



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA**

MARCOS DE ALMEIDA

**DISTRIBUIÇÃO E ORIGEM DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DA ZONA INTERMAREAL DO ESTUÁRIO
DO RIO PARAGUAÇU, BAHIA**

Salvador

2014

MARCOS DE ALMEIDA

**DISTRIBUIÇÃO E ORIGEM DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DA ZONA INTERMAREAL DO ESTUÁRIO
DO RIO PARAGUAÇU, BAHIA**

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz

Coorientadora: MSc. Claudia Yolanda Reyes

Salvador

2014

TERMO DE APROVAÇÃO

MARCOS DE ALMEIDA

DISTRIBUIÇÃO E ORIGEM DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ZONA INTERMAREAL DO ESTUÁRIO DO RIO PARAGUAÇU, BAHIA

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de bacharel em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Antônio Fernando de Souza Queiroz – Orientador
Dr. em Geoquímica Ambiental/Geoquímica de Manguezais
Université Louis Pasteur de Strasbourg – França
Universidade Federal da Bahia

Claudia Yolanda Reyes – Co-orientadora
Química/MSc. em Geoquímica do Petróleo e Ambiental
Universidade Federal da Bahia

Elisangela Costa Santos
MSc. em Geoquímica do Petróleo e Ambiental
Centro Universitário Jorge Amado

Sarah Adriana Rocha Soares
DSa. Em Química Analítica
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 31 de julho de 2014.

AGRADECIMENTOS

A Deus, a minha mãe (Hercilia Pinheiro de Almeida) e aos meus nove irmãos por todo apoio e amor em todos os momentos de minha vida.

Ao Professor Antônio Fernando de Souza Queiroz pela orientação, pelo apoio e confiança.

A Mestre Claudia Yolanda Reis pelos conselhos, estímulos, coorientação, disponibilidade e ensinamentos químicos (Per favore)!

A Professora Olivia Maria Cordeiro de Oliveira pelo apoio, confiança e conselhos.

Ao Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira pelo apoio, amizade, confiança, orientações sempre muito valiosas.

A toda equipe do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA): Sarah (Sarinha), Gisele (Gi), Ruy, Adriana, Karina, Isabel, Jorginho pela convivência, aprendizado, colaboração, carinho e suporte.

Aos amigos do curso de Oceanografia, especialmente a Jessyca Beatriz (Jel) pelo carinho incondicional que cresce a cada dia, pelo apoio e por sempre falar as coisas certas nos diversos momentos de nossa trajetória; A Jéssica verane (Jel) por sua amizade pura e doce, com seus conselhos, apoio, sobretudo nas dinâmicas da vida (amoxiloquimolonnnnnn)! A Isana (Isa) por seu carinho incondicional e amizade que só faz aumentar meu carinho por ela. Ana Paula por toda sua amizade e por está sempre presente nessa trajetória seja nos grupos de estudos e em outros diversos. Mariana Rios (Mary) por todo carinho, amizade e apoio (amoxiloquimolonnnnnn)! Taís (Tita) por toda amizade, apoio, carinhos; Luana Sena pela amizade, apoio, sobretudo na construção desse trabalho se aventurando nos manguezais do Paraguaçu! Ao Sr. Igor Andrade pelo apoio parceria forte nos trabalhos de HPAs. A pró Carine (Carinete) pela amizade, carinho e “conselhos monográficos”! Maria, Thiara (Thi), Verônica, Lucas Medeiros, Naijane Medeiros, Ramilla Vieira, Monique Sarly, André Amorim (Descaradeco), Narayana Escobar, Rodrigo . Em fim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para realização do meu grande sonho (TORNÁ-ME OCEANOGRÁFO).

Aos membros da banca examinadora MSc. Elisangela Costa Santos e DSa. Sarah Adriana Rocha Soares pelas correções e sugestões valiosas incorporadas a versão final desta monografia.

A Joana F Cruz (Joaninha) pela grande amizade, carinhos e ensinamentos.

Ao Permanecer/UFBA pela concessão da bolsa de Iniciação Científica.

Ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA).

Ao projeto Baías da Bahia, que disponibilizou recursos para a pesquisa.

"Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."

Ayrton Senna

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. JUSTIFICATIVAS	11
1.2. OBJETIVOS	12
1.2.1. <i>Objetivo geral</i>	12
1.2.2. Objetivos específicos	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	14
2.1.1. <i>Diferenciação de HPAs em amostras ambientais</i>	16
2.1.2. <i>Toxicidade dos HPAs</i>	18
3. ÁREA ESTUDO	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM, ACONDICIONAMENTO E SECAGEM DAS AMOSTRAS	27
4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	29
4.3. DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA (MO) E CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT).....	30
4.3.1. <i>Cálculos realizados para obtenção do COT</i>	30
4.4. EXTRAÇÃO SOXHLET PARA DETERMINAÇÃO DE HPA EM SEDIMENTOS	31
4.5. IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE HPA.....	32
4.5.1. <i>Razões diagnósticas para origens dos HPAs</i>	32
4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO ESTUÁRIO.....	34
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS.....	34
5.3. DISTRIBUIÇÃO E TOXICIDADE DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS EM ESTUDOS AMBIENTAIS	37

5.4. TOXICIDADE DOS HPAS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO PARAGUAÇU.....	48
5.5. ORIGEM DOS HPAs NO ESTUÁRIO DO RIO PARAGUAÇU	51
6. CONCLUSÕES.....	60
7. REFERÊNCIAS	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Localização do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil... 22	22
Figura 3.2- Representação gráfica da precipitação e umidade, obtido a partir das Normais Climatológicas do INMET para a Estação de Salvador, Bahia 23	23
Figura 3.3- Normais climatológicas mensais da direção e intensidade do vento a 10 metros, com destaque no retângulo a área do presente estudo..... 24	24
Figura 4.1- Mapa de localização dos seis sítios de amostragem (triângulos vermelhos), estações enumeradas de #1= Cachoeira/São Felix, #2= Coqueiros, #3= Maragogipe, #4= São Roque, #5= Salinas da Margarida, #6= Salinas da Margarida. 25	25
Figura 4.2- Imagem dos sítios amostrais no estuário do rio Paraguaçu 26	26
Figura 4.3- Imagem dos sítios amostrais no estuário do rio Paraguaçu 27	27
Figura 4.4- Marisqueiras identificadas na área de estudo realizando coleta de mariscos em Salinas da Margarida (A e B) e Coleta e armazenamento das amostras (C e D)..... 28	28
Figura 4.5- Figura esquemática do procedimento amostral e analítico..... 29	29
Figura 5.1- Granulometria dos sedimentos (valor médio) coletados nas estações seca e chuvosa na zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu..... 35	35
Figura 5.2- Porcentagem de contribuição da matéria orgânica (MO%) presente nos sedimentos superficiais da zona intermareal, nas massas das amostras (estações seca e chuvosa)..... 36	36
Figura 5.3- Porcentagem de contribuição do carbono orgânico total (%COT) presente nos sedimentos superficiais da zona intermareal, nas massas das amostras (estações seca e chuvosa)..... 36	36
Figura 5.4- Classificação da contaminação pelos 16 HPAs prioritários pela USEPA em estudos ambientais, investigados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu (estação chuvosa e estação seca)..... 38	38
Figura 5.5- Concentração dos 16 HPAs individuais para cada um dos sítios amostrados na estação chuvosa (EC) e na estação seca (ES) no estuário do rio Paraguaçu, Bahia 39	39
Figura 5.6- Análise de ordenação por componentes principais para integração dos dados ambientais da estação chuvosa, obtidos a partir de amostras de sedimento superficiais da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu 43	43
Figura 5.7- Análise de ordenação por componentes principais para integração dos dados ambientais da estação seca, obtidos a partir de amostras de sedimento superficiais da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu 46	46

Figura 5.8- Diagrama cruzado de Fenantreno / Antraceno versus Fluoranteno / Pireno, para os sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu.....	54
Figura 5.9- Análise de correlação entre os níveis de Fluranteno (FLU) e Pireno (Pir).....	54
Figura 5.10- Diagrama cruzado de FLU / (FLU + Pir) versus AN / (FEN + AN), para sedimentos do estuário do rio Paraguaçu	56
Figura 5.11- Diagrama de HPAs para razões de BaA / (BaA + Cri) versus FLU / (FLU +Pir).....	57
Figura 5.12- Distribuição espacial dos HPAs de alto peso molecular (pirogênico) (Σ AHPA %) e baixo peso molecular (petrogênico) (Σ BHPA %) em sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu	58
Figura 5.13- Correlação entre benzo(a)pireno (BaP) e a concentração total de HPAs (Σ HPA), no estuário do rio Paraguaçu, Bahia	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Principais características dos 16 HPAs considerados prioritários em estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2014)	15
Tabela 2.2- Principais razões diagnósticas com suas faixas limítrofes de identificação das fontes de HPAs	18
Tabela 2.3- Valores orientadores de concentrações de HPAs em sedimentos marinhos (peso seco) fornecidos pela NOAA dos EUA (NOAA Squirts) e classificação quanto aos efeitos carcinogênicos ao homem (IARC)	20
Tabela 2.4- Valores orientadores de concentrações de HPAs em sedimentos marinhos (peso seco) fornecidos pela <i>Canadian Environmental Quality Guidelines</i> e pela resolução CONAMA 454/2012.....	21
Tabela 5.1- Parâmetros físico-químicos da água medidos <i>in situ</i> no estuário do rio Paraguaçu	34
Tabela 5.2- Comparação de carbono orgânico total (COT) em sedimentos de locais próximos ao estuário do rio Paraguaçu.....	37
Tabela 5.3- Concentrações dos HPAs prioritários em sedimentos superficiais marinhos para diversos locais do Brasil e do mundo.....	41
Tabela 5.4- Correlação de Pearson aplicada entre os parâmetros geoquímicos dos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia, na estação chuvosa	45

Tabela 5.5- Correlação de Pearson aplicada entre os parâmetros geoquímicos dos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia, na estação seca.....	47
Tabela 5.6- Diretrizes de qualidade dos sedimentos com valores médios da concentração de HPAs (ng.g^{-1} peso seco) e percentual relativo de amostras entre intervalos de diretrizes de qualidade dos sedimentos para o estuário do rio Paraguaçu, Bahia	49
Tabela 5.7- Diretrizes de qualidade dos sedimentos segundo o CONAMA 454/2012 para água doce, salina/salobra (concentrações em ng.g^{-1} peso seco), para o estuário do rio Paraguaçu, Bahia	50
Tabela 5.8- Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPAs no estuário do rio Paraguaçu.....	53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ace	Acenafteno
Acl	Acenaftileno
AN	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BeP	Benzo(e)pireno
BghiP	Benzo(ghi)perileno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
Cac EC	Cachoeira, estação chuvosa
Cac ES	Cachoeira, estação seca
Coq EC	Coqueiros, estação seca
Coq ES	Coqueiros, estação chuvosa
COT	Carbono orgânico total
Cri	Criseno
DahA	Dibenzo(a, h)antraceno
FEN	Fenantreno
FL	Fluoreno
FLU	Fluoranteno
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IARC	International Agency for Research on Cancer
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IP	Indeno(1,2,3-cd)pireno
LDM	Límite de detecção do método
LEPETRO	Laboratório de Estudos do Petróleo.
Mar EC	Maragogipe, estação chuvosa
Mar ES	Maragogipe, estação seca
MO	Matéria orgânica
Naf	Naftaleno
ND	não detectável
NEA/IGEO/UFBA	Núcleo de Estudos Ambientais / Instituto de Geociências / Universidade federal da Bahia
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
p	nível de significância
pH	potencial hidrogeniônico
Pir	Pireno
PSU	<i>Practical Salinity Units</i> (Unidades Práticas de Salinidade)
Sal	Salinidade
SM5 EC	Sítio 5 de Salinas da Margarida, estação chuvosa
SM5 ES	Sítio 5 de Salinas da Margarida, estação seca
SM6 EC	Sítio 6 de Salinas da Margarida, estação chuvosa
SM6 ES	Sítio 6 de Salinas da Margarida, estação seca
SR EC	São Roque, estação chuvosa
SR ES	São Roque, estação seca
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
ΣHPAs	somatório de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
ΣAHPAs	Somatório de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de alto peso molecular
ΣBHPAs	Somatório de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de baixo peso molecular

LISTA DE UNIDADES

‰: porcentagem

μL : microlitro

μm : micrometro

cm: centímetro

g: grama

Kg/m^3 : quilograma por metro cúbico

Kg: quilograma

L: litro

m: metro

m^3/s : metro cúbico por segundo

mg: miligrama

min: minutos

mL: mililitro

mm: milímetro

mV: milivolts

$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$: nanograma por grama

$^{\circ}\text{C}$: grau Celcius

RESUMO

A investigação da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos ecossistemas marinhos tem sido cada vez mais frequente, sobretudo devido aos seus conhecidos efeitos toxicológico e carcinogênico e persistência no meio. Este trabalho tem como objetivo determinar a distribuição espacial e as fontes de HPAs nos sedimentos superficiais do substrato das zonas intermareais do estuário do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia, com desígnio à avaliação do comprometimento da qualidade ambiental. Neste estudo, foram investigados os 16 HPAs considerados prioritários em estudos ambientais pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA). A concentração média dos $\Sigma 16$ HPAs variou de 250,09 ng.g⁻¹ a 18.173,21 ng.g⁻¹ (peso seco) e as maiores concentrações foram encontradas nos sedimentos do sítio 5 de Salinas da Margarida e Coqueiros. Com relação à proporção de HPAs de alto e baixo peso molecular, as concentrações dos HPAs de alto peso molecular obtiveram as maiores concentrações em todos os sítios e estações (chuvosa ou seca) investigadas. Várias razões diagnósticas indicaram que as principais fontes de HPAs nos sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu foram a combustão de madeira, carvão, vegetação e combustíveis fósseis, portanto indicando uma fonte pirogênica como a principal causa dos níveis de concentração dos HPAs nos sedimentos do estuário. Quanto as diretrizes de qualidade dos sedimentos verificou que diversos HPAs como (FEN, FLU, Pir, BaA, Cri, BaP e DBahA) estavam acima da diretriz PEL (*probable effects level*), nível acima do qual se espera que efeitos adversos ocorram frequentemente na biota marinha. Os compostos BaA, BaP e DBahA estavam acima da diretriz ERM (*effective range médium*), uma faixa acima da qual os efeitos são geralmente ou sempre observados. O Σ BHPAs, esteve acima do PEL no sítio 5 de Salinas da Margarida. O Σ AHPAs esteve acima do PEL e do ERM em Coqueiros e sítio 5 de Salinas da Margarida e o Σ HPAs estava acima do PEL nesses mesmos sítios de amostragem. De acordo com CONAMA 454/2012 as concentrações dos compostos AcNf, AcN, FL, FEN, AN,FLU, Pir, Cri, BaP, DBahA e o Σ HPAs tiveram suas concentrações acima do Nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota). Os compostos BaA, Cri, BaP e DBahA tiveram suas concentrações acima do Nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota). Os sítios de Coqueiros, Maragogipe, São Roque e sítio 5 de Salinas da Margarida tiveram concentrações de HPAs acima do Nível 2.

PALAVRAS-CHAVE: Contaminação; Estuários; HPAs.

ABSTRACT

The investigation of contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine ecosystems has been frequently increasing, especially because of its known toxicological and carcinogenic effects and persistence in the environment. This study aims to determine the spatial distribution and sources of PAHs in the surface sediments of the substrate of intertidal zone of the estuary Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia, with the objective to evaluate the impairment of environmental quality. In this study, we investigated the $\Sigma 16$ PAHs considered as priority in environmental studies by the Environmental Protection Agency of the United States (USEPA). The average concentration of 16 PAHs ranged from 250.09 ng.g^{-1} - $18.173,21 \text{ ng.g}^{-1}$ (dry weight) and the highest concentrations were found in sediments from Site 5 (Salinas da Margarida) and Coqueiros. Studying the proportion of PAHs of high and low molecular weight, the concentration of high molecular weight PAHs had the highest concentrations at all sites and seasons (rainy or dry) investigated. Various diagnostic ratios indicated that the main sources of PAHs in the surface sediments of the estuary of the Paraguaçu river were the combustion of wood, coal, fossil fuels and vegetation, thus indicating a pyrogenic source as the main cause of concentration levels of PAHs in the sediments of the estuary. As the sediment quality guidelines found that as many PAHs (PHE, FLU, Pyr, BaA, Chr, BaP and DBAhA) were above the guideline PEL (probable effects level), level above which adverse effects are expected to occur frequently in marine organisms. The BaA, BaP and DBAhA compounds were above the ERM guideline (effective medium range), a track over which the effects are usually or always observed. The Σ BHPAs were above the PEL website 5 Salinas da Margarida. The Σ AHPAs were above the PEL and ERM in Coqueiros and site 5 of Salinas da Margarida and Σ HPAs was above the PEL in those sampling sites. According to CONAMA 454/2012 the concentrations of the compounds AcNp, AcN, FL, PHE, AN, FLU, Pyr, Chr, BaP, DBAhA and Σ HPAs had their concentrations above Level 1 (threshold below which there is less probability of adverse effects to marine organisms). The BaA, Cri, BaP DBAhA compounds and their concentrations were above Level 2 (threshold above which there is a greater probability of adverse effects to marine organisms). The sites of Coqueiros, Maragogipe, São Roque and site 5 of Salinas da Margarida had concentrations of PAHs above Level 2.

KEYWORDS: Contamination; Estuaries; PAHs

1. INTRODUÇÃO

Os estuários são ambientes altamente dinâmicos, nos quais ocorrem mudanças constantes em resposta às forçantes naturais (tais como, variação diária da maré, salinidade, ação do vento) (GARRISON, 2010). Tratam-se de ambientes de transição entre o oceano e o continente, que apresentam uma grande complexidade devido à descarga de água doce na parte interna, à entrada de água do mar e ao transporte de sedimentos em suspensão e substâncias orgânicas e inorgânicas no seu interior (IGNÁCIO, 2007; GARRISON, 2010). As regiões estuarinas são historicamente atraentes para aqueles que promovem o desenvolvimento (GARRISON, 2010), tal como indústrias petrolíferas e navais, pesquisadores de diversas áreas científicas e órgãos e/ou instituições que lidam com as questões de preservação ambiental desse ecossistema. Dessa forma, as atividades antrópicas nesses ambientes são inúmeras, contrastando atividades que exploram as riquezas ambientais, sobretudo a pesca e o turismo com o desenvolvimento de portos, estaleiros, complexos petroquímicos e marinas que são costumeiramente dragados para as suas implantações. Além disso, nesses espaços são verificados também aterros para construção de moradias e atividades agrícolas (FRAZÃO, 2003; IGNÁCIO, 2007).

Devido às diversas atividades, naturais e, principalmente, antrópicas ocorrentes nas zonas costeiras, tem-se dado cada vez mais atenção ao comportamento ambiental dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos ambientes estuarinos, por essas áreas interagirem constantemente com os oceanos, funcionando como meio de transporte de contaminantes entre esses compartimentos (OROS e ROSS, 2004; WANG et al., 2008; BARAKAT et al., 2011). As características do ambiente estuarino, como por exemplo, as altas concentrações de material particulado e matéria orgânica, exercem um papel importantíssimo no destino dos HPAs, uma vez que estes possuem característica lipofílica, baixa solubilidade em água e adsorção a partículas e sedimentos marinhos, tornando-se, portanto, um grupo substâncias químicas que podem afetar a vida marinha e os seres humanos, através da cadeia trófica (MENICONI, 2007).

As diversas atividades antrópicas ocorrentes nessas regiões costeiras são comumente relacionadas a fontes de HPAs nos ecossistemas marinhos, sendo esses, contaminantes ambientais bastante difundidos (VEIGA, 2003; OROS e ROSS, 2004; CELINO e QUEIROZ, 2006; MAIOLI et al., 2010; SANTOS, 2011). A origem desses

compostos está relacionada a derramamentos de petróleo e seus derivados, transporte marítimo, escoamento urbano, lançamentos de efluentes industriais e domésticos ou deposição atmosférica úmida ou seca oriundos da combustão incompleta de combustíveis fósseis e/ou de madeiras e plantações (VIÑAS et al., 2010; EKPO et al., 2012; LE BIHANIC et. al., 2014). Existe, portanto, uma diversidade de processos para entrada de HPAs no sistema marinho, e de acordo com sua origem, eles podem ser classificados basicamente em: Petrogênicos e pirogênicos (CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; ZHENG et al., 2014). Os HPAs de origem petrogênica são aqueles caracterizados por estarem presentes no petróleo e, por conseguinte, em seus derivados; os HPAs de origem pirogênica, resultam da combustão incompleta de matéria orgânica sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação e; os de origem biológica são caracterizados pelos HPAs sintetizados por organismos vivos (MEIRE et al., 2007). Por possuírem propriedades carcinogênicas, persistência e acúmulo nos ambientes, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) inclui 16 HPAs dentro da lista de poluentes prioritários em estudos ambientais (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno) (CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; LE BIHANIC et. al., 2014; HE et al., 2014).

1.1. JUSTIFICATIVAS

A Baía de Todos Santos (BTS) apresenta um histórico de contaminação relacionado às atividades da indústria petrolífera. Mesmo em regiões consideradas preservadas, como a região do estuário do rio Paraguaçu, que faz parte da maior bacia hidrográfica desaguardo na BTS, tem sido relatado em alguns estudos como os de Veiga (2003) e CELINO e QUEIROZ (2006), a presença de HPAs de origem petrogênica nos sedimentos dos manguezais desse estuário. Além disso, Estudos de Impactos Ambientais (EIA) realizados antes da implementação do Estaleiro Enseada do Paraguaçu encontrou concentrações de HPAs acima do valor máximo estipulado para o Nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota) e Nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota) orientados pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), na Resolução 344/2004 (revogada na Resolução CONAMA 454/2012) (BAHIA, 2009). Esse estudo indicou ainda um alto risco de vazamentos acidentais de óleo de embarcações durante

as operações de carga e descarga. Tais fatores demonstram a necessidade de se realizar investigações básicas que diagnostiquem o estado de conservação do ecossistema manguezal, por formarem regiões sensíveis ou propícias ao acúmulo de poluentes, sobretudo de HPAs.

O estuário do rio Paraguaçu desempenha um papel fundamental para grande parte da população ribeirinha, que realiza atividades de subsistência, como a pesca tradicional e a coleta de mariscos (BAHIA, 2009). O estuário é, também, utilizado como via de transporte, área para construção de atracadouros, atividades de lazer (VEIGA, 2003; BAHIA, 2009). A bacia hidrográfica da região tem passado por diversos impactos ambientais como: atividades de agropecuárias e extrativismo vegetal, desmatamento, lançamento de efluentes domésticos e industriais, disposição inadequada de resíduos sólidos, atividade de mineração, além dos impactos causados pelo Estaleiro de São Roque e o Estaleiro Enseada do Paraguaçu (BAHIA, 2009). Dessa forma, sabendo-se do histórico de contaminação na BTS e conhecendo as propriedades dos HPAs e suas vias diversas de contaminação ao ambiente marinho, como via transporte atmosférico ou aporte fluvial, oriundo de diversas fontes como de óleos de embarcações, derramamentos de petróleo, queima de combustíveis fósseis e seus derivados, torna-se relevante a pesquisa desses contaminantes na região em apreço. Isso se faz necessário para um maior entendimento da distribuição, das possíveis fontes de contaminação por HPAs e dos níveis de contaminação nos sedimentos de acordo com as diretrizes de qualidade dos sedimentos orientados no CONAMA e em outros órgãos governamentais que lidam com as questões ambientais do mundo como a NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*).

