

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO SERINHAÉM, BA, APÓS
CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO

LETICIA MOTA DE OLIVEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
ABRIL - 2022

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO SERINHAÉM, BA, APÓS
CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO

LETICIA MOTA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, como parte das exigências para obtenção do título de Mestra em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
ABRIL – 2022

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

O48	Oliveira, Letícia Mota de. DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO SERINHAÉM, BA, APÓS CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO / Letícia Mota de Oliveira. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2022. 51 f. : il. Inclui bibliografia. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, 2022. Orientador: Carlos Eduardo Veiga de Carvalho. 1. Petróleo. 2. Metais traço. 3. Estuário. 4. Sedimento. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.
-----	---

CDD - 577

DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO SERINHAÉM, BA, APÓS
CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO

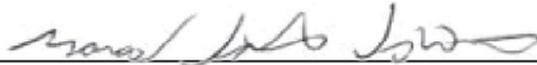
LETICIA MOTA DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, como parte das exigências para obtenção do título de Mestra em Ecologia e Recursos Naturais.

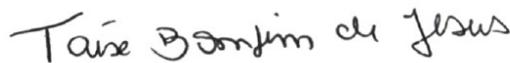
Aprovada em 29 de abril de 2022:



Prof. Marcelo Gomes de Almeida (Dr. Biociências e Biotecnologia) - UENF



Prof. Marcos Sarmet Moreira de Barros Salomão (Dr. Ciências Energia Nuclear na Agricultura) - UENF



Prof. Taíse Bonfim de Jesus (Dra. Ecologia e Recursos Naturais) - UEFS



Prof. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho (Dr. Geociência e Geoquímica) – UENF
(Orientador)

CAMPOS DOS GOYTACAZES
ABRIL - 2022



Governo do Estado do Rio de Janeiro
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

DECLARAÇÃO

Eu, Marina Satika Suzuki, coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais (PPG-ERN) da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), seguindo a Resolução CPPG nº2 de 2021, declaro validadas as assinaturas constantes da Folha de Assinaturas da Dissertação intitulada “**Distribuição de elementos traço em sedimentos superficiais do estuário Serinhaém, BA, após contaminação por óleo**” de autoria de **Leticia Mota de Oliveira**, defendida no dia 29 de abril de 2022.

Campos dos Goytacazes, 01 de agosto de 2022

Marina Satika Suzuki
Coordenadora PPG-ERN / UENF
ID. Funcional 641333-1



Documento assinado eletronicamente por **Marina Satika Suzuki, Coordenadora**, em 01/08/2022, às 11:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento nos art. 21º e 22º do [Decreto nº 46.730, de 9 de agosto de 2019](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.fazenda.rj.gov.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=6, informando o código verificador **37010840** e o código CRC **D9BA606A**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de cursar o mestrado e por ser o meu sustento em todos os momentos de dificuldade e aflição.

A Nossa Senhora pelo constante colo de mãe e amparo nos momentos que me senti desolada e pensei em desistir.

Aos meus pais, por todo amor, incentivo e suporte estrutural para que eu pudesse estudar.

Ao meu noivo Lucas, que sempre me incentivou e acreditou nos meus sonhos.

A minha tia Leila, por sempre acreditar no meu potencial e me dar coragem para ir em busca dos meus ideais.

As minhas afilhadas, Bia e Clarinha, por serem meu “oásis” e me trazerem alegria nos momentos de cansaço e angústia.

A toda minha família, que contribuiu com incentivo e orações para que eu conclui-se mais etapa da minha formação profissional.

Ao meu orientador Carlinhos, que me deu o suporte necessário para que tudo corresse bem.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia e Recursos Naturais/UENF pela formação, oportunidade e experiência.

A CAPES e FAPERJ pelas bolsas concedidas, que permitiram minha dedicação integral a este projeto.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão de mais esta etapa.

Índice de figuras

Figura 1: Áreas atingidas pelo óleo no estado da Bahia.....	20
Figura 2: Estuário do Rio Serinhaém.....	22
Figura 3: Mapa granulométrico da fração lama no estuário Serinhaém.....	24
Figura 4: Pontos de coleta de sedimentos.....	25
Figura 5: Concentrações de ferro antes e depois da contaminação. Fonte: Autoria própria.....	29
Figura 6: Concentrações de cobre, níquel e chumbo antes e depois da contaminação.....	30
Figura 7: Concentrações de manganês e zinco antes e depois da contaminação....	30
Figura 8: Mapa de distribuição de Cobre no estuário Serinhaém.....	31
Figura 9: Mapa de distribuição de Ferro no estuário Serinhaém.....	32
Figura 10: Mapa de distribuição de Manganês no estuário Serinhaém.....	33
Figura 11: Mapa de distribuição de Níquel no estuário Serinhaém.....	34
Figura 12: Mapa de distribuição de Chumbo no estuário Serinhaém.....	35
Figura 13: Mapa de distribuição de Zinco no estuário Serinhaém.....	36

