



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

LUANNA MAIA CARNEIRO

ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO SERINHAEM,
ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DE PRATIGI, BAHIA

Salvador

2020

LUANNA MAIA CARNEIRO

ELEMENTOS QUÍMICOS EM TESTEMUNHOS DO ESTUÁRIO DO SERINHAEM,
ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DE PRATIGI, BAHIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – Pospetro, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental

Orientadora: Prof^a Dr^a Gisele Mara Hadlich
Coorientadora: Prof^a Dr^a Taíse Bomfim de Jesus

Salvador

2020

LUANNA MAIA CARNEIRO

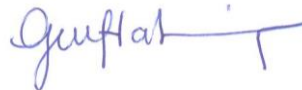
**ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO
SERINHAÉM, ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DO PRATIGI, BAHIA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Geoquímica do Petróleo e Ambiental, Instituto de Geociências, da Universidade Federal da Bahia.

Salvador, 17 de abril de 2020

Banca examinadora

Gisele Mara Hadlich – Orientadora
Doutora em Geografia pela Universidade Federal de Santa Catarina
Universidade Federal da Bahia



Maria do Rosário Zucchi _____
Doutora em Física pela Universidade de São Paulo
Universidade Federal da Bahia

Carlos Eduardo Veiga de Carvalho _____
Doutor Geociências (Geoquímica) pela Universidade Federal Fluminense
Universidade do Norte Fluminense Darcy Ribeiro

Táise Bomfim de Jesus _____
Doutora em Ecologia e Recursos Naturais pela Universidade Estadual do Norte Fluminense
Darcy Ribeiro
Universidade Estadual de Feira de Santana

AGRADECIMENTOS

Nenhuma batalha é vencida sozinha. No decorrer desta luta muitas pessoas estiveram ao meu lado e percorreram este longo e difícil caminho como verdadeiros soldados, estimulando que eu buscasse a minha vitória e que eu realizasse esse sonho: ser mestra!

Agradeço primeiramente a Deus que me ouviu nos momentos difíceis e que estive em silêncio, dando-me forças para seguir em frente, e por ter colocado pessoas tão incríveis nessa minha caminhada. Agradeço, e não me cansarei de agradecer, aos melhores pais do mundo, Ciralva e Eliezer, pelo apoio com meu pacotinho, por todo amor, carinho, incentivo, compreensão e ensinamentos diários.

Ao meu Pacotinho de Amor, meu filho Rodriguinho, por me dar todas as manhãs o sorriso mais lindo do mundo, mostrando-me toda reciprocidade do amor que lhe dedico e dando-me forças e motivos para não desistir. E, também, por demonstrar o orgulho que sente de mim e da nossa família de dois. AMO VOCÊ!

À minha irmã, Larissa, por todo apoio nessa caminhada e por me dizer todos os dias: - calma, tudo vai se encaixar. Tudo no seu tempo!

Ao meu amigo Lucas Guimarães, por ter me dado abrigo durante meses quando não tinha onde ficar em Salvador para assistir as aulas do mestrado. Obrigada e saudade!

À Fundação de Amparo à Pesquisa do estado da Bahia - FAPESB, pela bolsa concedida.

Agradeço à Sarah Rocha, por toda ajuda no laboratório e, principalmente, por ter me socorrido em muitos momentos e tirado minhas dúvidas das análises químicas.

Às técnicas Juci do Lepetro e Rose do LABGCA, por todo auxílio na parte analítica desse trabalho.

Ao professor Carlinhos e seus alunos Felipe e Luiza, por toda ajuda em campo. Foi uma experiência incrível aprender com o melhor!

Agradeço, imensamente, à coorientadora e coordenadora do projeto no qual esse trabalho está inserido, Taíse Bomfim de Jesus, por ter me dado a oportunidade de fazer parte desse projeto (seu terceiro filho), e realizar meu sonho de fazer o mestrado. Não tenho palavras para agradecer a confiança e carinho durante todos esses anos. Com certeza a senhora foi mais um anjo que Deus me presenteou no momento mais delicado da minha vida.

À minha orientadora, Gisele Mara Hadlich, por todo apoio e compreensão durante esses dois anos. Foi uma experiência leve e prazerosa ser sua orientanda. Agradeço, também, além de todos os ensinamentos, por ter permitido que eu realizasse meu sonho e, ao mesmo tempo,

acompanhasse de pertinho o crescimento do meu filho. E sim, a senhora tem sido uma MÃE e tudo que tem feito por mim jamais será esquecido. Faltam-me palavras para te agradecer por tanto.

E, finalmente, a todas as pessoas que torceram e que não torceram para que este grande dia chegasse. Para aqueles que acreditaram e os que não acreditaram. Muito obrigada!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O presente estudo caracterizou as razões elementares e isotópicas de COT, N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C/N e as concentrações dos elementos químicos Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn em cinco testemunhos de sedimentos coletados ao longo do estuário do rio Serinhaem, na Área de Proteção Ambiental de Pratigi, Bahia. Teve como objetivo investigar a origem da matéria orgânica e verificar a influência da profundidade e da localização na distribuição de variáveis geoquímicas ao longo do estuário. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados no manguezal são característicos de fontes terrígenas, assim como os valores de $\delta^{15}\text{N}$, permanecendo assim ao longo de todo estuário do rio Serinhaem. A relação C/N também confirmou os dados encontrados por $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, indicando que a origem da matéria orgânica é de origem terrígena, precisamente de plantas com padrão fotossintético tipo C3. Nos testemunhos T1 e T2, mais a montante no estuário, foram encontrados os maiores valores de C/N podendo ser justificado pelas altas concentrações de COT ou diminuição do N. Aliado a isso, esses testemunhos foram coletados próximos a cidade de Ituberá, podendo ter ocorrido algum evento pontual. A maior parte dos elementos determinados mostrou correlação significativa com o Fe, Al e Mn, podendo os mesmos terem a mesma origem ou estarem associados aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, assim como aos aluminossilicatos. Apesar do Cr, As e V estarem correlacionados com o Fe, Mn e Al, suas concentrações estão acima das estabelecidas pela NOAA, sugerindo efeitos adversos na biota. As concentrações de Ba aumentaram no sentido da foz que se encontra com a Baía de Camamu que é enriquecida naturalmente com esse elemento. Observou-se que ao longo do perfil vertical, as variações das concentrações dos elementos e das variáveis não foram significativas, enquanto que ao longo do estuário, foi possível verificar que os testemunhos se diferenciam entre si, indiciando a importância da localização de amostragem para avaliação ambiental. Ao comparar os resultados encontrados com valores estabelecidos pelo Conama e com áreas pouco alteradas pelas atividades antropogênicas, o estuário do rio Serinhaem pode ser considerado relativamente pouco influenciado pelas atividades humanas. Os resultados obtidos servirão de linha base para futuros estudos ambientais no estuário do rio Serinhaem e de monitoramento da APA do Pratigi, visto que nenhum estudo até o momento foi realizado com o objetivo de investigar a origem da matéria orgânica e o comportamento dos elementos químicos em testemunhos.

Palavras-Chave: elementos químicos, perfil geoquímico, matéria orgânica, sedimento, estuário do Rio Serinhaem, Área de Proteção Ambiental de Pratigi, Bahia.

ABSTRACT

The present study characterized the elemental and isotopic ratios of COT, N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N and the concentrations of the chemical elements Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn in five sediment cores collected along the Serinhaem River estuary, Bahia, Pratigi-Bahia Environmental Protection Area, with the objective of investigating the origin of organic matter and verifying the influence of depth and location on the distribution of geochemical variables along the estuary. The $\delta^{13}\text{C}$ values found in the mangrove are characteristic of terrestrial sources, as well as the $\delta^{15}\text{N}$ values, thus remaining throughout the Serinhaem River estuary. The C/N ratio also confirmed the data found by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$, indicating that the origin of organic matter is of terrestrial origin, precisely from plants with a C3 type photosynthetic pattern. In T1 and T2, the highest C/N values were found, which can be justified by high concentrations of TOC or decrease in N. Allied to this, these core were collected near the city of Ituberá, and there may have been some punctual event. Fe, Al and Mn were found in large quantities due to the composition of the basin to which the study area belongs and most elements had a significant correlation with Fe, Al and Mn, which may have the same origin or be associated Fe and Mn oxy-hydroxides, as well as aluminosilicates. Although Cr, As and V are correlated with Fe, Mn and Al, their concentrations are above those established by NOAA, suggesting adverse effects on biota. The concentrations of Bário grew towards the mouth, where it meets the Camamu Bay, which is naturally enriched with this element. Allied to this, it was possible to observe that along the vertical profile, the variations in the concentrations of the elements and variables were not high, while along the estuary, it was possible to verify that the cores differ from each other. When comparing the results found with values established by CONAMA and with areas little altered by anthropogenic activities, the Serinhaem River estuary can be considered relatively little influenced by human activities. The results obtained will serve as a base line for future environmental studies in the Serinhaem River estuary and for monitoring it, since no study has been carried out so far to investigate the origin of organic matter and the behavior of chemical elements in cores.

Keywords: chemical elements, core, sediment, Serinhaem River Estuary, Pratigi-Bahia Environmental Protection Area, origin of organic matter.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO SERINHAEM, ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DE PRATIGI, BAHIA	15
	RESUMO	15
3.1	INTRODUÇÃO	15
3.2	ÁREA DE ESTUDO	17
3.3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.5	CONCLUSÕES	26
4	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO SERINHAEM, ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DE PRATIGI, BAHIA	28
	RESUMO	28
4.1	INTRODUÇÃO	29
4.2	ÁREA DE ESTUDO	30
4.3	MATERIAIS E METODOLOGIA	31
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.5	CONCLUSÃO	45
5	CONCLUSÃO	47
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Estuários são ambientes onde ocorre mistura de água marinha com a água doce, que compartilham características hidrodinâmicas e hidrológicas com sistemas oceânicos e fluviais, sendo movidos por processos complexos, altamente interativos, dinâmicos e com distribuição temporal e espacial (BEN-HAMADOU et al., 2011; BUENO et al., 2018). São essenciais para o movimento de grandes quantidades de sedimentos (orgânicos e inorgânicos) entre esses dois sistemas (SUN et al., 2016; ANGELIA et al., 2019; COSTA et al., 2016) e o aglomerado de sedimentos nessas áreas, conseqüentemente, pode gerar um acúmulo de contaminantes provenientes de atividades humanas (GASPAR et al., 2013; HOSSAIN et al., 2014) podendo, em alguns casos, atuar como importantes retentores de contaminantes e matéria orgânica que seriam lançados na zona costeira adjacente (NOWICKI; OVIATT, 1990; COSTA et al., 2016).

Assim, os sedimentos costeiros e estuarinos geralmente preservam um registro contínuo de mudanças ambientais regionais e até mundiais, que podem ser utilizadas como mecanismo para reconstruir a evolução ambiental e auxiliar na avaliação de impactos antropogênicos (ANGELIA et al., 2019). Paralelamente, os sedimentos acumulados ao longo do tempo nos ambientes estuarinos tornam-se importantes marcadores ecotoxicológicos devido à sua capacidade de acumular baixas concentrações de elementos químicos presentes na água. Em contrapartida, quando contaminados, estes sedimentos tornam-se uma fonte latente de metais tanto para o ambiente aquático como para organismos (MILAZZO et al., 2014; SOUZA et al., 2015; POMPÊO et al., 2013). Portanto, os sedimentos são ótimos indicadores de qualidade ambiental, sendo considerados, com relação aos elementos químicos, um reservatório de caráter permanente, no qual os teores de concentração apresentam ordens de grandeza maiores do que na coluna d'água, tornando-os capazes de refletir contaminação pretérita ou atual possibilitando o reconhecimento de fontes poluidoras (SOUZA et al., 2015). Isso tem sido especialmente significativo nos últimos cem anos, quando as zonas costeiras foram notavelmente modificadas pelo desenvolvimento urbano, industrial e portuário, levando a uma contaminação generalizada do ecossistema aquático (ANGELIA et al., 2019).

As condições físico-químicas na interface sedimento-água em corpos de água, produzida pela sedimentação de material orgânico e inorgânico e atividade microbiana, define duas áreas importantes no ciclo do elemento químico. A primeira é uma zona superior formada pelo fundo da coluna de água; a segunda consiste na zona inferior onde as águas são anóxicas

e reduzidas em sedimentos. Isto decorre do acúmulo de minerais e matéria orgânica, e é a região onde os elementos passam da fase sólida para a fase solúvel por processos de dissolução e dessorção, entre outros (SALAZAR et al., 2015). Essas condições afetam fortemente o comportamento dos compostos orgânicos e inorgânicos que entram no sedimento (IUPAC, 2002) por processos de adsorção de partículas finas, precipitação de compostos metálicos, co-precipitação de metais por oxi-hidróxidos e carbonatos de Mn e Fe e associação com moléculas orgânicas (DIEZ et al., 2017), e interferem em reações de sorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução, interferindo na especiação e destino desses contaminantes, podendo remobilizar e liberar metais de sedimentos na coluna de água (SALAZAR et al., 2013).

A contaminação metálica no sedimento é potencialmente vulnerável, considerando-se que sua estocagem é relativamente instável, podendo ocorrer, sob determinadas modificações nas condições ambientais, por exemplo, a remobilização do material armazenado em camadas mais profundas (SOUZA et al., 2015; POMPÊO et al., 2013). Sendo assim, tornar-se primordial conhecer sua origem, processos pedogenéticos dominantes, disposição de seus horizontes e finalmente as relações entre características geoquímicas (CAMPOS, 2010) tais como as condições físico-químicas da matriz, como pH, potencial redox (Eh), teor de matéria orgânica (MO) (SALAZAR et al., 2015; DIEZ et al., 2017) carbonatos, fosfatos, quantidade e tipo de argila, força iônica (DEFO et al., 2016), sulfeto livre (KALANTZI et al., 2013) e oxigênio dissolvido (SALAZAR et al., 2013; HOMENS et al., 2013) e os oxi-hidróxidos de Mn e Fe (DIEZ et al., 2017).

O pH tem sido relacionado como um dos mais importantes fatores que interferem na disponibilidade de metais (PIERANGELE et al., 2005) por aumentar sua mobilidade em condições ácidas (CORINGA et al., 2016), exercendo influência na própria especiação do metal e em atributos relacionados com a sua adsorção, como o balanço de cargas na superfície dos colóides (PIERANGELE et al., 2005), desempenhando uma forte influência na dinâmica dos elementos traço nos solos (HONG et al., 2014; HARTEK, 1983).

A granulometria dos sedimentos é uma das principais variáveis que influenciam na capacidade de adsorção dos contaminantes (HOSSAIN et al., 2014). A fração fina (< 63 µm) (argilominerais, colóides orgânicos e inorgânicos) é eletricamente ativa e possui uma superfície de contato muito grande para adsorver os metais, que podem ser aprisionados nos sedimentos por diferentes mecanismos, formando o principal meio de transporte dessas substâncias nocivas nos ambientes aquáticos. Portanto, os sedimentos de grão fino são geralmente caracterizados por terem concentrações mais altas de metais quando comparados com os sedimentos de grão

grosso, no qual tem na sua composição basicamente quartzo, feldspatos e carbonatos (HOMENS et al., 2013; SOUZA et al., 2015).

A matéria orgânica de estuário, ambiente transicional, tem a sua composição representada pela mistura de componentes continentais, costeiros e autóctones (BUENO et al., 2018) que está relacionada com a produtividade primária planctônica e bentônica, assim como sua entrada pode ser por vias alóctones, como detritos de vegetação terrestre, escoamento de rios, fontes antropogênicas, plâncton fluvial (GIREESHKUMAR et al., 2013; REMEIKAITĖ-NIKIENĖ et al., 2016). Devido à natureza complexa da matéria orgânica em sedimentos aquáticos, as relações de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e a razão carbono/nitrogênio (C/N) tem sido cada vez mais utilizadas para elucidar as diferentes assinaturas de fontes de matéria orgânica (DERRIEN et al., 2017; GU et al., 2017) e variações quanto a sazonalidade da matéria orgânica sedimentar (ZHANG et al., 1997; WU et al., 2003; LIU et al., 2006; RUMOLO et al., 2011; GAO et al., 2012), além de auxiliar no rastreamento da extensão dos resíduos de esgoto nas áreas costeiras (SAMPAIO et al., 2010). A eficácia desses parâmetros está relacionada ao fato de existirem diferenças brutas entre as abundâncias naturais de isótopos estáveis de carbono, isótopos estáveis de nitrogênio e proporções elementares C/N em matéria orgânica de insumos terrestres e antropogênicos e insumos marinhos e de água doce in situ (GAO et al., 2012; SAMPAIO et al., 2010).

Sendo assim, vários estudos já demonstraram que variáveis interferem na retenção e permanência de elementos nos sedimentos de ambientes aquáticos, a saber: atividade hidrodinâmica (tamanho de grão), salinidade, temperatura, material particulado em suspensão (MPS), matéria orgânica (MO), pH e Eh em água, e pH e Eh em sedimentos (PIERANGELE et al., 2005; HOSSAIN et al., 2014; ZHANG et al., 2016; SUN et al., 2018; SANTOS et al., 2004; CAÇADOR et al., 1996; MAHANARA et al., 2018; SHYLESCHANDRAM et al., 2019). Aliado a isso, a utilização de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio como ferramenta auxiliar para investigar a contaminação por elementos químicos e a origem da MO, em ecossistemas aquáticos, tem sido bastante relevante para estudos de avaliação ambiental (SUN et al., 2017; DANG et al., 2018; BARBIERI et al., 2014; LI et al., 2016; CHEN et al., 2018; PAVEZ et al., 2018).

O estuário do Serinhaem compõe a segunda maior baía do Estado da Bahia, a Baía de Camamu, no seu trecho mais a norte (SANTOS; NOLASCO, 2017), sendo nessa um sub estuário (DOMINGUEZ, 2010), configurando um sistema estuarino muito rico caracterizado por diferentes ecossistemas de influência fluviomarinha e marinha, estendendo-se da ponte da rodovia BA-001 até desaguar na Baía de Camamu, encontrando-se com o Oceano Atlântico,

totalizando ao todo um percurso de aproximadamente 30 km (SANTOS; NOLASCO, 2017). Localiza-se no Baixo Sul do Estado da Bahia, aproximadamente a 110 Km de Salvador, dentro dos limites do município de Ituberá, entre os paralelos 13°30' e 14°00' de latitude Sul e meridianos 38°50' e 39°40' de longitude Oeste. Dados do Ministério do Meio Ambiente (2006) apontam o número de 458 espécies lenhosas por hectare, além da identificação de 330 espécies de aves, o que corresponde a quase metade de todas as espécies de aves do Estado da Bahia, sendo que destas 16 espécies são consideradas raras, ou com algum grau de ameaça, apresentando populações abundantes. Nas pesquisas botânicas, novas espécies também estão sendo descritas pela primeira vez na Mata Atlântica.