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. *Objetivo geral*

Determinar a distribuição espacial e as fontes de HPAs nos sedimentos superficiais do substrato das zonas intermareais do estuário do rio Paraguaçu, com desígnio à avaliação do comprometimento da qualidade ambiental.

1.2.2. Objetivos específicos

- i. Classificar os níveis de contaminação dos sedimentos segundo as diretrizes de qualidade orientadas pelas agências e/ou órgão de proteção ambiental do Brasil e do mundo;
- ii. Comparar as concentrações dos HPAs encontradas neste estudo com trabalhos realizados no Brasil e em outras regiões do mundo;
- iii. Caracterizar os sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu de acordo com os parâmetros geoquímicos (como granulometria, carbono orgânico total e matéria orgânica).




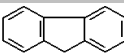
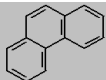
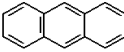
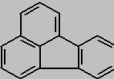
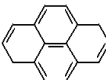
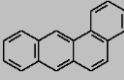
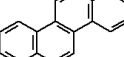
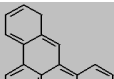
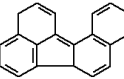
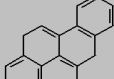
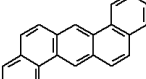

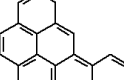
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) é um dos constituintes do petróleo, formando uma classe complexa de compostos orgânicos contendo dois a seis (ou até sete) anéis aromáticos em sua estrutura, sendo formados por carbonos e hidrogênios. Esses hidrocarbonetos apresentam baixa solubilidade em água e possuem características lipofílicas, de acordo com o coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$). Ou seja, há uma maior tendência de associação dos HPAs às fases sólidas, como os tecidos biológicos, a adsorção a partículas em suspensão e sedimentos marinhos (OROS e ROSS, 2004; MAIOLI et al., 2010). Os sedimentos superficiais possuem grande importância na compreensão do transporte e distribuição dos HPAs. A composição do sedimento, o teor de carbono orgânico (e matéria orgânica) ou o tamanho de grão influencia no acúmulo de HPAs nos sedimentos (OROS e ROSS, 2004). Segundo Oros e Ross (2004), os HPAs, geralmente, são os principais componentes da matéria orgânica total extraível presente nos sedimentos dos ambientes estuarinos. Além disso, os sedimentos de manguezais são caracterizados por possuírem altas concentrações de matéria orgânica e abundância de detritos, conferindo a esses locais a capacidade de adsorção e preservação dos HPAs antropogênicos (VEIGA, 2003).

Os HPAs são um grande grupo de poluentes orgânicos persistentes (POPs), pode sofrer transporte de longa distância (via transporte atmosférico) e acúmulo no meio ambiente (SUN et al., 2009; CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; HE et al., 2014). Devido aos seus efeitos carcinogênico (IARC, 2010), mutagênico e toxicidade, a USEPA considera 16 HPAs na lista de poluentes prioritários em estudos ambientais (tabela 2.1). Em função de sua massa molecular, esses HPAs podem ser subdivididos em duas classes, aqueles com baixos pesos moleculares que possuem dois ou três anéis aromáticos (Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno e Antraceno), considerados petrogênicos; e os de altos pesos moleculares, compostos por quatro a seis anéis aromáticos (Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(ghi)perileno, Indeno(1,2,3-cd)pireno), considerados pirolíticos (ou pirogênicos) (YUNKER et al., 2002; CELINO e QUEIROZ, 2006, CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; HE et al., 2014).

Tabela 2.1- Principais características dos 16 HPAs considerados prioritários em estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2014)

	Composto	Estrutura	Abreviatura	Coefficiente de partição octanol-água (LogK _{ow})	Massa molar [g]
Petrogênico	Naftaleno		Naf	3,37	128,17
	Acenaftileno		AcNf	4,00	152,19
	Acenafteno		AcN	3,92	154,21
	Fluoreno		FL	4,18	166,22
	Fenantreno		FEN	4,57	178,23
	Antraceno		AN	4,54	178,23
Pirolítico	Fluoranteno		FLU	5,22	202,25
	Pireno		Pir	5,18	202,25
	Benzo(a)antraceno		BaA	5,91	228,29
	Criseno		Cri	5,86	228,29
	Benzo(b)fluoranteno		BbF	5,80	252,31
	Benzo(k)fluoranteno		BkF	6,00	252,31
	Benzo(a)pireno		BaP	6,04	252,31
	Dibenzo(a,h)antraceno		DahA	6,75	278,35
	Benzo(ghi)perileno		BghiP	6,50	276,33
	Indeno(1,2,3-cd)pireno		IP	6,60	276,33

Os HPAs permanecem no ambiente por um longo tempo o que demonstra a importância de se realizar monitoramentos (COTTA et al., 2009). Sua distribuição no ambiente se dá de acordo com suas propriedades físicas, químicas e características climáticas. As baixas temperaturas propiciam uma diminuição na eficiência da degradação fotoquímica e maior acumulação dos HPAs de alto e baixo peso molecular na atmosfera. Uma alta pluviosidade está correlacionada com altas proporções de HPAs de baixo peso molecular (MOTELAY – MASSEI et al., 2004). Dessa forma, é importante realizar estudos para avaliação dos níveis de contaminação dos ambientes costeiros tanto na estação chuvosa como na estação seca. O conhecimento sobre as fontes, comportamento e distribuição dos HPAs nos ambiente estuarinos são primordiais para um melhor controle na identificação das atividades antrópicas responsáveis pela contaminação e poluições, podendo influenciar na tomada de decisão quanto ao controle ambiental da região (OROS e ROSS, 2004; CELINO e QUEIROZ, 2006).

A compreensão do impacto das fontes de emissão específicas, sobre os diferentes compartimentos do ambiente é fundamental para a avaliação adequada dos riscos e gerenciamento de riscos. Razões diagnósticas de HPAs podem fornecer uma ferramenta importante para a identificação das fontes de emissão de poluição para ecossistema (OROS e ROSS, 2004; TOBISZEWSKI e NAMIEŚNIK, 2012).

2.1.1. Diferenciação de HPAs em amostras ambientais

Diversos processos naturais e antrópicos ocorrentes nas regiões costeiras são responsáveis pela entrada de HPAs nos ecossistemas marinhos. As principais origens de HPAs encontrados em sedimentos marinhos costeiros advêm, em geral, de fontes petrogênicas e pirogênicas. Os HPAs pirogênicos são oriundos, principalmente, de incêndios florestais, incineração de resíduos e queima de combustíveis fósseis (como gasolina, diesel e carvão mineral) dando origem a misturas complexas de HPAs caracterizados por alto peso molecular. Esses HPAs de baixo peso molecular (petrogênicos) são derivados de hidrocarbonetos de petróleo, e sua presença pode ser atribuída ao transporte de petróleo / derramamentos, exploração *offshore* de petróleo e escoamento de natural de óleo (OROS e ROSS, 2004; JIANG et al., 2009; HE et al., 2014).

Para diferenciar HPAs de origem petrogênicas e pirogênicas em amostras ambientais têm sido utilizadas diversas proporções de isômeros baseados na relação de concentrações de HPAs (BUDZINSKI et al., 1997; YUNKER et al. 2002; VEIGA, 2003, CHEN, CW e CHEN, CF, 2011). Dessa forma, algumas proporções como o fenantreno / antraceno (FEN / AN) e o fluoranteno / pireno (FLU / Pir), têm sido utilizadas para identificar fontes de HPAs em ambientes marinhos (BUDZINSKI et al., 1997; CHEN, CW e CHEN, CF, 2011). Outras proporções diagnósticas incluem a razão entre o antraceno / antraceno + fenantreno (AN / AN + FEN), fluoranteno / fluoranteno + pireno (FLU / FLU + Pir), benzo(a)antraceno / benz(a)antraceno + criseno (BaA / BaA + Cri) e indeno(1,2,3-cd)pireno / indeno(1,2,3-cd)pireno + benzo(ghi)perileno (IP / IP + BghiP), mostrado útil na identificação de fonte de HPAs (YUNKER et al., 2002; Fang et al., 2007). Além disso, as proporções diagnósticas do benzo(a)antraceno / criseno (BaA / Cri), benzo(b)fluorantreno / benzo(k)fluorantreno (BbF / BkF), e indeno(1,2,3-cd)pireno / benzo (ghi)perileno (IP / BghiP), foram utilizados para avaliar a contribuição relativa dos tipos específicos de combustão, tais como gases de escape de veículos , combustão de carvão, incêndios florestais (JIANG et al., 2009). Outra razão bastante utilizada é o somatório de HPAs de baixo peso molecular / somatório de HPAs de alto peso molecular ($\Sigma\text{BHPA} / \Sigma\text{AHPA}$), que por utilizar a soma de todos os HPAs apresenta uma menor variabilidade nos resultados obtidos por esta razão (VEIGA, 2003; ZHANG et al., 2008, JIANG et al., 2009). A tabela 2.2 mostra as principais razões diagnósticas com suas faixas limítrofes de identificação das fontes de HPAs no ambiente marinho.

Tabela 2.2- Principais razões diagnósticas com suas faixas limítrofes de identificação das fontes de HPAs

Razão	Faixa	Classificação da fonte	Referências
$\frac{Fen}{An}$	>10	Petrogênica	BUDZINSKY <i>et al.</i> , 1997, JIANG <i>et al.</i> , 2009;; HE <i>et al.</i> , 2014
	<10	Pirogênica	
$\frac{An}{An + Fen}$	<0,1	Petrogênica	YUNKER <i>et al.</i> , 2002; CHEN, CW e CHEN, CF, 2011
	> 0,1	Pirogênica	
$\frac{FLU}{Pir}$	>1	Pirogênica	BUDZINSKY <i>et al.</i> , 1997, BAUMARD <i>et al.</i> 1998, QIAO <i>et al.</i> , 2006
	<1	Petrogênica	
$\frac{FLU}{FLU + Pir}$	<0,4	Petrogênica	YUNKER <i>et al.</i> , 2002; QIAO <i>et al.</i> , 2006, CHEN, CW e CHEN, CF, 2011
	0,4-0,5	Pirogênica: queima de combustíveis fósseis	
	>0,5	Pirogênica: combustão de carvão, grama e madeira	
$\frac{BaA}{BaA + Cri}$	0,2-0,35	Mistura de fontes	YUNKER <i>et al.</i> , 2002; FANG <i>et al.</i> , 2007
	<0,2	Petrogênica	
	>0,35	Combustão (emissões veiculares)	
$\frac{IP}{IP + BghiP}$	<0,2	Petrogênica	YUNKER <i>et al.</i> , 2002; FANG <i>et al.</i> , 2007
	0,2-0,5	Combustão de petróleo	
	>0,5	Combustão de grama, madeira e de carvão	
$\frac{BaP}{BghiP}$	<0,6	Emissões não-trânsito	KATSOYIANNIS <i>et al.</i> , 2007, TOBISZEWSKI <i>et al.</i> , 2012
	>0,6	Emissões de tráfego	
$\frac{\Sigma BHPA}{\Sigma AHPA}$	<1	Pirogênica	ZHANG <i>et al.</i> , 2008, YANCHESHMEH <i>et al.</i> , 2014
	>1	Petrogênica	

Legenda: Fen/An: Fenantreno/Antraceno; An/(An+Fen): Antraceno/(Antraceno+Fenantreno); FLU/Pir: Fluoranteno/Pireno; FLU/(FLU+Pir): Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno); BaA/(BaA+Cri): Benzo(a)Antraceno/(Benzo(a)Antraceno+Criseno); IP/(IP+BghiP): Indeno(1,2,3-cd)Pireno/(Indeno(1,2,3-cd)Pireno + Benzo(ghi)Perileno); BaP / BghiP: Benzo(a)Pireno/ Benzo(ghi)perileno, $\Sigma BHPA/\Sigma AHPA$: somatório dos HPA de baixo peso molecular/ somatório dos HPA de alto peso molecular

2.1.2. Toxicidade dos HPAs

Os HPAs possuem efeitos cancerígenos e mutagênicos com alto potencial de risco a saúde, pois apresentam elevada estabilidade às diferentes formas de degradação e provocam elevada toxicidade aos organismos vivos, além da biomagnificação em organismos marinhos, com elevados riscos a todos os elos da cadeia trófica (PEREIRA NETTO, 2000; VEIGA, 2003; MAIOLI *et al.*, 2010; IARC, 2010; FLORES-SERRANO *et al.*, 2014). Dessa forma, a USEPA estabeleceu 16 HPAs como poluentes prioritários (Tab. 2.1) e vem desenvolvendo métodos para seu monitoramento no ambiente (USEPA, 2014).

Órgãos governamentais como a USEPA, a NOAA, a *Canadian Environmental Quality Guidelines* e o CONAMA têm publicado documentos com valores orientadores para diretrizes de qualidade dos sedimentos visando lidar com as preocupações ambientais e em resposta aos programas de regulamentação. Vale salientar que o CONAMA, em sua resolução Nº 454, de 01 de novembro de 2012, estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Essas diretrizes foram adotadas para muitos contaminantes potencialmente tóxicos baseados em análises empíricas da química dos sedimentos combinados com dados biológicos de campo, ou seja, os efeitos biológicos observados foram correlacionados com concentrações moderadas de determinados poluentes e, assim, os limiares de toxicidade foram determinados para esses poluentes (LONG et al., 1998; BUCHMAN, 2008, CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; YANCHESHMEH et al., 2014; FLORES-SERRANO, 2014).

Mediante aos conjuntos de dados reunidos por esses órgãos (ou agências) tem-se as principais diretrizes normalmente utilizadas para classificação de sedimentos superficiais de água doce, marinha ou estuarinas, tal como:

- i. TEL, nível de efeitos limiar (*threshold effects level*), que representa o limiar de concentração abaixo do qual não há risco potencial de efeitos adversos;
- ii. PEL, nível de efeitos provável (*probable effects level*), que representa o nível acima do qual se espera que efeitos adversos ocorram frequentemente;
- iii. ERL, limite inferior (*effects range-low*), que representa a concentração mínima acima da qual efeitos adversos começam a serem observados na biota marinha (abaixo do qual efeitos adversos raramente ocorrem); e
- iv. ERM, limite médio (*effective range medium*), ou seja, faixa acima da qual os efeitos são geralmente ou sempre observados.

Os valores orientadores no ISQG (*Interim sediment quality guideline*), da *Canadian Environmental Quality Guidelines*, são usados quando dados são limitados e visando proteger todas as formas de vida marinha, em todos os aspectos de seus ciclos de vida e por um tempo de exposição às substâncias químicas indefinidas. As concentrações de HPAs estabelecidos no ISQG corresponderam aos mesmos valores orientados no TEL. O Nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota) e Nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota). Esses índices são orientados na resolução 454/12 do CONAMA, são de acordo com as concentrações estabelecidas no ERL e ERM, respectivamente, exceto para quatro compostos (BaA, Cri, BaP e DBahA), que tem seus limites de

concentração atualizados de acordo com a *Environmental Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec*, 2008. A tabela 2.3 e tabela 2.4 mostram valores orientadores da concentração de 12 dos 16 HPAs, alvo do presente estudo, para sedimentos marinhos pelas principais agências de proteção ambiental.

Tabela 2.3- Valores orientadores de concentrações de HPAs em sedimentos marinhos (peso seco) fornecidos pela NOAA dos EUA (NOAA Squirts) e classificação quanto aos efeitos carcinogênicos ao homem (IARC)

HPA	EFEITO ^A	TEL [ng/g]		PEL [ng/g]		ERL [ng/g]	ERM [ng/g]
		SDC	SMA	SDC	SMA	SMA	SMA
Naf	Não carcinogênico	34,6	34,6	391	391	160	2100
AcNf	-	5,87	5,87	128	128	44	640
AcN	-	6,71	6,71	89,9	88,9	16	500
FL	Não carcinogênico	21,2	21,2	144	144	19	540
FEN	Não carcinogênico	41,9	86,7	515	544	240	1500
AN	Não carcinogênico	46,9	46,9	245	245	85,3	1100
FLU	-	111	113	2355	1494	600	5100
Pir	Não carcinogênico	53	153	875	1398	665	2600
BaA	Carcinogênico	31,7	74,8	385	692,53	261	1600
Cri	Fracamente carcinogênico	57,1	862	862	846	384	2800
BbF	Fortemente carcinogênico	-	-	-	-	-	-
BkF	-	-	-	-	-	-	-
BaP	Fortemente carcinogênico	31,9	88,8	782	763	430	1600
IP	Carcinogênico	-	-	-	-	-	-
DBahA	Fortemente carcinogênico	6,22	6,22	135	135	63,4	260
BghiP	Não carcinogênico	-	-	-	-	-	-
ΣBHPA	-	-	312	-	1442	552	3160
ΣAHPA	-	-	655	-	6676	1700	9600
ΣHPA	-	-	1684	-	16770	4022	44792

Fonte: (BUCHMAN, 2008) **Legenda:** TEL= Nível limite de efeito; ERL= Limite inferior (*effective range low*); ERM= Limite médio (*effective range medium*); PEL= *probable effects level*. A: IARC (*International Agency for Research on Cancer*), SDC= Sedimento de água doce, SMA= Sedimento de água marinha

Tabela 2.4- Valores orientadores de concentrações de HPAs em sedimentos marinhos (peso seco) fornecidos pela *Canadian Environmental Quality Guidelines* e pela resolução CONAMA 454/2012

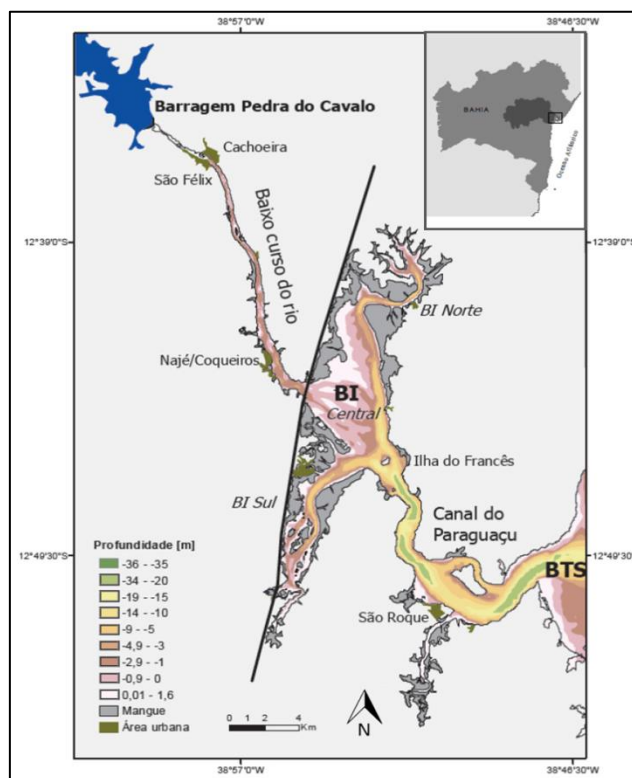
HPAs	<i>Canadian Environmental Quality Guidelines</i>				Conama 454/2012			
	ISQG [ng/g]		PEL [ng/g]		Nível 1 [ng/g]		Nível 2 [ng/g]	
	SDC	SAM	SDC	SAM	SDC	S/S	SDC	S/S
Naftaleno	34,6	34,6	391	391	34,6	160	391	2100
Acenaftileno	5,87	5,87	128	128	5,87	44	128	640
Acenafteno	6,71	6,71	88,9	88,9	6,71	16	88,9	500
Fluoreno	21,2	21,2	144	144	21,2	19	144	540
Fenantreno	41,9	86,7	515	544	41,9	240	515	1500
Antraceno	46,9	46,9	245	245	46,89	85.3	245	1100
Fluoranteno	111	113	2355	1494	111	600	2355	5100
Pireno	53	153	875	1398	53	665	875	2600
Benzo(a)antraceno	31,7	74,8	385	693	31,7	280	385	690
Criseno	57,1	108	862	846	57,1	300	862	850
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(K)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	31,9	88,8	782	763	31,9	230	782	760
Indeno(1,2,3-cd)pireno	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	6,22	135	135	6,22	43	135	140
Benzo(ghi)perileno	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ16HPAs	-	-	-	-	979,8	3930*	-	-

*Somatório em relação aos 16 HPAs prioritários pela USEPA. **Legenda:** SDC= Água doce, SAM= Sedimento de água marinha, S/S= Salina/salobra, ISQG= *Interim sediment quality guideline*

3. ÁREA ESTUDO

A área de estudo está localizada no estuário do rio Paraguaçu no extremo oeste da Baía de Todos os Santos (BTS). O rio Paraguaçu, com 55,317 Km², é considerado principal afluente da sub-bacia do sistema da bacia de drenagem da BTS que tem 60,500 Km². O estuário do rio Paraguaçu é composto por três setores: pelo baixo curso do rio (com 16 km de comprimento e profundidade média de 1 m), pela Baía do Iguape (com 76,1 km² e uma área intermareal de 53,7%) e pelo canal de Paraguaçu (com 18 km de comprimento e uma profundidade média de 10 m), que estabelece uma ligação entre a Baía do Iguape e a Baía de Todos os Santos, com a presença de uma área de manguezal de largura de 28 km² (Fig. 3.1) (GENZ, 2006).

Figura 3.1- Localização do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil



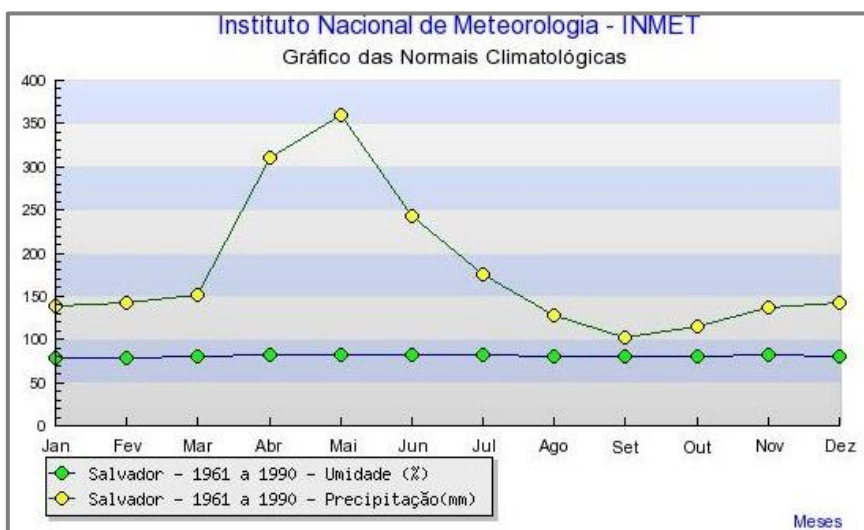
Fonte: Adaptado de Genz (2006)

O regime de entrada de água doce para o baixo curso do rio Paraguaçu foi alterado significativamente com a construção da Barragem Pedra do Cavalo, na década de 1980. A vazão média anual para o estuário do rio Paraguaçu é de 62,4 m³/s, com máxima vazão de 221,7 m³/s, com as maiores vazões registradas no período chuvoso na bacia de drenagem (em oposição ao estuário do rio Paraguaçu, que tem o período seco) com frequentes cheias entre dezembro e março (GENZ, 2006).