Índice de tabelas

Tabela 1: Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem em UTM na quadrícula 24K.....	25
Tabela 2: Limite de quantificação dos metais analisados.....	26
Tabela 3: Média e desvio padrão da concentração dos metais nos sedimentos após a contaminação com óleo.....	28
Tabela 4: Média da concentração dos metais nos sedimentos antes da contaminação com óleo.....	28
Tabela 5: Concentração de metais no Estuário do Serinhaém e na Bacia do Rio Juliana.....	37
Tabela 6: Comparativo do aumento da concentração de metais após a contaminação com óleo em diferentes ecossistemas.....	38
Tabela 7: Valores de TEL e PEL.....	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 ESTUÁRIOS.....	13
1.2 SEDIMENTOS.....	14
1.3 ELEMENTOS TRAÇO.....	15
1.4 ELEMENTOS TRAÇO NO PETRÓLEO.....	16
1.5 DERRAMAMENTO DE ÓLEO CRU NA REGIÃO COSTEIRA DO BRASIL.....	18
2 OBJETIVO.....	21
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3 METODOLOGIA.....	21
3.1 ÁREA DE ESTUDO.....	21
3.2 AMOSTRAGEM.....	24
3.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	26
3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	26
3.5 ESPACIALIZAÇÃO DOS METAIS.....	27
4 RESULTADOS.....	28
4.1 ANÁLISES QUÍMICAS.....	28
4.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	29
4.3 ESPACIALIZAÇÃO DOS METAIS.....	31
5 DISCUSSÃO.....	37
6 CONCLUSÃO.....	42
REFERÊNCIAS.....	43

LISTA DE ABREVIações

Al – Alumínio

Ba – Bário

Cu – Cobre

Fe – Ferro

Mn – Manganês

Ni – Níquel

Pb – Chumbo

V – Vanádio

Zn – Zinco

ANOVA – Análise de variância

APA – Área de Proteção Ambiental

ICP-OES - Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário

MMA – Ministério do Meio Ambiente

PAH – Hidrocarboneto aromático policíclico

PEL- Nível de efeito provável

TEL- Nível de efeito no limite

UEFS – Universidade Estadual de Feira de Santana

UFBA – Universidade Federal da Bahia

UTM – Universal transversa de mercator

VOCs – Compostos Orgânicos Voláteis

ZTM – Zona de turbidez máxima

RESUMO

Entre agosto de 2019 e janeiro de 2020, manchas de petróleo cru atingiram diversas praias do litoral brasileiro. O petróleo bruto é composto por diversos elementos que apresentam várias toxinas como compostos orgânicos voláteis (VOCs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), sulfeto de hidrogênio e metais pesados. Os metais mais abundantes no petróleo são níquel, vanádio e ferro com altas concentrações. Também estão presentes outros metais em menores concentrações. O estuário é um dos ambientes que podem ter sido impactados com esse acidente, uma das formas de avaliar a concentração de metais traço nesse meio é utilizando os sedimentos. Como as manchas de petróleo atingiram a praia de Pratigi, próximo ao estuário de Serinhaém, que está inserido em um Área de Proteção Ambiental, este trabalho visou contribuir com a avaliação de possíveis alterações sofridas nesse ambiente. Onde o objetivo foi avaliar as alterações nas concentrações de elementos traço nos sedimentos do estuário do Rio Serinhaém. Na metodologia, as amostras de sedimentos do estuário foram coletadas em junho de 2021 e as amostras foram encaminhadas ao laboratório LEPETRO da UFBA, onde foram realizadas extrações parciais de sedimento em triplicata para determinação de metais no ICP-OES. A seguir, foram feitas análises de variância seguidas de teste de Tukey para comparar as concentrações de metais antes e depois da contaminação utilizando o software R. Posteriormente, foram realizadas a distribuição espacial da concentração dos elementos no estuário utilizando o método de Krigagem com o software ArcGIS. Os resultados obtidos apresentam um aumento na concentração de quase todos os metais, com exceção do zinco. Quanto à distribuição espacial da concentração dos elementos, a porção mais interna do estuário apresenta maior concentração de quase todos os metais, onde a granulometria é caracterizada por frações mais grossas de lama, mais argilosas, exceto chumbo. Comparando os resultados obtidos com os valores de TEL e PEL do Protocolo Canadense de qualidade de sedimento, pode-se concluir que a concentração dos metais encontradas não causam riscos à biota local.

Palavras-chave: Petróleo. Metais traço. Estuário. Sedimento.