O estuário do rio Serinhaem é um sistema raso (HATJE et al., 2008) e apresenta feições sedimentares comuns a este tipo de ambiente costeiro, como áreas de manguezais, ilhas fluviais vegetadas, bancos lamosos e coroas arenosas, planícies de maré e barras. Essas informações permitem classificar o estuário do Serinhaem como um estuário de formação mista, vinculado à planície costeira e já junto a foz é considerado um estuário formado por barras. O estuário do Rio Serinhaem encontra-se na parte costeira da Área de Preservação Permanente (APA) de Pratigi (Figura 1), dentro do Ecopolo III segundo a divisão da Organização para a Conservação da Terra (OCT, 2015).

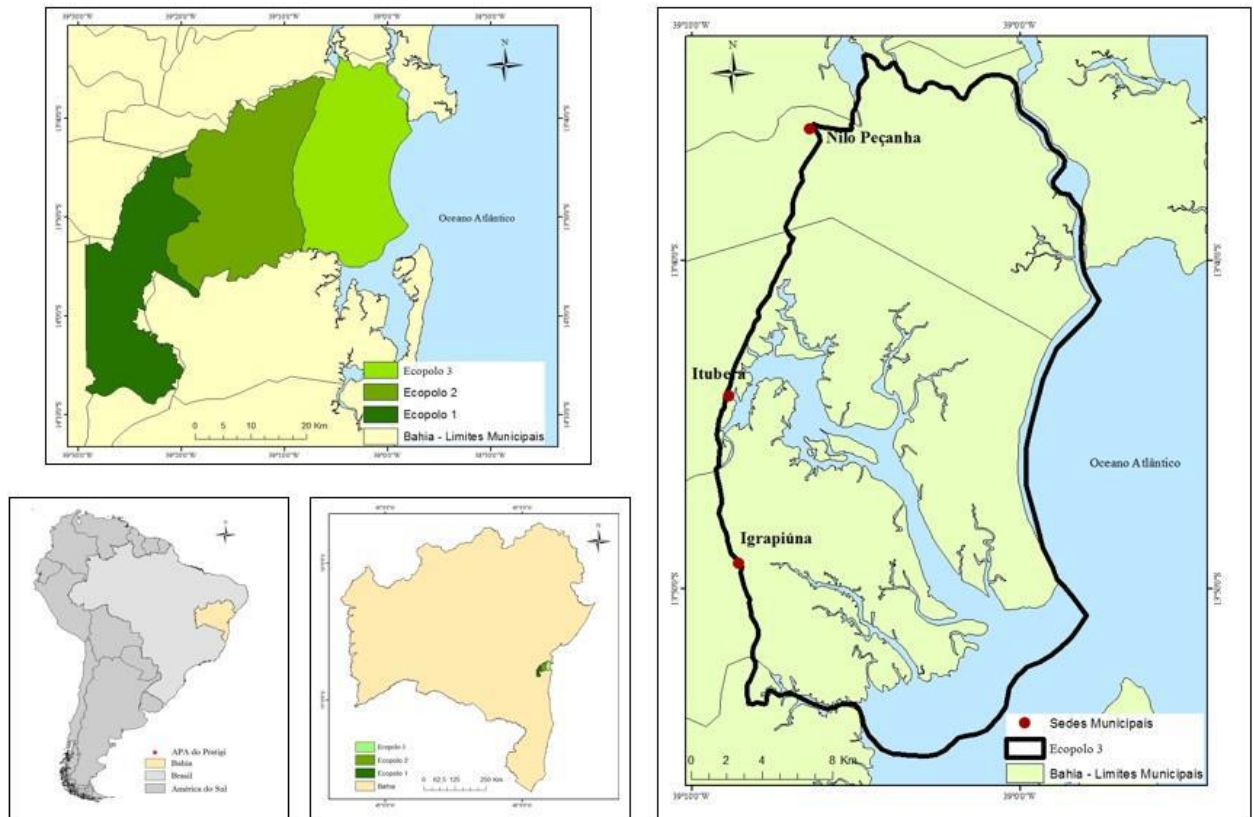
Para desenvolver seu trabalho, a OCT delimitou três Macro Zonas na APA do Pratigi, com características e dinâmicas econômicas e socioambientais distintas, denominadas de Ecopolo I, II e III como pode ser visto na Figura 1:

- **Ecopolo I** – Cordilheiras – é o berço das águas, a região das terras altas da Serra da Papuã, onde nasce a bacia hidrográfica do Rio Juliana e importantes afluentes dos rios das Almas e de Contas;

- **Ecopolo II** – Vales – abrange as planícies formadas pelos rios Juliana e Marimbu; a paisagem é formada por um conjunto de sistemas agroflorestais, como o pólo seringueiro e seu completo ciclo de produção da borracha (Michelin), além do cacau, o cravo da Índia, a pupunha e por significativas manchas de mata conservadas, que desenham um mosaico, permitindo a existência de corredores ecológicos (em diferentes estágios de conservação) entre as propriedades no médio Vale do Rio Juliana;

- **Ecopolo III** – Litorâneo – possui um dos mais extensos remanescentes florestais contínuos da Bahia, com 15.300 hectares de mata em diferentes estágios sucessionais. Próximo à planície costeira predominam estuários com restingas e manguezais (OCT, 2015), onde o presente trabalho está sendo desenvolvido.

Figura 1- Macrozonas da Área de Proteção Ambiental de Pratigi, Bahia, Brasil, de acordo com a Organização para a Conservação da Terra (OCT), com destaque para o Ecopolo III, onde está inserido o estuário do Serinhaem



Fonte: Santos et al., 2017.

No Baixo Sul da Bahia, onde está localizada a região de estudo, as condições climáticas caracterizam-se por apresentar altas temperaturas e elevados índices pluviométricos (BRASIL, 2010). O clima foi classificado como Tropical Chuvoso de Floresta, sem estação seca, com pluviosidade média mensal superior a 60mm e anual superior a 1500mm (BAHIA, 2014). As temperaturas médias anuais variam entre 21° e 25°C, sendo maiores e com menores amplitude térmicas na faixa costeira; os meses mais quentes estão entre janeiro a março, e os mais frios são julho e agosto (GONÇALVES, 2014).

Os solos encontrados são argissolos, cambissolos e latossolos (BAHIA, 2004). Com relação à geomorfologia, a APA de Pratigi está inserida no Domínio Planalto Cristalino e à geologia, no contexto regional, está inserida na porção leste da Província do São Francisco, sobre rochas do embasamento (BAHIA, 2004). No que se refere ao contexto das bacias hidrográficas do Estado da Bahia, a APA do Pratigi está inserida na Bacia do Recôncavo Sul (SANTOS; NOLASCO, 2017).

A grande diversidade das espécies de aves, mamíferos, répteis, anfíbios e invertebrados, contrastando com a alta pressão antrópica, justificam a inserção da APA do Pratigi entre as áreas de maior prioridade para a conservação da biodiversidade do Corredor Central da Mata Atlântica (OCT, 2015).

Originalmente, a unidade possuía cerca de 48.746 hectares, abrangendo apenas os municípios de Ituberá e Nilo Peçanha, mas, em 2001, a sua área foi ampliada em aproximadamente 36.940 ha passando a abranger os municípios Igrapiúna, Piraí do Norte e Ibirapitanga (BAHIA, 2004), totalizando cinco municípios com 85.686 ha. O estuário do Serinhaém fica localizado entre os municípios de Ituberá e Igrapiúna.

Estudos que visam estimar e avaliar as concentrações de elementos químicos, identificação do pH, granulometria, matéria orgânica e isótopos estáveis de carbono (C) e nitrogênio (N) nos sedimentos, juntamente com processos em que ocorrem associados, vêm se mostrando importantes ferramentas para avaliar os níveis de contaminação em ambientes costeiros, assim como o de áreas pouco exploradas, pois o sedimento, além de servir como indicador de qualidade devido à sua capacidade de acumulação, pode também auxiliar nos estudos da contaminação inorgânica natural desses elementos e permite o reconhecimento do comportamento geoquímico desses contaminantes, promovendo o levantamento de dados que visa facilitar a identificação de futuros pontos de contaminação em estudos posteriores.

Vários trabalhos já descreveram a dinâmica de elementos químicos em ambientes aquáticos já afetados pela ação antrópica (BADRI, ASTON, 1983; GRANT, MIDDLETON, 1990; NIENCHESKI et al, 1994; MIRLEAN et al., 2003; DIEZ et al., 2017; BAI et al., 2015; HSU et al., 2016; SHYLESCHANDRAN et al., 2019). Em contrapartida, existem poucos que relatam essa dinâmica em ambientes livres de contaminação ou com baixa influência da ocupação humana, como as áreas de proteção ambiental. Estudar o estuário do Serinhaem permite conhecer essa dinâmica, assim como fornecer dados sobre o mesmo para estudos posteriores, visto que até o momento não foi relatado na literatura um estudo da geoquímica em testemunhos de sedimentos do estuário do Serinhaem, Bahia, Brasil.

Os resultados encontrados estão em formato de artigos científicos.

2 OBJETIVOS

A seguir estão listados os objetivos do presente trabalho.

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar as concentrações de elementos químicos e a origem da matéria orgânica em sedimentos do estuário do rio Serinhaem da APA Pratigi, Bahia.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Determinar a concentração dos elementos químicos (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn) em perfis de sedimentos do estuário do rio Serinhaem na APA de Pratigi;
- ✓ verificar a influência da profundidade e da localização na distribuição de variáveis geoquímicas ao longo do estuário;
- ✓ relacionar a presença de elementos químicos com variáveis físico-químicas;
- ✓ investigar a origem da matéria orgânica nos diferentes pontos de coleta de sedimento no estuário;
- ✓ comparar os dados de teores de metais com da legislação pertinente que limita a quantidade de metais em sedimento.

3 ORIGEM DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO SERINHAEM, ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DE PRATIGI, BAHIA

RESUMO

O presente estudo caracterizou as razões elementares e isotópicas de COT, N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N em cinco testemunhos de sedimentos coletados ao longo do estuário do rio Serinhaem, Bahia, com o objetivo de investigar a origem da matéria orgânica. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados no manguezal são característicos de fontes terrígenas, assim como os valores de $\delta^{15}\text{N}$, permanecendo assim ao longo de todo estuário do rio Serinhaem. A relação C/N também confirmou os dados encontrados por $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, indicando que a origem da matéria orgânica é de origem terrígena, precisamente de plantas com padrão fotossintético tipo C3. No T1 e no T2 foram encontrados os maiores valores de C/N podendo ser justificado pelas altas concentrações de COT ou diminuição do N. Aliado a isso, esses testemunhos foram coletados próximos a cidade de Ituberá, podendo ter ocorrido algum evento pontual. Os resultados obtidos servirão de linha base para futuros estudos ambientais no estuário do rio Serinhaem e de monitoramento do mesmo, visto que nenhum estudo até o momento foi realizado com o objetivo de investigar a origem da matéria orgânica.

Palavras-chave: estuário do rio Serinhaem, testemunho de sedimento, origem da matéria orgânica.

ABSTRACT

The present study characterized the elemental and isotopic ratios of COT, N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N in five sediment cores collected along the estuary of the Serinhaem River, Bahia, in order to investigate the origin of organic matter. The $\delta^{13}\text{C}$ values found in the mangrove are characteristic of terrestrial sources, as well as the $\delta^{15}\text{N}$ values, thus remaining throughout the Serinhaem River estuary. The C/N ratio also confirmed the data found by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$, indicating that the origin of organic matter is of terrestrial origin, precisely from plants with a C3 type photosynthetic pattern. In T1 and T2, the highest C/N values were found and can be justified by high concentrations of TOC or decrease in N. Allied to this, these testimonies were collected near the city of Ituberá, and there may have been some one-off event. The results obtained will serve as a baseline for future environmental studies in the Serinhaem River estuary and for monitoring it, since no study has been carried out to investigate the origin of organic matter.

Keywords: Serinhaem river estuary, sediment core, origin of organic matter

3.1 INTRODUÇÃO

As áreas costeiras e estuarinas estão entre os ambientes mais produtivos, diversos e mais relevantes economicamente para a sociedade humana. Somados a isso, são considerados locais críticos para a troca e armazenamento de carbono (C) e nitrogênio (N) entre terras, rios e oceanos, e desempenham um papel primordial na ciclagem biogeoquímica desses elementos

em escala global. Entretanto, esses ecossistemas são amplamente e globalmente ameaçados, principalmente por atividades realizadas pelo homem (DANG et al., 2018; GU et al., 2017).

O carbono e o nitrogênio armazenados nos sedimentos de ambientes costeiros são uma mistura heterogênea e complexa de materiais orgânicos oriundos de diferentes fontes (fitoplâncton marinho e de água doce, solo, detritos foliares, águas residuais, querogênio) que consequentemente resulta em materiais com características diversificadas (LI et al., 2016).

A preservação da matéria orgânica em sedimentos estuarinos e costeiros é um processo importante no ciclo global do carbono, pois mais de 90% do carbono enterrado nos oceanos está localizado em sedimentos de margens continentais (YU et al., 2010). No entanto, as concentrações de matéria orgânica nos sedimentos dependem de uma série de fatores, tais como a taxa de deposição, da natureza das fontes orgânicas e de suas taxas de fluxo, do seu potencial de preservação durante o transporte e enterro, da mineralização e degradação (SAMPAIO et al., 2010).

Devido à natureza complexa da matéria orgânica em sedimentos aquáticos, as relações de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) e a razão carbono/nitrogênio (C/N) tornaram-se cada vez mais utilizadas por elucidar as diferentes assinaturas de fontes de matéria orgânica e os processos de transformação do carbono orgânico (DERRIEN et al., 2017; GU et al., 2017; LI et al., 2016).

Esses isótopos têm sido utilizados em estudos geoquímicos orgânicos objetivando investigar a origem, destino e variações quanto à sazonalidade da matéria orgânica sedimentar (ZHANG et al., 1997; WU et al., 2003; LIU et al., 2006; RUMOLO et al., 2011; GAO et al., 2012), além de auxiliar no rastreamento da extensão dos resíduos de esgoto nas áreas costeiras (SAMPAIO et al., 2010). A eficácia desses parâmetros está relacionada ao fato de existirem diferenças brutas entre as abundâncias naturais de isótopos estáveis de carbono, isótopos estáveis de nitrogênio e proporções elementares C/N em matéria orgânica de insumos terrestres e antropogênicos e insumos marinhos e de água doce in situ (GAO et al., 2012; SAMPAIO et al., 2010).

De modo geral, a matéria orgânica terrestre, quando comparada à matéria orgânica marinha, possui diminuição nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ (VIZZINI et al., 2005; SAMPAIO et al., 2010; LI et al., 2016). Na literatura são encontrados vários estudos e, consequentemente, muitos intervalos para essas variáveis. A composição isotópica característica do fitoplâncton marinho em mares temperados varia de -19,1‰ a -22‰ para $\delta^{13}\text{C}$ e de 3,0 ‰ a 12,0 ‰ para $\delta^{15}\text{N}$. Para o fitoplâncton de água fluvial menciona-se, na literatura, $\delta^{13}\text{C}$ de -35,0 a -25,0‰ e $\delta^{15}\text{N}$ em torno de 5‰ (GAO et al., 2012). Para Meyers (1997), $\delta^{13}\text{C}$ de -35,0 a -25,0‰

corresponde a valores das plantas C3 e segundo Gu e colaboradores (2017), $\delta^{15}\text{N}$ variando entre -10 a 10‰ corresponde a plantas tipo C3. A matéria orgânica de origem marinha e a de origem terrestre têm C/N de aproximadamente 5 a 8 e maior que 15, respectivamente. A mistura de matéria orgânica de diferentes origens pode resultar em valores de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N que se incluem nos campos estabelecidos para plantas terrestres e fitoplâncton, situação particularmente esperada em ambientes costeiros (GAO et al., 2012). Somados a isso, segundo Sampaio e colaboradores (2010), um efluente típico de esgoto pode apresentar valores de $\delta^{13}\text{C}$ na faixa de -22,4 a -26,5‰ e valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre 1,8 e 3,8‰, enquanto a matéria orgânica marinha apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ na faixa de -18‰ a -24‰ e valores de $\delta^{15}\text{N}$ entre 4‰ e 9‰.

No presente estudo foram analisados o carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (N) e suas proporções elementares e isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) em testemunhos (perfis verticais) de sedimentos do estuário do rio Serinhaem, localizado na Área de Proteção Ambiental (APA) de Pratigi, Bahia, tendo como objetivo identificar a origem da matéria orgânica nos sedimentos do estuário.

3.2 ÁREA DE ESTUDO

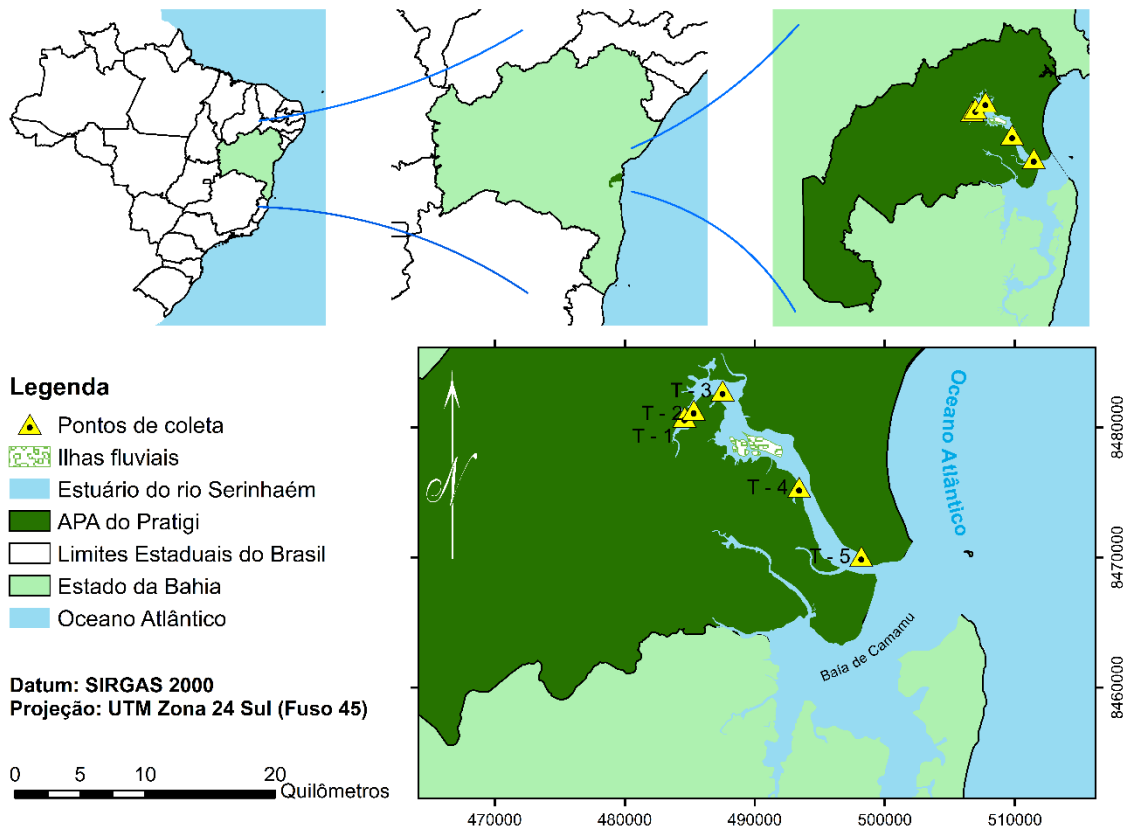
A APA do Pratigi encontra-se inserida no Domínio da Mata Atlântica, no baixo sul do Estado da Bahia (Figura 2), possui clima classificado como Tropical Chuvoso de Floresta, sem estação seca, com pluviosidade média mensal superior a 60mm e anual superior a 1500mm (BAHIA, 2014) com 856,9 km² de extensão.