O clima na região do estuário do rio Paraguaçu pertence à classe As' (Köppen), quente e úmido, com chuvas de outono-inverno. A precipitação anual na região varia entre 1200 mm na Barragem Pedra do Cavalo, em Cachoeira, e 1600 mm na saída do Canal do Paraguaçu, na BTS (GENZ, 2006). De acordo com os dados obtidos no Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), o período de seis meses antes da primeira amostragem até o dia da última amostragem do presente estudo, houve uma precipitação acumulada de 800 mm aproximadamente (24/01/2013 a 24/01/2014) (INMET, 2014).

A temperatura média anual na região do estuário é de 24 °C, com a média mensal mínima de 21 °C e a máxima de 26 °C. Os meses de novembro a março são os que apresentam maiores temperaturas, enquanto que julho e agosto exibem as menores temperaturas. O clima da região é marcado por um período chuvoso, que vai de abril a setembro, com umidade relativa do ar (UR) variando de 78% a 85%. O período seco se estende de outubro a março, com umidade UR variando de 72% a 75% (Fig. 3.2) (INMET, 2014).

Figura 3.2- Representação gráfica da precipitação e umidade, obtido a partir das Normais Climatológicas do INMET para a Estação de Salvador, Bahia

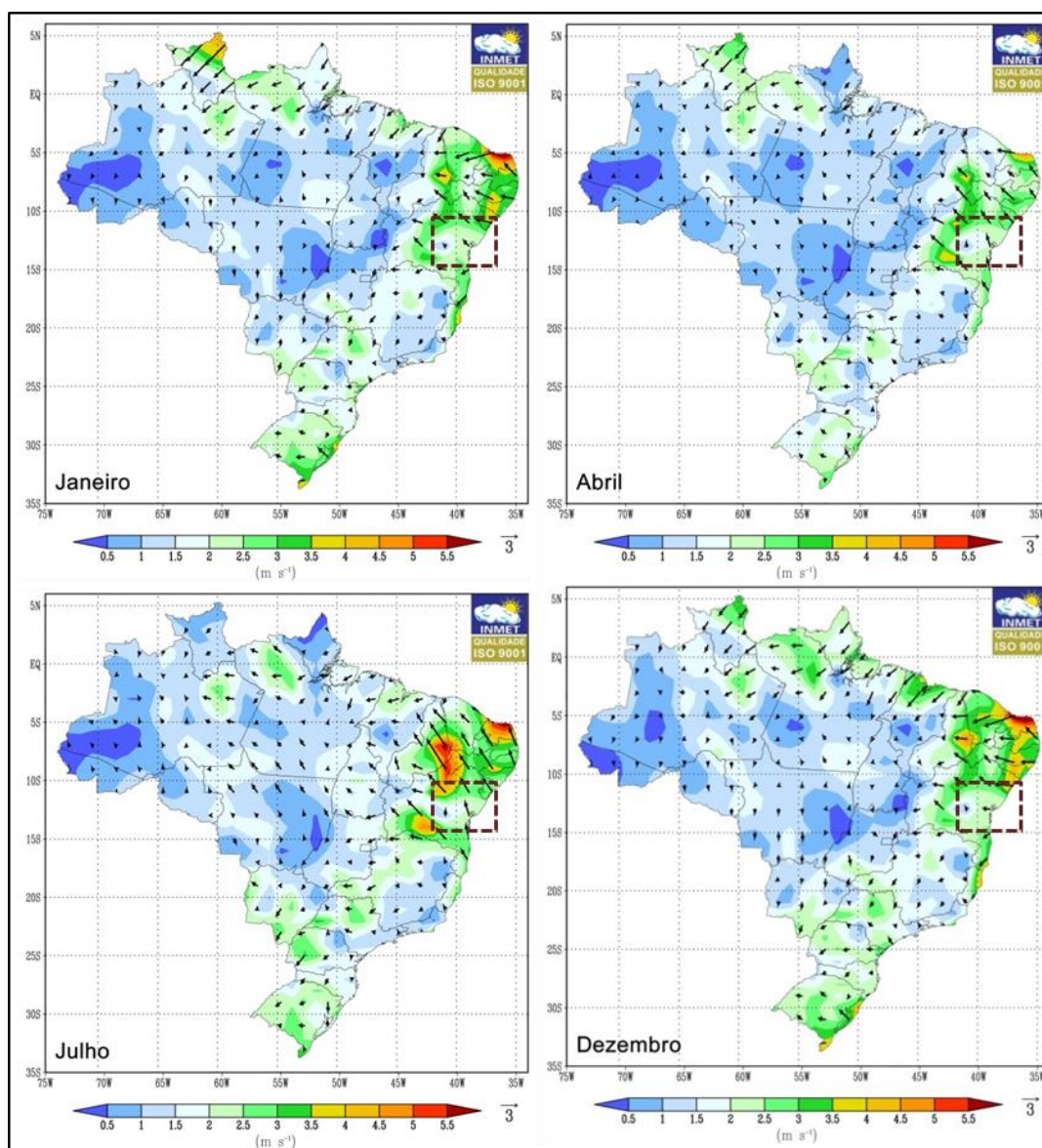


Fonte: INMET, acessado em 2014

O padrão médio de vento no litoral da Bahia, no período de 1961 a 1990, medido a partir da estação meteorológica de Salvador (Ondina), foi preferencialmente SE. A Baía de Todos os Santos apresenta um padrão de ventos diários de fortes brisas marinhas de sudeste, que se iniciam de manhã e intensificam-se à tarde, e de brisas continentais calmas de nordeste, que se iniciam à noite e se intensificando na

madrugada, sendo que essas brisas são mais comuns no verão (LESSA et al., 2009). A figura 3.3 mostra as normais climatológicas mensais de alguns meses (janeiro, abril, julho e dezembro), com os padrões de ventos na região (direção e intensidade). Observa-se a inversão da direção do vento em dezembro de Sudeste para Leste.

Figura 3.3- Normais climatológicas mensais da direção e intensidade do vento a 10 metros, com destaque no retângulo a área do presente estudo



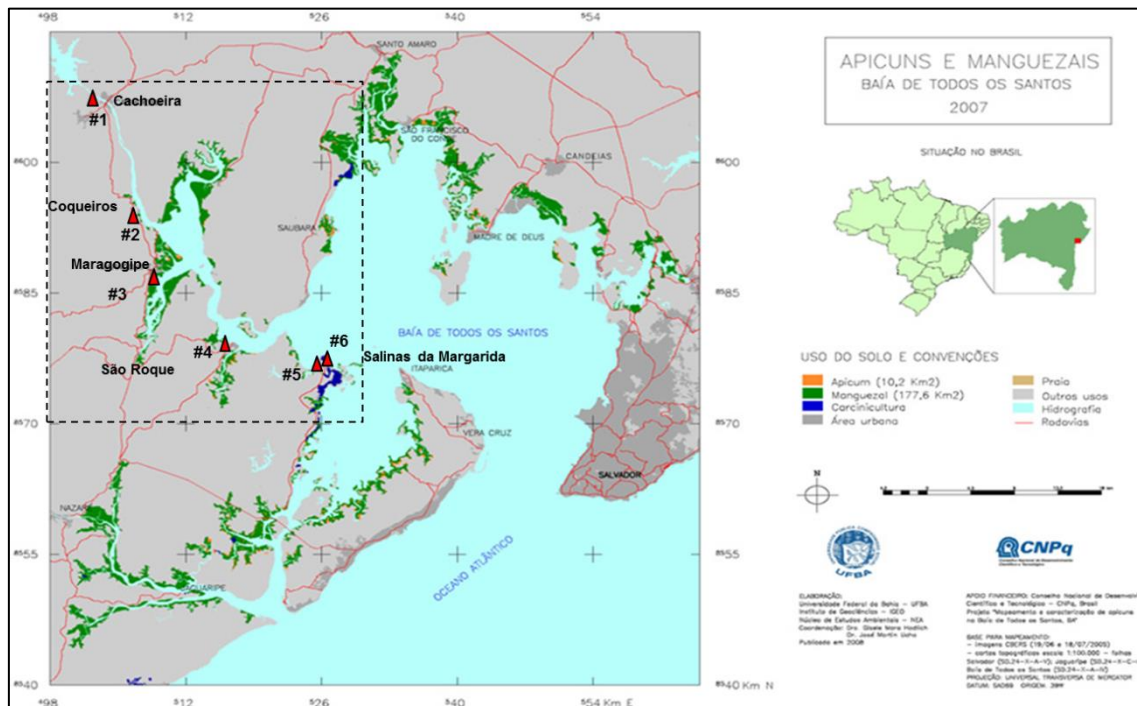
Fonte: INMET, acesso em 2014

As marés na região são classificadas como semidiurnas e tem influência em toda a área de estudo, propagando pela Baía de Todos os Santos e chegando a até o limite da cidade de Cachoeira (LESSA et al., 2001). Segundo Genz (2006), a preamar em Cachoeira apresenta uma defasagem de tempo média de 1,5 horas daquela observada no Oceano Atlântico em Salvador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização do presente estudo foram realizadas duas campanhas amostrais. A primeira saída de campo foi realizada em 18 de julho de 2013, durante o período chuvoso. A segunda coleta efetivou-se em 24 de janeiro de 2014, durante o período seco, nas mesmas estações amostrais. Foram escolhidos, previamente, de acordo com as facilidades de acesso, seis pontos de coleta através da análise de imagens de satélite, mapas e conhecimento da região. A figura 4.1 mostra a localização dos seis sítios de amostragens localizados na zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu (adaptado de HADLICH e UCHA, 2008). Os sítios estão localizados nas cidades de Cachoeira/São Felix ($12^{\circ}35'36.465''$ S e $38^{\circ}59'10.416''$ O), Coqueiros ($12^{\circ}42'38.575''$ S e $38^{\circ}56'11.729''$ O), Maragogipe ($12^{\circ}46'48.205''$ S e $38^{\circ}54'32.360''$ O), São Roque ($12^{\circ}51'7.517''$ S e $38^{\circ}50'33.020''$ O), Salinas da Margarida sítio 5 ($12^{\circ}52'10.845''$ S e $38^{\circ}45'44.511''$ O) e Salinas da Margarida sítio 6 ($12^{\circ}51'52.795''$ S e $38^{\circ}45'28.170''$ O). Nesta última, foram feitos dois pontos, sendo um mais interno (próximo a uma saída de efluentes doméstico da cidade) e o outro mais frontal a Baía de Todos os Santos (mais afastado da cidade).

Figura 4.1- Mapa de localização dos seis sítios de amostragem (triângulos vermelhos), estações enumeradas de #1= Cachoeira/São Felix, #2= Coqueiros, #3= Maragogipe, #4= São Roque, #5= Salinas da Margarida, #6= Salinas da Margarida



Fonte: Adaptado de Hadlich e Ucha (2008)

As coordenadas de cada ponto foram georreferenciadas, utilizando-se de um aparelho *Global Position System* (GPS). Nos sítios de amostragem, com uma sonda multiparâmetros (marca HORIBA e modelo D-54), foram monitorados *in situ* os parâmetros físico-químicos da água do estuário (pH, Eh, temperatura, salinidade e oxigênio dissolvido). Esses parâmetros físico-químicos não serão correlacionados nas análises estatísticas, pois foram medidos na água do estuário.

A figura 4.2 e figura 4.3 apresentam algumas imagens e características dos sítios de amostragem localizado no estuário do rio Paraguaçu. No sítio 01 a amostragem foi feita nas mediações da BR 101 e do início da cidade de Cachoeira/São Felix, logo após a barragem Pedra do Cavalo (fig. 4.2 A). O sítio 02 está localizado em Coqueiros, onde foi observado lançamentos de efluentes e lixos sobre o manguezal (fig 4.2 B). O sítio 03 está localizado na cidade de Maragogipe, na Baía de Iguape, ao lado de um cais com estrutura compacta de concreto sobre o manguezal o que permite a circulação de veículos sobre a estrutura (fig. 4.2 C e D).

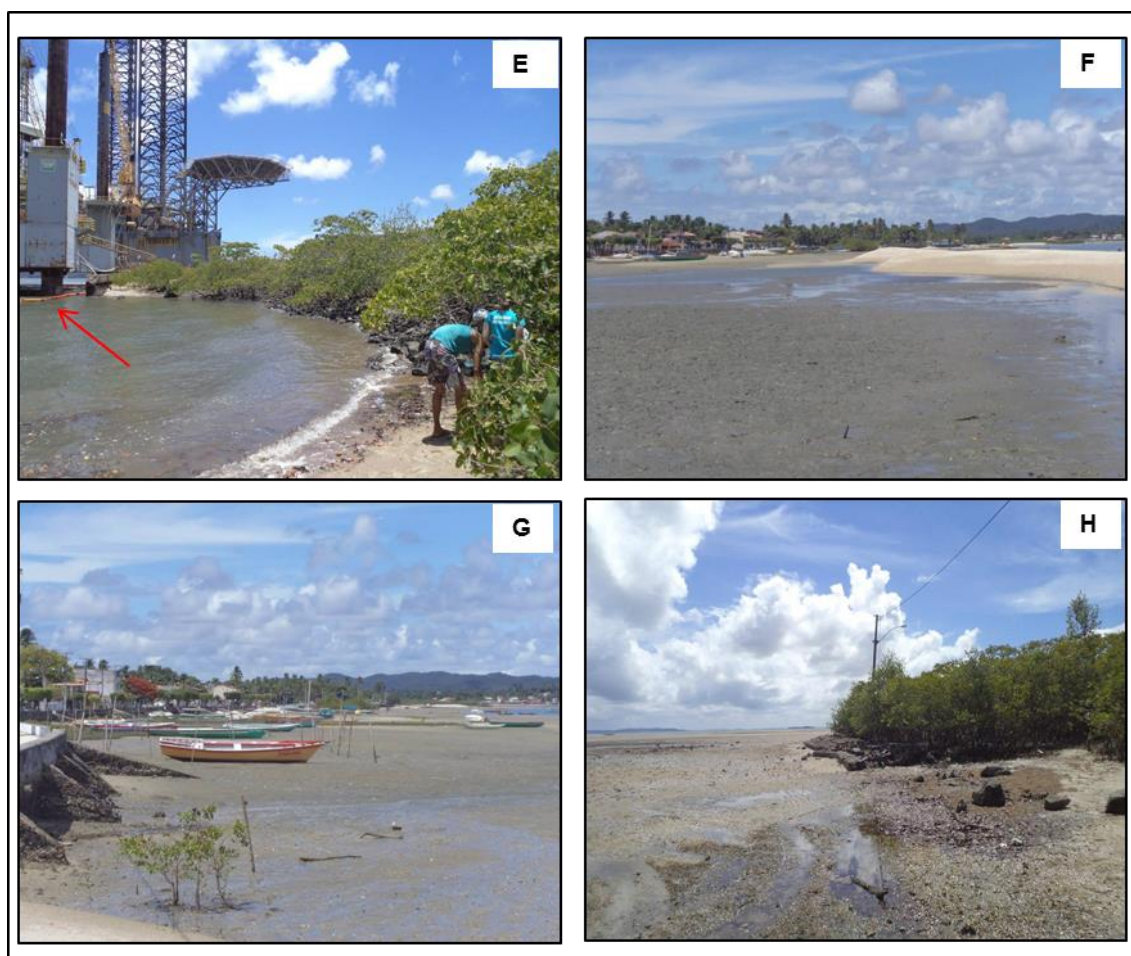
Figura 4.2- Imagem dos sítios amostrais no estuário do rio Paraguaçu



Fonte: Autor (2014) (fig. 4.2 A, C, D) e Google Maps (fig. 4.2, D)

O sítio 04, localizado em São Roque, ao lado do Estaleiro São Roque, onde foi observadas barreiras de contenção (seta vermelha) no entorno da estrutura utilizada contra possíveis vazamentos de óleo (fig. 4.3, E). O sítio 05, localizado em Salinas da Margarida, se encontrava protegido por um banco de areia (fig. 5.3, F), apresentava pequenas saídas de efluentes além de ser atracadouro de pequenas embarcações motorizadas e não motorizadas (fig. 4.3, G). O sítio 06, também, em Salinas da Margarida, está localizado numa região mais frontal a BTS e afastada do centro urbano, mas ainda no limite urbano (fig. 4.3, H).

Figura 4.3- Imagem dos sítios amostrais no estuário do rio Paraguaçu



Fonte: Autor (2014)

4.1. PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM, ACONDICIONAMENTO E SECAGEM DAS AMOSTRAS

A figura 4.5 mostra o desenho amostral para o procedimento de amostragem *in situ*, análises físico-químicas e fase de escritório. Na amostragem *in situ* foi realizada uma

coleta sistemática nos sedimentos superficiais da zona intermareal (0,0 a 5,0 cm de profundidade) do estuário em cada um dos seis sítios. Utilizou-se uma colher metálica recolhendo as amostras dos sedimentos sistematicamente e dispendo-as em uma travessa de vidro onde esses sedimentos foram homogeneizados (Fig. 4.4, A). Após esse procedimento coletou-se as amostras em triplicatas, essas amostras foram acondicionadas e vedadas em recipientes de alumínio previamente descontaminados com diclorometano e identificadas. Cada amostra apresentou uma massa de aproximadamente 250 gramas. As amostras foram, então, armazenadas em recipiente térmico com gelo (Fig. 4.4, B), e levadas ao laboratório do Núcleo de Estudos Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, onde foram armazenadas definitivamente em freezer para o congelamento e posterior procedimento analítico.

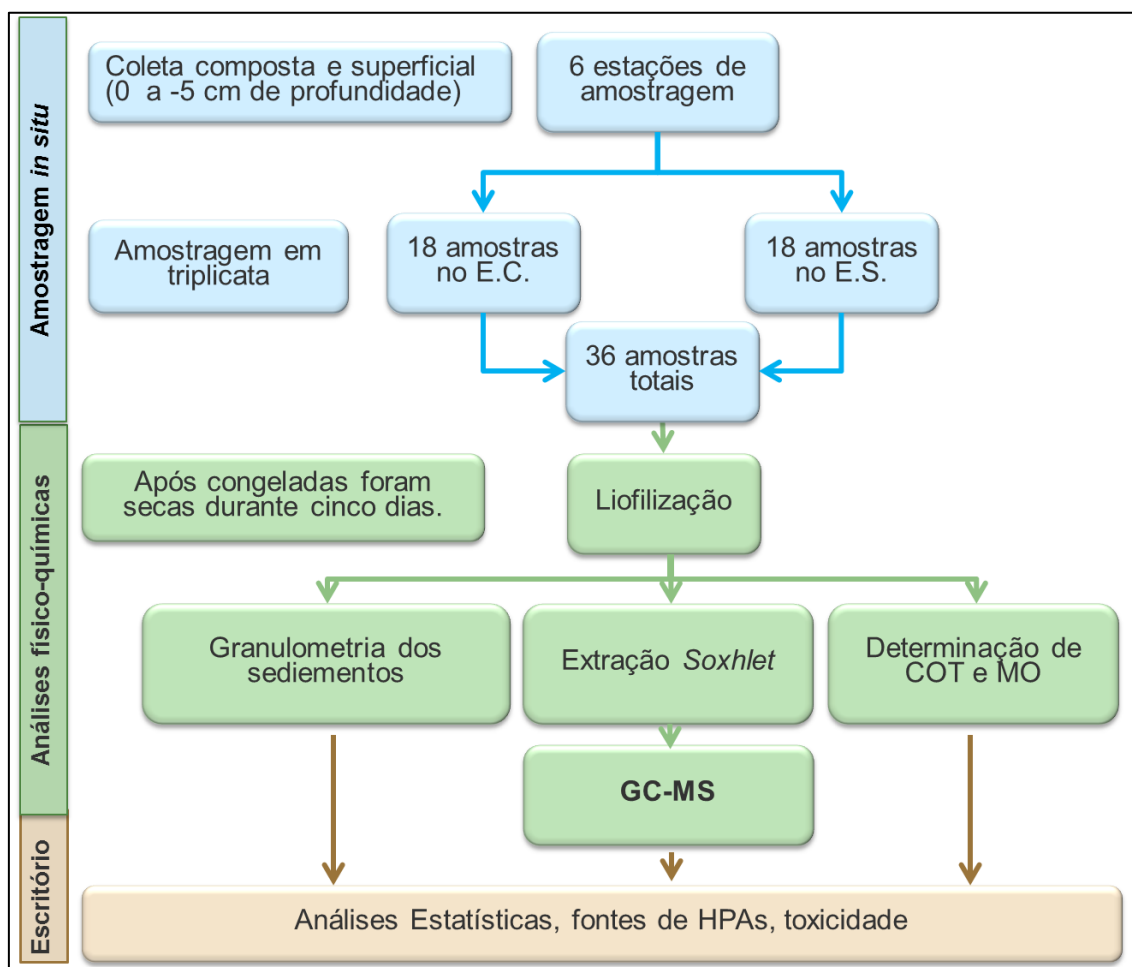
Figura 4.4- Marisqueiras identificadas na área de estudo realizando coleta de mariscos em Salinas da Margarida (A e B) e Coleta e armazenamento das amostras (C e D)



Fonte: Autor (2014)

As análises físico-químicas iniciaram após as amostras de sedimentos terem sido congeladas. Os sedimentos foram levados a um liofilizador (marca Liotop e modelo L108) e foram secos por um período de cinco dias aproximadamente. Após esse procedimento os sedimentos de cada amostra foram desagregados em um almofariz, utilizando-se um pistilo de porcelana e em seguida peneirados através de uma peneira metálica de 2mm. Em seguida foram acondicionadas em potes de vidros fechados e preparadas para os procedimentos analíticos seguintes, como: extração *Soxhlet* para análise dos HPAs, Carbono Orgânico Total e Granulometria (Fig. 4.5).

Figura 4.5- Figura esquemática do procedimento amostral e analítico.



Legenda: E.S= Estação seca; E.C= Estação chuvosa; COT= carbono orgânico total, MO: Matéria orgânica HPA: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; GC-MS= Gas chromatography–mass spectrometry.

4.2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A avaliação da constituição granulométrica dos sedimentos foi via calcinação e realizada num analisador de partículas com difração a Laser Modelo CILAS 1064 (vide fluxograma com a descrição dos passos da metodologia, Apêndice A). Em função dos resultados obtidos nessas análises, as frações granulométricas foram classificadas em areia grossa, areia média, areia fina, areia muito fina, silte e argila através do software GRADISTAT V 5.0[®] (GARCIA et al., no prelo).

4.3. DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA (MO) E CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Os procedimentos para determinação da matéria orgânica (MO) e carbono orgânico total (COT) nos sedimentos foram realizados de acordo com o método descrito no manual da EMBRAPA (2009).

Para análise da MO nas amostras, foram utilizados 0,500 g de sedimento de cada amostra que foram colocados em erlenmeyers de 500 mL. Acrescentou-se 10 mL de solução padrão de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) a 1,0 N e 20 mL de uma solução contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) com sulfato de prata (Ag_2SO_4) [$2,5 g.L^{-1}$]. Em seguida fez-se agitação por um minuto, para garantir a mistura íntima sedimento com os reagentes. Fez-se repouso por 30 minutos. Adicionou-se 0,2 g de fluoreto de sódio (NaF), 10 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado, 200 mL de água destilada e 0,5 mL do indicador difenilamina e titulou-se com uma solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5 N até a solução apresentar uma coloração verde brilhante (EMBRAPA, 2009). Foram realizadas três réplicas aleatórias das amostras e feito uma prova em branco com os reagentes usados para cada lote de 10 amostras.