ABSTRACT

Between August 2019 and January 2020, slicks of crude oil reached several beaches along the Brazilian coast. Crude oil is composed of several elements that present various toxins such as volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), hydrogen sulfide and heavy metals. The most abundant metals in petroleum are nickel, vanadium and iron with high concentrations. Other metals are also present in lower concentrations. The estuary is one of the environments that may have been impacted by this accident, one of the ways to assess the concentration of trace metals in this environment is using sediments. As the oil slicks reached Pratigi beach, close to the Serinhaém estuary, which is located in an Environmental Protection Area, this work aimed to contribute to the assessment of possible changes suffered in this environment. Where the objective was to evaluate the changes in the concentrations of trace elements in the sediments of the Serinhaém River estuary. In the methodology, sediment samples from the estuary were collected in June 2021 and the samples were sent to the LEPETRO laboratory at UFBA, where partial sediment extractions were carried out in triplicate for metal determination at the ICP-OES. Then, analyzes of variance were performed followed by Tukey's test to compare the concentrations of metals before and after contamination using the R software. Subsequently, the spatial distribution of the concentration of the elements in the estuary was carried out using the Kriging method with the software ArcGIS. The results obtained show an increase in the concentration of almost all metals, with the exception of zinc. As for the spatial distribution of the concentration of elements, the innermost portion of the estuary has a higher concentration of almost all metals, where the granulometry is characterized by thicker fractions of mud, more clayey, except for lead. Comparing the results obtained with the TEL and PEL value of the Canadian Sediment Quality Protocol, it can be concluded that the concentration of the metals found do not pose risks to the local biota.

Key words: Petroleum. Trace metals. Estuary. Sediment.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Estuários

O termo estuário tem origem latina “*aestuarium*” que significa onda ou maré abrupta de grande altura, que indica um ambiente muito dinâmico. Os estuários são ambientes de transição entre continente e oceano, encontro do rio com o mar (Miranda *et al.*, 2012).

A definição de estuário foi feita por diversos autores como Pritchard (1967), Fairbridge (1980), Cameron e Pritchard (1963) e Caspers (1967), de acordo com suas características e processos essenciais. O conceito de estuário mais utilizado foi proposto por Cameron e Pritchard (1963): “Estuários são corpos de água costeiros semi-fechados que têm uma ligação livre com o mar e nos quais a água do mar se dilui, de forma mensurável, com água doce proveniente da drenagem terrestre” (Silva, 2000).

Os estuários são ambientes altamente resilientes que sofrem grandes interferências antrópicas e ainda assim são atrativos para espécies selvagens. Além disso, oferece serviços ecossistêmicos exclusivos, como por exemplo, o aprisionamento de elementos traços nos sedimentos, oferecendo benefícios para a humanidade e manutenção da saúde do ecossistema marinho (Elliott e McLusky, 2002).

A interação da descarga do rio com a maré, determina o padrão da circulação básica do estuário e o grau da estratificação vertical e longitudinal. A dinâmica das marés é o principal mecanismo para a introdução do sal, sedimentos, nutrientes e outras substâncias do mar adjacente aos estuários. As marés apresentam um papel importante na distribuição destes componentes dentro dos estuários e a exportação definitiva dos materiais continentais e estuarinos ao mar (Perillo, 2009).

No ambiente estuarino há diversos padrões de circulação e misturas de massas de águas que explica as interações entre águas fluviais e marinhas e sedimentos continentais e marinhos através do gradiente de salinidade e densidade, sendo um desses padrões a zona de turbidez máxima (ZTM). Os diferentes padrões

de circulação afetam diretamente o transporte das partículas, nutrientes e oxigênio e os ciclos biogeoquímicos. Além disso, os diferentes padrões de circulação criam um ambiente com alta diversidade biológica, que em condições naturais são mais produtivos do que rios e oceanos em termos biológicos devido a alta concentração de nutrientes que favorecem a produção primária (Jordan, 2012, Miranda *et al.*, 2012).

A ZTM no estuário é uma região que apresenta alta concentração de sedimentos em suspensão, em comparação com zonas situadas a montante e a jusante, que podem ser depositados temporariamente, erodidos e ressuspensos. A dinâmica dos sedimentos em suspensão na ZTM atua no desenvolvimento morfológico do canal e dos cardumes, bem como no transporte de nutrientes e poluentes, que serão depositados no fundo do estuário ou exportados para o oceano adjacente. Além disso, a ZTM influencia também no controle da produção primária devido a diminuição da entrada de luz na coluna d'água (Teng *et al.*, 2021).

Os sedimentos são elementos altamente relevantes nos estuários, pois eles são as principais fontes e sumidouros de substâncias tóxicas nos ecossistemas aquáticos. Dentre os principais poluentes estão os metais tóxicos, que são adsorvidos na água e se acumulam nos sedimentos. Os metais tóxicos apresentam características citotóxicas e nocivas, que podem causar graves danos a organismos, inclusive humanos (Liu *et al.*, 2016).

