	22,53	397,59	24,58	23,63	30,42	71,18
T2	2005	7,84	10,19	45,55	22,04	355,90	24,30	22,63	31,53	70,19
T2	2003	7,23	10,67	47,18	23,07	363,48	25,47	24,22	31,32	73,41
T2	2001	7,61	11,14	53,10	23,62	368,52	27,38	24,88	38,83	77,90
T2	1999	6,26	10,53	50,08	22,30	346,64	25,81	23,13	36,77	74,49
T2	1997	7,57	10,46	53,11	22,78	354,90	26,87	22,41	40,39	75,78
T2	1995	8,58	11,09	52,68	23,37	367,58	27,45	23,92	39,10	76,18
T2	1993	9,50	11,07	52,97	22,52	348,05	27,34	23,36	38,55	76,47
T2	1988	6,41	10,76	45,85	17,87	344,41	24,83	18,20	25,38	64,25
T2	1983	6,20	10,59	48,89	15,36	287,39	25,23	12,27	25,64	58,51
T2	1977	5,37	11,01	54,01	16,89	309,02	27,16	13,60	32,41	63,39
T2	1972	5,06	10,43	50,80	14,65	268,21	24,84	10,30	29,07	55,27
T2	1967	6,50	9,93	44,51	12,84	250,12	22,58	9,78	20,65	51,52
T2	1962	5,42	10,46	51,74	13,15	256,32	25,23	9,43	27,50	56,64
T2	1957	2,99	8,26	39,70	9,98	207,96	19,22	7,20	20,97	44,97
T2	1952	8,01	10,90	50,07	14,04	263,39	25,65	9,05	25,04	58,10
T2	1950	5,37	9,82	47,72	12,16	231,71	23,56	8,33	26,54	52,65
T2	1940	4,93	10,05	49,24	12,99	232,32	24,41	8,22	26,02	54,09
T3	2012	5,78	10,74	56,75	28,76	380,62	28,00	18,75	37,66	83,60

Amostra	Ano	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Zn
T3	2009	5,07	10,53	52,64	26,92	343,41	26,70	18,71	33,51	80,41
T3	2006	4,37	10,31	48,03	26,27	324,57	24,94	18,63	27,85	77,51
T3	2002	6,00	10,13	52,91	25,65	321,01	26,36	18,47	34,49	79,31
T3	1999	5,93	10,59	52,87	26,89	341,85	27,37	19,87	30,94	82,63
T3	1996	4,22	10,40	52,64	25,69	331,55	26,56	19,52	32,30	79,10
T3	1992	3,95	9,59	46,10	23,02	309,70	23,57	18,50	26,66	71,63
T3	1989	7,20	9,71	45,47	22,17	313,47	23,69	18,27	26,34	70,16
T3	1987	5,77	8,84	42,14	19,24	304,21	21,89	17,41	24,17	65,13
T3	1984	7,06	10,19	46,60	18,01	329,95	24,03	15,62	26,38	65,11
T3	1981	6,28	9,81	45,77	15,66	330,02	23,45	14,12	25,99	59,74
T3	1973	6,38	9,41	48,31	12,73	302,04	23,36	10,61	27,56	55,05
T3	1964	7,95	8,74	47,02	10,06	307,28	22,55	7,78	24,15	51,04
T3	1956	6,20	9,43	45,68	10,70	318,38	22,60	8,90	21,87	52,23
T3	1947	7,23	8,57	45,57	10,14	309,56	22,41	8,30	21,97	51,68
T3	1939	9,73	12,50	51,02	27,24	368,66	29,81	14,81	36,05	75,53
T4	2013	9,93	11,52	50,65	160,70	593,74	28,27	27,77	35,37	91,18
T4	2010	11,08	11,43	54,69	155,27	598,11	29,06	28,03	43,36	93,70
T4	2007	9,00	10,95	48,19	155,22	497,38	26,51	26,48	34,46	86,73
T4	2004	7,05	10,81	48,37	155,73	466,78	26,31	26,42	33,71	86,02
T4	2001	7,32	11,48	49,47	162,16	488,70	27,59	28,14	33,87	90,98
T4	1998	6,41	11,11	48,21	152,89	441,82	27,25	30,51	33,70	88,89
T4	1995	6,04	12,25	56,63	167,67	425,78	31,08	35,26	42,72	98,21
T4	1992	7,38	11,98	54,29	162,27	422,34	29,62	34,54	39,73	95,66
T4	1990	7,41	11,30	52,21	152,13	395,30	28,49	34,75	39,21	91,22
T4	1987	9,09	12,02	53,52	104,42	412,03	29,80	34,08	39,91	90,84
T4	1984	6,91	12,00	51,67	161,10	429,61	30,02	37,20	35,46	96,44
T4	1977	9,32	11,79	11,79	25,20	350,60	27,51	13,79	32,97	69,95
T4	1969	8,25	7,77	44,35	8,90	275,59	20,78	8,33	20,07	46,82
T4	1962	6,37	11,64	48,42	22,37	354,67	27,63	13,90	35,64	67,51
T4	1954	7,87	11,46	50,85	18,97	341,14	27,66	12,02	38,00	65,52
T4	1947	17,12	17,14	68,64	27,65	538,25	39,10	16,22	45,60	97,95
T4	1938	7,78	11,36	11,36	18,26	359,02	26,36	10,21	31,35	62,63