4.3.1. Cálculos realizados para obtenção do COT

% de Matéria orgânica facilmente oxidável:

$$\%MO = 10 \left(1 - \frac{T}{S} \right) F$$

S = volume de sulfato ferroso gasto na titulação do branco (mL)

T = volume de sulfato ferroso gasto na titulação da amostra (mL)

F = Fator derivado da seguinte forma:

$$F = \frac{(1,0 N) \left(\frac{12}{4000} \right) 1,72 \cdot 100}{\text{peso da amostra}}$$

Foi adotado o fator de conversão da matéria orgânica (MO) para carbono orgânico igual a 1,724. Este fator é baseado no pressuposto que a matéria orgânica apresenta 58% de carbono. Sendo assim, temos o seguinte razão:

$$\%COT = \frac{\%MO}{1,724}$$

4.4. EXTRAÇÃO SOXHLET PARA DETERMINAÇÃO DE HPA EM SEDIMENTOS

Para a determinação dos HPAs nos sedimentos foram realizadas extrações do tipo *Soxhlet*. A extração foi realizada com o solvente diclorometano (DCM) ultrapuro da *Merck*[®]. A montagem e procedimento da extração seguiram as seguintes etapas:

- i. Foram feitos cartuchos, utilizando filtros de celulose, dobrando uma das extremidades e grampeando-as. Em seguida, pesou-se dentro dos cartuchos, aproximadamente 15,0000 g do sedimento de cada uma das amostras, dobrou-se e grampeou completamente os cartuchos;
- ii. Cada cartucho com a amostra foi introduzido no interior do aparelho *Soxhlet* ficando totalmente submerso no DCM, a cada ciclo da extração;
- iii. Em seguida, o aparelho de *Soxhlet* foi acoplado ao balão de fundo redondo e ao condensador. O balão de fundo redondo continha 80 mL de DCM e fios de cobre em forma de espirais previamente limpos com DCM. Foram colocados fios de cobre nas amostras de sedimento para eliminação do enxofre livre, possivelmente presente no sedimento, que poderia interferir nas análises por cromatografia em fase gasosa;
- iv. Cada extração ocorreu por no mínimo 2 horas e no máximo 3,5 horas até quando o solvente mais a amostra no aparelho de *Soxhlet* apresentava a característica totalmente transparente.

Essa metodologia foi adaptada do método 3540C da USEPA, no Laboratório de Estudos do Petróleo, na Universidade Federal da Bahia (LEPETRO/UFBA). Segundo esse método adaptado, a aparência transparente da amostra após duas horas de extração indica a extração completa do analito de interesse (HPAs).

Após as extrações, os extratos de cada amostra seguiram os seguintes procedimentos:

- i. Concentrou-se a amostra em um rotaevaporador a vácuo, em banho de 30 °C, modelo R-215 da Büchi, a um volume de 500 µL aproximadamente;
- ii. Transferiu-se com DCM para vials com capacidade de 2 mL, utilizando-se pipetas de Pasteur de vidro acopladas a tetinas;
- iii. Levou-se as amostras a secura com fluxo de nitrogênio, grau analítico, a 5 psi de pressão;

- iv. Diluiu-se os extratos com 500,0 μL de DCM, utilizando-se seringa analítica de vidro; e
- v. Tampou-se e encaminhou para determinação dos HPAs através da Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS).

As amostras de HPAs dos sedimentos foram analisadas em um cromatógrafo a gás da marca *Shimadzu* modelo GCMS-QP2010 Plus equipado com coluna capilar HP 5MS (30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro e 0,25 μm de filme) e detector de ionização de chama (GC-MS). As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor de 250°C, temperatura inicial do forno a 45°C (por 2 minutos) numa rampa de 5,5°C min^{-1} até 250°C por 30 minutos. O Hélio foi usado como gás carreador a uma vazão de 2,0mL min^{-1} , e um Split de 10:1.

4.5. IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE HPA

Para identificação das fontes de HPAs nos sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu, foram utilizados os principais índices diagnósticos de HPAs empregados na literatura.

4.5.1. Razões diagnósticas para origens dos HPAs

Para corroborar na identificação das fontes de HPAs em amostras ambientais têm sido utilizadas muitas razões moleculares de HPAs, que diferenciam fontes petrogênicas e pirogênicas (WANG et al., 1999; YUNKER et al., 2002; VEIGA, 2003; FANG et al., 2007; CHEN, CW e CHEN, CF, 2011). No presente estudo foram utilizadas as razões diagnósticas entre HPAs como:

fenantreno / antraceno (FEN / AN), fluoranteno / pireno (FLU / Pir), antraceno / antraceno + fenantreno (AN / AN + FEN), fluoranteno / fluoranteno + pireno (FLU / FLU + Pir), benzo(a)antraceno / benzo(a)antraceno + criseno (BaA / BaA + Cri), indeno(1,2,3-cd)pireno / indeno(1,2,3-cd)pireno + benzo(ghi)perileno (IP / IP + BghiP), benzo(a)antraceno / criseno (BaA / Cri), benzo(b)fluorantreno / benzo(k)fluorantreno (BbF / BkF), indeno(1,2,3-cd)pireno / benzo (ghi)perileno (IP / BghiP) e o somatório de HPAs de baixo peso molecular / somatório de HPAs de alto peso molecular (ΣBHPA / ΣAHPA) (vide tab. 2.2)

A interpretação dos dados, obtidos nas duas campanhas amostrais, foi realizada levando-se em consideração cada uma das relações entre os HPAs (Tab. 2.2). Entretanto, verificou-se ainda a interpretação através de diagramas cruzados das razões diagnósticas de HPAs, pois esse tipo de abordagem permite uma melhor estimativa das fontes dos HPAs no ambiente marinho (BUDZINSKY et al., 1997, YUNKER et al., 2002; VEIGA, 2003; CHEN, CW e CHEN, CF, 2011). Os diagramas das razões diagnósticas utilizadas foram: O Fen / An *versus* FIA / Pir; o IP / (IP + BghiP) *versus* BaA / (BaA + Cri); FLU / (FLU + Pir) *versus* BaA / (BaA + Cri); IP / (IP + BghiP) *versus* FLU / (FLU + Pir); e An / (An + Fen) *versus* FLU / (FLU + Pir).

4.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise de multivariáveis dos dados de concentração de HPAs, percentual de cada fração granulométrica, percentual de carbono orgânico total (%COT) e percentual de matéria orgânica (%MO) aplicada neste estudo foi realizada com base em análise de componentes principais (PCA) e correlação de Pearson. Para os HPAs que tiveram suas concentrações abaixo do limite de detecção do método, atribuiu-se um valor que correspondia à metade do limite de detecção, ou seja, 0,50 ng.g⁻¹. Desta forma, os seguintes dados analíticos foram levados em consideração:

- i. a soma da concentração dos 16 HPAs (Σ HPAs);
- ii. a soma da concentração dos seis HPAs de baixo peso molecular (Σ BHPAs), isto é, Naf, AcNf, AcN, FI, FEN e AN;
- iii. a soma da concentração dos 10 HPAs com alto peso molecular (Σ AHPAs), i.e., FLU, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP, DBahA e BghiP;
- iv. o percentual das frações granulométrica do sedimento, i.e., areia grossa, areia média, areia fina, areia muito fina, silte e argila;
- v. a porcentagem de matéria orgânica (%MO); e
- vi. a porcentagem de carbono orgânico total (%COT).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO ESTUÁRIO

Na tabela 5.1 são apresentados os dados dos parâmetros físico-químicos da água medidos *in situ*, no estuário do rio Paraguaçu. Os valores obtidos foram comparados com as diretrizes classificatórias da Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para seu enquadramento. O sítio de Cachoeira, de acordo com a salinidade, é classificado como ambiente de água doce. O pH e o oxigênio dissolvido (OD) estão dentro dos padrões de qualidade nesse sítio. Os sítios de Coqueiros e Maragogipe são classificados como ambiente de águas salobras. São Roque e Salinas da Margarida são classificados como ambiente de águas salinas. O pH, OD estão de acordo com os padrões de qualidade para os sítios, exceto o OD em Salinas da Margarida, que se encontrava abaixo do limite estabelecidos na resolução.

Tabela 5.1- Parâmetros físico-químicos da água medidos *in situ* no estuário do rio Paraguaçu

Sítio	Hora		pH		Eh (mV)		OD mg.L ⁻¹		Sal. (PSU)		T °C	
	EC	ES	EC	ES	EC	ES	EC	ES	EC	ES	EC	ES
Cachoeira	10:42	16:00	8,08	7,22	-66,1	279	6,29	6,19	0	0,2	25,3	27,6
Coqueiros	12:05	15:15	8,25	7,80	-77,6	210	8,00	9,43	20	14,9	25,1	31,6
Maragogipe	13:00	13:12	8,10	7,75	-72,0	200	7,02	7,30	27	29,8	28,4	31,1
São Roque	16:00	12:00	8,11	7,74	-69,0	201	6,72	8,02	30	34,6	24	29,9
Salinas da Margarida	17:25	10:17	7,56	7,75	-38,3	231	5,44	7,53	35	37	25,2	29,8

Legenda: PSU = Unidades Práticas de Salinidade (Practical Salinity Units); EC = Estação chuvosa, ES = Estação seca, OD = Oxigênio dissolvido, Sal.= Salinidade, T= Temperatura em graus centígrados

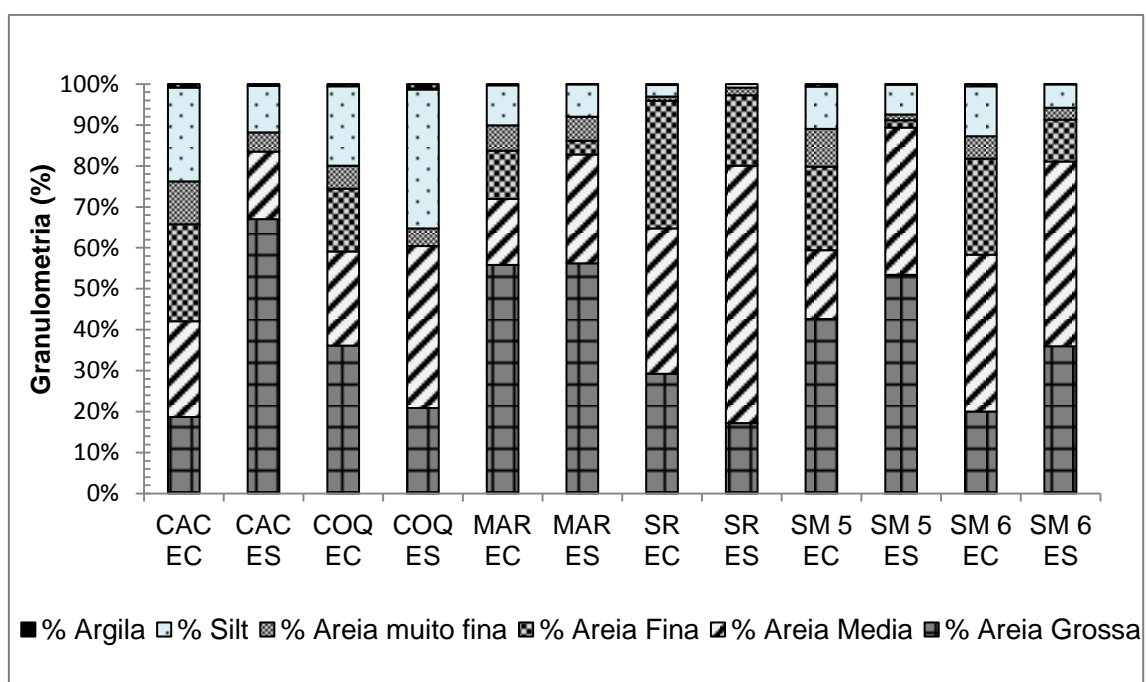
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SEDIMENTOS

A caracterização do sedimento superficial da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu, foi realizada de acordo com os percentuais da granulometria (fig. 5.1), carbono orgânico total (COT) (fig. 5.2) e da matéria orgânica (MO) (fig. 5.3).

Com relação a distribuição das frações sedimentares média, apresentada na figura 5.1, verifica-se um predomínio das frações areia na maior parte da área amostrada. A composição do sedimento com a fração areia grossa variou de 17,20% em São Roque a 66,96% em Cachoeira, ambas na estação seca de amostragem. Quanto a

composição do sedimento pela soma de silte e argila verificou-se uma variação de 0,91% em São Roque a 35,91% em Coqueiros, ambas na estação seca, tendo o predomínio do silte sobre a argila em todos os sítios e estações (seca e chuvosa). A fixação de contaminantes por compostos orgânicos é muitas vezes relacionada a granulometria dos sedimentos mais finos nos ambientes marinhos, ou seja, ambientes com predomínio de sedimento mais finos. Além disso, havendo fontes de contaminação tornam-se mais vulneráveis a contaminação orgânica (VEIGA, 2003; OROS e ROSS, 2004).

Figura 5.1- Granulometria dos sedimentos (valor médio) coletados nas estações seca e chuvosa na zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu



Legenda: CAC: Cachoeira; COQ: Coqueiros; MAR: Maragogipe; SR: São Roque; SM 5: Salinas da Margarida sítio 5; SM 6: Salinas da Margarida sítio 6; ES= Estação seca; EC= Estação chuvosa

Na figura 5.2 e figura 5.3 encontram-se os valores médios percentuais de MO e de COT nas amostras de sedimentos. Os valores de MO dos sedimentos superficiais do substrato da zona intermareal variou entre 0,38% - 3,00% em São Roque e Salinas da Margarida sítio 5, respectivamente. O COT variou entre 0,22% - 1,74% em São Roque e Salinas da Margarida sítio 5, respectivamente. Os maiores percentuais de MO e COT nos sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu foram obtidos nas estações chuvosas (Fig. 5.2 e Fig. 5.3). Esse padrão de distribuição deve estar relacionado, entre outras coisas, ao escoamento urbano que pode transportar material orgânico para os estuários, sobretudo quando os locais estiverem próximos a saídas de efluentes. Além disso, quando há uma maior disponibilidade de nutrientes e

incidência luminosa, a produtividade biológica é costumeiramente mais elevada e, por ser essa uma região tropical, normalmente a incidência de luz não é um fator limitante a produtividade primária. Santos (2012) também encontrou esse mesmo padrão de distribuição do COT, tendo as maiores concentrações na estação chuvosa para os sedimentos superficiais de manguezais da Ilha de Itaparica, na Baía de Todos os Santos. Comparando os resultados obtidos no presente estudo com aqueles obtidos por Trindade (2011) para o mesmo estuário, verifica-se um aumento do percentual de COT na região. Confrontando os resultados obtidos, com aqueles fornecidos por Veiga (2003), na BTS, verifica-se percentuais maiores do que os obtidos nesse estudo (Tab. 5.2).

Figura 5.2- Porcentagem de contribuição da matéria orgânica (MO%) presente nos sedimentos superficiais da zona intermareal, nas massas das amostras (estações seca e chuvosa)

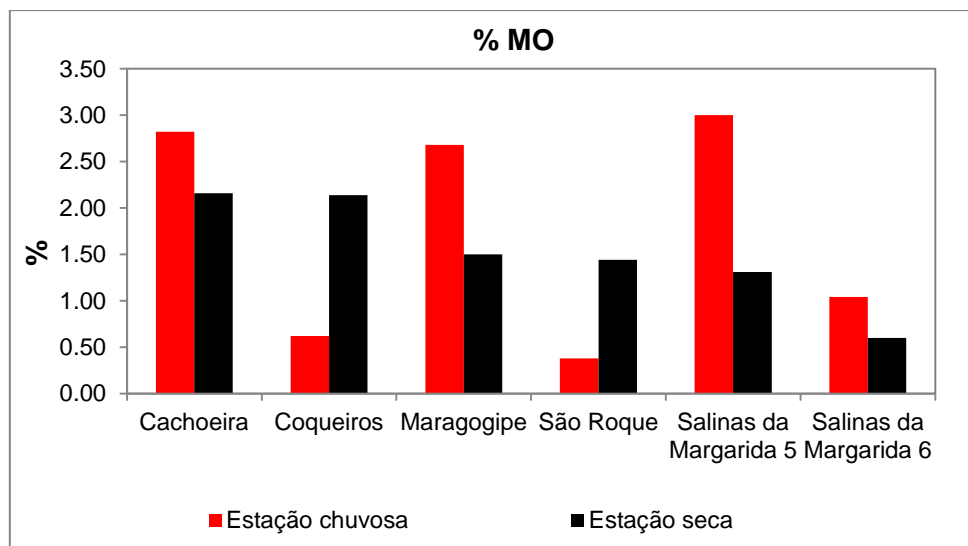


Figura 5.3- Porcentagem de contribuição do carbono orgânico total (%COT) presente nos sedimentos superficiais da zona intermareal, nas massas das amostras (estações seca e chuvosa)

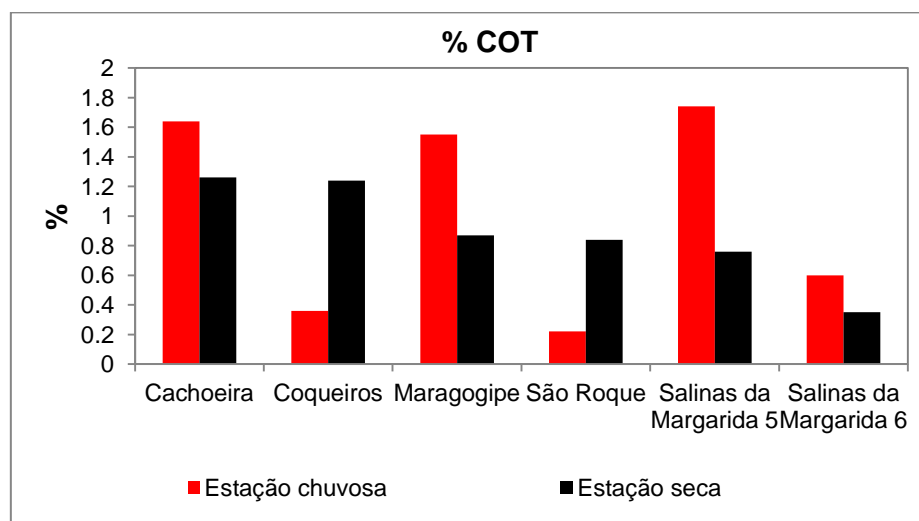


Tabela 5.2- Comparação de carbono orgânico total (COT) em sedimentos de locais próximos ao estuário do rio Paraguaçu

Local	Percentual de COT	Referência
Estuário do rio Paraguaçu - BA	0,38 – 3,00	Presente estudo
Estuário do rio Paraguaçu-BA	0,15 – 0,61	TRINDADE, 2011
Ilha de Itaparica - BA	0,09 – 2,05	SANTOS, 2012
Baía de Todos os Santos	2,24 – 4,18	VEIGA, 2003

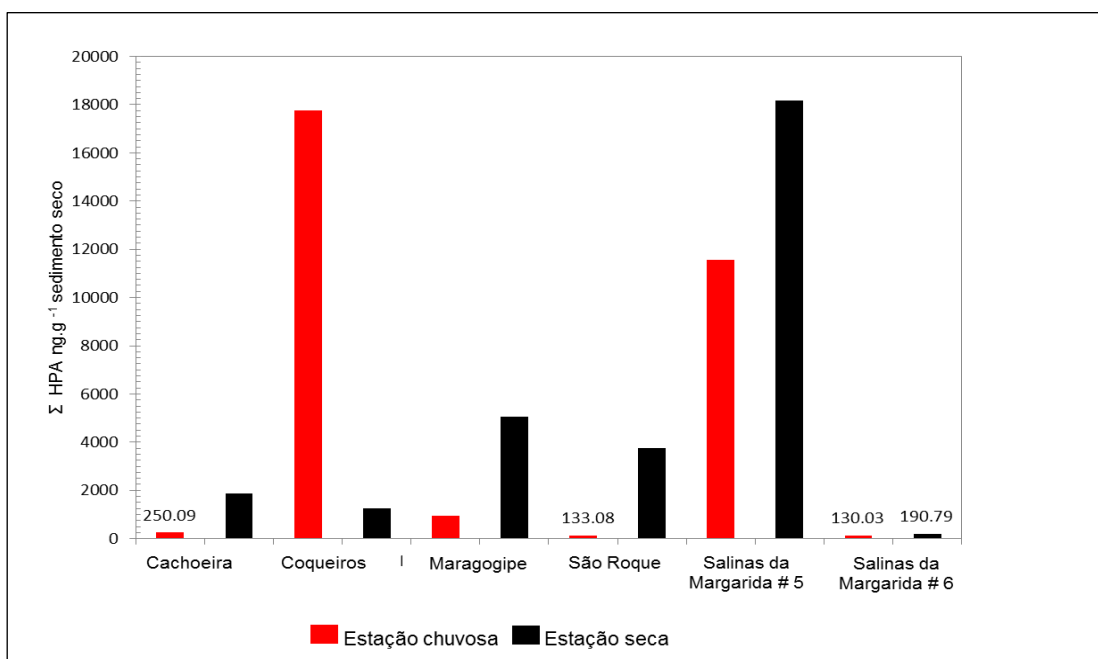
5.3. DISTRIBUIÇÃO E TOXICIDADE DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS EM ESTUDOS AMBIENTAIS

Neste estudo foram analisados os 16 HPAs listados pela EPA dos EUA como prioritários para serem monitorados em estudos ambientais. Todos os compostos foram detectados com o método utilizado para a maioria das amostras analisadas. Todavia, o naftaleno e o acenafteno tiveram sua ocorrência detectável em três das seis estações de amostragem; o acenaftileno e fluoreno foram detectados em quatro estações; o dibenzo(a,h)antraceno em cinco estações; e o fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(ghi)perileno foram detectados em todas as seis estações de amostragem (Apêndice B).

A Figura 5.4 apresenta a distribuição do somatório da concentração dos 16 HPAs (Σ HPAs) encontrados nas amostras de sedimentos dos seis sítios analisados. A concentração do Σ HPAs variou de 250,09 ng.g⁻¹ a 18.173,21 ng.g⁻¹, peso seco, em Cachoeira na estação chuvosa e Salinas da Margarida # 5 na estação seca, respectivamente. As concentrações mais elevadas do Σ HPAs foram detectadas em sedimentos coletados no sítio de Coqueiros na estação chuvosa e nos sítios de Salinas da Margarida #5 nas estações chuvosa e seca. As concentrações da Σ HPAs apresentaram um padrão de menores concentrações na estação chuvosa e maiores concentrações na estação seca, exceto no sítio de Coqueiros que apresentou maiores concentrações na estação chuvosa. Essa diferença do padrão geral verificado em Coqueiros pode estar relacionada à amostragem realizada na primeira campanha, na estação chuvosa, onde foram coletados os sedimentos do manguezal próximo a moradias sem saneamento básico. Além disso, foi verificado, lançamento de efluentes na região.