1.2 Sedimentos

Sedimento é definido como material desagregado sólido originado da fragmentação de rochas, erosão costeira ou calcificação de sais minerais dissolvidos na água, sendo transportado e depositado por agentes geológicos, como ventos, rios e geleiras (Nascimento, 2013; Lima *et al.*, 2015).

Os sedimentos podem ser divididos em continentais e marinhos, apresentam diversas características de acordo com sua origem, composições químicas, mineralógicas, granulométricas, distribuição geográfica e taxa de sedimentação. Essas particularidades são utilizadas para realizar classificações (Libes, 2009).

Os sedimentos marinhos podem ser considerados sumidouro importante para uma série de contaminantes orgânicos antropogênicos, incluindo hidrocarbonetos de petróleo após um derramamento acidental de óleo. A degradação desses compostos depende em grande parte da atividade das comunidades microbianas sedimentares ligadas aos ciclos biogeoquímicos, em que elementos abundantes como ferro e enxofre são transportados entre suas formas oxidadas e reduzidas (Viggi *et al.*, 2017).

O processo de formação dos sedimentos ocorre através do intemperismo e erosão, onde o intemperismo atua no desgaste da superfície de rochas, podendo ser físico, químico ou biológico. A erosão é o processo de remoção do produto do intemperismo (Suguio, 1980).

A deposição de sedimentos nos estuários desperta uma preocupação ambiental, devido ao alargamento do canal e a intrusão salina, que podem causar mudanças morfológicas significativas. O sedimento depositado pode entrar em contato com água poluída e se tornar uma fonte de poluição de produtos perigosos, restaurando a qualidade das águas superficiais (Zhang, Mao, 2015).

Os sedimentos são compostos por diversos minerais, que indicam sua origem. Além dos minerais de origem, outros metais podem ser agregados durante os processos de transporte e deposição. De acordo com as características de absorção e acumulação de metais, os sedimentos podem ser considerados grandes reservatórios de metais dentro do sistema estuarino e são utilizados como objeto de monitoramento ambiental. Além do mais, o monitoramento realizado através de sedimentos torna-se favorável devido à facilidade de coleta de amostras, manuseio e análises químicas (Bradi, Aston, 1983; Hortellani, 2008; Silva, 2018).

1.3 Elementos traço

Os metais estão naturalmente dispostos na superfície da Terra na forma de rochas e minerais, ambiente geoquímico primário. Através de processos de meteorização e atividades humanas, os elementos são dispersos no ambiente geoquímico secundário, que é composto por solo, água e sedimentos (McBratney, Mendonça, 2003; Oliveira, Marins, 2011).

Os metais depois de disponibilizados no ambiente são distribuídos de diversas formas e espécies químicas, sobretudo quando se trata de sedimentos superficiais em ecossistemas aquáticos fluviais. Esta distribuição é realizada principalmente através de íons solúveis, íons facilmente trocáveis, complexos orgânicos e inorgânicos solúveis e insolúveis, precipitados de hidróxido de metais, precipitados de hidróxido mangânico, sulfetos insolúveis, ferro coloidal e forma residual (Horowitz, 1991).

Os sedimentos funcionam como fontes e como reservatórios de metais nos ambientes aquáticos, de acordo com sua composição (argilo-minerais, óxido-hidróxidos, e matéria orgânica), interagem com os metais presentes no meio, removendo-os da coluna d'água ou adicionando-os a ela (Du Laing *et al.*, 2009). A mobilização de metais ou a ausência desses nos sedimentos dos ecossistemas aquáticos dependem de fatores esses que determinam a qualidade e força de sua ligação, como do tamanho das partículas e da natureza química dos sedimentos (Noronha, 2011).

Os metais são mobilizados na água de diferentes formas, como formação de complexos, adsorção, dessorção, reações redox e distúrbios físicos, que influenciam a forma química que o metal se encontra disponível. A adsorção é o principal mecanismo que atua no deslocamento desses íons na água, que faz com que os metais sejam ligados quimicamente às partículas em suspensão e sejam carreados para os oceanos através dos rios. Esse processo de transporte de partículas adsorvidas ocorre naturalmente através dos ciclos biogeoquímicos e podem ser alterados de acordo com as atividades antrópicas (Kennish, 2002; Du Laing *et al.*, 2009).

1.4 Elementos traço no petróleo

O petróleo bruto é composto por diversos elementos que apresentam toxicidade, como compostos orgânicos voláteis (VOCs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), sulfeto de hidrogênio e metais pesados (Pena *et al.*, 2020). Os metais mais abundantes no petróleo são níquel, vanádio e ferro com concentrações

que variam entre 10 ppm e 1000 ppm. Também estão presentes em menores concentrações arsênio, bário, chumbo, estanho, prata, cobre, cobalto, molibdênio, titânio e zinco (Caumette *et al.*, 2009).