A grande diversidade das espécies de aves, mamíferos, répteis, anfíbios e invertebrados, contrastando com a alta pressão antrópica, justificam a inserção da APA do Pratigi entre as áreas de maior prioridade para a conservação da biodiversidade do Corredor Central da Mata Atlântica (OCT, 2015). No estuário, ocorrem diversos manguezais, ambientes típicos de transição entre o continente e o oceano.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram retirados 5 testemunhos (perfis) ao longo do estuário do rio Serinhaem (Figura 2, quadro 1). A coleta dos testemunhos foi realizada utilizando um testemunhador de 1,20 m de

Figura 2 - Localização da APA de Pratigi, Bahia, e dos cinco pontos de coleta dos testemunhos de sedimento



Elaboração: Santos, E. P. (2020).

comprimento e 5 cm de diâmetro, que foi enterrado verticalmente no sedimento, retirado e deixado na embarcação. O testemunho foi então medido e fatiado a cada 3 cm, e as amostras foram retiradas com o auxílio de um pistão de vidro. As amostras foram congeladas até serem liofilizadas em laboratório.

Devido à profundidade variada do testemunho retirado em cada ponto, o número de amostras foi diferente para cada um dos 5 pontos de coleta (Quadro 1). Em laboratório, foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (N), granulométrica e isótopos de carbono e de nitrogênio ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$).

Os teores COT, N, $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{15}\text{N}$ foram analisadas através da metodologia adaptada da EPA-NCE/2002 que consiste na descarbonatação para eliminação do carbono inorgânico. Inicialmente os sedimentos foram descarbonatados com $\text{HCl } 1 \text{ molL}^{-1}$, para eliminar a fração de carbono inorgânico e minerais carbonáticos. Assim, foi pesado em balança semianalítica, em uma barca

Quadro 1 - Informações dos testemunhos de sedimentos coletados no estuário do Serinhaém, APA do Pratigi

Amostra (Testemunho)	Coordenadas UTM (m) SIRGAS 2000		Comprimento do testemunho (m)	Quantidade de amostras
	X	Y		
T – 1	484585.272398	8480811.5711	0,43	13
T – 2	485287.255273	8481330.48182	0,46	14
T – 3	487511.878745	8482827.72368	0,90	21
T – 4	493403.265413	8475401.66068	0,60	15
T – 5	498183.551981	8470090.83801	0,64	18

porosa, aproximadamente 1,0 g da amostra seca e peneirada. Na capela, foi adicionado a cada amostra, alíquotas de 1 mL da solução de HCl molL⁻¹ até que a reação cessasse. Isso pôde ser constatado quando não houve mais efervescência da mistura da amostra com o ácido. Quando, ao adicionar a alíquota do ácido, a reação não fosse mais forte, foi deixado o ácido reagir por 20 min e em seguida medir o pH do líquido escorrido. Se o pH da solução estivesse mais alto do que 7,0 seria adicionado mais ácido até o pH atingir valor inferior a 7 e assim, seria iniciado o procedimento de lavagem das amostras.

Para a lavagem de cada amostra, foram adicionadas alíquotas de 1mL de água destilada quente. Em seguida, foi realizado o teste de cloreto no líquido que foi escorrido utilizando uma gota de solução de AgNO₃ (cloreto de prata) até o líquido apresentasse transparência. Após a eliminação do cloreto, quando o teste do AgNO₃ foi negativo, as barcas porosas com as amostras descarbonatadas foram colocadas na placa de aquecimento com temperatura em torno de 60 °C a 80°C por aproximadamente 5 min ou até a secagem. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa em 80°C por 2 horas.

Depois, cada amostra foi levada ao dessecador por 30 min e pesada em balança semianalítica. Este processo foi repetido até obter peso constante. Para obter os valores de COT e N, foi pesado, então, 0,1 g da amostra descarbonatada, na cápsula de estanho, utilizando a balança analítica acoplada ao analisador elementar de carbono (LECO).

Para a determinação das concentrações de $\delta^{13}\text{C}$ e o $\delta^{15}\text{N}$, foram pesados aproximadamente 35 mg das amostras descarbonatadas em cápsulas de estanho. A análise foi realizada através de um analisador elementar Costech acoplado a um espectrômetro de massas ThermoFinnigan Delta Plus. Estas medidas foram feitas no Laboratório de Isótopos Estáveis (LISE), localizado no Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia (IF/UFBA). Os valores isotópicos foram referenciados em duas referências certificadas pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) (USGS40 e USGS41).

Os resultados foram relatados em relação ao APO (Pee-Dee Belemnite) carbonato de cálcio (carbono) e ar atmosférico (nitrogênio):

$$\delta^n X = \left(\frac{R_{amostra} - R_{padrão}}{R_{padrão}} \right) \times 1000\text{‰}$$

onde $^n X$ refere-se ao ^{13}C (carbono) e ^{15}N (nitrogênio) e $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ para carbono e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ para nitrogênio.

Os dados analíticos obtidos foram tratados estatisticamente com o programa R. O teste de normalidade de Shapiro-Wilk mostrou que mais de 75% das variáveis não possuem dados com distribuição normal. Foram então utilizadas técnicas estatísticas não paramétricas para a análise de COT, N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de COT, N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N encontrados para as amostras avaliadas nos cinco testemunhos.

Os teores de COT teve no T4 seu valor mínimo (abaixo do limite de quantificação de 0,04%) e máximo de 7,86% no T1. Analisando o comportamento ao longo do perfil (Figura 3), verificou-se que em T1, T2 e T5 as concentrações de COT tendem a aumentar com a profundidade, enquanto em T3 e T4 diminuem os valores. Os valores de N tiveram em T1, T3 e T4 os seus menores valores (abaixo do limite de quantificação de 0,10%) e maior em T1 (0,50%). O perfil vertical das concentrações de N no T1, T2, T4 e T5 (Figura 4) mostra que eles tendem a aumentar com o aumento da profundidade, diferente de T3 que tende a diminuir. Um comportamento comum de COT e de N, em todos os testemunhos, foi um aumento das concentrações na profundidade de aproximadamente 20 cm, entretanto os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ não apresentaram mudanças, como estão ilustrados nas Figuras 3,4,5,6 e 7. Além disso, a partir dessas figuras, é possível verificar que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ se mantêm, praticamente, constante em todos os testemunhos, exceto do T5, onde na profundidade de, aproximadamente, 25 cm eles têm um empobrecimento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, indicando que houve nesse local um aporte maior de plantas terrestres tipo C3. O T3 foi coletado, quando comparado aos demais, em um local mais distante da vegetação (na parte mais central do estuário), podendo explicar os seus valores de COT e $\delta^{13}\text{C}$ praticamente constante em todo o testemunho (perfil vertical).

Tabela 1- Valores das médias, mínimos, máximos e desvio padrão encontrados nas amostras dos cinco testemunhos coletados ao longo do estuário do rio Serinhaem, APA de Pratigi, Bahia

Variáveis		T1	T2	T3	T4	T5
COT (%)	Mín.	4,15	2,37	0,54	<LQ	1,91
	Máx.	11,88	9,13	2,76	1,24	5,94
	Méd.	7,86	6,96	1,42	0,41	4,24
	DP	2,33	2,34	0,52	0,42	1,16
N (%)	Mín.	<LQ	0,15	<LQ	<LQ	0,23
	Máx.	0,50	0,35	0,26	0,19	0,44
	Méd.	0,26	0,28	0,10	0,10	0,34
	DP	0,13	0,07	0,05	0,06	0,06
C/N	Mín.	23,8	15,8	5,9	0,1	8,3
	Máx.	85,8	30,8	35,4	24,8	14,3
	Méd.	36,9	24,4	16,9	7,7	12,1
	DP	17,2	4,4	6,1	8,8	1,5
$\delta^{13}\text{C}$	Mín.	-26,95	-26,65	-26,32	-26,63	-31,32
	Máx.	-25,56	-25,81	-25,53	-25,86	-25,40
	Méd.	-25,90	-26,30	-25,86	-26,23	-26,48
	DP	0,42	0,28	0,27	0,26	1,55
$\delta^{15}\text{N}$	Mín.	4,42	5,29	-7,59	-5,68	-3,89
	Máx.	5,30	1,15	3,43	2,91	3,61
	Méd.	4,77	3,87	1,77	-0,89	2,41
	DP	0,30	1,36	2,34	2,96	1,61

Fonte: autora, 2020. Limite de quantificação do COT=0,04%; Limite de quantificação do N=0,10%

Para C/N, os valores variaram muito entre os testemunhos, tendo 0,11 como valor mínimo no T4 e valor máximo de 86 no T1. Valores mais altos da relação, acima de 20, indicam que a origem da matéria orgânica tem sua principal fonte a partir de plantas vasculares, com padrão fotossintético tipo C3 (MEYERS, 1997; GAO et al., 2012) e, embora exista algumas oscilações ao longo do testemunho, todos se enquadram nesse padrão. Ao analisar o perfil vertical da relação C/N no T1, constatou-se uma variação de 24 a 86, com média de 37, sendo a mais elevada entre os testemunhos coletados.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ apresentam os valores mínimo e máximo no T5, -31,32‰ e -25,40‰, respectivamente. Estes valores são típicos de plantas C3 (MEYERS, 1997) e corrobora com os valores encontrados por Guimarães e colaboradores (2018) ao estudar o estuário do rio Itapicuru, Bahia. Para $\delta^{15}\text{N}$, o valor mínimo de -7,59‰ foi encontrado no T3 enquanto o valor máximo de 5,30‰ foi no T1. Valores parecidos foram encontrados na literatura e atribuídos a plantas terrestres C3 (BRISTOW et al., 2012; GU et al., 2017). Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ dependem das características do ciclo local de nitrogênio. Variações na taxa de fixação de nitrogênio da

atmosfera, mineralização, nitrificação e desnitrificação determinam o fracionamento isotópico de nitrogênio (SPANNO et al., 2014).

Figura 3 - Perfil do comportamento vertical do carbono orgânico total (COT) nos cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, Bahia

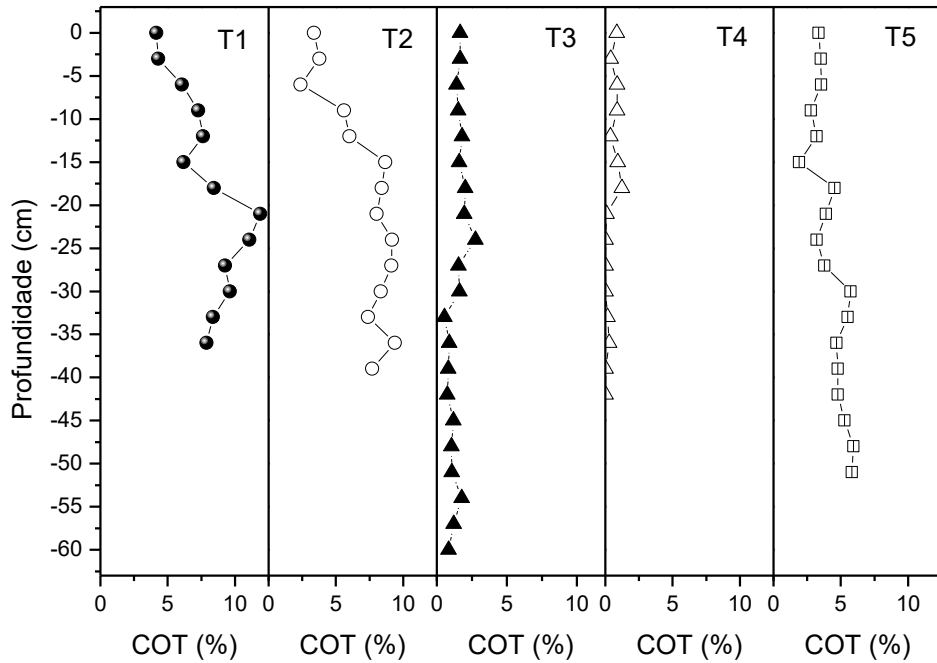


Figura 4 - Perfil do comportamento vertical do nitrogênio total (N) nos cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, Bahia

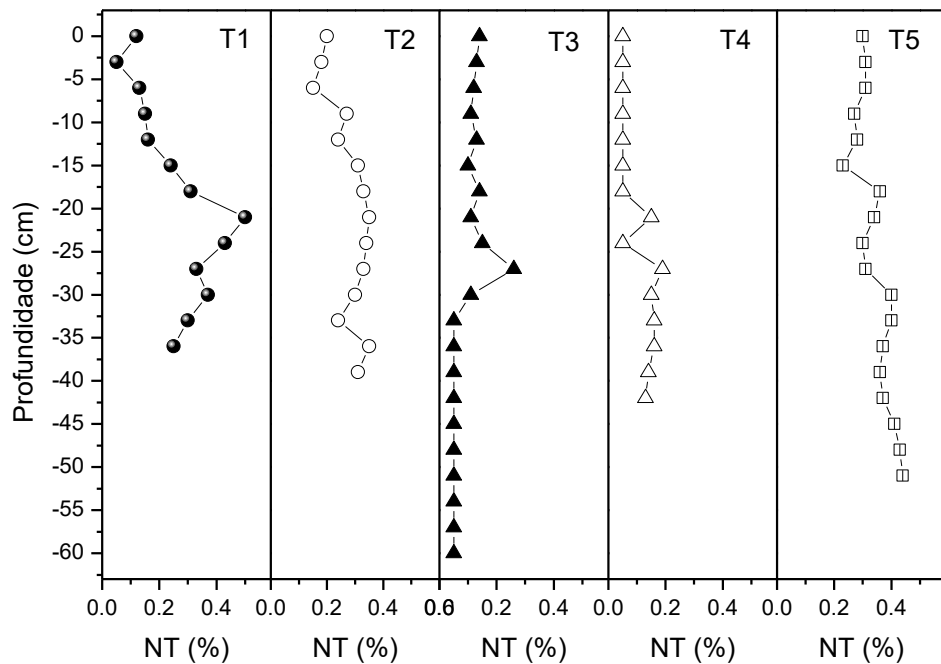


Figura 5- Perfil do comportamento vertical da relação C/N nos cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, Bahia

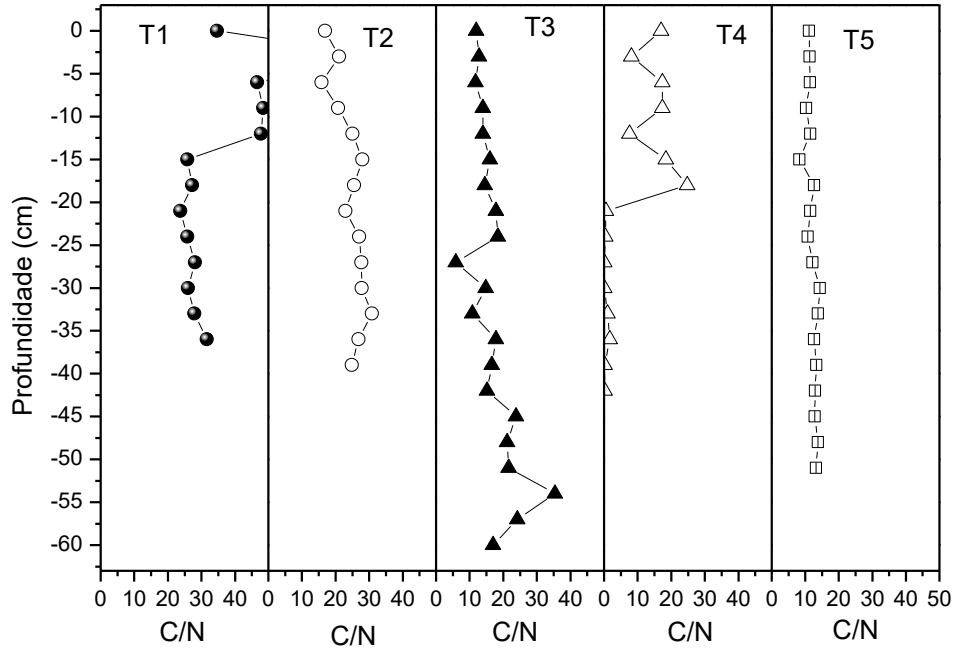


Figura 6 - Perfil do comportamento vertical do $\delta^{13}\text{C}$ nos cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, Bahia