Diferentemente, na segunda campanha (estação seca) não foi possível amostrar exatamente no mesmo ponto devido às condições de maré, sendo amostrado, portanto em um ponto da região menos antropizada, de acordo com o diagnóstico de campo. As altas concentrações de HPAs encontradas em Salinas da Margarida devem estar também, relacionadas à localização desse sítio, próximo ao centro urbano, onde se verificou saídas de efluentes e atracadouros com diversas embarcações motorizadas. Quanto ao padrão de maiores concentrações verificado na estação seca deve estar relacionado ao transporte atmosférico. Segundo Oros e Ross (2004) a deposição atmosférica no estuário de San Francisco tem papel importante como via de transporte de HPAs para os sedimentos da região.

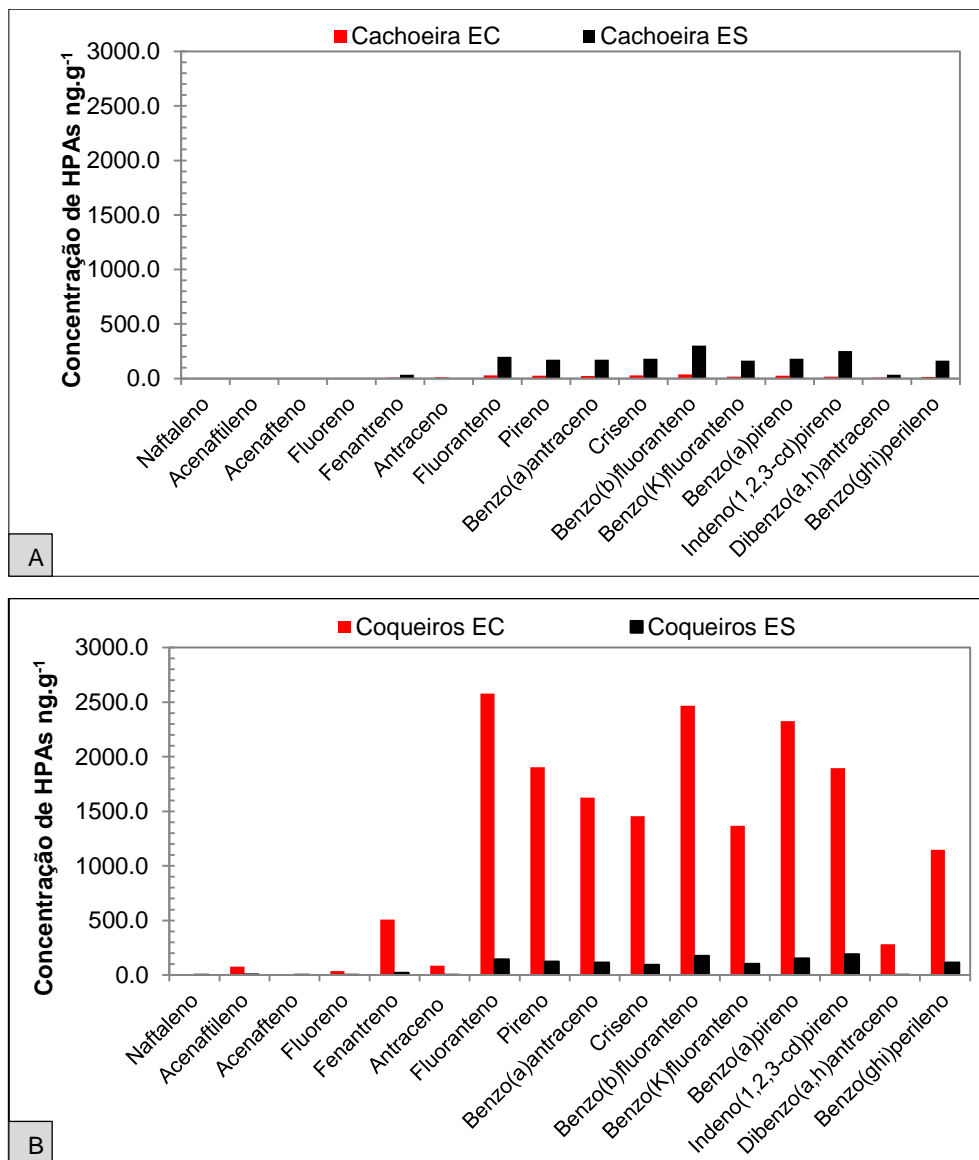
Figura 5.4- Classificação da contaminação pelos 16 HPAs prioritários pela USEPA em estudos ambientais, investigados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu (estação chuvosa e estação seca)

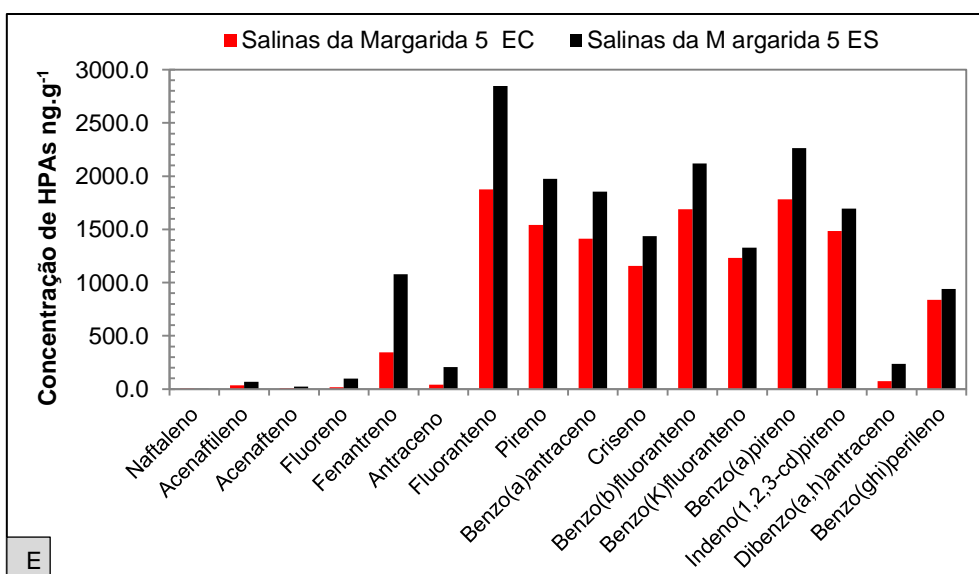
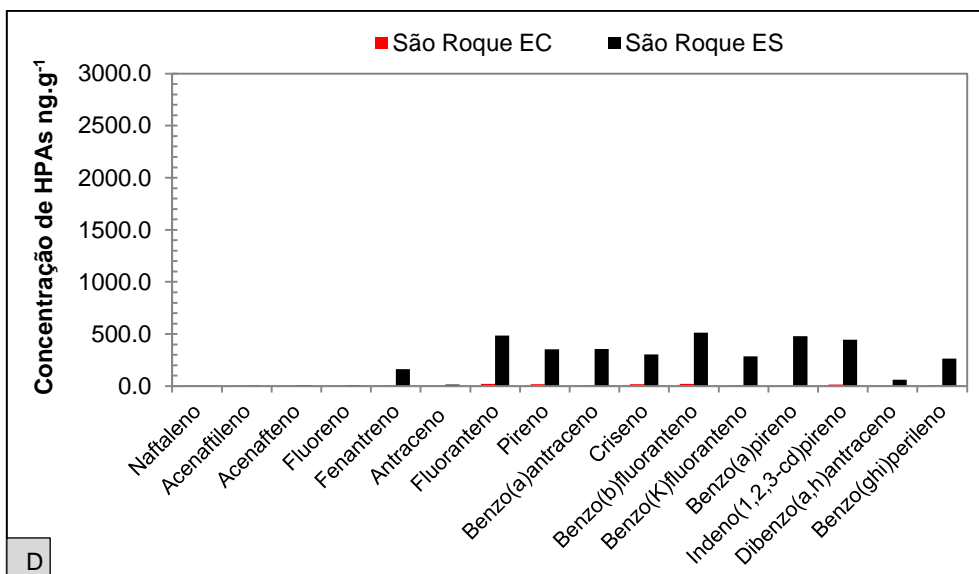
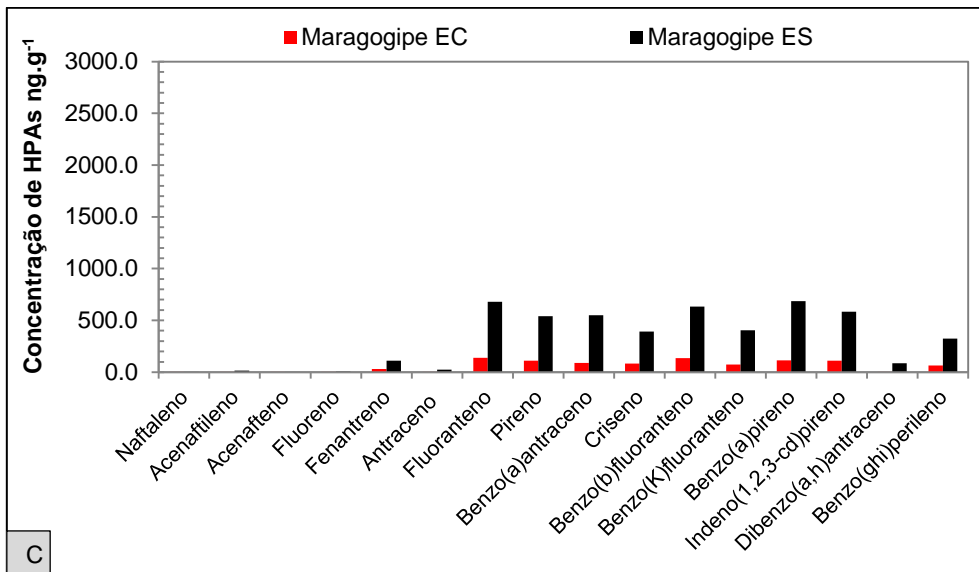


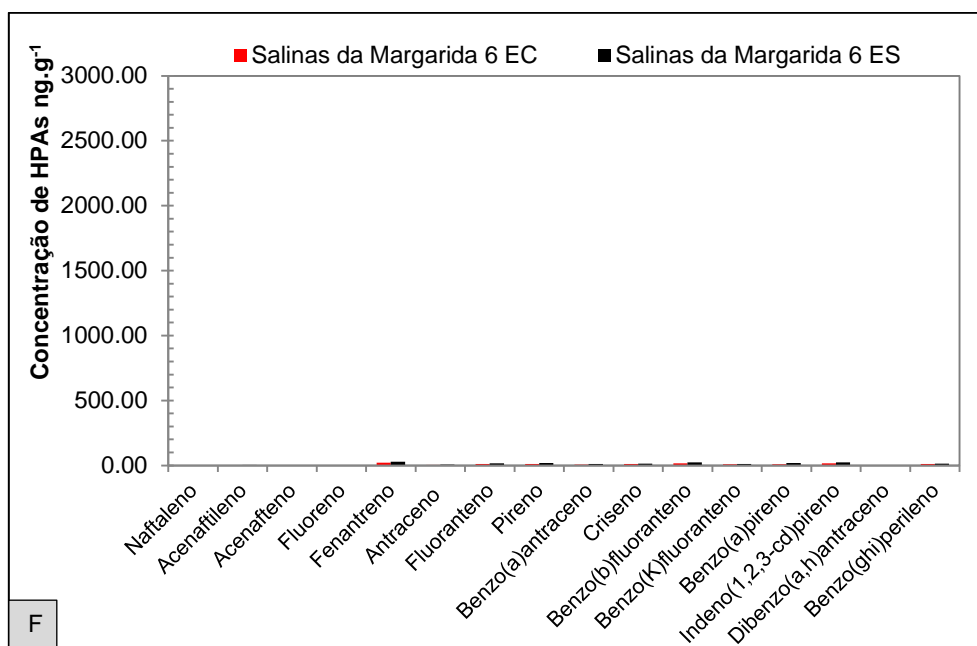
Para as concentrações dos 16 HPAs individuais, estudados nos sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu, foi verificada uma grande variação entre os sítios, indo desde não detectável (0,00 ng.g⁻¹ peso seco) a 2.846,56 ng.g⁻¹ peso seco. A figura 5.5 (A-F) mostra a distribuição da concentração média obtida de cada um dos HPAs individuais para os seis sítios de amostragem. Foi observado entre os HPAs de baixo peso molecular (petrogênicos), o fenantreno com a maior concentração e entre os HPAs de alto peso molecular (pirogênico), o flurantreno, que obteve a maior

concentração. Ambas as concentrações foram constatadas em Coqueiros, na estação chuvosa, e no sítio 5 de Salinas da Margarida, na estação seca.

Figura 5.5- Concentração dos 16 HPAs individuais para cada um dos sítios amostrados na estação chuvosa (EC) e na estação seca (ES) no estuário do rio Paraguaçu, Bahia







Analisando-se as concentrações de HPAs em diversas áreas costeiras e estuarinas do Brasil e do mundo, observa-se que os valores de concentração de HPAs apresentam uma grande heterogeneidade (SILVA, 2002; VEIGA, 2003; WAGENER et al., 2010; SANTOS, 2012; entre outros), seja no mesmo Estado, país ou em outros locais do mundo, variando entre 1,3 - 1.368.790 ng.g⁻¹ (Tab. 5.3). Essa heterogeneidade de concentrações observada entre os locais está relacionada, sobretudo às proximidades das fontes de poluição de cada área investigada (como refinarias, lançamentos de efluentes e queimadas). Por exemplo, Veiga (2003) relacionou a sua concentração máxima de HPAs a uma condição anômala da região, que está situada em uma área portuária.

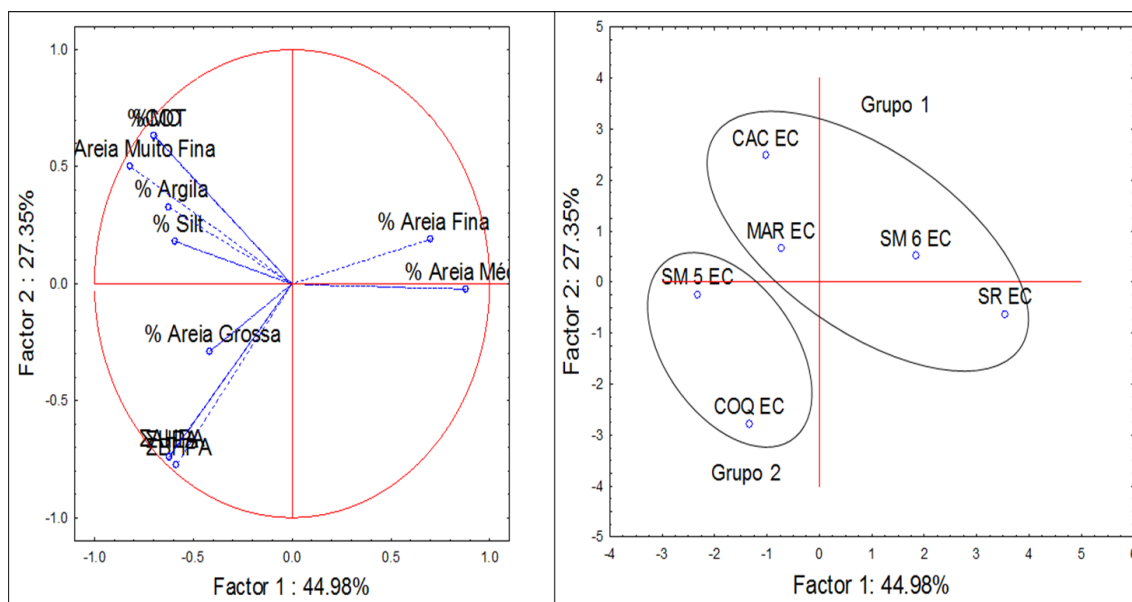
Tabela 5.3- Concentrações dos HPAs prioritários em sedimentos superficiais marinhos para diversos locais do Brasil e do mundo

Local	Nº HPAs	HPAs (ng.g ⁻¹ peso seco)	Referências
Estuário do rio Paraguaçu	16	250,1 – 18.173,2	Presente estudo
Baía de Todos os Santos- BA	16	1,3 – 4.021	SILVA, 2002
Baía de Todos os Santos- BA	16	23,1 – 1.368.790	VEIGA, 2003
Baía de Todos os Santos- BA	16	64 – 4.187	WAGENER, et al., 2010
Ilha de Itaparica, Baía de Todos os Santos – BA	15	5,5 – 6.558	SANTOS, 2012
Lagoa dos Patos, Estuário, RS	23	37,7 – 11.780	MEDEIROS et al., 2005
Baía de Guaratuba, Brasil	14	1,5 – 3.130	PIETZSCH et al., 2010
Baía da Guanabara, RJ	16	184 – 3.653	MENICONI et al., 2007
Mar Cáspio	23	1294 – 9009	YANCHESHMEH et al., 2014

Foi feita uma Análise de Componentes Principais (PCA), utilizando o programa *Statistica 7.0*, para verificar do comportamento dos HPAs nas estações chuvosa (EC) e estação seca (ES). Os parâmetros envolvidos na análise de PCA foram: Σ HPAs, Σ BHPAs, Σ AHPAs, %MO, %COT e o percentual das frações granulométrica do sedimento (i.e., %areia grossa, %areia média, %areia fina, %areia muito fina, %silte e %argila).

Na estação chuvosa a análise de componentes principais permitiu agrupar as estações de acordo com a similaridade entre as características geoquímicas dos sedimentos de cada sítio de amostragem. Na figura 5.6 observa-se que a soma dos dois fatores explicou 72,33% da variabilidade dos dados das amostras de sedimentos superficiais. O primeiro fator representa 44,98% da variância e o segundo, representa 27,35%. As relações entre os indivíduos (amostras) e entre as variáveis (concentrações do Σ HPAs, Σ BHPAs, Σ AHPAs e parâmetros geoquímicos) são, portanto, bem representados na PCA. Os dados das concentrações do Σ HPAs, Σ BHPAs, Σ AHPAs, %MO, %COT e % areia muito fina foram as variáveis mais bem representadas no gráfico. É possível identificar a formação de dois grandes grupos e avaliar os componentes que influenciaram a formação dessas relações espaciais. O grupo 1 é composto por SR EC, SM6 EC, MAR EC e CAC EC, sendo influenciado sobretudo pelos percentuais de areia média, areia fina, silt, argila, carbono orgânico total, matéria orgânica e areia muito fina. O grupo 2 é formado pelos sítios SM 5 EC e COQ EC influenciado, principalmente, em função do Σ HPAs, Σ BHPAs e Σ AHPAs e mais fracamente pelo percentual de areia grossa. De fato, esses dois sítios foram os que apresentaram as maiores concentrações de HPAs na estação chuvosa. Os sítios de amostragem SM5 EC e COQ EC possuem padrões composição granulometria similares, sendo mais influenciados pela fração de areia grossa.

Figura 5.6- Análise de ordenação por componentes principais para integração dos dados ambientais da estação chuvosa, obtidos a partir de amostras de sedimento superficiais da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu



Legenda: EC= Estação chuvosa, Cac = Cachoeira, Coq= Coqueiros, Mar= Maragogipe, SR= São Roque, SM5= Sítio 5 de Salinas da Margarida, SM6 Sítio 6 de Salinas da Margarida

A matriz de correlação (r) de Pearson (Tab. 5.4) contribuiu para a avaliação dos níveis de associação entre os parâmetros estudados na estação chuvosa. O padrão de distribuição entre os ΣHPAs, ΣBHPAs e ΣAHPAs na área de estudo foi corroborado pela forte correlação positiva entre esses descritores (com $r = 0,99$ ou $r = 1,00$) (Tab. 5.4). Celino e Queiroz (2006) estudando os HPAs de baixo peso molecular encontram resultados semelhantes para os sedimentos da BTS. Essa forte correlação entre os somatórios de HPAs presentes nos sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu, apontam para processos geoquímicos semelhantes ocorrendo na região.

Alguns autores encontraram correlações positivas entre os percentuais de MO ou COT e as frações mais finas dos sedimentos (como o silte e argila). Ou seja, segundo eles os maiores teores de matéria orgânica (e carbono orgânico) ocorrem em ambientes com altos teores de silte e argila, devido às propriedades desses minerais que possibilitam uma maior agregação com os compostos orgânicos (WANG et al., 2001, ZHENG et al., 2002, entre outros). Neste estudo verificou-se que as maiores correlações do COT e MO ocorreram com a fração areia muito fina ($r = 0,83$). A correlação do COT e MO com as frações silte e argila do sedimento apresentaram baixa relação de dependência com $r = 0,27$ (entre silte e MO, silte e COT) e $r = 0,47$ (entre argila e MO, argila e COT). MO e COT apresentaram correlação negativa com a distribuição de HPAs (ΣHPAs, ΣBHPAs e ΣAHPAs), ou seja, os valores de coeficiente

de correlação são indicativos de baixa dependência entre essas variáveis. Tam et al. (2001), Cavalcante et al. (2009) e outros autores, verificaram também essa baixa correlação entre COT e Σ HPAs.

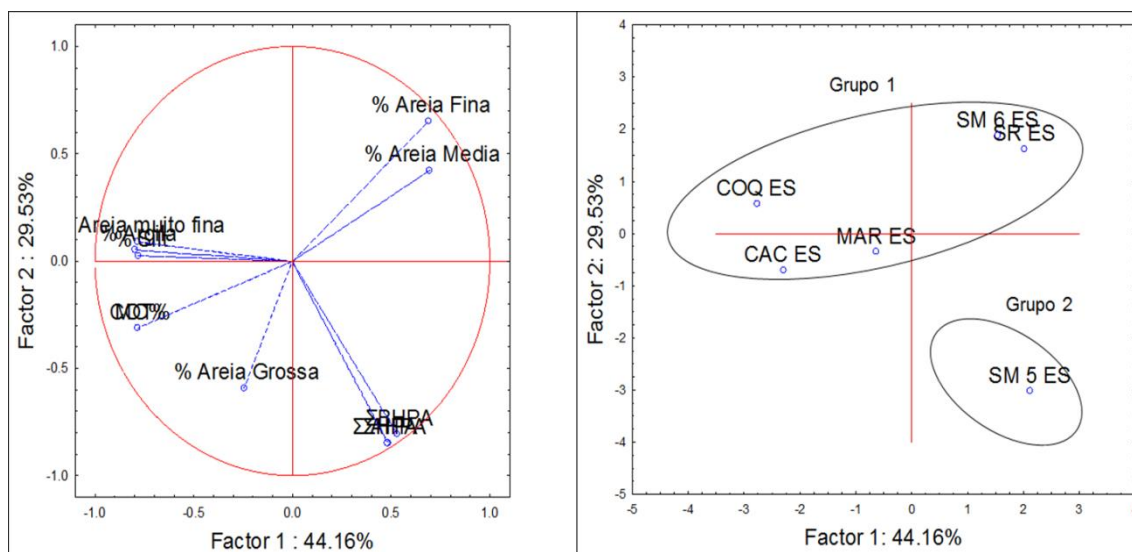
Na estação seca a soma dos dois fatores explicou aproximadamente 73,69% da variabilidade dos dados das amostras de sedimentos superficiais. O primeiro fator representa 44,16% da variância, e o segundo representa 29,53%. Os dados das concentrações do Σ HPAs, Σ BHPAs, Σ AHPAs e %areia fina foram as variáveis mais bem representadas no gráfico. É possível identificar a formação de dois grandes grupos (grupo 1 e grupo 2) (Fig. 5.7). O grupo 1 é formado pelos sítios SM6 ES, SR ES, MAR ES, CAC ES e COQ ES, esse grupo foi influenciado, principalmente, em função dos percentuais de areia fina, areia média, areia muito fina, silte, argila, COT, MO e areia grossa. O grupo 2 constituído por SM 5 ES está relacionado com o Σ HPAs, Σ BHPAs e Σ AHPAs. Esse sítio de amostragem foi o que obteve a maior concentração de HPAs, apresentando uma ordem de grandeza a mais comparada com os outros sítios. Isso demonstra a existência de uma importante fonte de contaminação para os sedimentos do sítio 5 de Salinas da Margarida (SM 5 ES). Esse sítio estava localizado próximo a uma saída de efluentes e um atracadouro de embarcações motorizadas (fontes importantes de HPAs). Além disso, a morfologia do sítio SM 5 ES, com presença de um banco de areia próximo a margem do estuário, pode estar promovendo uma redução na energia hidrodinâmica possibilitando a deposição e acumulação de HPAs.