No petróleo, os metais são encontrados como micronutrientes ligados a resinas heteronucleares, metalorgânicos ou na forma de sais associados ao óleo ou dispersos na água e na partícula de argila, em concentrações que variam de ng.g-1 a ug.g-1. É comum encontrar metais em ambientes próximo ao local de refino, às vezes junto com outros metais que não estão ligados diretamente ao petróleo, como alumínio (Al), manganês (Mn) e bário (Ba), que participam nos processos de transporte e distribuição dos metais do petróleo disponibilizado nos processos de manutenção da planta de extração e refino (Moreira *et al.*, 2013).

A determinação de elementos traço no petróleo bruto fornece aos pesquisadores importantes que lhes possibilitam prever as características geoquímicas da fonte e origem, como um meio de entender o ambiente de deposição e maturidade, migração e/ou tipo da rocha geradora, entre outros parâmetros relacionados ao processo geológico de formação de petróleo bruto (Udoh *et al.*, 1992).

Os metais traços são considerados biomarcadores das rochas geradoras. Além disso, a determinação de íons metálicos em óleos crus tem importância ambiental e industrial. Por exemplo, íons metálicos como vanádio (V), níquel (Ni), cobre (Cu) e ferro (Fe) agem como inibidores de catalisação durante o processo de craqueamento catalítico no refino de petróleo bruto (Karim *et al.*, 2015).

A produção do petróleo envolve várias etapas desde a obtenção do petróleo bruto até a transformação e obtenção dos produtos finais como gasolina e diesel. Todas as etapas desse processo podem gerar impactos ambientais a partir dos aspectos ambientais, como vazamento de dutos e tanques, colisão entre navios e despejo no mar, entre outros (Martins *et al.*, 2015). Os impactos ambientais decorrentes de vazamento de óleo podem se apresentar como morte de peixes por asfixia, intoxicação de mamíferos, dificuldade de voo e controle térmico nas aves, alterações de comunidades biológicas a partir da migração forçada (D'Agosto, 2015; Selley, 2016).

1.5 Derramamento de óleo cru na região costeira do Brasil

De agosto de 2019 a março de 2020, manchas de petróleo foram encontradas na região costeira do Brasil, no nordeste e parte do sudeste, atingindo centenas de municípios. A princípio informações sobre a origem, quantidade, quando e como ocorreu o derramamento eram desconhecidas. Posteriormente, relatórios oficiais brasileiros divulgaram que o material encontrado apresentava características compatíveis com petróleo bruto venezuelano, porém nenhum acidente foi relatado por petroleiros que estariam transportando petróleo venezuelano ou qualquer outro óleo nesse período. Este derramamento de óleo é considerado o pior desastre ambiental na região costeira da história do Brasil e um dos maiores do mundo. (Lourenço *et al.*, 2020).

Além disso, foram feitos estudos por Oliveira *et al.*, 2020, com o objetivo de identificar a origem do petróleo através de técnicas de cromatografia e análises de isótopos de carbono de amostras coletadas nas praias do estado da Bahia e de Sergipe. Os resultados das análises feitas nas amostras coletadas foram comparados com amostras de petróleo bruto produzidos no Brasil, no Oriente Médio, na Nigéria e na Venezuela. A pesquisa concluiu que os resultados obtidos eram compatíveis com o petróleo da Venezuela.

As rochas geradoras e o petróleo das bacias de exploração da Venezuela são caracterizadas pelo alto teor de Níquel, Vanádio e Enxofre (Lopez & Salvador, 2017). Um estudo realizado na região costeira da Venezuela com objetivo de determinar a concentração de metais em sedimentos em regiões de exploração de petróleo constatou a presença de 9 metais (bário, mercúrio, cobre, níquel, cromo, cádmio, zinco, chumbo e vanádio) e definiu seus graus de contaminação, onde apenas o cádmio apresentou enriquecimento muito severo (Ramos, Verde, Garcia, 2021).

Mais de 5 mil toneladas de óleo foram retirados das praias, mangues e corais de recife unindo esforços da sociedade civil, organizações não governamentais, governos municipais e Petrobrás. (Brum *et al.*, 2020). Além disso, parte do óleo pode estar aprisionado em sedimentos marinho, estruturas como recife e regiões

marinhas rasas, que podem ressuspender e voltar a coluna d'água de acordo com eventos meteorológicos (Lourenço *et al.*, 2020).

De acordo com Magris e Giarrizzo (2020), todos os habitats costeiros, como estuários, manguezais, praias, planícies de maré e recife foram expostos ao resíduo de óleo, contudo os impactos ainda são desconhecidos.