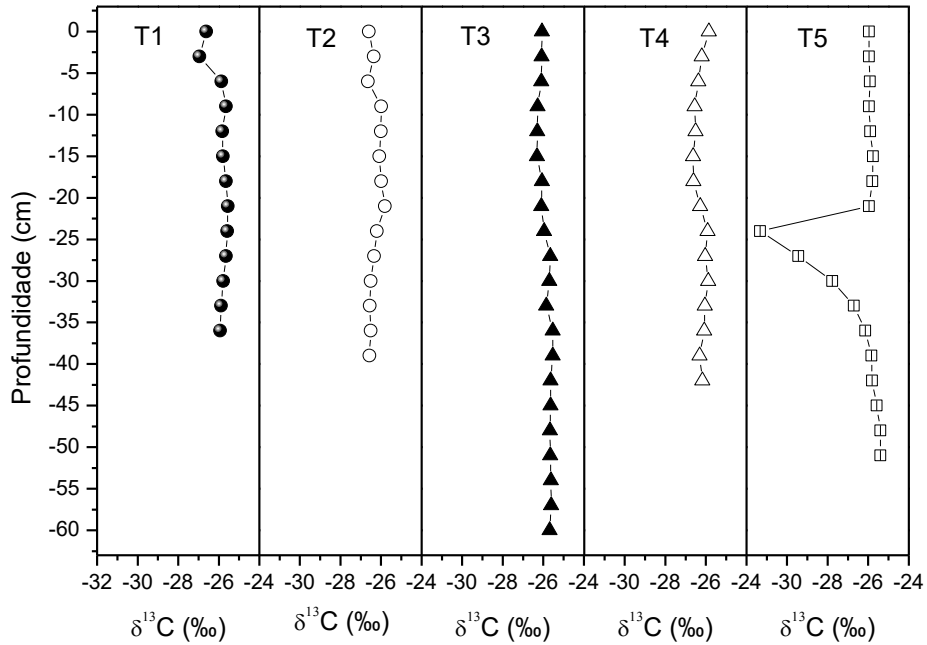
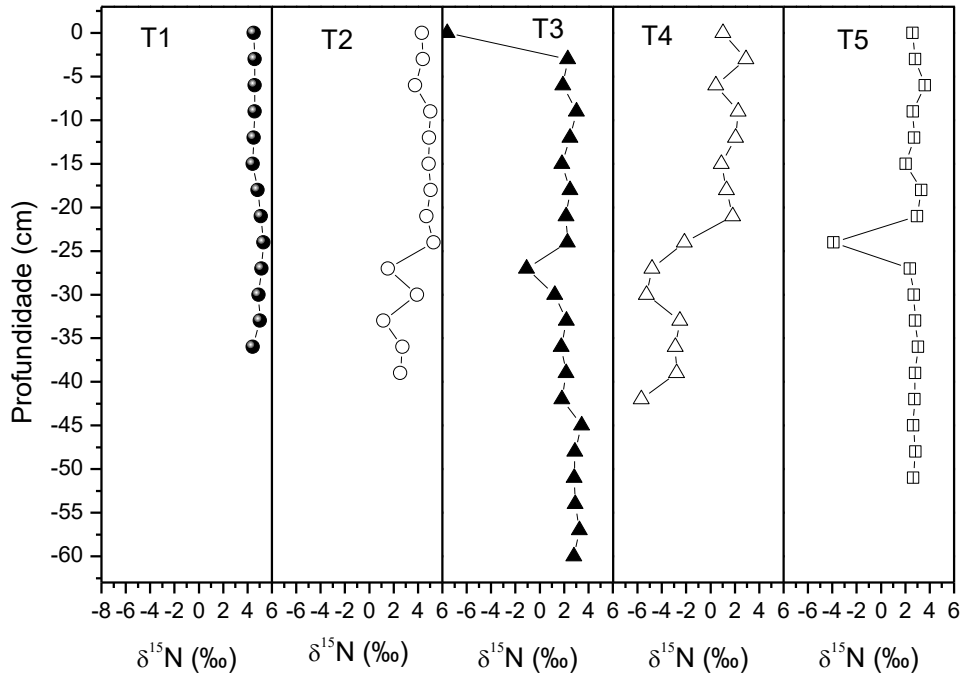


Figura 7 - Perfil do comportamento vertical do $\delta^{15}\text{N}$ nos cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, Bahia



No entanto, apenas um isótopo estável é insuficiente para identificar as fontes de MO devido às complicadas contribuições nas áreas costeiras. Assim, a representação dos diagramas como $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, juntamente com a relação C/N, podem ser aplicados para aprimorar identificação da fonte (LI et al., 2016; YU et al., 2010). Diante disso, para melhor interpretação dos dados, foi usado um diagrama esquemático (BARROS et al., 2010) cujos intervalos ilustrados para $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N (Figuras 8 e 9) foram baseados em valores encontrados na literatura para as principais fontes de MO: esgoto, manguezais, origem terrestre e oceânica (MEYERS, 1997; GUIMARÃES et al., 2018; BRISTOW et al., 2012; GU et al., 2017; GAO et al., 2012). Os valores isotópicos encontrados nas análises dos testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem estão dentro de faixas semelhantes às relatadas na literatura acima.

Na Figura 8 fica evidente, com base nos intervalos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$, que todos os testemunhos estão dentro dos valores encontrados para plantas superiores C3, mostrando uma mistura entre fonte terrígena (continental) representada pelo T1 e T2 e de manguezal com os valores do T3, T4 e T5. O T1 e T2 são mais próximos da cidade de Ituberá e mais a montante do estuário, o que pode explicar o predomínio da fonte terrestre. O T3, T4 e T5, tendo como a principal fonte de matéria orgânica o manguezal, pode ser explicado pela presença de vegetação de mangue em torno do estuário, ficando sugestivo a influência de plantas superiores C3, visto que os $\delta^{13}\text{C}$ das fontes terrestres e de manguezal são geralmente mais negativos do que as fontes

marinhas, principalmente quando são de plantas que seguem a via fotossintética C3 (BARROS et al., 2010).

Figura 8- $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{15}\text{N}$ para as amostras dos cinco testemunhos coletados ao longo do estuário do rio Serinhaem

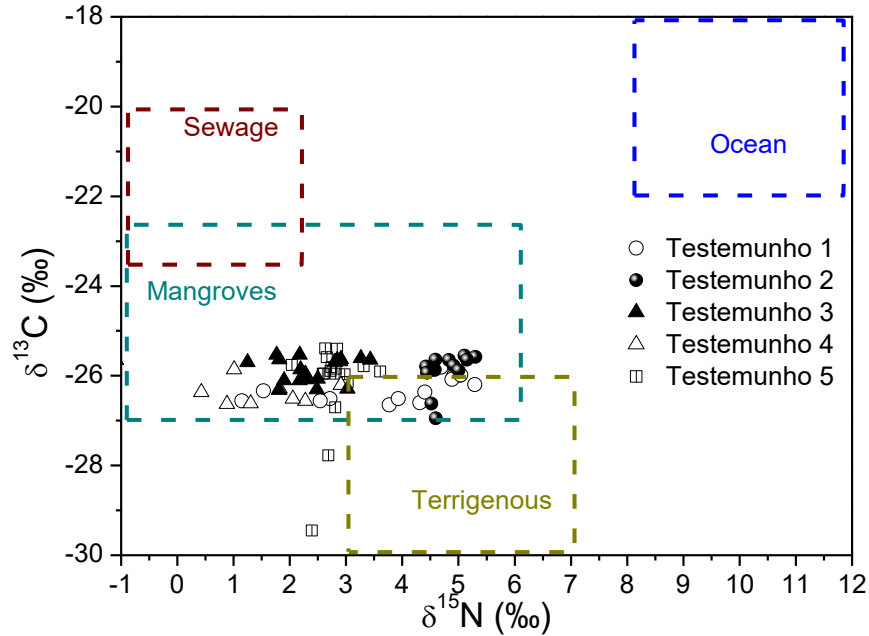
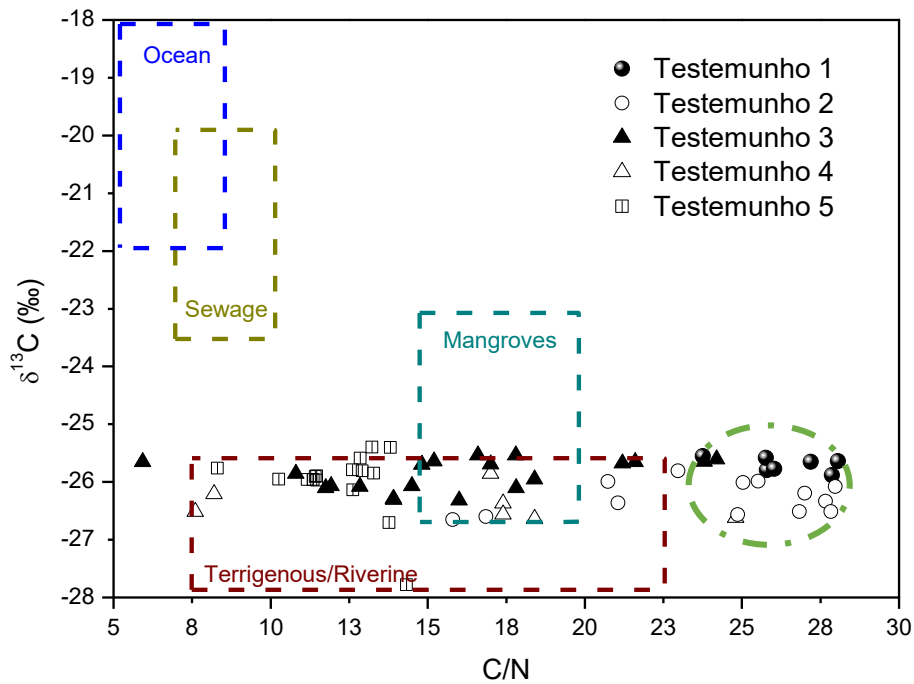


Figura 9- $\delta^{13}\text{C}$ versus C/N para as amostras dos cinco testemunhos coletados ao longo do estuário do rio Serinhaem



Com base na figura 9, correspondente à relação C/N versus $\delta^{13}\text{C}$, os valores indicam que a maioria das amostras possui fonte predominantemente de origem terrestre. Entretanto, algumas amostras de T1 e de T2 ultrapassam esses valores encontrados na literatura. Isso pode estar relacionado à presença de grande quantidade de COT encontrados nesses dois testemunhos, assim como aos baixos valores de N (Figura 8), ou pode representar um aporte orgânico específico e pontual. Vale ressaltar que o T1 e T2, respectivamente, são os pontos mais próximos da cidade de Ituberá e mais a montante no estuário.

Devido às diferenças isotópicas suficientemente grandes entre essas quatro possíveis origens da MO e também devido à alta estabilidade da composição isotópica, fica evidente que a MO é predominantemente de origem em plantas C3.

A análise temporal poderá ser realizada futuramente com o conhecimento da taxa de sedimentação local. Esse trabalho tem uma importante contribuição em relação ao conhecimento de processos que ocorreram nesse ambiente através das análises de COT, N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ao longo dos perfis estudados.

3.6 CONCLUSÕES

As relações de C/N obtidas para os cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem localizado na APA de Pratigi, Bahia, apresentaram valores que indicam a influência de matéria orgânica especificamente de plantas superiores com padrão fotossintético tipo C3. Em relação $\delta^{13}\text{C}$, foram observados valores negativos relacionados a fontes terrígenas e de manguezal, também de plantas C3, permanecendo assim da montante à desembocadura do estuário e $\delta^{15}\text{N}$ mostrou-se também com comportamento característico de plantas C3. A análise $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nos sedimentos estuarinos mostrou resultados consistentes com outros estudos realizados em estuários da Bahia, indicando que a principal fonte da matéria orgânica são plantas terrestres e de manguezal com padrão C3, o que pode ser justificado pela presença de manguezais em torno do estuário.

Os pontos com os maiores valores de carbono orgânico total e nitrogênio total ocorreram próximos a cidade de Ituberá, entretanto as relações C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ não indicam aporte antropogênico.

Apesar do fato de existir a cidade de Ituberá muito perto ao estuário do rio Serinhaem, os resultados sugerem que os processos bioquímicos inerentes ao ambiente estuarino possuem um papel importante no ciclo da matéria orgânica.

4 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO SERINHAEM, ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DE PRATIGI, BAHIA

RESUMO

As concentrações dos elementos químicos Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn foram determinadas no perfil vertical de sedimento no estuário do rio Serinhaem, Área de Proteção Ambiental de Pratigi, Bahia. Foram coletados cinco núcleos de sedimento ao longo do estuário para avaliar o comportamento desses elementos. O Fe, Al e Mn foram encontrados em grandes quantidades devido a composição da bacia a qual a área de estudo faz parte e a maioria dos elementos tiveram correlação significativa com o Fe, Al e Mn, podendo os mesmos terem a mesma origem ou estarem associados aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, assim como aos aluminossilicatos. Apesar do Cr, As e V estarem correlacionados com o Fe, Mn e Al, suas concentrações estão acima das estabelecidas pela NOAA, sugerindo efeitos adversos na biota. As concentrações de Bário foram crescendo no sentido da foz, onde se encontra com a Baía de Camamu que é enriquecida naturalmente com esse elemento. Aliado a isso, foi possível observar que ao longo do perfil vertical, as variações das concentrações dos elementos e das variáveis não foram altas, enquanto que ao longo do estuário, foi possível verificar que os testemunhos se diferenciam entre si. Ao comparar os resultados encontrados com valores estabelecidos pelo Conama e com áreas pouco alteradas pelas atividades antropogênicas, o estuário do rio Serinhaem pode ser considerado relativamente pouco influenciado pelas atividades humanas.

Palavras-Chave: elementos químicos, testemunho de sedimento, Estuário do Rio Serinhaem, Área de Proteção Ambiental de Pratigi-Bahia.

ABSTRACT

Samples of the chemical elements Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn were detected in the vertical sediment profile in the Serinhaem river estuary, an Environmental Protection Area of the Practicality. Five sedimentation cores were collected along the estuary to assess the behavior of these elements. Fe, Al and Mn were found in large quantities due to the composition of the basin or to a study area that is part of it and most of the elements had a significant correlation with Fe, Al and Mn, which may have the same origin or be associated with Fe and Mn oxy-hydroxides, as well as aluminosilicates. Although Cr, As and V are correlated with Fe, Mn and Al, theirs are above those established by NOAA, suggesting adverse effects on biota. As concentrations of Barium have been growing meaningless from the mouth, where it is found with Camamu Bay which is naturally enriched with this element. Allied to this, it was possible to observe that along the vertical profile, as changes in the elements and alterations were not high, while throughout the estuary, it was possible to verify whether the cores differ from each other. When comparing the results found with values established by Conama and with areas little altered by anthropogenic activities, or the Serinhaem River estuary can be considered little influenced by human activities.

Keywords: chemical elements, sediment core, Serinhaem River Estuary, Pratigi-Bahia Environmental Protection Area.

GRAPHICAL ABSTRACT



4.1 INTRODUÇÃO

As áreas costeiras são geralmente bem desenvolvidas economicamente e por conta do rápido crescimento industrial, e o impacto das atividades antropogênicas nesses ambientes é frequentemente intenso. A descarga de quantidades significativas de vários compostos sintéticos e geogênicos em sistemas aquáticos (sedimentos, água, organismos etc.) tornou-se um problema sério em quase todo o mundo (VALLEJUELO et al., 2014; HSU et al., 2016; SUN et al., 2018; ZHANG et al., 2016). Entre as substâncias nocivas que podem ser inseridas nesses sistemas, tanto por origem orogênica como por atividades antrópicas, os metais são poluentes prioritários devido à sua toxicidade, persistência e capacidade de serem incorporados à cadeia alimentar, podendo resultar em sérios danos à biota aquática e à saúde humana, criando um grande problema de saúde pública em todo o mundo (SUN et al., 2018).

Compostos químicos, sejam de origem naturais ou antropogênicas, são transportados via material particulado em suspensão ou via fração dissolvida pelos rios (VALLEJUELO et al., 2014; BAI et al., 2011). Elementos químicos contidos em MPS podem ser transportados

por um sistema fluvial e finalmente depositados em sedimentos de rio ou estuários (BAI et al., 2011).

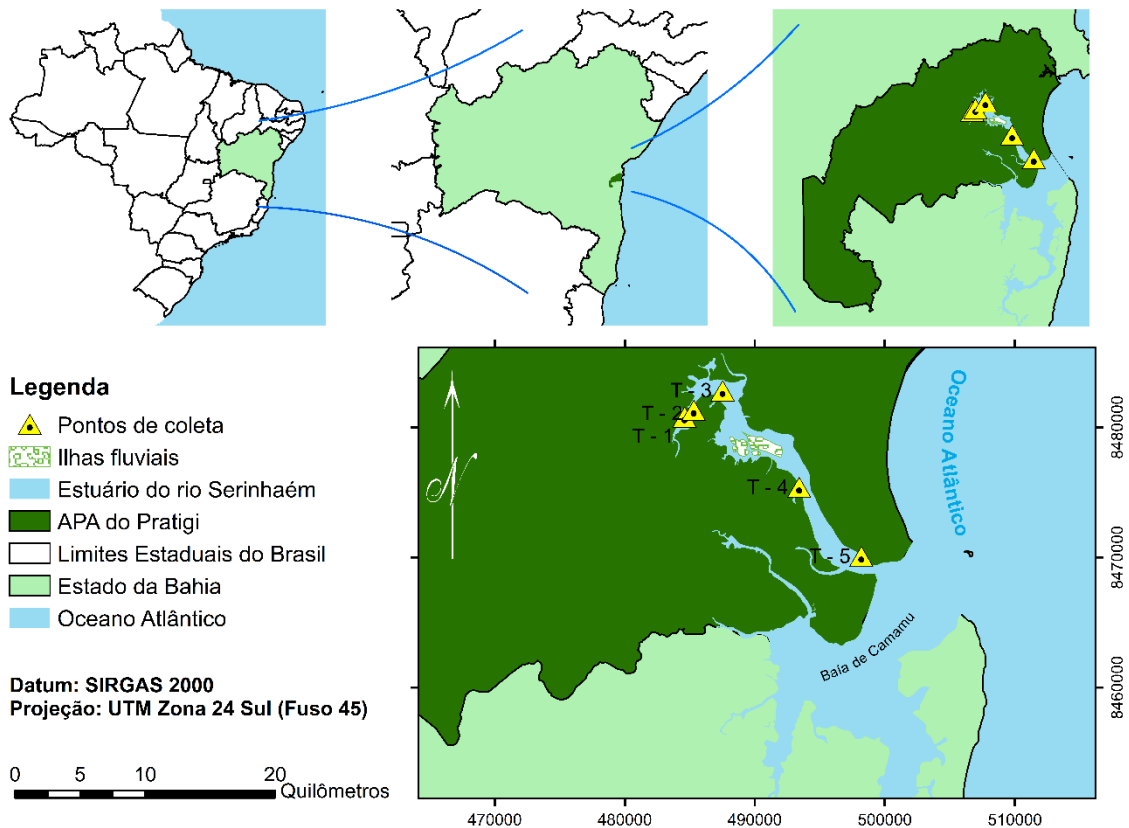
Devido à capacidade de incorporação e acúmulo de contaminantes em sedimentos, a análise desses têm sido amplamente utilizadas como indicador de qualidade ambiental. A determinação de compostos ou elementos químicos desse compartimento em pontos estratégicos de uma região serve para identificar fontes de contaminação ou monitorar esses contaminantes (PEREIRA et al., 1998), sendo considerados arquivos de variações climáticas e poluição no meio ambiente, visto que os sinais de traços, de elementos menores e maiores registrados em sedimentos permitem a reconstrução de eventos históricos, naturais e antropogênicos na origem (DIEZ et al., 2017).

Alguns estudos já evidenciaram que as variáveis dos sedimentos de ambientes aquáticos interferem na retenção e liberação de elementos químicos, a saber: atividade hidrodinâmica (tamanho de grão), salinidade, temperatura, MPS, matéria orgânica (MO), pH e Eh (PIERANGELE et al., 2005; HOSSAIN et al., 2014; ZHANG et al., 2016; SUN et al., 2018; BUENO et al., 2018; HARTER, 1983). Entender todos esses processos é importante para estudos ambientais e avaliação de risco de qualquer ambiente aquático, assim como identificar as relações entre parâmetros geoquímicos e a presença de metais em sedimentos também pode auxiliar na compreensão de processos que ocorrem em escalas de tempo mais longas (LUCAS et al., 2015; VALLEJUELO et al., 2014). Sendo assim, este estudo tem por objetivo determinar as concentrações de elementos químicos em sedimentos do estuário do rio Serinhaem, Bahia, com vistas a verificar a influência da profundidade e da localização na distribuição de variáveis geoquímicas ao longo do estuário.