Tabela 5.4- Correlação de Pearson aplicada entre os parâmetros geoquímicos dos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia, na estação chuvosa

	ΣHPA	ΣBHPA	ΣAHPA	%MO	%COT	% Areia Grossa	% Areia Media	% Areia Fina	% Areia muito fina	% Silte	% Argila
ΣHPA	1.00										
ΣBHPA	0.99	1.00									
ΣAHPA	1.00	0.99	1.00								
MO%	-0.05	-0.13	-0.05	1.00							
COT%	-0.05	-0.13	-0.05	1.00	1.00						
% Areia Grossa	0.31	0.27	0.31	0.34	0.34	1.00					
% Areia Media	-0.45	-0.40	-0.45	-0.74	-0.74	-0.72	1.00				
% Areia Fina	-0.41	-0.43	-0.41	-0.38	-0.38	-0.70	0.73	1.00			
% Areia muito fina	0.20	0.16	0.20	0.83	0.83	-0.03	-0.61	-0.36	1.00		
% Silte	0.27	0.32	0.27	0.27	0.27	-0.34	-0.28	-0.34	0.71	1.00	
% Argila	0.29	0.28	0.29	0.47	0.47	-0.44	-0.25	-0.07	0.87	0.83	1.00

Legenda: ΣHPA= Somatório dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, ΣBHPA= Somatório dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de baixo peso molecular, ΣAHPA= Somatório dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de alto peso molecular, %MO= Percentual de matéria orgânica, %COT= Percentual de carbono orgânico total

Figura 5.7- Análise de ordenação por componentes principais para integração dos dados ambientais da estação seca, obtidos a partir de amostras de sedimento superficiais da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu



Legenda: ES= Estação seca, Cac = Cachoeira, Coq= Coqueiros, Mar= Maragogipe, SR= São Roque, SM5= Sítio 5 de Salinas da Margarida, SM6 Sítio 6 de Salinas da Margarida

A matriz de correlação (r) de Pearson para a estação seca mostra novamente a forte correlação positiva entre o Σ HAPs, Σ BHPAs e Σ AHPAs nos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu com $r = 0,98$ (Σ BHPAs e Σ AHPAs), $r = 0,99$ (Σ HAPs e Σ BHPAs) e $r = 1,00$ (Σ HAPs e Σ AHPAs) (Tab. 5.5). O COT e MO tiveram maiores correlações com as frações silte e argila, com $r = 0,61$ (entre COT e silte ou MO e silte) e $r = 0,67$ (entre COT e argila ou MO e argila) (Tab. 5.5). MO e COT apresentaram correlação negativa com a distribuição de HPAs (Σ HAPs, Σ BHPAs e Σ AHPAs), indicando a baixa dependência entre essas variáveis.

Tabela 5.5- Correlação de Pearson aplicada entre os parâmetros geoquímicos dos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu, Baía de Todos os Santos, Bahia, na estação seca

	ΣHPAs	ΣBHPAs	ΣAHPAs	%MO	%COT	%Areia Grossa	%Areia Media	%Areia Fina	%Areia muito fina	%Silt	%Argila
ΣHPA	1.00										
ΣBHPA	0.99	1.00									
ΣAHPA	1.00	0.98	1.00								
%MO	-0.06	-0.13	-0.06	1.00							
%COT	-0.06	-0.13	-0.06	1.00	1.00						
% Areia Grossa	0.22	0.16	0.23	0.17	0.17	1.00					
% Areia Media	0.10	0.16	0.09	-0.47	-0.47	-0.86	1.00				
% Areia Fina	-0.21	-0.18	-0.21	-0.59	-0.59	-0.58	0.80	1.00			
% Areia muito fina	-0.51	-0.61	-0.50	0.42	0.42	0.46	-0.76	-0.50	1.00		
% Silt	-0.29	-0.28	-0.29	0.61	0.61	-0.23	-0.26	-0.61	0.40	1.00	
% Argila	-0.34	-0.31	-0.34	0.67	0.67	-0.24	-0.25	-0.57	0.34	0.98	1.00

Legenda: ΣHPA= Somatório dos 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, ΣBHPA= Somatório dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de baixo peso molecular, ΣAHPA= Somatório dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de alto peso molecular, %MO= Percentual de matéria orgânica, %COT= Percentual de carbono orgânico total

5.4. TOXICIDADE DOS HPAS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO PARAGUAÇU

Como já foi discutido no item 2.1.2, que aborda sobre a toxicidade dos HPAs em sedimentos marinhos, diversas agências do mundo como a NOAA, a USEPA, *Canadian Environmental Quality Guidelines* e CONAMA têm desenvolvido diretrizes de qualidade do sedimento para lidar com as preocupações ambientais. As principais diretrizes normalmente utilizadas para classificação de sedimentos superficiais de água marinha ou estuarinas são o TEL (nível de efeitos limiar), o PEL (nível provável de efeitos), ERL (limite inferior) e ERM (Limite médio). No Brasil a diretriz é o Nível 1 e Nível 2 determinados pelo CONAMA 454 (2012).

A tabela 5.6 mostra as diretrizes de qualidade dos sedimentos (TEL, PEL, ERM e ERL), com valores de HPAs e percentual relativo das amostras para estuário do rio Paraguaçu. De acordo com Long et al. (1998), geralmente os efeitos adversos dos HPAs ocorreram em menos de 10% dos estudos em que as concentrações eram inferiores aos respectivos valores ERL ou TEL e foram observados em mais de 75% ou 50% de estudos em que as concentrações excederam os ERMs ou PELs, respectivamente. Sendo assim, no presente estudo os compostos FEN e DBaH A tiveram seus valores de concentração excedidos segundo as diretrizes do PEL em 8,3% e 16,7% das amostras dos sítios estudados, respectivamente. O FLU, Pir, BaA, Cri e BaP excederam o PEL em 25% das amostras dos sítios, indicando que as amostras eram tóxicas, pressupondo-se que efeitos biológicos adversos ocorram frequentemente. Quanto diretrizes ERL e ERM, o composto AcN e AN excederam o ERL, mas ficaram abaixo do ERM em 8,3 % das amostras dos sítios. Já para o AcNf, FL e BaP ocorreram em 16,7%, e para o FEN, Pir, BaA e DBaH A verificou-se em 25%, ou seja, indicando que os efeitos biológicos ocorrem ocasionalmente. Verificou-se, ainda, que ERM apresenta valores acima da diretriz, os compostos BaA, BaP e DBaH A em 16,7%, 25% e 8,3%, respectivamente, das amostras dos sítios, ou seja, uma faixa acima da qual os efeitos são geralmente ou sempre observados. O Naf foi o único dos HPAs com as concentrações abaixo do TEL em todas as amostras dos sítios analisados, ou seja, limiar de concentração abaixo do qual não há risco potencial de efeitos adversos.

Tabela 5.6- Diretrizes de qualidade dos sedimentos com valores médios da concentração de HPAs (ng.g^{-1} peso seco) e percentual relativo de amostras entre intervalos de diretrizes de qualidade dos sedimentos para o estuário do rio Paraguaçu, Bahia

HPAs	TEL-PEL (Limite)	<TEL	TEL-PEL	>PEL	ERL-ERM (Limite)	<ERL	ERL-ERM	>ERM
Naf	34.57 - 390.64	100	-	-	160 - 2100	-	-	-
AcNf	5.87 - 127.87	66,7	33,3	-	44 - 640	83,3	16,7	-
AcN	6.71 - 88.9	75	25	-	16 - 500	91,7	8,3	-
FL	21.17 - 144.35	83,3	16,7	-	19 - 540	83,3	16,7	-
FEN	86.68 - 543.53	58,3	33,3	8,3	240 - 1500	75	25	-
AN	46.85 - 245	83,3	16,7	-	85.3 - 1100	91,7	8,3	-
FLU	112.82 - 1493.54	33,3	41,7	25	600 - 5100	66,7	33,3	-
Pir	152.66 - 1397.6	50	25	25	665 - 2600	75	25	-
BaA	74.83 - 692.53	33,3	41,7	25	261 - 1600	58,3	25	16,7
Cri	107.77 - 845.98	50	25	25	384 - 2800	66,7	33,3	-
BaP	88.81 - 763.22	33,3	41,7	25	430 - 1600	58,3	16,7	25
DBahA	6.22 - 134.61	41,7	41,7	16,7	63.4 - 260	66,7	25	8,3
Σ BHPA	312 - 1442	75	16,7	8,3	552 - 3160	83,3	16,7	-
Σ AHPA	655 - 6676	33,3	33,3	25	1700 - 9600	50	25	25
Σ HPA	1684 - 16770	50	33,3	16,7	4022 - 44792	66,7	33,3	-

A Resolução 454 de 2012 do CONAMA estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Nessa Resolução as concentrações de HPAs são classificadas em Nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota), e Nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota). De acordo com a referida Resolução, os compostos acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e o somatório de HPAs tiveram suas concentrações acima do Nível 1 (Tab. 5.7). Os compostos benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno tiveram suas concentrações acima do Nível 2 da resolução, ou seja, limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota (Tabela 5.6). Os sítios que tiveram concentrações de HPAs acima do Nível 2 foram Coqueiros (na estação chuvosa), Maragogipe (estação seca), São Roque (estação seca) e sítio 5 de Salinas da Margarida (estação seca e chuvosa). Os sedimentos do sítio localizado em Coqueiros são classificados de acordo com os padrões de água doce, disposto na resolução CONAMA 357/2004. Sendo assim, o FLU, Pir, BaA, Cri, BaP, DBahA e Σ HPA, tiveram suas concentrações acima do Nível 1 e abaixo do Nível 2 da diretriz de qualidade dos sedimentos. Dos compostos com valores limites estabelecidos, apenas aqueles de baixo peso molecular se encontravam abaixo do Nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota) (Tab. 5.7).

Tabela 5.7- Diretrizes de qualidade dos sedimentos segundo o CONAMA 454/2012 para água doce, salina/salobra (concentrações em ng.g⁻¹ peso seco), para o estuário do rio Paraguaçu, Bahia

HPAs	Nível 1		Nível 2		Cac		Mar		Coq		SR		SM 5		SM 6	
	DC	SS	DC	SS	EC	ES	EC	ES	EC	ES	EC	ES	EC	ES	EC	ES
NAF	34,6	160	391	2100	0.8	0.5	0.5	0.81	0.5	1.72	0.33	0.8	3.72	2.93	1.01	0.9
AcNf	5,87	44	128	640	0.5	0.5	76.58	4.97	3.4	15.65	0.5	5.69	35.34	67.1	0.72	2.76
AcN	6,71	16	88,9	500	ND	2.37	4	0.17	0.82	3.24	0.5	8.42	7.51	23.46	0.33	0.17
FL	21,2	19	144	540	0.5	1.96	36.31	0.9	1.7	5.97	0.5	9.17	16	99.42	0.5	0.61
FEN	41,9	240	515	1500	9.23	35.75	507.48	21.18	29.68	111.87	7.51	163.44	344.79	1078.92	22.4	28.72
AN	46,89	85.3	245	1100	10.37	2.15	84.14	4.87	2.41	23.56	2.09	14.59	40.55	207.36	3.62	5.21
FLU	111	600	2355	5100	27.45	197.99	2577.3	143.26	139.52	681.03	20.95	485.53	1876.31	2846.56	11.07	15.66
Pir	53	665	875	2600	26.56	172.25	1904.89	122.95	109.9	539.81	18.48	353.03	1541.95	1973.67	11.84	19.31
BaA	31,7	280	385	690	24.32	174.03	1624.85	115.34	87.95	550.68	8.42	355.16	1410.96	1854.06	7.6	11.99
Cri	57,1	300	862	850	28.95	180.02	1455.31	95.56	82.29	392.65	16.81	303.87	1156.65	1437.51	11.31	12.66
BbF	-	-	-	-	38.49	301.6	2465.45	175.78	134.65	634.59	20.74	513.31	1688.27	2118.87	15.83	22.78
BkF	-	-	-	-	17.6	162.95	1365.75	102.76	72.96	405.95	9.64	284.17	1232.85	1326.7	7.98	12.41
BaP	31,9	230	782	760	25.28	180.35	2325.69	151.97	113.83	684.48	3.45	477.97	1781.66	2264.38	8.74	18.05
IP	-	-	-	-	17.24	252.99	1895.87	189.71	111.84	584.01	14.14	445.92	1485.75	1694.76	15.93	24.81
DBahA	6,22	43	135	140	9.27	34.74	281.13	4.88	2.53	84.59	0.5	60.56	75.52	237.54	0.48	2.09
BghiP	-	-	-	-	13.54	163.87	1147.52	114.74	64.04	325.13	8.52	264.68	836.98	939.96	10.66	12.66
ΣHPA	979,8	3930*			250.09	1864.02	17752.78	1249.85	958.02	5044.95	133.08	3746.32	13534.79	18173.21	130.03	190.79

Legenda: DC= Água doce, SS= Água salina/salobra, EC= Estação chuvosa, ES= Estação seca, Cac = Cachoeira, Coq= Coqueiros, Mar= Maragogipe, SR= São Roque, SM5= Sítio 5 de Salinas da Margarida, SM6 Sítio 6 de Salinas da Margarida

5.5. ORIGEM DOS HPAs NO ESTUÁRIO DO RIO PARAGUAÇU

Diversas razões moleculares baseadas em relação à concentração de HPAs, têm sido utilizadas para diferenciar HPAs de origem petrogênicas e pirogênicas em amostras ambientais (BUDZINSKI et al., 1997; YUNKER et al., 2002; FANG et al., 2007, CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; HE et al., 2014). A tabela 5.8 apresenta os valores obtidos através dos oito índices diagnósticos utilizados para identificação de HPAs nos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu. A razão FEN / AN pode fornecer informações úteis para distinguir HPAs de origens pirogênica e petrogênica (BUDZINSKI et al, 1997; YUNKER et al, 2002). FEN e AN são dois isômeros estruturais, com o FEN sendo o mais estável termodinamicamente (BUDZINSKI et al, 1997, CHEN, CW e CHEN, CF, 2011). Portanto, uma razão FEN / AN maior é observada em poluição petrogênica, e uma proporção menor em poluição pirogênica. Sedimentos com Fen / An >10, indicam contaminação petrogênica, enquanto FEN / AN <10, indicam uma fonte pirogênica. Neste estudo, a razão FEN / AN variou de 0,89 - 21,41, indicando tanto uma fonte pirogênica como petrogênica, na estação chuvosa (EC) e na estação seca (ES). As amostras de origem petrogênica que ocorreram na EC foram dos sítios Maragogipe e São Roque; e os sítios com amostras de origem pirogênica foram Coqueiros, Maragogipe, sítios 5 e 6 de Salinas da Margarida. Na estação seca, as amostras de origem pirogênica foram aquelas dos sítios Coqueiros, Maragogipe e sítios 5 e 6 de Salinas da Margarida. Na estação seca foram Coqueiros, sítios 5 e 6 de Salinas da Margarida. As amostras de origem petrogênica foram dos sítios Cachoeira e São Roque.

A razão FLU / Pir é também muito utilizada na identificação da origem dos HPAs, por haver uma predominância de FLU sobre Pir, sendo isso característico de um processo de pirólise, enquanto que em HPAs derivados do petróleo, o pireno é mais abundante do que o fluoranteno (QIAO et al., 2006). Dessa forma, quando a razão FLU / Pir >1, indica uma fonte de contaminação, principalmente pirogênica. Quando FLU / Pir <1, caracteriza uma contaminação petrogênica no sedimento do ambiente (BAUMARD et al., 1998; QIAO et al., 2006; YANCHESHMEH et al., 2014). Utilizando a razão FLU / Pir <1, constata-se que apenas as amostras da estação 6 de Salinas da Margarida na estação seca e chuvosa (Tab. 5.8) indicava origem petrogênica, ou seja, a principal fonte de HPAs nesse sítio de amostragem oriundo de produtos petrolíferos. As outras 5 estações (Tab. 5.6) obtiveram a razão FLU / Pir >1, revelando uma origem a partir de atividades de combustão (pirogênica). Outro índice utilizado foi a razão BaP /

BghiP, onde as relações que apresentam valores $>0,6$ indicam emissões de automóveis e $<0,6$ indicam emissões de outras fontes (que não seja de automóveis) (KATSOYIANNIS et al., 2007). Essa razão indicou que apenas as amostras de São Roque, na estação chuvosa, não tinham HPAs com origem relacionada de emissões de veículos.

Diversos autores sugerem o uso de diagramas dos índices diagnósticos de HPAs, onde cada campo delimitado por valores de ordenadas e abscissas está relacionado a uma fonte específica de HPA, obtendo, assim, resultados mais consistentes quanto à origem dos HPAs (YUNKER et al., 2002; ZHANG et al., 2004; YANCHESHMEH et al., 2014). Dessa forma, utilizou-se a razão FEN / AN versus FLU / Pir, para uma melhor distinção entre fontes petrogênicas e pirogênicas. Normalmente, a razão FEN / AN > 10 e FLU / Pir <1 indica que os HPAs vêm principalmente de origem petrogênica, enquanto que FEN / AN <10 e FLU / Pir > 1 , são características de fontes pirogênica (YUNKER et al., 2002; YANCHESHMEH et al., 2014). Assim, observa-se que todas as amostras dos sítios analisados pelas razões citadas têm sua origem da combustão, sem distinguir o tipo de combustão (combustíveis fósseis ou queima de biomassa) (Fig. 5.8). A relação entre os níveis de fluoranteno e pireno mostrou-se significativamente correlacionados ($r = 0,9969$, $p = 0,0000$) (Fig. 5.9), o que indica que os HPAs no estuário do rio Paraguaçu teria sofrido processos ambientais semelhantes, independentes dos sítios de amostragem.

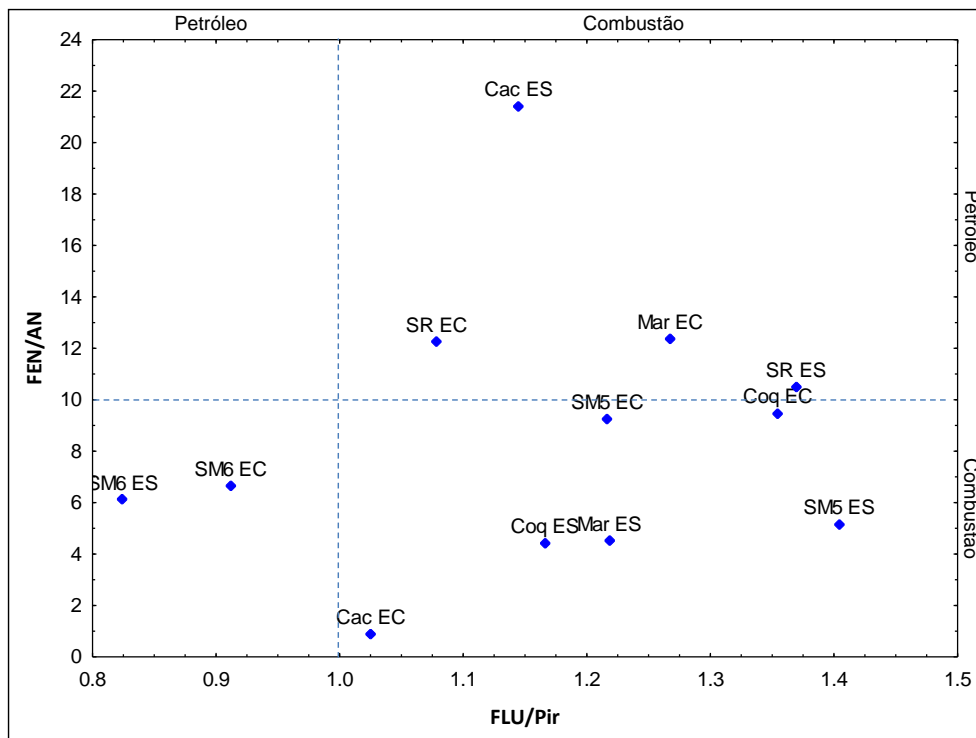
Tabela 5.8- Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPAs no estuário do rio Paraguaçu

	Razão	Faixa (Limite)	Classificação da fonte	Cachoeira Média e dp	Coqueiros Média e dp	Marogogipe Média e dp	São Roque Média e dp	Salinas da Margarida 5 Média e dp	Salinas da Margarida 6 Média e dp
EC	$\frac{Fen}{An}$	> 10	Petrogênica ^a	0.89 ± 0.04	9.48 ± 8.32	12.37 ± 2.36	12.24 ± 12.31	9.27 ± 3.43	6.63 ± 0.66
ES	$\frac{Fen}{An}$	< 10	Pirogênica ^a	21.41 ± 13.66	4.42 ± 0.96	4.50 ± 0.65	10.49 ± 1.33	5.16 ± 0.09	6.11 ± 3.02
EC	$\frac{An}{An + Fen}$	< 0,1	Petrogênica ^b	0.53 ± 0.01	0.14 ± 0.09	0.08 ± 0.01	0.22 ± 0.27	0.11 ± 0.04	0.13 ± 0.01
ES	$\frac{An}{An + Fen}$	> 0,1	Pirogênica ^b	0.06 ± 0.03	0.19 ± 0.03	0.18 ± 0.02	0.09 ± 0.01	0.16 ± 0.00	0.16 ± 0.05
EC	$\frac{FLU}{Pir}$	> 1	Pirogênica ^c	1.03 ± 0.06	1.35 ± 0.04	1.27 ± 0.12	1.08 ± 0.28	1.22 ± 0.02	0.91 ± 0.15
ES	$\frac{FLU}{Pir}$	< 1	Petrogênica ^c	1.14 ± 0.07	1.17 ± 0.01	1.22 ± 0.14	1.37 ± 0.06	1.40 ± 0.17	0.82 ± 0.11
EC	$\frac{FLU}{FLU + Pir}$	< 0,4	Petrogênica ^d	0.51 ± 0.02	0.58 ± 0.01	0.56 ± 0.02	0.51 ± 0.06	0.55 ± 0.00	0.47 ± 0.04
		0,4-0,5	Queima de combustíveis fósseis ^d						
ES	$\frac{FLU}{FLU + Pir}$	> 0,5	Pirogênica ^d	0.53 ± 0.02	0.54 ± 0.00	0.55 ± 0.03	0.58 ± 0.01	0.58 ± 0.03	0.45 ± 0.03
EC	$\frac{BaA}{BaA + Cri}$	0,2-0,35	Mistura de fontes ^d	0.45 ± 0.12	0.53 ± 0.04	0.50 ± 0.09	0.33 ± 0.01	0.55 ± 0.03	0.40 ± 0.02
		< 0,2	Petrogênica ^d						
ES	$\frac{BaA}{BaA + Cri}$	> 0,35	Combustão (emissões veiculares) ^d	0.48 ± 0.03	0.55 ± 0.01	0.58 ± 0.01	0.54 ± 0.01	0.57 ± 0.03	0.48 ± 0.02
EC	$\frac{IP}{IP + BghiP}$	< 0,2	Petrogênica ^e	0.63 ± 0.18	0.62 ± 0.00	0.63 ± 0.01	0.62 ± 0.03	0.64 ± 0.01	0.60 ± 0.07
		0,2-0,5	Combustão de petróleo ^e						
ES	$\frac{IP}{IP + BghiP}$	> 0,5	Combustão de grama, madeira e de carvão ^e	0.58 ± 0.05	0.62 ± 0.00	0.64 ± 0.01	0.63 ± 0.00	0.64 ± 0.00	0.66 ± 0.16
EC	$\frac{BaP}{BghiP}$	< 0,6	Emissões não-trânsito ^f	7.90 ± 11.69	2.05 ± 0.20	1.72 ± 0.22	0.41 ± 0.10	2.12 ± 0.31	0.83 ± 0.36
ES	$\frac{BaP}{BghiP}$	> 0,6	Emissões de tráfego ^f	1.24 ± 0.25	1.32 ± 0.10	2.10 ± 0.17	1.80 ± 0.08	2.43 ± 0.12	1.91 ± 1.65
EC	$\frac{\Sigma BHPA}{\Sigma AHPA}$	< 1	Pirogênica ^f	0.09 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.04 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.03 ± 0.00	0.25 ± 0.14
ES	$\frac{\Sigma BHPA}{\Sigma AHPA}$	> 1	Petrogênica ^f	0.04 ± 0.02	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.08 ± 0.05	0.26 ± 0.05

Fonte: a- YUNKER et al., 2002; CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; b- Budzinsky et al., 1997, Baumard et al., 1998, Qiao et al., 2006, c- YUNKER et al., 2002; Qiao et al., 2006, CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; d- YUNKER et al., 2002; Fang et al., 2007, e- Katsoyiannis et al., 2007, Tobiszewski et al., 2012, f- Zhang et al., 2008, Yancheshmeh et al., 2014.