As primeiras manchas de óleo apareceram no litoral do estado da Paraíba em 2019, em seguida as manchas se estenderam ao longo da costa brasileira até o estado do Rio de Janeiro, na praia de Grussaí no município de São João da Barra. Diante do desastre, o estado da Bahia apresentou mais locais atingidos pelas manchas de óleo, sendo 31 municípios afetados de acordo com a Figura 1. A praia do Pratigi, na cidade de Ituberá, foi um dos locais alcançados no estado da Bahia, onde a contaminação permaneceu durante mais de 30 dias (Silva *et al.*, 2020). A faixa litorânea de Salvador a Ilhéus apresenta maior sensibilidade ao óleo devido aos grandes canais de maré/estuários, que são os casos da Baía de Camamu e da Baía de Todos os Santos (MMA, 2012).

2 OBJETIVO

Avaliar as alterações nas concentrações de elementos traço em sedimentos do estuário do Serinhaém (BA), tendo em vista que esta região sofreu impacto da mancha de petróleo que atingiu a costa brasileira em 2019.

2.1 Objetivos específicos

- Determinar as concentrações de Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em sedimentos do estuário do Serinhaém;
- Comparar as concentrações do presente estudo com os dados obtidos na dissertação de Pereira (2016) que descreveram a variação destes elementos, tentando avaliar as modificações destas concentrações após o impacto da mancha de óleo;
- Espacializar a distribuição das concentrações dos elementos estudados;
- Avaliar se as concentrações de elementos traço mensuradas podem vir a causar riscos à biota local.

3 METODOLOGIA

3.1 Área de estudo

O estuário do Serinhaém está localizado no município de Ituberá, na parte costeira do estado da Bahia, dentro da Área de Proteção Ambiental (APA) de Pratigi, localizado no sul do estado da Bahia, no município de Ituberá, desaguando na Baía de Camamu. A APA do Pratigi foi criada em 02 de abril de 1998, através do decreto estadual de nº 7.272, com o objetivo de preservar a biodiversidade local, com área total 85.686 de extensão (Gonçalves, 2014; Pereira, 2016).

A APA do Pratigi é dividida em três unidades ou ecopolos de acordo com a variação da paisagem. O Ecopolo I é a região de cordilheiras, no Ecopolo II situam-

se os vales e a bacia hidrográfica do Rio Juliana e o Ecopolo III, Figura 2, localiza-se na região costeira, onde está inserido o estuário do Rio Serinhaém (Santos, 2015).

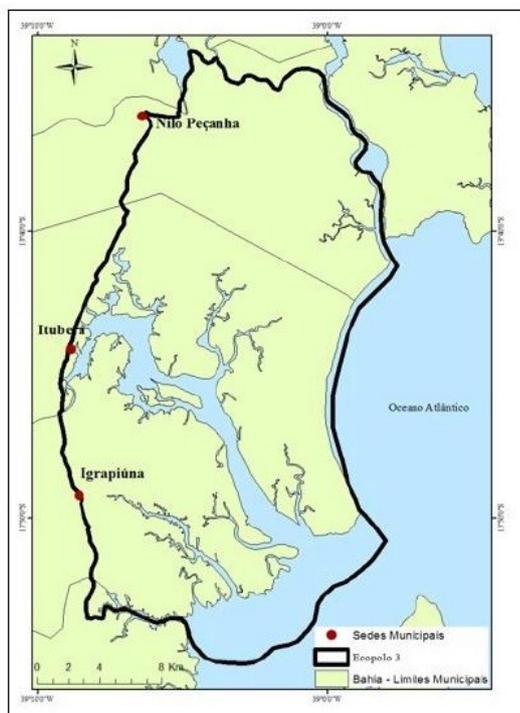


Figura 2: Estuário do Rio Serinhaém.

Fonte: Santos (2015).

Quanto ao uso e ocupação do solo do Ecopolo III, observa-se que há predomínio de remanescentes florestais. Além disso, nota-se que há áreas de restingas e consórcio de monoculturas de espécies arbóreas e capoeiras, além da presença marcante de áreas de manguezais em todo o seu entorno (Pereira, 2016).

As principais atividades econômicas da região são a pesca, mariscagem e extração de piaçava, coco e dendê. Além disso, outras atividades como pequenos comércios locais, como restaurantes e barracas de praia tem sido consolidadas em Pratigi e Barra do Serinhaém, onde há fluxo de turistas (Ituberá, 2008).

O clima da região da APA é caracterizado como tropical com elevadas precipitações. As temperaturas médias anuais variam entre 21° C e 25°C. A umidade relativa média gira em torno de 80% a 90%, e diminui no sentido leste-oeste, à medida que aumenta a distância do litoral. O regime pluviométrico é regular, com

chuvas abundantes e bem distribuídas ao longo do ano, com médias anuais superiores a 1750mm, sendo os meses de março a junho os de maior pluviosidade (MDA, 2010).