4.2 ÁREA DE ESTUDO

A APA do Pratigi, onde está inserido o estuário do rio Serinhaem, possui 85,9 km² e encontra-se inserida no Domínio da Mata Atlântica, no Baixo Sul do Estado da Bahia (Figura 10). O clima é classificado como Tropical Chuvoso de Floresta, sem estação seca, com pluviosidade média mensal superior a 60mm e anual superior a 1500mm (BAHIA, 2014).

Figura 10 - Localização da APA de Pratigi, Bahia, Brasil, e dos cinco pontos de coleta dos testemunhos de sedimento no estuário do rio Serinhaem (Ecopolo 3)



Elaboração: Santos, E. P. (2020).

A grande diversidade das espécies de aves, mamíferos, répteis, anfíbios e invertebrados, contrastando com a alta pressão antrópica, justificam a inserção da APA do Pratigi entre as áreas de maior prioridade para a conservação da biodiversidade do Corredor Central da Mata Atlântica (OCT, 2015).

4.3 MATERIAIS E METODOLOGIA

Foram retirados 5 testemunhos (perfis) ao longo do estuário do rio Serinhaem (Figura 10, quadro 2). A coleta dos testemunhos foi realizada utilizando um testemunhador de aço inox de 1,20 m de comprimento e 5 cm de diâmetro previamente descontaminado com detergente (Extran) e HNO_3 . Para a coleta, o tubo foi enterrado verticalmente no sedimento, retirado e deitado na embarcação. O testemunho foi então medido e fatiado a cada 3 cm, e as amostras

foram retiradas com o auxílio de um pistão de vidro. As amostras foram congeladas até serem liofilizadas em laboratório.

Devido à profundidade variada do testemunho retirado em cada ponto, o número de amostras foi diferente para cada um dos 5 pontos de coleta (Quadro 2).

Quadro 2 - Informações dos testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, Bahia

Amostra (Testemunho)	Coordenadas UTM (m) SIRGAS 2000		Comprimento do testemunho (m)	Quantidade de amostras
	X	Y		
T – 1	484585.272398	8480811.5711	0,43	13
T – 2	485287.255273	8481330.48182	0,46	14
T – 3	487511.878745	8482827.72368	0,90	21
T – 4	493403.265413	8475401.66068	0,60	15
T – 5	498183.551981	8470090.83801	0,64	18

Em laboratório, foram analisados pH, carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (N), granulometria e elementos químicos.

Para análise de pH, optou-se pela metodologia da Embrapa (2017). Foram pesados 10g de sedimento total e úmido, e adicionado 25mL de água destilada. O material foi agitado com bastão de vidro individual por cerca de 60 segundos, e então deixado em repouso durante 1h. Após o repouso, cada amostra foi agitada ligeiramente com bastão de vidro. Foi mergulhado o eletrodo na suspensão homogeneizada para leitura do pH (pHmetro AKSO modelo 88). Após essa análise, as amostras foram liofilizadas (liofilizador LIOTOP modelo L101) e quarteadas para análise de COT, N, granulometria e elementos químicos.

Para a análise granulométrica foi utilizada a metodologia de Garcia et al., 2014, que consiste em uma adaptação da Embrapa (1997). Foram utilizados aproximadamente 3 g de cada amostra total liofilizada. Estas foram calcinadas a 450°C por 8 horas, com posterior peneiramento com malha de 2 mm para quantificação da fração cascalho e com malha de 0,5 mm para quantificar a fração areia grossa (2 - 0,5 mm). As amostras residuais foram pesadas e transferidas para tubos Falcon juntamente com solução dispersante de hexametáfosfato de sódio ((NaPO₃)₆) a 0,1 mol L⁻¹. A quantificação das partículas das amostras de sedimentos foi realizada em analisador de partículas com difração a laser (modelo Cilas 1064) na faixa granulométrica de 0,00004 – 0,5 mm, correspondendo as frações areia média (0,5 – 0,25 mm), areia fina (0,25 – 0,13 mm), areia muito fina (0,13 – 0,063 mm), silte (0,063 – 0,004 mm) e argila (> 0,004 mm).

Os teores de COT e N, foram obtidos através de analisador elementar (LECO) com adaptação da metodologia EPA-NCE/2002. Inicialmente os sedimentos foram descarboxados com HCl 1 molL⁻¹, para eliminar a fração de carbono inorgânico. Foi pesado em balança semianalítica, em uma barca porosa, aproximadamente 1,0 g da amostra seca e peneirada. Foram adicionados, alíquotas de 1 mL da solução de HCl molL⁻¹ até que não houvesse mais efervescência da mistura da amostra com o ácido (indicando finalização da reação). Então foi deixado o ácido reagir por 20 min e em seguida foi medido o pH do líquido escorrido. Caso o pH estivesse acima de 7,0 mais ácido seria adicionado até o pH atingir valor inferior a 7. Em seguida foi iniciado o procedimento de lavagem de cada amostra com alíquotas de 1mL de água destilada quente. Em seguida, foi realizado o teste de cloreto no líquido que foi escorrido utilizando uma gota de solução de AgNO₃ (cloreto de prata) até o líquido apresentasse transparência. Após a eliminação do cloreto, quando o teste do AgNO₃ foi negativo, as barcas porosas com as amostras descarboxadas foram colocadas na placa de aquecimento com temperatura em torno de 60 °C a 80°C por aproximadamente 5 min ou até a secagem. Em seguida, as amostras foram colocadas na estufa em 80°C por 2 horas. Depois, cada amostra foi levada ao dessecador por 30 min e pesada em balança semianalítica. Este processo foi repetido até obter peso constante.

Para análise dos elementos químicos (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn), foi utilizada uma adaptação da metodologia proposta pela US Environmental Protection Agency (US EPA 3051A), que consiste em uma extração parcial. As amostras secas e total foram moídas no moinho de bolas de Ágata RETSCH modelo PM400 para homogeneização dos sedimentos e posteriormente foram peneiradas em malha 0,062mm, separando-se no mínimo 10g do sedimento moído, pois essa fração, fina, possui uma maior capacidade de reter elementos (HOSSAIN et al., 2014; HOMENS et al., 2013; SOUZA et al., 2015). Foi pesado na balança de precisão 0,5g do sedimento moído e peneirado. Após a pesagem, as amostras foram transferidas para tubos de ensaio e posteriormente foi adicionado 3mL de ácido clorídrico (HCl) e 1mL de ácido nítrico (HNO₃). As amostras foram colocadas no microondas ANTON PAAR modelo MULTIWAVE GO PLUS com temperatura de 180°C, onde permaneceram por 1h, com tempo de subida e descida de 5 min, totalizando 10 min. As amostras foram, então, filtradas e completadas com água ultrapura em um balão volumétrico de 50 mL. As determinações foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Para garantir uma maior confiabilidade dos resultados, às amostras foram preparadas em triplicatas, totalizando 243 amostras, como também foram analisados brancos para a rodada

com o conjunto de 7 amostras e material de referência certificado STSD-3. A recuperação dos elementos consta na Tabela 2.

Tabela 2. Recuperação do material de referência certificado STSD-3

Elementos	Al	Fe	Mn	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn
%	*	88	83	94	*	82	43	127	92	113	230	152	95

Para os elementos Al e Ba não há valores para a concentração parcial.

As condições de operação do ICP-OES, bem como limites de quantificação do método, estão descritas no Quadro 3.

Os dados analíticos obtidos foram tratados estatisticamente com o programa R. O teste de normalidade de Shapiro-Wilk mostrou que mais de 75% das variáveis não possuem dados com distribuição normal. Foram então utilizadas técnicas estatísticas não paramétricas para testes de igualdade e calculados coeficientes de correlação de Spearman. Utilizou-se também a análise multivariada através das técnicas de Análise de Componentes Principais.

Quadro 3- Parâmetros instrumentais do ICP-OES utilizado para a determinação de elementos químicos em testemunhos no estuário do rio Serinhaem

Parâmetros	Características
Câmara de nebulização	Ciclônica (Single Pass)
Nebulizador	SeaSpray
Potência (kW)	1.1
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1.5
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0.75
Elementos e comprimentos de onda (nm)	Ba (455.403); Cd (228.802); Co (228.802); Cr (267.716); Cu (324.754); As (188,980); Mn (257.610); Ni (221.648); Pb (220.353); V (311.837); Zn (213.857); Fe (259.940); Al (308.215)
Limites de quantificação ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ba (5.0); Cd (0.25); Co (0.25); Cr (0.25); Cu (0.25); As (5.0); Mn (0.25); Ni (0.25); Pb (2.0); V (0.25); Zn (0.25); Fe (5.0); Al (5.0)

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores e a estatística descritiva do pH, COT, N, granulometria e elementos químicos de todos os testemunhos de sedimento (T1, T2, T3, T4 e T5) estão dispostos na Tabela 3. O coeficiente de variação (%) foi calculado para as diversas variáveis de cada testemunho. Foi possível verificar que a maioria das variáveis tiveram coeficientes de variação, inferiores a 50%, indicando homogeneidade no conjunto de dados e baixa dispersão.

4.5.1 Parâmetros físico-químicos, COT e N

Houve pouca variação de pH caracterizando acidez fraca (T1 e T2) e ambiente levemente alcalino mais próximo da foz (T3, T4 e T5), provavelmente devido à ação tamponante (sistema carbonato-bicarbonato) característico de águas salinas (NORONHA et al., 2011). Os valores de pH estão dentro da faixa esperada (6,5 – 8,8) para águas salobras – classe 1, conforme resolução Conama Nº 357/2005 (BRASIL, 2005). Os valores mais baixos de pH nos sedimentos vegetados podem estar associados a vários fatores, incluindo a oxidação de sulfetos a sulfato e a consequente produção de prótons, a exsudação de ácidos orgânicos pelas raízes e a liberação de prótons para compensar a maior taxa de absorção de cátions sobre os ânions (NEGRIN et al., 2013)

Para o COT, as maiores concentrações medias ocorreram em T1 e T2, e menor que 0,04% (limite de quantificação) no T4. T1 é o ponto de coleta mais a montante no estuário e mais próximo da cidade de Ituberá, indicando uma elevação na carga orgânica e contribuindo para a retenção de elementos químicos no sedimento. O N apresenta comportamento semelhante, apresentando elevada correlação com o COT (Tabela 4).

Com relação à granulometria, em todos os cinco testemunhos, a porcentagem de areia foi praticamente uniforme, seguidas por silte e argila. Os valores de areia chegaram a 95,57% no T4, enquanto as maiores concentrações de argila (10,75%) e de silte (51,21%) foram no T1 e T5, respectivamente. Os dados do presente estudo estão de acordo com os encontrados por Santos; Nolasco (2017) ao estudar a granulometria do estuário do Serinhaem. Os mesmos evidenciaram um predomínio da fração areia média. Outros estudos em estuários também encontraram a fração areia predominante nos respectivos ambientes de estudo (HOMENS et al., 2013; GUIMARÃES et al., 2019; BALSINHA et al., 2009).

4.5.2 Elementos químicos em testemunhos

Os valores de Cd, em todas as amostras deram abaixo do limite de quantificação ($0,25 \mu\text{g g}^{-1}$). Os valores de Cu no T3, T4 e no T5 estão abaixo do limite de quantificação ($0,25 \mu\text{g g}^{-1}$) e apresentou grande variação no T1 e no T2, que são os pontos mais próximos da cidade de Ituberá. O Co ficou abaixo do limite de quantificação ($0,25$) no T1, T2, T4 e T5, mas apareceu no T3 com elevado coeficiente de variação. De acordo com as concentrações médias das variáveis, cada testemunho (Tabela 3), os elementos químicos com maior ocorrência nas amostras foram o Al e Fe, seguido do Mn, o que já era esperado, visto que, segundo Santos; Nolasco (2017), a APA de Pratigi está inserida na Bacia do Recôncavo Sul, que por sua vez é constituída, principalmente por arenitos (óxi-hidróxidos de Fe e Mn). Essa informação corrobora com Hatje et al. (2008) que ao investigar as distribuições de metais traços e macrofauna bentônica na Baía de Camamu encontrou valores altos de Fe e Mn. Além disso, essa informação é consistente também com Turikian; Wedepohl (1961) que relatam grandes níveis de Al e Fe para rochas sedimentares areníticas. O Al possui ocorrência natural visto que faz parte dos constituintes estruturais de minerais. Aliado a isso, o Al também não está sujeito a muitas influências ambientais (como, processos de redução / oxidação, adsorção / dessorção e digenética) e, que juntamente com o Fe e Mn, bem conhecidos por serem geogênicos (SUN et al., 2018).

A ordem de predominância dos demais elementos nos sedimentos foi:

- T1: Cr>V>Zn>Ba>Ni>Pb>As>Cu>Co;
- T2: Ba>Cr>V>Zn>As>Pb>Ni>Cu>Co;
- T3: Zn>V>As>Cr>Ba>Pb> Ni>Co>Cu;
- T4: Ba>Cr>V>Zn>As> Pb>Ni>Co=Cu;
- T5: Ba>Cr>V>Zn>As> Pb>Ni>Co=Cu.

No presente estudo, foi verificado um aumento das concentrações de Ba sentido a foz, e a proximidade do estuário com a Baía, pode justificar esse aumento nos níveis. As elevadas concentrações de Ba também foram encontradas por Oliveira et al. (2009) e por Hatje et al. (2008), ao estudarem a Baía de Camamu, da qual o estuário do rio Serinhaem faz parte, sendo esta naturalmente enriquecida por Ba.

De todos os testemunhos, o T3 é o que apresenta as maiores concentrações médias dos elementos. Com relação ao ponto de amostragem do T3, ele foi coletado na parte mais central do rio (o mais distante dos manguezais), quando comparado aos demais pontos. Além disso, a

Tabela 3 – Máximos, mínimos, médias, desvios padrões e coeficientes de variação (%) das variáveis estudadas nos cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, Bahia

Variáveis	Testemunho 1 (n=13)			Testemunho 2 (n=14)			Testemunho 3 (n=21)			Testemunho 4 (n=15)			Testemunho 5 (n=18)		
	Mín - Máx	$\bar{x} \pm D.P.$	CV	Mín - Máx	$\bar{x} \pm D.P.$	CV	Mín - Máx	$\bar{x} \pm D.P.$	CV	Mín - Máx	$\bar{x} \pm D.P.$	CV	Mín - Máx	$\bar{x} \pm D.P.$	CV
Al	22285 - 42577	35278 ± 6829	19,4	30679 - 68864	51036 ± 14891	29,2	34990 - 63725	46626 ± 9396	20,2	16308 - 47643	31502 ± 10193	32,4	37018 - 61722	49669 ± 7035	14,2
Fe	14747 - 22962	20295 ± 3002	14,8	18361 - 25109	21992 ± 2316	10,5	41242, - 65559	56109 ± 9052	16,1	12049 - 23503	17577 ± 3819	21,7	20406 - 26411	22677 ± 1497	6,6
As	3,8 - 13,1	9,3 ± 3,0	32,5	6,4 - 16,8	12,0 ± 3,0	25,0	23,9 - 144,0	90,2 ± 36,8	40,8	5,9 - 25,8	13,9 ± 5,1	36,4	19,9 - 35,3	24,5 ± 3,8	15,4
Ba	13,5 - 42,7	30,7 ± 10,5	34,1	74,9 - 112,9	94,9 ± 10,9	11,4	32,7 - 107,0	59,3 ± 24,9	41,9	32,8 - 218,2	117,7 ± 75,7	64,3	47,3 - 150,5	118,0 ± 25,1	21,3
Cd	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Co	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,1 - 3,5	0,8 ± 0,9	113,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Cr	59,7 - 104,5	80,2 ± 13,8	17,2	42,6 - 72,4	58,6 ± 11,9	20,3	46,5 - 104,3	77,5 ± 10,0	12,9	21,5 - 50,3	38,3 ± 7,7	20,2	43,8 - 67,2	54,5 ± 6,7	12,4
Cu	<LQ - 1,0	0,2 ± 0,5	119,1	<LQ - 7,1	2,1 ± 1,9	85,6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Mn	13 - 22	176 ± 25,6	14,5	156 - 325	232 ± 46,4	20,0	385 - 571	477 ± 57,9	12,1	158 - 411	248 ± 69,9	28,1	200 - 280	249 ± 23,5	9,4
Ni	12,9 - 41,0	27,2 ± 8,9	32,8	2,1 - 13,5	9,4 ± 3,6	38,0	<LQ - 14,6	6,28 ± 4,0	63,5	<LQ - 3,6	1,0 ± 1,2	126,5	2,0 - 9,7	5,3 ± 2,0	37,7
Pb	4,3 - 37,6	12,6 ± 10,2	82,5	3,1 - 16,9	11,0 ± 4,9	44,2	11,8 - 26,5	18,7 ± 5,1	27,5	3,4 - 20,6	11,7 ± 5,4	46,3	10,0 - 19,5	13,9 ± 2,6	18,7
V	31,2 - 56,7	44,7 ± 7,5	16,8	35,2 - 54,5	45,7 ± 6,6	15,1	30,2 - 135,5	93,0 ± 32,5	35,0	21,4 - 53,6	36,2 ± 11,0	30,3	42,7 - 56,0	49,3 ± 4,2	8,4
Zn	22,8 - 41,7	34,4 ± 5,3	15,5	31,4 - 52,5	41,7 ± 7,3	18,1	73,5 - 153,0	118,1 ± 27,9	23,6	21,5 - 45,8	34,6 ± 8,0	23,2	35,6 - 56,0	45,1 ± 6,1	13,6
pH	6,4 - 7,1	6,6 ± 0,2	3,0	6,3 - 7,8	6,9 ± 0,4	6,2	7,1 - 7,9	7,7 ± 0,3	3,3	6,4 - 7,5	7,0 ± 0,3	4,7	6,8 - 7,6	7,2 ± 0,3	3,9
COT	4,2 - 11,9	7,9 ± 2,3	29,6	2,4 - 9,4	7,0 ± 2,3	33,6	0,6 - 2,8	1,4 ± 0,5	36,6	<LQ - 1,2	0,4 ± 0,4	102,4	1,9 - 5,9	4,2 ± 1,2	27,4
N	<LQ - 0,5	0,3 ± 0,1	50,0	0,2 - 0,4	0,2 ± 0,1	25,0	<LQ - 0,3	0,1 ± 0,1	50,0	<LQ - 0,2	0,1 ± 0,1	60,0	0,2 - 0,4	0,4 ± 0,1	17,7
Argila	1,6 - 10,8	4,6 ± 2,8	61,5	1,9 - 4,0	2,1 ± 0,7	24,7	1,3 - 11,9	5,7 ± 3,7	64,0	0,6 - 3,5	1,5 ± 0,9	53,8	1,8 - 4,5	2,9 ± 0,8	27,7
Silte	12,9 - 37,7	29,2 ± 8,0	27,4	15,3 - 35,1	24,4 ± 5,7	23,5	10,4 - 40,3	22,6 ± 8,0	35,4	3,8 - 38,4	15,6 ± 11,2	66,9	23,4 - 51,2	35,5 ± 9,1	25,6
Areia	55,9 - 85,6	66,1 ± 9,9	15,0	60,9 - 82,6	72,9 ± 6,4	8,7	50,4 - 88,3	76,0 ± 10,9	15,2	58,8 - 95,6	82,9 ± 12,1	14,8	44,8 - 74,9	61,6 ± 9,8	15,9

Valores de COT (%), N (%), argila (%), silte (%), areia (%) e elementos químicos ($\mu\text{g g}^{-1}$). <LQ= abaixo do limite de quantificação.

explicação para as altas concentrações encontradas no T3 pode estar relacionada ao fato de nele estarem presentes os maiores níveis de Fe e Mn, indicando que os elementos químicos podem estar associados aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, como também os valores mais altos de pH (mais alcalino) favorecendo a precipitação desses elementos sob a forma de oxi-hidróxidos. Destaca-se que nas amostras do T3 houve diferença durante a digestão parcial para a extração de metais. O microondas não atingiu a temperatura esperada, fato atribuído a presença de sílica. A correlação de Spearman (p -valor $<0,05$), incluindo os resultados de todas as amostras analisadas (Tabela 4), evidencia correlações positivas significativas entre os elementos As, Co, Cr, Pb, V e Zn com Fe, Al e Mn em todos os testemunhos, enquanto que o Ba, Cu e Ni não correlacionaram com esses elementos. O Cu e o Ni, por sua vez, apresentam elevada correlação com COT. A complexação do Cu com a matéria orgânica é conhecida na literatura (BEZERRA et al., 2009; FISHER-POWER et al., 2016; KARLSSON et al., 2006). As correlações de metais com Mn e Fe sugerem que os metais associam-se à fase de oxi-hidróxidos de Fe e Mn e / ou têm uma fonte comum (SILVA et al., 2009; HATJE et al., 2008). A precipitação de óxidos hidratados de Fe está relacionada com o transporte e a disponibilidade de metais traço, que influenciam as trocas na interface de contato entre a água e o sedimento (CORINGA et al., 2016).