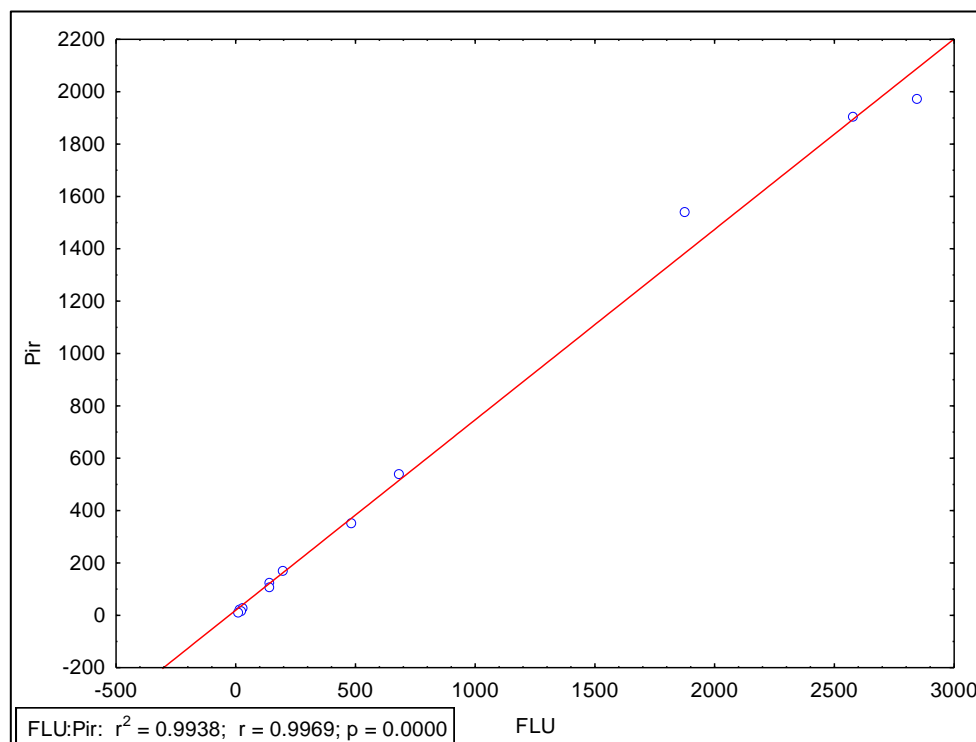
Legenda: ES: Estação seca; EC: Estação chuvosa; $\Sigma BHPA$: somatório dos HPAs de baixo peso molecular; $\Sigma AHPA$: somatório dos HPA de alto peso molecular; Pir: Pireno; FEN: Fenantreno; AN: Antraceno; FLA: Fluoranteno; BaA: Benzo(a)Antraceno; Cri: Criseno; IP: Indeno(1,2,3-cd)Pireno; BghiP: Benzo(ghi)Perileno; BaP: Benzo(a)Pireno. DP: desvio padrão

Figura 5.8- Diagrama cruzado de Fenantreno / Antraceno versus Fluoranteno / Pireno, para os sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu



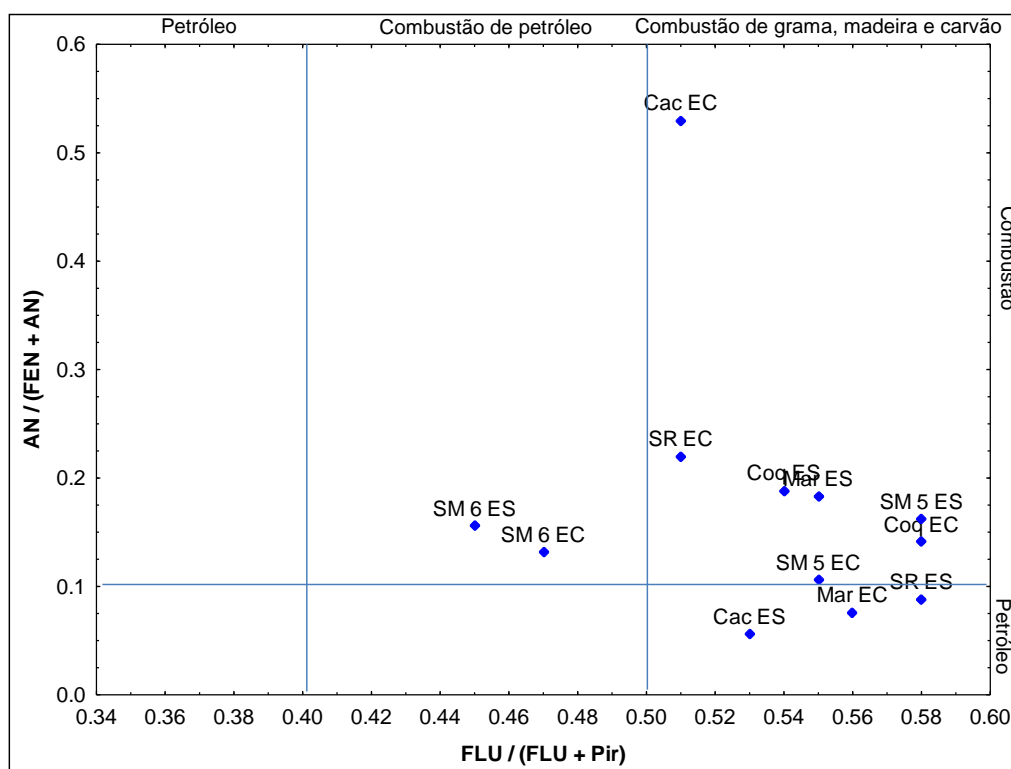
Legenda: EC= Estação chuvosa, ES= Estação seca, Cac = Cachoeira, Coq= Coqueiros, Mar= Maragogipe, SR= São Roque, SM5= Sítio 5 de Salinas da Margarida, SM6 Sítio 6 de Salinas da Margarida

Figura 5.9- Análise de correlação entre os níveis de Fluoranteno (FLU) e Pireno (Pir)



A figura 5.10 apresenta a razão $AN / (FEN + AN)$ versus $FLU / (FLU + Pir)$, um diagrama bastante útil para distinguir fontes de combustão e petróleo (YUNKER et al., 2002; CHEN, CW e CHEN, CF, 2011; YANCHESHMEH et al., 2014). A utilização desse diagrama apresenta mais detalhes na distinção de fontes pirogênicas: a razão $FLU / (FLU + Pir)$ entre 0,4 e 0,5 e $AN / (FEN + AN) > 0,1$ indicam combustão de petróleo. Dessa forma os sítios SM 6 ES e SM 6 EC têm como fonte de HPAs nos sedimentos a combustão de petróleo. O transporte marítimo pode estar contribuindo com entradas pirogênicas de HPAs (queima de combustíveis) para esses sedimentos, principalmente o transporte realizado por navios cargueiros e petroleiros. De acordo com a Companhia das Docas do Estado da Bahia (CODEBA) em 2013, o transporte de cargas na BTS nos portos de Salvador e Aratu movimentaram 744 e 566 navios de grande calado respectivamente. Quando a razão $FLU / (FLU + Pir) > 0,5$ e $AN / (FEN + AN) > 0,1$ indicam combustão de biomassa (combustão de madeira, carvão). Sendo assim, os sítios Cac EC, SR EC, Coq EC, SM 5 EC, SM 5 ES, Coq ES e Mar ES indicaram como fonte de HPAs nos sedimentos a pirolise de biomassa. Os sítios Cac ES, Mar EC e SR ES apresentaram um perfil de mistura de fontes (petróleo e combustão de biomassa). Uma possível origem dessa mistura de fontes pode estar relacionada à proximidade de atividades antrópicas verificadas nesses sítios. Por exemplo, o sítio Cac ES estava localizado ao lado da BR 101, onde vazamentos de óleos combustíveis dos veículos podem estar sendo transportado pela drenagem continental; o sítio Mar EC estava localizado ao lado de um cais de embarcações motorizadas, ou seja, suscetível a vazamentos de óleos combustíveis; e o sítio SR ES estava localizado ao lado do Estaleiro Enseada de São Roque, podendo ser este uma possível fonte de HPAs petrogênicos. Quando a razão $FLU / (FLU + Pir) < 0,4$ e $AN / (FEN + AN) < 0,1$, a fonte de contaminação por HPAs nos sedimentos é o petróleo (YUNKER et al., 2002; QIAO et al., 2006; CHEN, CW e CHEN, CF, 2011). Utilizando esse índice, nenhuma das amostras tiveram sua origem relacionada a fontes petrogênicas. As outras estações apresentaram valores maiores que 0,5 revelando que a principal fonte de HPA na região foi a combustão de biomassa (Fig. 5.10). A separação observada entre fontes pirogênicas utilizando esse diagrama foi constatada nas amostras de sedimentos da Baía de Guanabara (MENICONI, 2007), e nas amostras do rio Fraser (YUNKER et al., 2002).

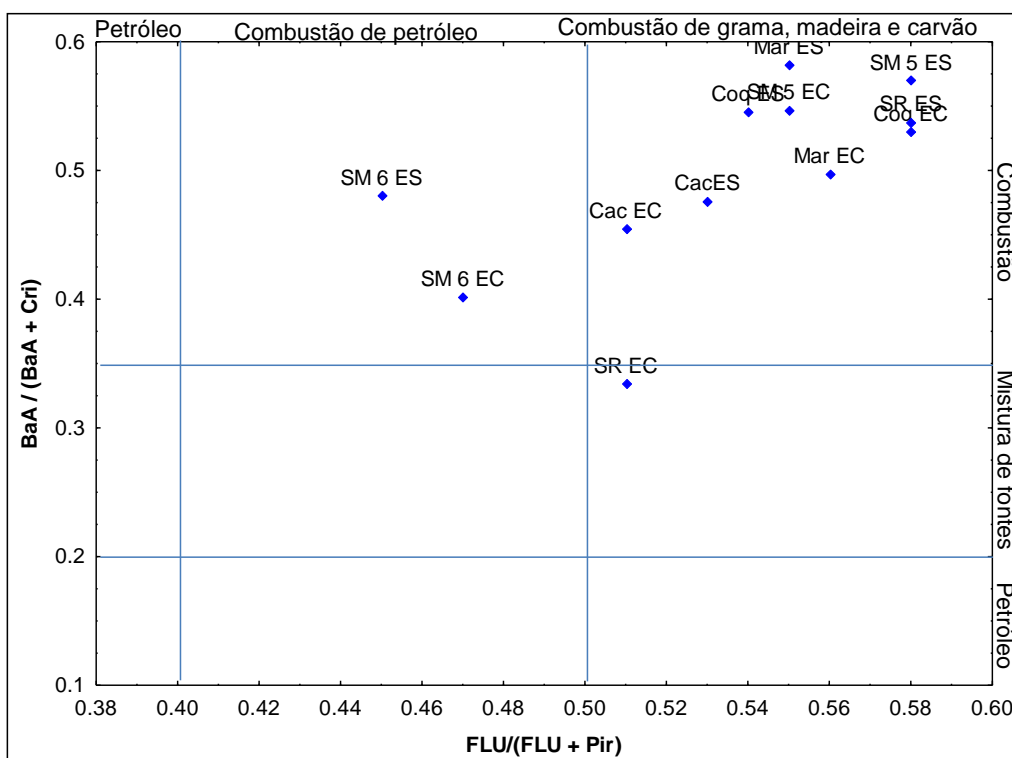
Figura 5.10- Diagrama cruzado de $FLU / (FLU + Pir)$ versus $AN / (FEN + AN)$, para sedimentos do estuário do rio Paraguaçu



Legenda: EC= Estação chuvosa, ES= Estação seca, Cac = Cachoeira, Coq= Coqueiros, Mar= Maragogipe, SR= São Roque, SM5= Sítio 5 de Salinas da Margarida, SM6 Sítio 6 de Salinas da Margarida

Um índice também utilizado no presente estudo foi aquele obtido da razão $BaA / (BaA + Cri)$ versus $FLU / (FLU + Pir)$, que indica como fonte a combustão ($BaA / (BaA + Cri) > 0,35$), o petróleo ($BaA / (BaA + Cri) < 0,2$) e uma mistura de fontes ($0,2 < BaA / (BaA + Cri) < 0,35$), (YUNKEN et al., 2002; YANCHESHMEH et al., 2014). A Figura 5.11 mostra o diagrama dessa razão e pode-se verificar um agrupamento maior, na parte superior, indicando a combustão como principal fonte de contaminação no sedimento. Mostra também uma mistura de fontes para as amostras do sítio de São Roque na estação chuvosa (SR EC).

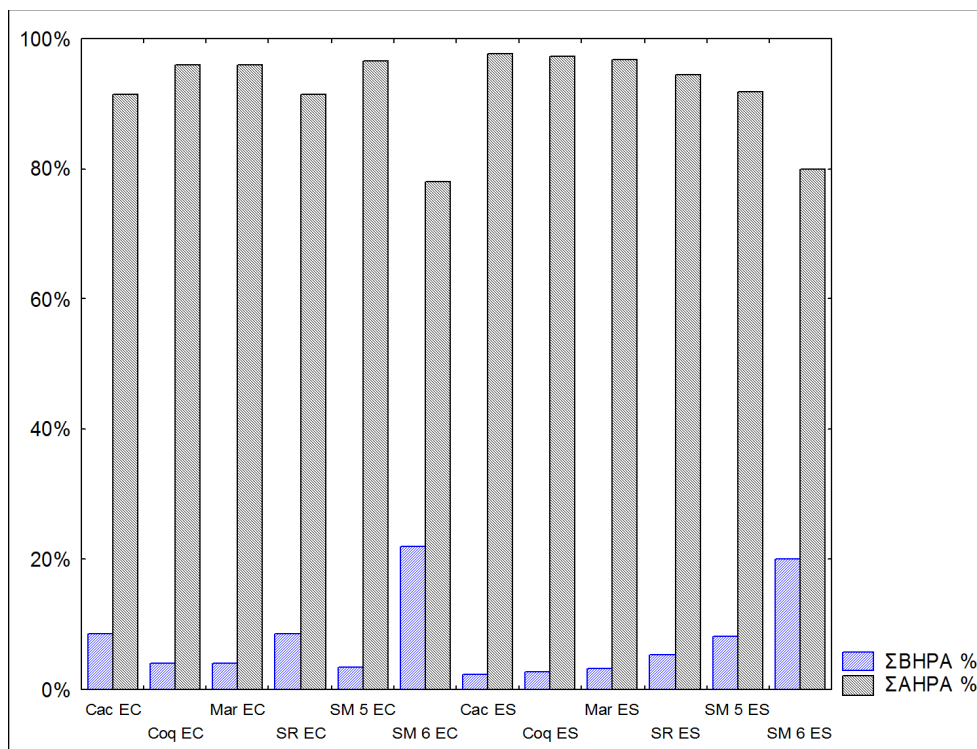
Figura 5.11- Diagrama de HPAs para razões de BaA / (BaA + Cri) versus FLU / (FLU + Pir)



Legenda: EC= Estação chuvosa, ES= Estação seca, Cac = Cachoeira, Coq= Coqueiros, Mar= Maragogipe, SR= São Roque, SM5= Sítio 5 de Salinas da Margarida, SM6 Sítio 6 de Salinas da Margarida

Os diagramas exibiram um padrão de mistura de fontes para os compostos orgânicos sedimentares, com predominância das fontes pirogênicas sobre as petrogênicas. Caracterizado pela predominância de compostos de origem com quatro ou mais anéis aromáticos, HPAs pirogênicos são derivados durante a combustão. Em contraste, os HPAs petrogênicos (a partir de petróleo e seus derivados) contêm apenas dois ou três anéis aromáticos em sua estrutura. Portanto, uma razão de HPAs de baixo peso molecular (2 e 3 anéis, Σ BHPAs) e alto peso molecular (4 a 6 anéis, Σ AHPAs) tem sido usada para identificar fontes pirogênicas e petrogênica de HPAs em sedimentos (BUDZINSKI et al., 1997; QIAO et al., 2006). Utilizando-se a razão Σ BHPAs / Σ AHPAs, encontrou que todos os sítios obtiveram a razão <1, indicando uma contaminação dos sedimentos por fontes pirogênicas (Tab. 5.8). Foi determinada, também, a participação relativa dos compostos petrogênicos e pirogênicos na concentração dos HPAs totais. Quanto à distribuição desses compostos, observa-se em todas as áreas estudadas a predominância dos HPAs de alto peso molecular, cuja origem está relacionada a processos de queima de combustível fóssil (pirólise), enquanto que os compostos de baixo peso molecular representaram entre 2,3% - 22,0% do total dos HPAs (Fig. 5.12), confirmando, portanto, de modo geral os resultados anteriormente encontrados utilizando-se outras razões diagnósticas.

Figura 5.12- Distribuição espacial dos HPAs de alto peso molecular (pirogênico) (Σ AHPA %) e baixo peso molecular (petrogênico) (Σ BHPA %) em sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu

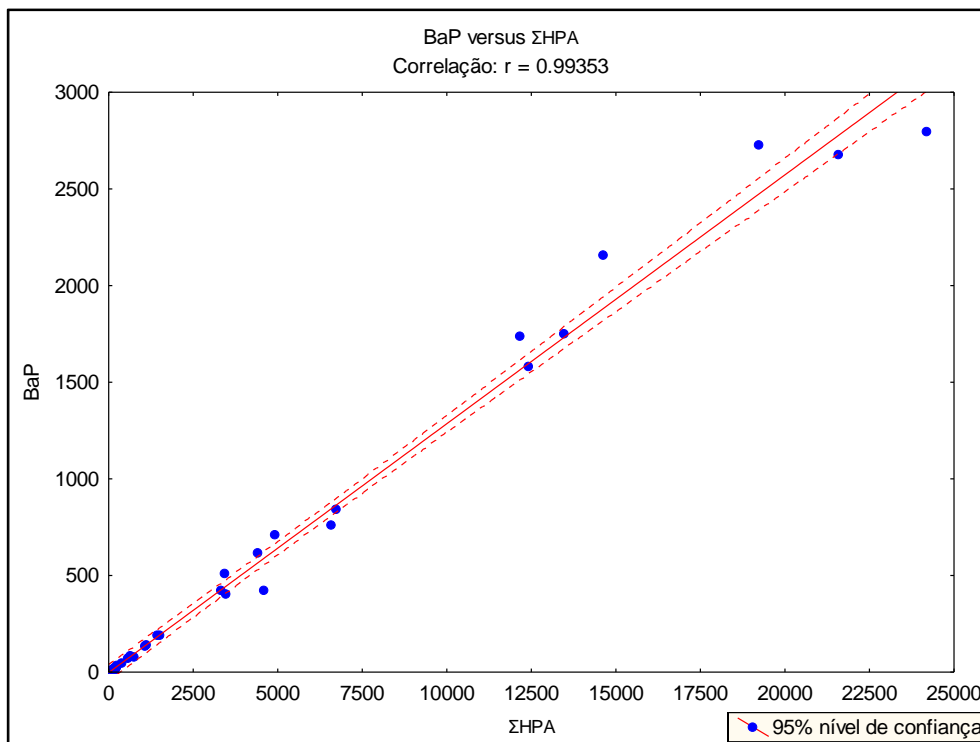


Legenda: EC= Estação chuvosa, ES= Estação seca, Cac = Cachoeira, Coq= Coqueiros, Mar= Maragogipe, SR= São Roque, SM5= Sítio 5 de Salinas da Margarida, SM6 Sítio 6 de Salinas da Margarida

Veiga (2003) sugeriu como possíveis fontes de HPAs pirogênicos nos sedimentos superficiais dos manguezais da Baía de Iguape, em Maragogipe, as atividades antrópicas relacionadas à queima de vegetação para fabricação de carvão, o turismo e a pesca realizada com embarcações motorizadas. Neste estudo, tem-se que a estação de Cachoeira está localizada próxima a uma estrada (BR 101) de grande fluxo de carros e caminhões, enquanto que a estação de São Roque fica ao lado do Estaleiro São Roque do Paraguaçu e próximo a um atracadouro de pequenas embarcações motorizadas e a estação de Maragogipe também fica ao lado de um atracadouro onde se observou diversas embarcações motorizadas, fluxo de veículo e estacionamento de veículos sobre a estrutura de concreto do local (atracadouro). Além disso, o transporte atmosférico pode estar atuando como fator importante na contaminação por HPAs na região. Segundo Tsapakis et al. (2003), em áreas distantes, a principal fonte de HPAs nos sedimentos é causado pela deposição atmosférica, seguido da sedimentação. Segundo Oros e Ross (2004) a deposição atmosférica no estuário de San Francisco tem papel importante como via de transporte de HPAs de origem pirogênica para os sedimentos da região.