As descargas e vazões médias do rio Serinhaém foram determinadas a partir de dados fornecidos pelo posto fluviométrico de Ituberá de 1969 a 2002, com vazão de $16,52 \text{ m}^3 \cdot \text{S}^{-1}$ para estações menos chuvosas (agosto a fevereiro) e $18,08 \text{ m}^3 \cdot \text{S}^{-1}$ para estações mais chuvosas (março a julho), (Amorim, 2005).

O estuário do serinhaém foi classificado a partir da salinidade (classificação de Pritchard – 1967) como positivo, onde a descarga de água fluvial e a precipitação excedem a evaporação, sendo a salinidade menor que da água de mar; e a partir dos padrões de circulação (Hansen e Rattray, 1966 adaptado por Bowden, 1980), como bem misturado ou verticalmente homogêneo, quando o gradiente de salinidade é apenas longitudinal; ocorre quando há maré muito intensa $RT/P < 0.1$ (Santana, 2016).

Em relação a morfologia de fundo, o estuário Serinhaém apresenta um padrão sinuoso em direção a foz, com variações de profundidade, áreas escarpadas, e patamares em sentido longitudinal, enquanto no sentido transversal a margem sul do estuário apresentou áreas de menor profundidade em relação a margem norte. Quanto a granulometria, este estuário é composto por sedimentos de areia fina associada a areia muito fina e sedimentos lamosos, onde as frações granulométricas da lama estão distribuídas na Figura 3 (Santos, 2015).

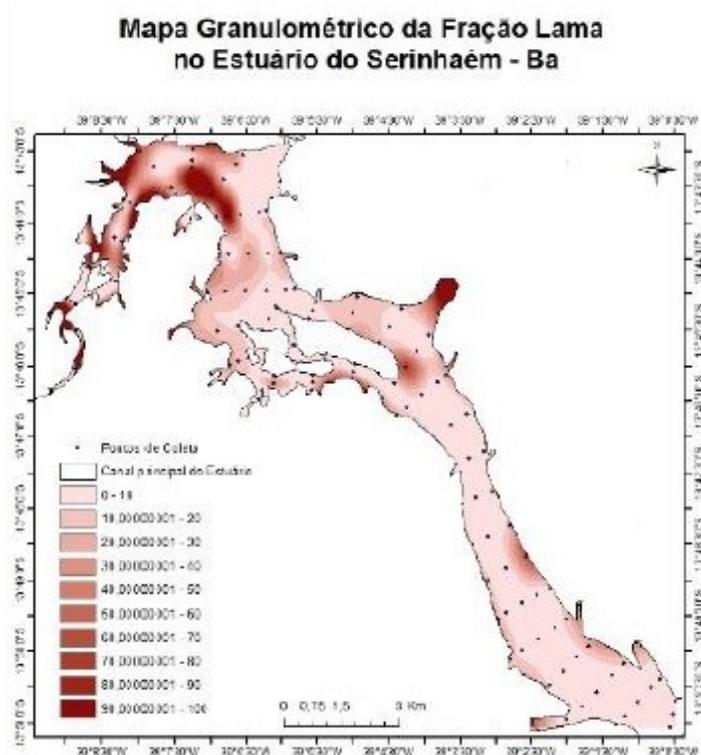


Figura 3: Mapa granulométrico da fração lama no estuário Serinhaém

Fonte: Santos (2015).