É bem conhecido que os teores de COT e a granulometria dos sedimentos são fatores importantes que afetam a distribuição de metais traço (OLIVEIRA et al., 2009; SUN et al., 2018). Sedimentos de granulometria mais fina tendem a apresentar teores de metais relativamente mais elevados, em parte devido à elevada superfície específica das partículas, que aumenta a adsorção superficial no mineral e na matéria orgânica (CORINGA et al., 2016; LORING, 1991; GAO; CHEN, 2012; SOUZA et al., 2015; HOMENS et al., 2013). Para González et al. (2006), mesmo os elementos químicos não tendo uma correlação significativa com a matéria orgânica, ela pode contribuir para reter mais metais, pois a mesma possui uma forte capacidade para complexação de contaminantes metálicos. Com relação à granulometria, os elementos químicos Cr e V apresentam correlação com a fração argila; o Ni, apesar de significativa, apresenta correlação baixa (0,23). Esses resultados indicam que a distribuição dos elementos estudados, em sua maioria, não pode ser simplesmente interpretada como uma função do tamanho do grão (MORELLI; GASPARON, 2014).

Na tabela 3, nota-se que, com o avanço dos pontos de coleta em direção à foz do rio Serinhaem, diminui o teor de COT, de Cr, de Cu e de Ni, e aumenta a quantidade de As e de Ba, sugerindo o aporte da água da baía de Camamu para esses últimos elementos.

Tabela 4- Coeficiente de Correlação de Spearman para as amostras dos cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, APA de Pratigi. (Valores em vermelho: $p \leq 0,05$)

	Testemunho	Prof	pH	COT	N	Argila	Silte	Areia	Al	Fe	As	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V
Testemunho	1																		
Prof	0,13	1																	
pH	0,30	0,10	1																
COT	-0,46	-0,05	-0,54	1															
N	0,07	0,12	-0,50	0,75	1														
Argila	-0,22	-0,31	0,09	0,30	0,10	1													
Silte	0,10	-0,25	-0,10	0,44	0,44	0,67	1												
Areia	-0,05	0,30	0,05	-0,39	-0,35	-0,80	-0,97	1											
Al	0,17	0,44	0,16	0,30	0,27	0,04	0,19	-0,13	1										
Fe	-0,01	0,29	0,42	0,04	-0,08	0,44	0,10	-0,20	0,58	1									
As	0,42	0,22	0,62	-0,30	-0,22	0,26	0,04	-0,12	0,44	0,83	1								
Ba	0,61	-0,06	0,25	-0,16	0,05	-0,27	0,15	-0,03	0,44	-0,10	0,16	1							
Co	-0,05	0,20	0,48	-0,26	-0,36	0,32	-0,04	-0,05	0,07	0,56	0,55	-0,24	1						
Cr	-0,51	0,15	0,05	0,37	0,02	0,51	0,15	-0,26	0,23	0,66	0,38	-0,55	0,41	1					
Cu	-0,44	-0,03	-0,36	0,53	0,30	-0,02	-0,05	0,10	0,31	0,03	-0,29	0,05	-0,19	0,02	1				
Mn	0,27	0,48	0,55	-0,45	-0,28	0,07	-0,26	0,17	0,33	0,71	0,72	-0,09	0,57	0,24	-0,16	1			
Ni	-0,65	0,24	-0,27	0,71	0,34	0,23	0,26	-0,22	0,35	0,18	-0,21	-0,33	-0,02	0,61	0,31	-0,22	1		
Pb	0,12	0,32	0,38	-0,16	-0,24	0,13	0,10	-0,11	0,52	0,53	0,51	0,13	0,36	0,34	-0,17	0,48	0,21	1	
V	0,01	0,20	0,30	0,10	0,01	0,47	0,19	-0,30	0,52	0,91	0,76	-0,08	0,43	0,68	-0,06	0,58	0,15	0,49	1
Zn	0,16	0,30	0,50	-0,10	-0,13	0,38	0,10	-0,19	0,60	0,95	0,87	0,06	0,55	0,55	-0,07	0,73	0,01	0,58	0,90

Para a avaliação das concentrações dos elementos químicos estudados foi utilizada uma comparação com os valores de referência para metais estabelecidos pela Resolução Conama 420/2009, (BRASIL, 2005), cujos limites são baseados na legislação ambiental canadense (ENVIRONMENTAL CANADÁ, 2001). Nesta resolução não existem valores citados para Fe, Al e Mn. Assim, observou-se que apenas o As no T3 e T5 e o Cr no T1 apresentaram teores acima dos limites impostos pela legislação citada. Em contrapartida, com base na comparação dos elementos vestigiais investigados no estuário do rio Serinhaem com os níveis de Limiar de Efeitos (TEL), Faixa de Efeitos Baixo (ERL) e Limite de Efeitos Aparentes (AET) da NOAA (2008) pode-se observar que As possui concentrações acima do TEL, AET e ERL em todos os testemunhos; o Ba possui concentração superior a AET em quatro dos cinco testemunhos; o Cr apenas no T4 não ultrapassa os valores de TEL; o Mn supera os níveis de AET no T3 e o vanádio possui valor do AET no T3 superior ao citado pela NOAA, sugerindo que efeitos adversos sobre os organismos bentônicos podem ser observados. Silva e colaboradores (2009) ao estudar a geoquímica do sedimento de fundo do estuário do rio Formoso, Pernambuco, também encontrou os valores de As acima dos valores do TEL e o ERL.

Comparando os resultados desse trabalho com os encontrados por Hatje e colaboradores (2008) ao estudar a Baía de Camamu (sendo que sedimentos superficiais foram coletados em cinco pontos foram ao longo do estuário do rio Serinhaem) observa-se que os elementos As, Ba, Cr, Mn, Ni, Pb, V e Zn tiveram seus valores acrescidos com o passar o tempo. Para Fe e Cu, os valores não tiveram diferenças relevantes e apenas o Co teve níveis mais baixos.

O presente estudo obteve resultados muito próximos com o de áreas poucos impactadas como Baía da Flórida (CACCIA et al., 2006), Ilhas Moinho de Vento-Antártica (GASPARON et al., 2007), aos valores naturais do rio Reno entre os séculos XV e XVI (GROOT et al., 1982) e valores de background, segundo Zwolsman et al. (1995). Foi realizada também uma comparação com áreas influenciadas pelas atividades antropogênicas e as concentrações estão abaixo das encontradas na Baía de Todos os Santos (CRA, 1996; CRA, 2004), Baía de Guanabara (BAPTISTA NETO et al., 2006) e Baía de Sepetiba (GOMES et al., 2009).

4.5.3 Análise Estatística Multivariada

A análise multivariada é um método estatístico muito utilizado na literatura para explicar variabilidade entre variáveis observadas (CORINGA et al., 2016; VALLEJUELO et al., 2014; QI et al., 2010; SU et al., 2018) e foi aplicada no presente estudo para elucidar os

padrões relevantes dos níveis dos elementos químicos no sedimento. De acordo com Mingoti (2005), para que a análise de componentes principais (ACP) tenha algum sentido, é necessário que as variáveis sejam correlacionadas. Se as matrizes de covariância e de correlação forem diagonais, a aplicação desta técnica simplesmente vai desenvolver, em alguma ordem, as próprias variáveis originais. Portanto, como o valor de p -valor do teste de esfericidade de Bartlett é aproximadamente zero (Tabela 5), a matriz de correlação não é diagonal. Logo, ao conjunto de dados pode ser aplicado técnicas de redução de dimensão, como a ACP.

Foram obtidos 18 componentes principais, chamadas de PC1-18. Na tabela 6 foram apresentadas apenas as cinco primeiras componentes com autovalor maior que um, sendo que cada uma explica uma porcentagem da variação total no conjunto de dados, ou seja: a PC1 explica 32,93% da variação total, e a variância acumulada até a PC5 explica 85,27% da variação dos dados. Assim, a abordagem da ACP mostrou-se uma ferramenta eficaz para uma melhor compreensão do comportamento dos elementos químicos e das variáveis ao longo do estuário, e identificar particularidades entre os testemunhos.

Tabela 5 - Teste de esfericidade de Bartlett para os dados das amostras de sedimento do estuário do rio Serinhaem, Bahia

	Graus de liberdade	Estatística de Teste	p-valor
Teste de esfericidade de Bartlett	171	1833,867	0,0000

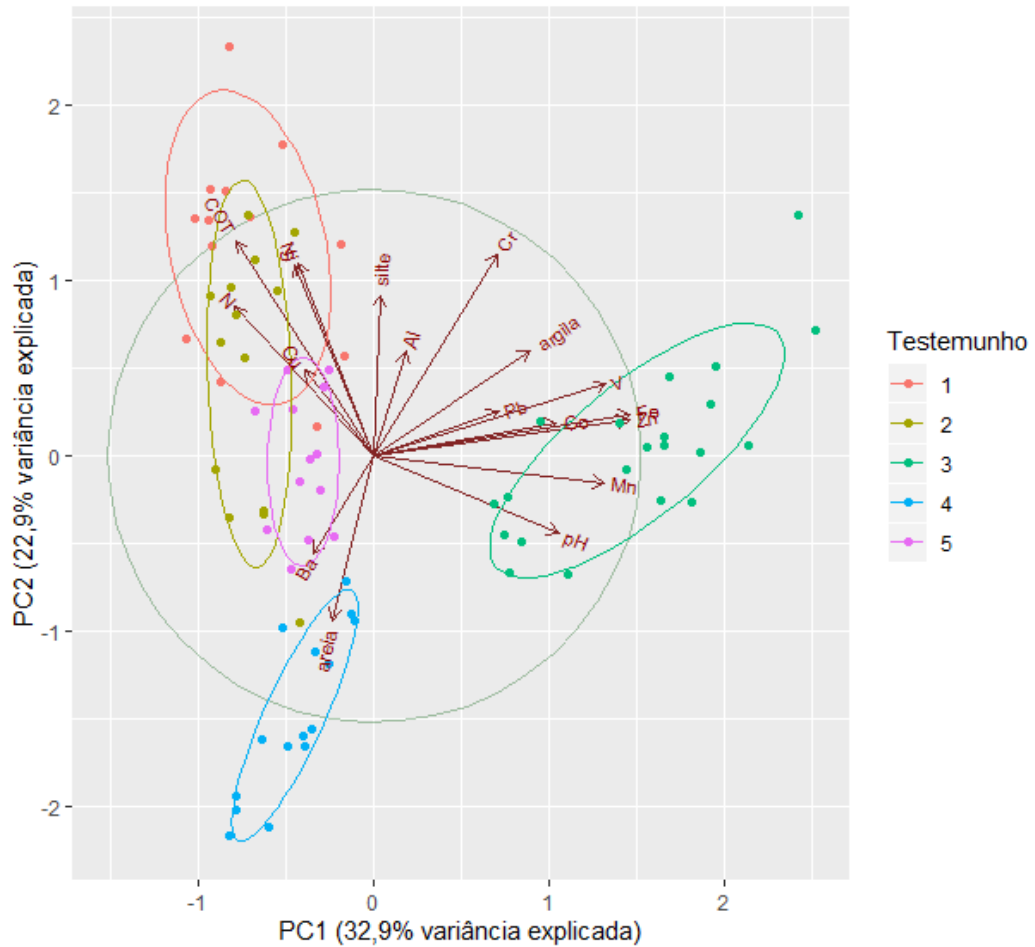
Tabela 6 - Autovalores e variâncias das cinco primeiras componentes da análise das componentes principais dos dados obtidas das amostras de testemunho do estuário do rio Serinhaem, Bahia

Componentes	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Autovalor	2,4345	2,0290	1,4648	1,4098	1,08223
Variância explicada (%)	32,93	22,87	11,92	11,04	6,507
Variância explicada cumulativa (%)	32,93	55,80	67,72	78,76	85,27

A partir da ACP (Figura 11) é possível verificar a formação de grupos distintos entre os testemunhos. Analisando a tabela 2 e observando os eixos da ACP, vê-se que o T3 é caracterizado por valores elevados de Zn, Fe, Mn e pH, o que pode sugerir uma fonte em comum entre esses metais, e sua relação com um pH mais alcalino, favorecendo a precipitação destes. O T4 é caracterizado, pela granulometria mais grosseira (maior quantidade de areia); vale ressaltar que neste estudo, assim como Santos; Nolasco (2017) em todos os testemunhos essa fração foi predominante. Já T1 e T2 são caracterizados, em comum, por COT e N, pois são

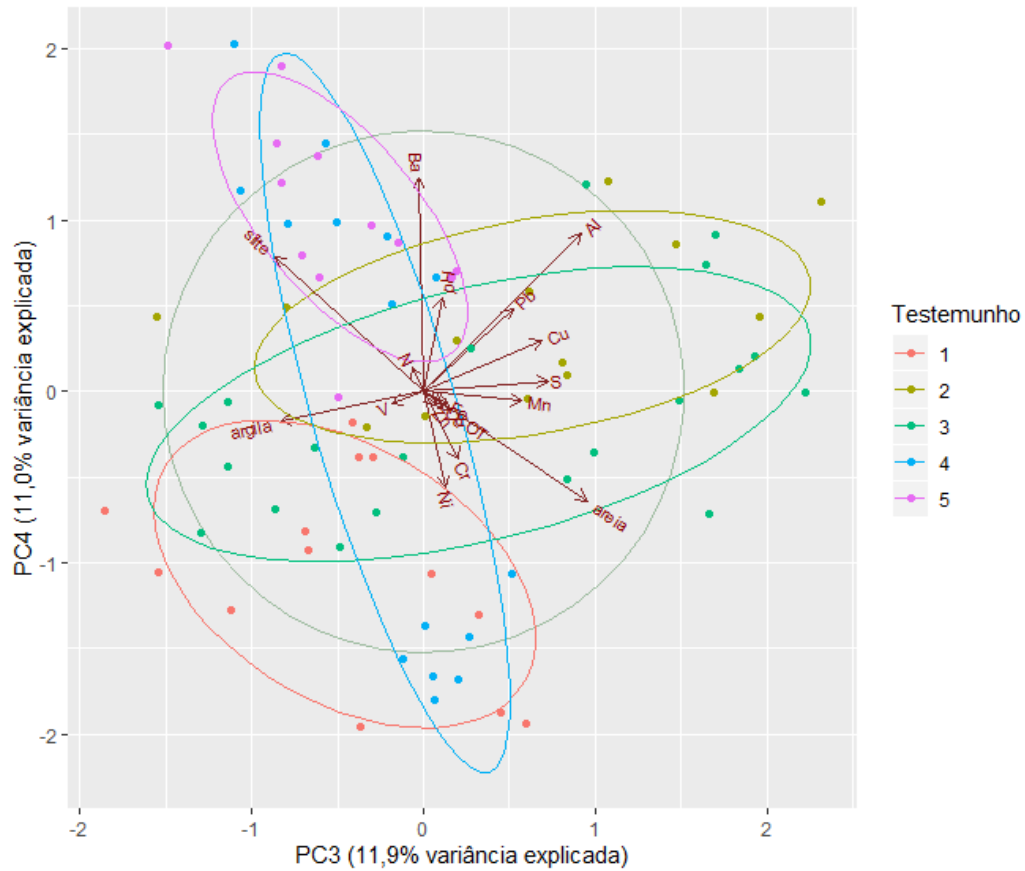
neles que essas variáveis possuem seus valores máximos, e o Cu e o N aparecem associados. O testemunho 5, na foz, tem valores intermediários caracterizados pela presença de Cu e de Ba, onde já esperado por sua ligação com a Baía de Camamu, onde Hatje et al. (2008); Oliveira et al. (2009) encontraram níveis altos de Ba.