Alguns autores tem investigado o BaP como um marcador de HPAs derivados de combustão, pelo fato da sua concentração no petróleo ser geralmente insignificante (MAGI et al. de 2002; QIAO et al., 2006). No presente estudo foi encontrada uma correlação significativa entre o BaP e o $\Sigma 16$ HPAs, com $r= 0,99353$ e ao nível de confiança de 95% (Fig. 5.13). Essa alta correlação confirma a indicação de uma origem pirogênica de HPAs nos sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu. Magi et al. (2002), também encontrou em seu trabalho uma boa correlação entre a concentração do BaP e o Σ HPAs ($r= 0,953$) para um sedimento considerado contaminado, e numa outra região menos contaminada encontrou uma correlação menor ($r= 0,774$). Além disso, esse mesmo autor sugere em seu trabalho a possibilidade de utilizar a medição do BaP como um bom indicador da contaminação de HPAs em sedimentos marinhos. Outro fator importante é o fato do BaP ser conhecido por seu alto potencial carcinogênico.

Figura 5.13- Correlação entre benzo(a)pireno (BaP) e a concentração total de HPAs (Σ HPA), no estuário do rio Paraguaçu, Bahia



6. CONCLUSÕES

De acordo com as diretrizes de qualidade dos sedimentos orientados pelos principais órgãos ou agências de proteção ambiental (e/ou regulamentadoras) (TEL, PEL, ERM, ERL, Nível 1 e Nível 2), tem-se que:

- ✓ Os sedimentos superficiais do estuário do rio Paraguaçu apresentaram níveis de concentração de diversos HPAs acima dos valores orientadores na diretriz PEL (nível acima do qual se espera que efeitos biológicos adversos ocorram frequentemente), e acima da diretriz ERM (faixa acima da qual os efeitos são geralmente ou sempre observados);
- ✓ De acordo com resolução CONAMA 454/2012, conclui-se que diversos compostos tiveram suas concentrações acima do Nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota), e acima do Nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota).

Quanto às concentrações totais de HPAs nos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu, observa-se uma grande variabilidade nas concentrações dos sítios de amostragem. Comparando-se esses resultados com outros trabalhos realizados na Bahia, no Brasil e no mundo, verificam-se diversidades entre os resultados obtidos neste trabalho e aqueles conseguidos por outros pesquisadores que investigaram situações análogas.

A investigação geoquímica do sedimento da zona intermareal do estuário do rio Paraguaçu através da determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), conteúdo de carbono orgânico, granulometria permitiu caracterizar os sedimentos superficiais da região. Os sedimentos são compostos em sua maioria pela fração areia grossa e areia média.

As utilizações de algumas das principais razões diagnósticas de origem dos HPAs em sedimentos foram concordantes quanto a sua origem. Dessa forma, os HPAs estavam relacionados a uma mistura de fontes como produtos da pirólise de madeira, vegetação e derivados de petróleo (como gasolina e diesel), nos sítios estudados.

O transporte atmosférico, a proximidade de alguns sítios de estradas com intenso trânsito de veículos, lançamentos de efluentes sem tratamento, a drenagem das cidades ribeirinhas, podem estar contribuindo com as entradas de fontes antropogênicas de hidrocarbonetos na área de estudo. Essas ainda também podem estar relacionadas com recreação marinha em barcos e lanchas.

Os dados científicos gerados relacionados aos fatores controladores da distribuição e concentração dos HPAs são muitos relevantes para a ciência e sociedade, uma vez que poderão dar subsídios para decisões no que se refere às estratégias de gerenciamento. O fato de ter encontrado concentrações de HPAs em níveis muito superiores àqueles orientadores das diretrizes de qualidade dos sedimentos, deve servir como alerta aos órgãos ambientais municipais, estaduais e/ou federais, sobretudo pelo fato de existir nesse município (Salinas da Margarida) um intenso extrativismo da atividade de mariscagem (observado inclusive durante as campanhas de amostragem), bem como pelos riscos de contaminação dos organismos bentônicos que habitam esses sedimentos e são coletados para consumo por essa população.

Quanto às pesquisas futuras sugere-se:

- ✓ Investigações dos HPAs nos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu como complementação deste trabalho para investigação do histórico deposicional na coluna sedimentar (testemunho), buscando identificar os níveis naturais (*background*) de concentração de HPAs nos sedimentos do estuário do rio Paraguaçu. Além disso, aumentar a malha amostral (com mais sítios de amostragem e números de amostras por ponto amostrado), para uma melhor compreensão da distribuição dos HPAs;
- ✓ Investigar os fluxos de deposição de HPAs relacionada à precipitação atmosférica;
- ✓ Investigar a existência de incorporação dos HPAs nos organismos marinhos (principalmente aqueles de hábitos bentônicos), sobretudo nos sítios onde as concentrações se encontraram com os níveis mais elevados de contaminação (como o sítio 5 de Salinas da Margarida), com o objetivo de assegurar a segurança do consumo dos produtos de pesca coletados no estuário do rio Paraguaçu (vale salientar que existem na região do Paraguaçu diversas famílias ligadas à pesca de subsistência).

7. REFERÊNCIAS

BAHIA. Estudo de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA) do Estaleiro do Paraguaçu. Meio físico. Bahia, 303p., 2009.

BARAKAT, A.O.; MOSTAFA, A.; WADE, T.L.; SWEET, S.T.; SAYED, N.B.E. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, n. 62, p. 1969 – 1978, 2011.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 7, p. 765–776, 1998.

BUCHMAN, M.F. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34p., 2008.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIERRAD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, p. 85–97, 1997.

CAVALCANTE R.M.; SOUSA F.W.; NASCIMENTO R.F.; SILVEIRA E.R.; FREIRE G.S.S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): evidence from PAH distribution in sediments. **J Environ Manage**, v. 91, p. 328 – 335., 2009.

CELINO J.J.; QUEIROZ A. F. de S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **R. Esc. Minas, Ouro Preto**, v. 59(3), p. 265 - 270, 2006.

CHEN, C.W.; CHEN, C.F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor. Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, p. 417–423, 2011.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução de Nº 357, 2005. Disponível em:< <http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 15 fevereiro 2014.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução de Nº 454, 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 15 fevereiro 2014.

COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.O.; LANDGRAF, M.D. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. **Quím. Nova [online]**. v. 32, nº 8, p. 2026 - 2033, 2009.

EKPO, B.O.; FUBARA, E.P.; EKPA, O.D.; MARYNOWSKI, H.L. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and PAH distribution indices in sediments from coastal areas of bonny river in Niger delta, Nigeria. **ARPN Journal of Earth Science**, v. 1, Nº 1, p. 09-20, 2012.

EMBRAPA. Manual de Método de Análise químicas para avaliação de fertilidade do Solo, Brasília, Embrapa Informações Tecnológicas, Editor Técnico Fábio César da Silva, 2ª Edição, 627p., 2009.

ENVIRONMENTAL CANADA AND MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC. Criteria for the Assessment of Sediment Quality in Quebec and Application Frameworks: Prevention, Dredging and Remediation. Disponível em: <<http://www.planstlaurent.qc.ca>>, atualizado em 2008. Acesso em 10 de março de 2014.

FANG, M-D.; HSIEH, P-C.; KO, F-C.; BAKER, J.E.; LEE, C-L. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 1179 - 1189, 2007.

FLORES-SERRANO, R.M.; ITURBE-ARGÜELLES, R.; PÉREZ-CASIMIRO, G.; RAMÍREZ-GONZÁLEZ, A.; FLORES-GUIDO, J.S.; KATÚN-BALAM, J.M. Ecological risk assessment for small omnivorous mammals exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in northeastern Mexico. **Science of the Total Environment** 476–477, p. 218–227, 2014.

FRAZÃO, E. P. **Caracterização hidrodinâmica e morfosedimentar do estuário Potengi e áreas adjacentes: subsídios para controle e recuperação ambiental no**

caso de derrames de hidrocarboneto. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 144p., 2003.

GARCIA, K.S.; ANUNCIÇÃO, D.S.; JESUS, G.M. de; GOMES, J.M.P.; SOARES, S.A.R.; GARCIA, R.J.L. Técnicas de campo e laboratório aplicadas às matrizes dos ambientes costeiros nos municípios de Una, Canavieiras e Belmonte. Em: CELINO, J. J.; HADLICH, G. M.; QUEIROZ, A. F. S.; OLIVEIRA, O. M. C. (Org. (s)). Avaliação de ambientes costeiros da região Sul da Bahia: geoquímica, petróleo e sociedade. Salvador: Edufba. No prelo.

GARRISON, T. Fundamentos de oceanografia. São Paulo: Cengage Learning, 4ª edição, 426 p., 2010.

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.

HADLICH, G. M.; UCHA, J. M.; CELINO, J. J. Apicuns na Baía de Todos os Santos: distribuição espacial, descrição e caracterização física e química. In: QUEIROZ, A. F. de S.; CELINO, J. J. (Org.). Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1 ed. Salvador: Universidade Federal da Bahia, p. 59 - 72, 2008.

HE, X.; PANG, Y.; SONG, X.; CHEN, B.; FENG, Z.; MA, Y. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, 80, 52 - 58, 2014.

IARC. International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. V. 92, 2010. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/index.php>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2014.

IGNÁCIO, G.M. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da baía de Paranaguá (Paraná – Brasil).** Dissertação (Mestrado). Fundação Universidade do Rio Grande. Rio Grande, 82p., 2007.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Normais Climatológicas - 1961 a 1990. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>. Acesso em: 08 de junho de 2014.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Precipitação acumulada - 24/01/2013 a 24/01/2014. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br>>. Acesso em: 08 de junho de 2014.

JIANG, J.-J.; LEE, C.-L.; FANG, MD; LIU, J.T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coastal sediments of southwest Taiwan: An appraisal of diagnostic ratios in source recognition. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, p 752 - 760, 2009.

KATSOYIANNIS, A.; TERZI, E.; CAI, Q.-Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? **Chemosphere**, 69, p. 1337 - 1339, 2007.

LE BIHANIC, F.; MORIN, B.; COUSIN, X.; LE MENACH, K.; BUDZINSKI, H.; CACHOT, J. Developmental toxicity of PAH mixtures in fish early life stages. Part I: adverse effects in rainbow trout. **Environ Sci Pollut**, 2014.

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

LESSA, G.C.; CIRANO, M.; GENZ, F.; TANAJURA, C.A.S.; SILVA, R.R. Oceanografia física. In: HATJE, V.; ANDRADE, J. B. de (Organizadores) (2009). Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos. EDUFBA. 306 p. Salvador – Bahia, 2009.

LONG, E.R.; FIELD, L.J.; MACDONALD, D.D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 17, p. 714 – 727, 1998.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; DI CARRO, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**, v. 119, p. 91 - 98, 2002.

MAIOLI, O.L.G.; RODRIGUES, K.C.; KNOPPERS, B.A.; AZEVEDO, D.A. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Two Brazilian Estuarine Systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, Nº 8, p. 1543 -1551, 2010.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; ROSSO, C.D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A.J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, p. 77 - 87, 2005.

MEIRE, R.O.; AZEREDO, A.; TORRES, J.P.M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11 (2), p. 188-201, 2007.

MENICONI, M.F.G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólicos em bile de peixes**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 213p., 2007.

MOTELAY-MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; TEIL, M.J.; BLANCHARD, M.; CHEVREUIL, M. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. **Chemosphere**, v. 55, p. 555 – 565, 2004.

OROS, D.R.; ROSS, J.R.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments. **Marine Chemistry**, v. 86, p. 169 - 184, 2004.

PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Quím. Nova [online]**, v. 23, n. 6, p. 765 – 773, 2000.

PIETZSCH, R.; PATCHINEELAM, S.R.; TORRES, J.P.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments of a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**, v. 118, p. 56 – 66, 2010.

QIAO, M.; WANG, C.; HUANG, S.; WANG, D.; WANG, Z. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. **Environment International**, v. 32, p. 28 – 33, 2006.

SANTOS, A.S.O. **Estudo comparativo entre extração Soxhlet e ultra-som para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos do estuário do rio Sergipe por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe, 81p., 2011.

SANTOS, E.C. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e saturados em sedimentos superficiais de manguezais da ilha de Itaparica, Bahia, Brasil**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente, Universidade Federal da Bahia, 190 p., 2012.

SILVA, S.M.T. **Avaliação da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos de mesolitoral na Baía de Todos os Santos**. Curso de Pós Graduação em Química Analítica. Universidade Federal da Bahia, 2002.

SUN, J.-H.; WANG, G.-L.; CHAI, Y.; ZHANG, G.; LI, J.; FENG, J. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Henan Reach of the Yellow River, Middle China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, p. 1614 - 1624, 2009.

TAM, N.F.Y.; KE, L.; WANG, X.H.; WONG, Y.S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 255 – 263, 2001.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 110 - 119, 2012.

TRINDADE, M.C.L.F. **Formação e caracterização de agregados óleo-mineral em diferentes energias hidrodinâmicas**. Monografia de Graduação em Oceanografia, UFBA, 57 p., 2011.

TSAPAKIS, M.; STEPHANOU, E.G.; KARAKASSIS, I. Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Eastern Mediterranean. **Marine Chemistry**, v. 80, p. 283–298, 2003.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em: www.epa.gov. Acesso em 10 de janeiro de 2014.

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

VIÑAS, L., ANGELES, M.F.; ANTONIO, J.S.; José, J.; GONZÁLEZ, J.; PON, J.; ALBAIGÉS, J., 2010. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Spanish northern continental shelf. Assessment of spatial and temporal trends. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 1551 - 1560, 2010.

WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.; GODOY, J. M.; SCOFIELD, A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, p. 67–79, 2010.

WANG, J.Z.; NIE, Y.F.; LUO, X.L.; ZENG, E.Y. Occurrence and phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta. China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 57, p. 767 – 774, 2008.

WANG, X.C.; ZHANG, Y.X.; ROBERT, F.C. Distribution and Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 1139 – 1149, 2001.

WANG, Z.D.; FINGAS, M.; SHU, Y.Y.; SIGOUIN, L.; LANDRIAULT, M.; LAMBERT, P.; TURPIN, R.; CAMPAGNA, P.; MULLIN, J. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 mobile burn study. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 3100 - 3109, 1999.

YANCHESHMEH. R.A.; BAKHTIARI, A.R.; MORTAZAVI, S.; SAVABIEASFHANI, M. Sediment PAH: Contrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, p. 391 – 400, 2014.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H., GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489 - 515, 2002.

ZHANG, J.; CAI L.; YUAN, D.; CHEN, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 479 – 486, 2004.

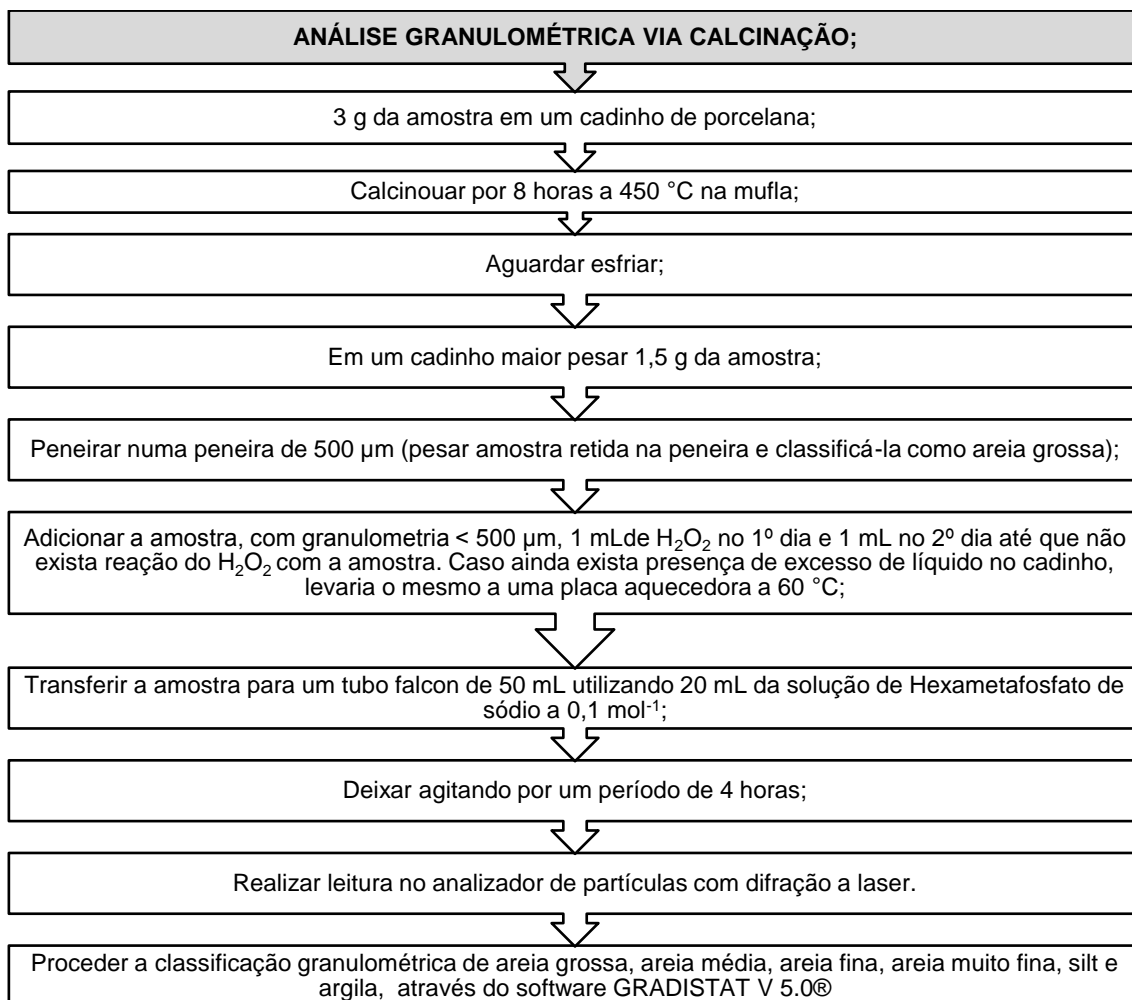
ZHANG, W.; ZHANG, S.; WAN, C.; YUE, D.; YE, Y.; WANG, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution**, v. 153, p. 594 – 601, 2008.

ZHENG, Y.; LIN, Z.; LI, H.; GE, Y.; ZHANG, W.; YE, Y.; WANG, X. Assessing the polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution of urban stormwater runoff: A dynamic modeling approach. **Science of the Total Environment**, v. 481, p. 554 - 563, 2014.

ZHENG, G.J.; MAN, B.K.W.; LAM, J.C.W.; LAM, M.H.W.; LAM, P.K.S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub - tropical coastal wetland. **Water Research**, v. 36, p. 1457 – 1468, 2002.

APÊNDICES

APÊNDICES A: Fluxograma para análise granulométrica do sedimento via calcinação segundo GARCIA et al. no prelo



APÊNDICES B: Concentração dos 16 HPAs prioritários pela USEPA alvos deste estudo para sedimentos superficiais da região inter-mareal do estuário do rio do Paraguaçu, Bahia (concentração em ng.g⁻¹ peso seco)

		Naf	AcNf	AcN	FI	PhA	A.n	FIA	Pir	BaA	Cri	BbF	BkF	BaP	IP	DBahA	BghiP
#1 EC	M	0.80	LDM	ND	LDM	9.23	10.37	27.45	26.56	24.32	28.95	38.49	17.60	25.28	17.24	9.27	13.54
	SD	0.52	-	-	-	2.05	2.08	7.33	5.53	7.23	6.38	6.81	5.62	5.31	8.65	3.32	10.84
#1 ES	M	LDM	LDM	2.37	1.96	35.75	2.15	197.99	172.25	174.03	180.02	301.60	162.95	180.35	252.99	34.74	163.87
	SD	-	-	2.36	1.33	29.45	1.87	242.67	210.10	235.06	237.70	401.03	215.83	210.15	339.25	47.99	203.53
#2 EC	M	LDM	76.58	4.00	36.31	507.48	84.14	2577.30	1904.89	1624.85	1455.31	2465.45	1365.75	2325.69	1895.87	281.13	1147.52
	SD	-	19.67	1.34	9.11	166.11	70.79	694.62	531.06	380.01	433.05	635.74	319.90	649.50	577.61	79.21	358.95
#2 ES	M	0.81	4.97	0.17	0.90	21.18	4.87	143.26	122.95	115.34	95.56	175.78	102.76	151.97	189.71	4.88	114.74
	SD	0.54	3.89	0.29	0.35	5.95	1.45	26.84	23.79	27.03	20.01	32.04	21.14	31.66	36.34	1.64	21.36
#3 EC	M	LDM	3.40	0.82	1.70	29.68	2.41	139.52	109.90	87.95	82.29	134.65	72.96	113.83	111.84	2.53	64.04
	SD	-	0.84	1.01	0.92	12.19	1.04	40.83	31.16	50.44	28.74	58.67	58.32	64.45	52.65	3.08	27.54
#3 ES	M	1.72	15.65	3.24	5.97	111.87	23.56	681.03	539.81	550.68	392.65	634.59	405.95	684.48	584.01	84.59	325.13
	SD	0.75	3.58	2.82	4.55	91.34	16.57	400.70	259.92	196.40	127.52	177.29	81.37	164.30	118.60	13.90	65.45
#4 EC	M	0.33	LDM	LDM	LDM	7.51	2.09	20.95	18.48	8.42	16.81	20.74	9.64	3.45	14.14	LDM	8.52
	SD	0.29	-	-	-	4.47	2.76	11.45	5.44	2.47	4.99	5.10	2.74	0.69	3.24	-	1.24
#4 ES	M	0.80	5.69	8.42	9.17	163.44	14.59	485.53	353.03	355.16	303.87	513.31	284.17	477.97	445.92	60.56	264.68
	SD	0.51	2.14	1.20	1.53	32.05	2.68	19.27	21.17	57.47	42.79	114.07	67.24	115.93	116.38	20.97	63.71
#5 EC	M	3.72	35.34	7.51	16.00	344.79	40.55	1876.31	1541.95	1410.96	1156.65	1688.27	1232.85	1781.66	1485.75	75.52	836.98
	SD	0.89	2.50	2.05	2.57	27.24	13.57	68.55	48.68	212.82	37.34	120.61	95.71	357.69	110.16	6.31	52.16
#5 ES	M	2.93	67.10	23.46	99.42	1078.92	207.36	2846.56	1973.67	1854.06	1437.51	2118.87	1326.70	2264.38	1694.76	237.54	939.96
	SD	0.30	43.90	20.24	117.01	1057.58	201.46	1600.22	906.70	662.13	691.63	1026.37	366.04	747.66	614.87	96.95	354.84
#6 EC	M	1.01	0.72	0.33	LDM	22.40	3.62	11.07	11.84	7.60	11.31	15.83	7.98	8.74	15.93	0.48	10.66
	SD	0.89	0.38	0.29	-	20.54	3.65	7.63	6.78	2.85	4.36	5.44	2.46	4.64	5.18	0.83	3.96
#6 ES	M	0.90	2.76	0.17	0.61	28.72	5.21	15.66	19.31	11.99	12.66	22.78	12.41	18.05	24.81	2.09	12.66
	SD	0.35	2.00	0.29	0.19	6.01	1.90	7.00	9.09	5.76	4.92	7.36	4.87	5.36	5.76	1.15	6.02

Legenda: ND: Não Detectado; < LDM: Limite de detecção do método. #1: Cachoeira; #2: Coqueiros; #3: Maragogipe; #4: São Roque; #5 Salinas da Margarida; #6 Salinas da Margarida; EC: Estação chuvosa; ES: Estação seca; M: média; SD: Desvio padrão