Figura 11 - Biplot PC1 xPC2 sobre as variáveis em estudo – grupos testemunhos



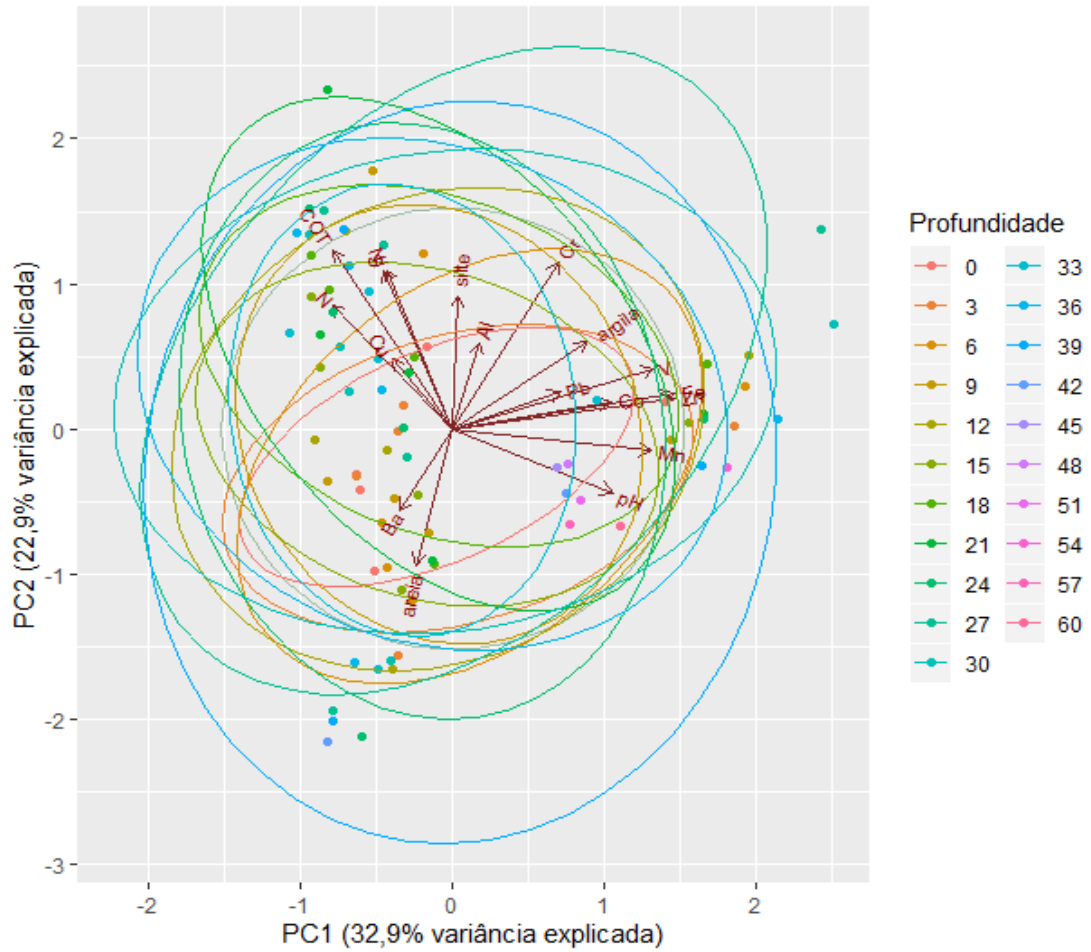
A PC3 x PC4 (figura 12) explicam porcentagens pequenas da variação total, entretanto é possível verificar que o T1 também é caracterizado pela associação da argila com o Ni, pois ele apresenta sua maior concentração nesse testemunho. Os demais testemunhos, por meio dessas ACPs, não evidenciaram a formação de grupos através de padrões de comportamento, assim como a PC5.

Figura 12 - Biplot PC3 xPC4 sobre as variáveis em estudo – grupos testemunhos



Com base na figura 13 pode-se notar que a profundidade não mostra a formação de grupos de amostras, provavelmente porque ela não tem influência nos teores encontrados das variáveis analisadas. Bai et al. (2015) e Bai et al. (2011), entretanto, em seus estudos nos estuários na China, verificaram um decréscimo nas concentrações dos elementos à medida que a profundidade aumentava.

O Teste de profundidade (Tabela 7), feito a partir do Teste por postos de Kruskal-Wallis, também mostra que a concentração ao longo de toda profundidade não tem variação. Para testar se k grupos são semelhantes, foi utilizado também o Teste por postos de Kruskal-Wallis por tratamento (Tabela 8) e foi observado que todas as variáveis diferem em relação ao testemunho (pontos de coleta).

Figura 13 - Biplot PC1 xPC3 sobre as variáveis em estudo – grupos profundidade**Tabela 7** - Teste para profundidade para para as amostras dos cinco testemunhos coletados no estuário do rio Serinhaem, APA do Pratigi

Metais	Graus de Liberdade	Estatística de teste - Qui-Quadrado	p-valor
Al	20	24.666	0.2145
Fe	20	13.106	0.8728
As	20	9.2818	0.9794
Ba	20	8.0678	0.9914
Co	20	18.908	0.5278
Cr	20	7.3783	0.9952
Mn	20	8.1326	0.991
Ni	20	22.868	0.2953
Pb	20	9.1257	0.9814
V	20	10.774	0.9519
Zn	20	11.956	0.9176

Tabela 8 - Teste de Kruskal-Wallis e teste de Nemeny para comparação múltipla

Variáveis	graus de liberdade	Estatística de teste	p-valor
pH	4	46,15	0,0000 ^{ab,d,e,h}
COT	4	64,69	0,0000 ^{b,c,e,f,j}
N	4	8,06	0,0000 ^{b,c,e,f,h,i}
S	4	43,55	0,0000 ^{b,c,e,f,h,j}
argila	4	24,94	0,0001 ^{c,h}
silte	4	20,32	0,0004 ^{c,h,j}
areia	4	17,77	0,0014 ^{c,j}
Al	4	26,85	0,0000 ^{a,b,d,f,h,j}
Fe	4	53,77	0,0000 ^{b,e,h,i}
As	4	61,22	0,0000 ^{b,d,e,g,h}
Ba	4	42,95	0,0000 ^{a,c,d,i}
Co	4	35,71	0,0000 ^{b,e,hi}
Cr	4	56,66	0,0000 ^{a,c,d,e,f,h,i}
Cu	4	54,63	0,0000 ^{a,e,f,g}
Mn	4	54,58	0,0000 ^{b,d,h,i}
Ni	4	55,34	0,0000 ^{b,c,d,f,h}
Pb	4	18,38	0,0010 ^{b,e,h}
V	4	39,14	0,0000 ^{b,e,hi}
Zn	4	52,29	0,0000 ^{b,e,i}

Teste de comparação múltipla de Nemeny para testemunho: a: 1 difere 2; b: 1 difere 3; c: 1 difere 4; d: 1 difere 5; e: 2 difere 3; f: 2 difere 4; g: 2 difere 5; h: 3 difere 4; i: 3 difere 5; j: 4 difere 5.

Analisando as informações da figura 11, 12 e 13, Teste para profundidade (Tabela 7) e do Teste de Kruskal-Wallis (Tabela 8), que mostra diferenças significativas entre os testemunhos para todas as variáveis analisadas, nota-se que na área do estuário do rio Serinhaem, a concentração de elementos químicos não vem sendo alterada ao longo do tempo. A localização dos pontos de coleta dos testemunhos tem se mostrado muito mais importante para abarcar a variabilidade encontrada no estuário do que a realização de análises em profundidade (testemunhos).

4.6 CONCLUSÃO

O presente estudo caracterizou a distribuição espacial dos elementos químicos no estuário do rio Serinhaem, localizado na Área de Proteção Ambiental de Pratigi, Bahia. A maioria dos elementos teve correlação significativa com o Fe, Al e Mn, podendo os mesmos terem a mesma origem ou estarem associados aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, assim como aos aluminossilicatos.

Esse estudo também mostrou que a distribuição dos elementos químicos está pouco associada ao teor de COT e à granulometria, com ressalva para o T1 e para a relação entre COT, Cu e N. As altas concentrações de Ba já eram esperadas, visto que na Baía de Camamu são encontradas jazidas de barita e a inserção desse elemento na foz do rio Serinhaem deve-se à dinâmica do estuário.

Com a análise dos componentes principais foi possível observar que ao longo dos perfis verticais, as variações das concentrações dos elementos e das variáveis não foram altas, enquanto que ao longo do estuário foi possível verificar que os testemunhos se diferenciam entre si, podendo concluir que ao longo de muitos anos as concentrações não foram drasticamente alteradas, mas a localização do ponto amostrado no estuário influencia significativamente na retenção de contaminantes.

Os elementos Cr, As e V têm suas concentrações acima das estabelecidas pela NOAA, sugerindo efeitos adversos à biota.

Um possível grau de impacto humano sobre a região foi investigado baseado na concentração dos elementos em testemunhos comparadas com áreas pouco influenciadas e com valores do órgão regulamentador. A partir disso, foi possível concluir que a área de estudo pode ser considerada preservada quando comparada aos valores estabelecidos pelo CONAMA, exceto As e Cr, como também quando comparadas com áreas pouco afetadas pelas atividades antropogênicas. Aliado a isso, os níveis do presente estudo estão abaixo dos valores encontrados em regiões muito influenciadas pelo homem, sendo atribuída as concentrações da maioria dos elementos de contribuição natural.

5 CONCLUSÃO

O presente estudo caracterizou a distribuição dos elementos químicos e a origem da matéria orgânica em testemunhos, a partir do de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N, no estuário do rio Serinhaem, localizado na Área de Proteção Ambiental de Pratigi, Bahia.

As relações de C/N obtidas apresentaram valores que indicam a influência de matéria orgânica especificamente de plantas com padrão fotossintético tipo C3.

Em relação $\delta^{13}\text{C}$, foram observados valores negativos relacionados a fontes terrígenas e de manguezal, também de plantas C3, permanecendo assim de montante à desembocadura do estuário e $\delta^{15}\text{N}$ mostrou-se também com comportamento característico de plantas C3. A análise $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ nos sedimentos estuarinos mostrou resultados consistentes com outros estudos realizados em estuários da Bahia, indicando uma origem terrestre, o que pode ser justificado pela presença de manguezais em torno do estuário.

Os pontos com os maiores valores de carbono orgânico total e nitrogênio total ocorreram próximos a cidade de Ituberá; entretanto, as relações C/N, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ não indicam que a origem é de esgotamento urbano.

Apesar do fato de existir a cidade de Ituberá muito perto ao estuário do rio Serinhaem, os resultados sugerem que os processos bioquímicos inerentes ao ambiente estuarino possuem um papel importante no ciclo da matéria orgânica.

A maioria dos elementos teve correlação significativa com o Fe, Al e Mn, podendo os mesmos terem a mesma origem ou estarem associados aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn, assim como aos aluminossilicatos.

Os elementos Cr, As e V têm suas concentrações acima das estabelecidas pela NOAA, sugerindo efeitos adversos à biota. Esse estudo também mostrou que a distribuição dos elementos químicos está pouco associada ao teor de COT e à granulometria, com ressalva para o T1 e para a relação entre COT, Cu e N. As altas concentrações de Ba já eram esperadas, visto que na Baía de Camamu são encontradas jazidas de barita e a inserção desse elemento na foz do rio Serinhaem deve-se à dinâmica do estuário.

Com a análise dos componentes principais foi possível observar que ao longo do perfil vertical, as variações das concentrações dos elementos e das variáveis não foram altas, enquanto que ao longo do estuário, foi possível verificar que os testemunhos se diferenciam entre si, podendo concluir que ao longo de muitos anos as concentrações não foram drasticamente alteradas, mas a localização influencia significativamente na retenção de contaminantes.

Um possível grau de impacto humano sobre a região foi investigado baseado na concentração dos elementos em testemunhos comparadas com áreas pouco influenciadas e com valores do órgão regulamentador. A partir disso, foi possível concluir que a área de estudo pode ser considerada relativamente pouco impactada quando comparada aos valores estabelecidos pelo CONAMA, exceto As e Cr, como também quando comparadas com áreas pouco afetadas pelas atividades antropogênicas. Aliado a isso, os níveis do presente estudo estão abaixo dos valores encontrados em regiões muito influenciadas pelo homem, sendo atribuída as concentrações da maioria dos elementos de contribuição natural.

Os resultados obtidos servirão de linha base para futuros estudos ambientais no estuário do rio Serinhaem e de monitoramento do mesmo, visto que nenhum estudo até o momento foi realizado com o objetivo de investigar a origem da matéria orgânica e o comportamento dos elementos químicos em testemunho.

Sendo assim, com base nos resultados de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e metais, o estuário do rio Serinhaem é um ambiente preservado, entretando sugere-se que outros trabalhos sejam realizados para investigar a origem dos elementos químicos, principalmente do As, Cr e V, pois suas concentrações atuais já implicam em efeitos adversos na biota.

REFERÊNCIAS

- ANGELIA, J. L. F; RUBIOB, B; KIMA, B. S. M; FERREIRAA, P. A. L; SIEGLEA, E; FIGUEIRA, R.C.L. Environmental changes reflected by sedimentary geochemistry for the last one hundred years of a tropical estuary. **Journal of Marine Systems**, v. 189, p. 36–49, 2019.
- BADRI, M. A; ASTON, S. R. Observations on heavy metal geochemical associations in polluted and Non-polluted estuarine sediments. **Environmental pollution (series B)**, v.6, p. 181-193, 1983.
- BAHIA. Portal SEIA – **Sistema Estadual de Informação Ambiental da Bahia**. 2004. Disponível em: <<https://studylibpt.com/doc/6200935/s%C3%ADntese-do-plano-de-manejo-da-apa-do-pratigi---inema>> Acesso em: 15 jun. 2018.
- BAHIA. Portal SEIA – **Sistema Estadual de Informação Ambiental da Bahia**. 2014. Disponível em < http://www.sei.ba.gov.br/site/geoambientais/mapas/pdf/tipologia_climatica_segundo_koppen_2014.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2018.
- BAI, J; XIAO, R; CUI, B; ZHANG, K; WANG, Q; LIU, X; GAO, H; HUANG, L. Assessment of heavy metal pollution in wetland soils from the young and old reclaimed regions in the Pearl River Estuary, South China. **Environmental Pollution**, v. 159 p. 817-824, 2011.
- BAI, J; ZHAO, Q; LU, Q; WANG, J; REDDY, K. R. Effects of freshwater input on trace element pollution in salt marsh soils of a typical coastal estuary, China. **Journal of Hydrology**, v. 520, p. 186–192, 2015.
- BALSINHA, M; SANTOS, A. I; ALVES, A. M; OLIVEIRA, A. Textural composition of sediments from Minho and Douro estuaries (Portugal) and its relation with hydrodynamics. **Journal of Coastal Research**, v. 56, p. 1330–1334, 2009.
- BAPTISTA NETO, J. A; GINGELE, F. X; LEIPE, T; BREHME, I. Distribuição espacial de metais pesados em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: Rio de Janeiro, Brasil. **Geologia Ambiental**, v. 49, n. 7, p. 1051-1063, 2006.
- BARBIERI, C. B; SARKIS, J. E. S; MARTINELLI, L. A; BORDON, I. C. A. C; JR., H. M; HORTELLANI, M. A. Forensic Evaluation of Metals (Cr, Cu, Pb, Zn), Isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$), and C: N Ratios in Freshwater Sediment. **Environmental Forensics**, v. 15, n. 2, p. 134-146, 2014.
- BARROS, G. V; MARTINELLI, L. A; NOVAIS, T. M. O; OMETTO, J. P. H. B; ZUPPI, G. M. Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 2226–2232, 2010.
- BAUER, J. E; CAI, W-J; RAYMOND, P. A; BIANCHI, T.S; HOPKINSON, C. S; REGNIER, P. A. G. The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**, v. 504, p. 61-70, 2013.

BEN-HAMADOU, R; ATANASOVA, N; WOLANSKI, E. Ecohydrology Modeling: Tools for Management. In: WOLANSKI, E.; MCLUSKY, D. S. (Eds.) **Treatise on Estuarine and Coastal Science**. Waltham: Academic Press, v. 10, p. 301-328, 2011.

BEZERRA, P. S. S; TAKIYAMA, L. R; BEZERRA, C. W. B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazonica**, v. 39, n. 3, p. 639 – 648, 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Conselho Nacional do Meio Ambiente: Brasília-DF, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi+459>

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Conselho Nacional do Meio Ambiente: Brasília-DF, 2009. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>

BRASIL. MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO - MDA. **Plano de desenvolvimento territorial sustentável**: Baixo Sul. Bahia: MDA, 2010.

BRISTOW, L. A; JICKELLS, T. D; WESTON, K; MARCA-BELL, A; PARKER, R; ANDREWS, J. E. Tracing estuarine organic matter sources into the Southern North Sea using C and N isotopic signatures. **Biogeochemistry**, v. 113, p.9–22, 2013.

BUENO, C; BRUGNOLI, E; BERGAMINO, L; MUNIZ, P; GARCÍA-RODRÍGUEZ, F; FIGUEIRA, R. Anthropogenic and natural variability in the composition of sedimentary organic matter of the urbanised coastal zone of Montevideo (Río de la Plata). **Marine Pollution Bulletin**, v. 126, p. 197–203, 2018.

CAÇADOR, I; VALE, C; CATARINO, F. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in Sediments Between Roots of the Tagus Estuary Salt Marshes, Portugal. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 42, p.393–403, 1996.

CACCIA, V. G; MILLERO, F. J; PALANQUES, A. A distribuição de metais vestigiais nos sedimentos da Baía da Flórida. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 11, p. 1420-1433, 2003.

CAMPOS, M. C. C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. **Ambiência Guarapuava**, v.6, n.3, p.547 – 565, 2010.

CANUEL, E. A; CAMMER, S. S; MCINTOSH, H. A; PONDELL, C. R. Climate Change Impacts on the Organic Carbon Cycle at the Land-Ocean Interface. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 40, p. 684-711, 2012.

CHAPMAN, P. M. Determining when contamination is pollution — Weight of evidence determinations for sediments and effluents. **Environment International**, v. 33, p. 492–501, 2007.

CHEN, Y; SONG, Q; PAN, L; JIA, M; LI, C; HU, B et al. Trace metals, organic carbon and nutrients in the Beidagang Wetland Nature Reserve, northern China. **PLoS ONE**, v. 13, n. 10, 0204812, 2018.

CORINGA, J. E. S; PEZZA, L; CORINGA, E. A. O; WEBER, O. L. S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes, Poconé - MT, Brasil. **Acta Amazônica**, v. 46, n. 2, p.161 – 174, 2016.

COSTA, E.S; GRILO, C.F; WOLFF, G.A; THOMPSON, A; FIGUEIRA, R.C.L; S´A, F; NETO, R. R. Geochemical records in sediments of a tropical estuary (Southeastern coast of Brazil). **Regional Studies in Marine Science**, v. 6, p. 49-61, 2016.

CRA – Centro de Recursos Ambientais (Bahia). Resultado das análises: água e sedimentos na BTS. 1987/1992/1993/1994/1995/1996. Relatório Técnico. Salvador: CRA, 1996.

CRA – Centro de Recursos Ambientais (Bahia). **Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos**. Consórcio BTS Hydros CH2MHILL. Salvador: CRA, 2004.

DANG, D. H; EVANS, R. D; DURRIEU, G; LAYGLON, N; HOUSSAINY, A. E. MULLOT, J-U; LENOBLE, V; MOUNIER, S; GARNIER, C. Quantitative model of carbon and nitrogen isotope composition to highlight phosphorus cycling and sources in coastal sediments (Toulon Bay, France). **Chemosphere**, v. 195, p. 683e692, 2018.

DEFO, C; YERIMA, B. P. K; BEMMO, N. Investigating soils retention ratios and modelling geochemical factors affecting heavy metals retention in soils in a tropical urban watershed. **Environment, Development and Sustainability**, v. 9, ed. 5, p. 1649–1671, 2017.

DERRIEN, M; YANG, L; HUR, J. Lipid biomarkers and spectroscopic índices for identifying organic matter sources in aquatic environments: A review, **Water Research**, 2017.

DÍEZ, E. G; CORELLA, J. P; ADATTE, T; THEVENON, F; LOIZEAU, J. High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland. **Applied Geochemistry**, v. 78, p. 1-11, 2017.

DOMINGUEZ, J. M. L. **Ilmenita do Rio do Campo: APA do Pratigi**. Salvador: CBPM, 2010. 72 p. (Série Arquivos Abertos)

FISHER-POWER, L. M; CHENG, T; RASTGHALAM, Z. S. Cu and Zn adsorption to a heterogeneous natural sediment: Influence of leached cations and natural organic matter. **Chemosphere**, v. 144, p. 1973-1979, 2016.

GAO, X; CHEN, C-T, A. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. **Water Research**, v. 46, p.1901 -1911, 2012.

GAO X.; YANG Y.; WANG C. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 6, p. 1148–1155, 2012.

GARCIA, K.S.; ANUNCIACÃO, 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. In: CELINO, J. J.; HADLICH, G. M.; QUEIROZ, A. F. S.; OLIVEIRA, O. M. C. (Orgs). **Avaliação de ambientes costeiros da região Sul da Bahia: geoquímica, petróleo e sociedade**. Salvador: Edufba. 2014. 254 p.

- GASPAR, F; FLORES-MONTES, M; ALVES, G; LINS, I; PAULO, J; LONGO, A. Spatial and seasonal sediment phosphorus species and its relation with granulometry, organic matter and CaCO₃ in a tropical estuary. **Journal of Coastal Research**, v. 65, p. 1134-1139, 2013.
- GASPARON, M; EHRLER, K; MATSCHULLAT, J; MELLES, M. Temporal and spatial variability of geochemical backgrounds in the Windmill Islands, East Antarctica: Implications for climatic changes and human impacts. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 888-905, 2007.
- GIREESHKUMAR, T.R; DEEPULAL, P.M; CHANDRAMOHANAKUMAR, N. Distribution and sources of sedimentary organic matter in a tropical estuary, south west coast of India (Cochin estuary): A baseline study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 66, p. 239-245, 2013.
- GOMES, F. C; GODOY, J. M; GODOY, M. L. D. P; CARVALHO, Z. L; LOPES, R. T; SANCHEZ-CABEZA, J.A; LACERDA, L. D; WASSERMAN, J. C. Concentrações, fluxos, inventários e cronologias de metais em sedimentos das baías de Sepetiba e Ribeira: um estudo comparativo. **Boletim de Poluição Marinha**, v. 59, n.4-7, p. 123-133, 2009.
- GONÇALVES, M. J. S. **Gestão quantitativa das águas superficiais da Bacia Hidrográfica do Rio Paraguaçu no Estado da Bahia – Brasil**. 2014. 168 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2014.
- GONZALEZ, A. Z. I; KRACHL R, M; CHEBURKIN, A. K; SHOTYK, W. Spatial Distribution of Natural Enrichments of Arsenic, Selenium, and Uranium in a Minerotrophic Peatland, Gola di Lago, Canton Ticino, Switzerland. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 6568-6574, 2006.
- GRANT, A; MIDDLETON, R. An Assessment of Metal Contamination of Sediments in the Humber Estuary, U.K. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 3, n. 1, p. 71-85, 1990.
- GROOT, A. J; ZSCHUPPEL, K. H; SALOMONS, W. Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments. **Hydrobiologia**, v. 92, p. 689-695, 1982.
- GUIMARÃES, L. M; LIMA, T. A. C; FRANÇA, E. J; ARRUDA, G. N; SOUZA, J. R. B; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. Impactos da mudança de vegetação local no aporte de matéria orgânica para um estuário tropical preservado (estuário do rio Itapicuru – Ba). **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 611-618, 2019.
- GU, Y-G; OUYANG, J; NINGA, J-J; WANG, Z-H. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in surface sediments from the largest mariculture zone of the eastern Guangdong coast, South China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, p. 286-291, 2017.
- HARTER, R. D. Efeito do pH do Solo na Adsorção de Chumbo, Cobre, Zinco e Níquel. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, p. 47 - 51, 1983.
- HATJE, V; BARROS, F. C. R. ; FIGUEIREDO, D. G ; SANTOS, V.L. C. S. Trace metal contamination and benthic assemblages in Subaé estuarine system, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 969-977, 2006.
- HATJE, V; BARROS, F; MAGALHÃES, W; RIATTO, V. B; AMORIM, F. N; FIGUEIREDO, M. B; SPANÓ, S; MAURO CIRANO, M. Trace metals and benthic

macrofauna distributions in Camamu Bay, Brazil: Sediment quality prior oil and gas exploration. **Marine Pollution Bulletin**, v. 56, p. 348–379, 2008.

HOMENS, M. M; COSTA, A. M; FONSECA, S; TRANCOSO, M. A; LOPES, C; SERRANO, R; SOUSA, R. Natural heavy metal and metalloid concentrations in sediments of the Minho River estuary (Portugal): baseline values for environmental studies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 5937–5950, 2013.

HONG, A. H., LAW, P. L., AND SELAMAN, O. S. Heavy Metal Concentration Levels in Soil at Lake Geriyo Irrigation Site, Yola, Adamawa State, North Eastern Nigeria. **International Journal of Environmental Monitoring and Analysis**, v. 2, n.2, p. 106-111, 2014.

HOSSAIN, M. B; MARSHALL, D. J; VENKATRAMANAN, S. Sediment granulometry and organic matter content in the intertidal zone of the Sungai Brunei estuarine system, northwest coast of Borneo. **Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences**, v. 9, n. 2, p. 231 – 239, 2014.

HSU, L.-C; HUANG, C.-Y; CHUANG, Y.-H; CHEN, H.-W; CHAN, Y.-T; TEAH, H.Y; CHEN, T.-Y; CHANG, C.-F; LIU, Y.-T; TZOU, Y.-M. Accumulation of heavy metals and trace elements in fluvial sediments received effluents from traditional and semiconductor industries. **Scientific Reports**, v. 6, 2016.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. CHEMISTRY AND HUMAN HEALTH DIVISION CLINICAL CHEMISTRY. Heavy metals— a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

KALANTZI I; SHIMMIELD, T. M; PERGANTIS, S. A; PAPAGEORGIOU, N; BLACK, K. D; KARAKASSIS, I. Heavy metals, trace elements and sediment geochemistry at four mediterranean fish farms. **Science of the Total Environment**, v. 444, p. 128–137, 2013.

KARLSSON, T; PERSSON, P; SKYLLBERG, U. Complexation of Copper (II) in Organic Soils and in Dissolved Organic Matter - EXAFS Evidence for Chelate Ring Structures. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 2623-2628, 2006.

LORING, D. H. Normalização de dados de metais pesados de sedimentos estuarinos e costeiros. **Jornal CIEM de Ciências Marinhas**, v. 48, n. 1, p. 101-115, 1991.

LI, Y; ZHANG, H; TU, C; FU, C; XUE, Y; LUO, Y. Sources and fate of organic carbon and nitrogen from land to ocean: Identified by coupling stable isotopes with C/N ratio. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 181, p.114-122, 2016.

LIU, J.P; LI, A.C; XU, K.H; VELOZZI, D.M; YANG, Z.S; MILLIMAN, J. D; DEMASTER, D. J. Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinof orm deposit in the East China Sea. **Continental Shelf Research**, v. 26, p. 2141-2156, 2006.

LUCAS, A. R; SALMON, S. U; RATE, A. W; SARAH LARSEN, S. KILMINSTER, K. Spatial and temporal distribution of Au and other trace elements in an estuary using the diffusive gradients in thin films technique and grab sampling. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 171, p. 156–173, 2015.

- MAHARANA, C; SRIVASTAVA, D; TRIPATHI, J. K. Geochemistry of sediments of the peninsular rivers of the Ganga basin and its implication to weathering, sedimentary processes and provenance. **Chemical Geology**, v. 483, p. 1–20, 2018.
- MILAZZO, A. D. D; SILVA, A. C. M; OLIVEIRA, D. A. F; CRUZ, M. J. M. The influence of seasonality (dry and rainy) on the bioavailability and bioconcentration of metals in an estuarine zone. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 149, p. 143 – 150, 2014.
- MINGOTI, S. A. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: Editora: UFMG, 2005.
- MIRLEAN, N; ANDRUS, V. E; BAISCH, P. Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.46, n. 3, p. 331-334, 2003.
- MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5/6, p. 213-250, 1997.
- MORELLI, G; GASPARON, M. Metal contamination of estuarine intertidal sediments of Moreton Bay, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 89, p. 435–443, 2014.
- NEGRIN, V. L; SPETTER, C. V; GUINDER, V. A; PERILLO, G. M. E; MARCOVECCHIO, J. E. The role of *Sarcocornia perennis* and tidal flooding on sediment biogeochemistry in a South American wetland. **Marine Biology Research**, v. 9, n. 7, p. 703-715, 2013.
- NIENCHESKI, L. F; WINDOM, H.L; SMITH, R. Distribution of Particulate Trace Metal in Patos Lagoon Estuary (Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 2, p. 96-102, 1994.
- NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration. **Screening Quick Reference Tables**: NOAA HAZMAT Report 99-1. Seattle, WA: NOAA, Coastal Protection and Restoration Division, 1999.
- NORONHA, T. J. M; SILVA, H. K. P; DUARTE, M. M. M. B. Avaliação das concentrações de metais pesados em sedimentos do estuário do rio Timbó, Pernambuco-Brasil. **Arquivos de Ciência do Mar**, v. 44, n. 2, p. 70 – 82, 2011.
- NOWICKI, B. L; OVIATT, C. A. Are estuaries traps for anthropogenic nutrients? Evidence from estuarine mesocosms. **Ecology - Progress Series**, v. 66, p. 131-146, 1990.
- OCT - Organização de Conservação da Terra. 2015. **Apa do Pratigi**. Disponível em: <http://www.oct.org.br/apa-do-pratigi/apresentacao/19>. Acesso em: 09 mar. 2018.
- OLIVEIRA, O.M.C.; CRUZ, M.J.M; QUEIROZ, A.F.S. comportamento geoquímico de metais em sedimentos de manguezal da Baía de Camamu-Bahia. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 13, n. 2, p. 1-8, 2009.
- PAVEZ, J; SILVA, N; CORNEJO-D’OTTONE, M; RIVERA, C. Laguna Verde Bay’s sediments origin and its heavy metals content (Al, Fe, Cu, Mn, Pb, and Hg), Valparaíso, Chile. **Latin American Journal of Aquatic Research**, v. 46, n. 5, p. 1116-1122, 2018.

PEREIRA, M. R; DUARTE, A. C; MILLWARD, G. E; ABREU, S. N; VALE, C. An estimation of industrial mercury stored in sediments of a confined area of the Lagoon of Aveiro (Portugal). **Water Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 125-130, 1998.

PIERANGELI, M. A. P; GUILHERME, L. R. G; CURI, N; SILVA, M. L. N; LIMA, J. M; COSTA, E. T. S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 523-532, 2005.

POMPÊO, M; PADIAL, P. R; MARIANI, C. F; SILVA, S. C; CARLOS, V. M; SILVA, D. C. V. R; PAIVA, T. C. B; BRANDIMARTE, A. L. B. Biodisponibilidade de metais no sedimento de um reservatório tropical urbano (reservatório Guarapiranga – São Paulo (SP), Brasil): há toxicidade potencial e heterogeneidade espacial? **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 2, p. 104-119, 2013.

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

RANJAN, R. K; ROUTH, J; KLUMP, J. V; RAMANATHAN, AL. Sediment biomarker profiles trace organic matter input in the Pichavaram mangrove complex, southeastern India. **Marine Chemistry**, v. 171, p. 44–57, 2015.

REMEIKAITĖ-NIKIENĖ, N.; LUJANIENĖ, G.; MALEJEVAS, V.; BARISEVIČIŪTĖ, R.; ŽILIUS M.; GARNAGA-BUDRĖ, G.; STANKEVIČIUS, A. Distribution and sources of organic matter in sediments of the south-eastern Baltic Sea. **Journal of Marine Systems**, v. 157, p. 75-81, 2016.

RUMOLO, P; BARRA, M; GHERARDI, S; MARSELLAA, E; SPROVIERI, M. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 3399–3408, 2011.

SALAZAR, G. J. P; AGUIRRE, R. N. J; PEÑUELA, M. G. A. Spatial and Temporal Behavior of Soluble Manganese at the Sediment–Water Interface in the Riogrande II Reservoir in Colombia. **Earth Interactions**, v. 19, n. 11, p. 1, 2015.

SALAZAR, G. J. P; ALFARO-DE LA TORRE, M. C; AGUIRRE, R. N. J; BRIONES-GALLARDO, R; CEDEÑO, C. J; PEÑUELA, M. G. A. Geochemical fractionation of manganese in the Riogrande II reservoir, Antioquia, Colombia. **Environmental Earth Sciences**, v. 69, p. 197–208, 2013.

SAMPAIO, L; FREITAS, R; MÁGUAS, C; RODRIGUES, A; QUINTINO, V. Coastal sediments under the influence of multiple organic enrichment sources: An evaluation using carbon and nitrogen stable isotopes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 272–282, 2010.

SANTOS, I. R; BAISCH, P; LIMA, G; MIRLEAN, N. GRIEP, G; SILVA-FILHO, E. V. Análise estática multivariada de parâmetros geoquímicos em sedimentos do estuário da Laguna dos Patos. **Geochimica Brasil**, v. 18, n. 1, p. 038-045, 2004.

SANTOS, I. S.; NOLASCO, M. J. Modelagem de fundo do estuário do Serinhaém – Ba: Morfologia e Granulometria. **Caderno de Geografia**, v. 27, n. 49, 2017.

- SHYLESCHANDRANA, M. S; MOHANA, M; RAMASAMYA, E. V; SREELAKSHMI, UA; PANDITC, G. G; TIWARIC, M; SAHUC, S. K; BHANGAREC, R. C; KANNAN, V. M. The historical trend in trace metal enrichment in core sediments from Cochin Estuary, Southwest coast of India. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 11, 2019.
- SILVA, N. M. T. N; NETO, J. A. S; SILVA, W. L; VALENCA, L. M. M. Geoquímica de sedimentos de fundo de drenagem em estuário tropical, Nordeste do Brasil. **Estudos Geológicos**, v. 19, n.1, 2009.
- SPANO, S; BELEM, A. L; DORIA, R. N; ZUCCHI, M. R; SOUZA, J. R. B; COSTA, A. B; LENTINI, C. A. D; AZEVEDO, A. E. G. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter of Nova Viçosa–Caravelas estuarine complex, southern Bahia, Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44, n. 1, p. 13-21, 2014.
- SOUZA, V. L. B; LIMA, V; HAZIN, C.A; FONSECA, C.K.L, SANTOS, S.O. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, v.3, p.01-13, 2015.
- SUN, C; WEI, Q; MA, L; LI, L; WU, G; PAN, L. Trace metal pollution and carbon and nitrogen isotope tracing through the Yongdingxin River estuary in Bohai Bay, Northern China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 115, p. 451–458, 2018.
- SUN, X; FAN, D; LIU, M; TIAN, Y; PANG, Y; LIAO, H. Source identification, geochemical normalization and influence factors of heavy metals in Yangtze River Estuary sediment. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 938-949, 2016.
- TESI T.; MISEROCCHI, S.; GOÑI, M. A.; LANGONE, L.; BOLDRIN, A.; TURCHETTO, M. Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 73, p. 431-446, 2007.
- TUREKIAN, K. K; WEDEPOHL, K. H. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. **Geological Society of America Bulletin**, v. 72, p. 175-192, 1961.
- VALLEJUELO, S. F; GREDILLA, A; DIEGO, A; ARANA, G; MADARIAGA, J. M. Methodology to assess the mobility of trace elements between water and contaminated estuarine sediments as a function of the site physico-chemical characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 359–371, 2014.
- VIZZINI, S; SAVONA, B; CARUSO, M; SAVONA, A; MAZZOLA, A. Analysis of stable carbon and nitrogen isotopes as a tool for assessing the environmental impact of aquaculture: a case study from the western Mediterranean. **Aquaculture International**, v. 13, p. 157–165, 2005.
- WU, Y; ZHANG, J; LI, D. J; WEI, H; LU, R. X. Isotope variability of particulate organic matter at the PN section in the East China Sea. **Biogeochemistry**, v. 65, p. 31–49, 2003.
- YU, F; ZONG, Y; LLOYD, J. M; HUANG, G; LENG, M. J; KENDRICK, C; LAMB, A. L; YIM, W. W.-S. Bulk organic $\delta^{13}\text{C}$ and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl

River delta and estuary, southern China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 87, p. 618-630, 2010.

ZHANG, J; YU, Z. G; LIU, S. M; XU, H; WEN, Q. B; SHAO, B; CHEN, J. F. Dominance of terrigenous particulate organic carbon in the high-turbidity Shuangtaizihe estuary. **Chemical Geology**, v. 138, p. 211–219, 1997.

ZHANG, Y; LU, X; SHAO, X; CHEN, C; LI, X; ZHAO, F; LI, G; MATSUMOTO, E. Temporal variation of sedimentation rates and potential factors influencing those rates over the last 100 years in Bohai Bay, China. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 68–76, 2016.

ZWOLSMAN, J. J. G; VAN ECK, G. T. M; BURGER, G. Spatial and Temporal Distribution of Trace Metals in Sediments from the Scheldt Estuary, South-west Netherlands. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 43, p. 55–79, 1996.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Maia Carneiro, Luanna
ELEMENTOS QUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO
SERINHAEM, ÁREA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DE PRATIGI,
BAHIA / Luanna Maia Carneiro. -- Salvador, 2020.
63 f.

Orientadora: Gisele Mara Hadlich.

Coorientadora: Taise Bomfim de Jesus.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente) -- Universidade
Federal da Bahia, Instituto de Geociências, 2020.

1. Área de Proteção Ambiental de Pratigi, Bahia. 2.
Perfil geoquímico. 3. Matéria Orgânica. 4. Elementos
químicos. 5. Estuário do Rio Serinhaem. I. Mara
Hadlich, Gisele. II. Bomfim de Jesus, Taise. III.
Título.