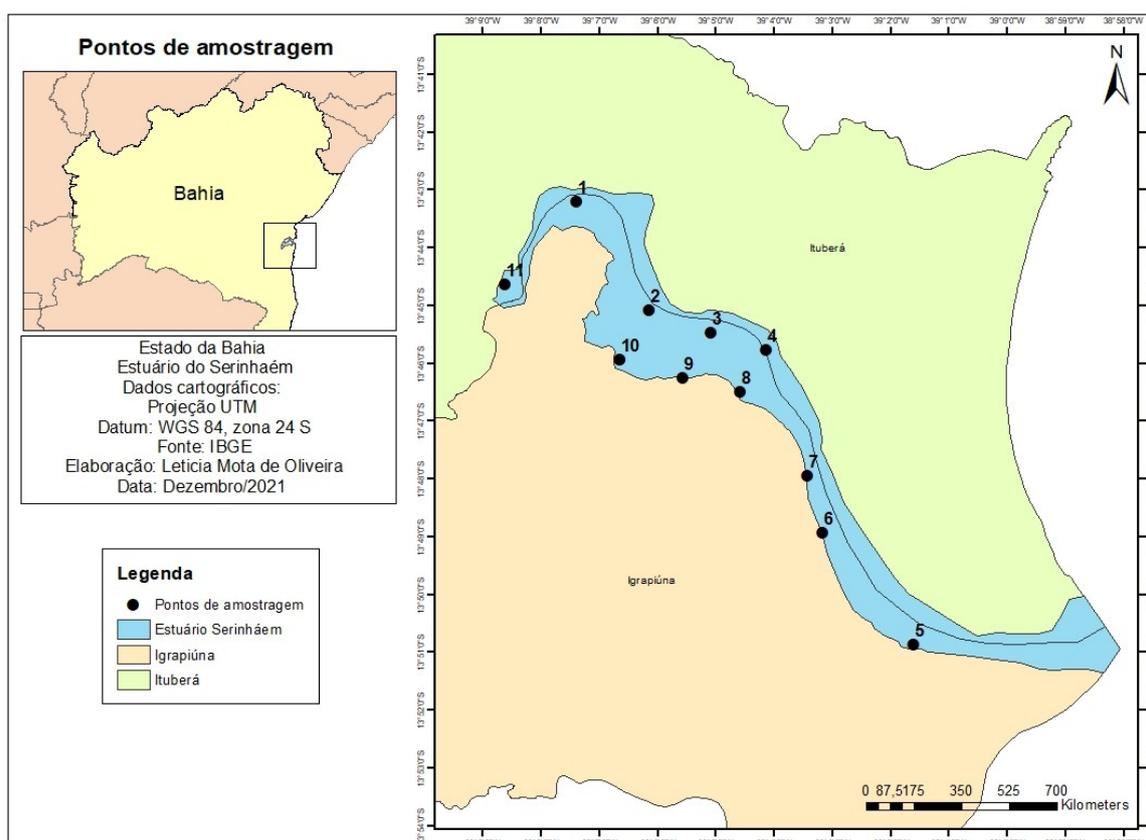
3.2 Amostragem

As amostras de sedimentos do estuário do Rio Serinhaém – BA foram coletadas em 11 pontos, cujo as coordenadas são apresentadas na Tabela 1, em junho de 2021, pela equipe do Laboratório de Geoquímica e Catálise Ambiental da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS) – BA, nos mesmos pontos amostrados na dissertação de Pereira (2016), Figura 4.

Tabela 1: Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem em UTM na quadrícula 24K.

Ponto	Longitude	Latitude
P1	486683,45	8483258,67
P2	488932,24	8479778,57
P3	490849,70	8479053,93
P4	492548,02	8478536,30
P5	497107,31	8469134,60
P6	494296,00	8472695,50
P7	493837,30	8474500,69
P8	491762,90	8477180,26
P9	489973,50	8477634,20
P10	488041,76	8478210,00
P11	484468,72	8480593,77

Fonte: Autoria própria.

**Figura 4:** Pontos de coleta de sedimentos.

Fonte: Autoria própria.

3.3 Procedimentos analíticos

As amostras foram preparadas e analisadas no Laboratório LEPETRO, especializado em geoquímica ambiental e geoquímica do petróleo, da Universidade Federal da Bahia (UFBA). As amostras foram analisadas em triplicata. Foi utilizado o método de extração parcial de sedimentos para determinação de metais (cobre, ferro, manganês, níquel, chumbo e zinco) no espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Para realizar a leitura dos elementos químicos foi feita uma curva de calibração para cada elemento. Posteriormente, as leituras foram feitas para vários metais ao mesmo tempo, quantificando suas respectivas concentrações em mg.kg^{-1} (miligrama por kilograma). Os limites de quantificação (LQM) para cada elemento estão descritos na tabela abaixo.

Tabela 2: Limite de quantificação dos metais analisados.

Elemento	LQM (mg.kg^{-1})
Cobre	0,25
Ferro	5,00
Manganês	0,25
Níquel	0,25
Chumbo	2,00
Zinco	0,25

Fonte: Autoria própria.

3.4 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software R (versão 4.0.2). Foram realizadas análises de variância (ANOVA) seguida de teste de Tukey para comparar as concentrações dos metais antes e depois da contaminação. Foi necessário ajustar os dados utilizando uma função de verossimilhança máxima (função *boxcox*; Pacote MASS; Venables e Ripley, 2002) para atender as premissas da ANOVA.

3.5 Espacialização dos metais

Os mapas de espacialização de metais foram elaborados utilizando o método de Krigagem Ordinária, que é um método geoestatístico de interpolação e disposição geográfica, onde há combinação linear de dados experimentais vizinhos com objetivo de obter estimativa em um ponto onde o dado não foi amostrado (Yamamoto, Landim, 2013). O método de Krigagem foi aplicado a partir das médias das concentrações dos metais obtidas nas análises químicas utilizando o software ArcGIS na versão 10.8. Os shapefiles utilizados para produzir esses mapas foram extraídos da base de dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

4 RESULTADOS

4.1 Análises químicas

As concentrações médias e desvio padrão dos metais analisados antes e após a contaminação estão apresentados, respectivamente, na Tabela 4 e na Tabela 3. A Tabela 3 traz os resultados das análises químicas em 2021, 2 anos após a contaminação com óleo no litoral do Brasil, enquanto os dados da Tabela 4 são resultados das análises das amostras coletadas 2014 para o trabalho de Pereira (2016).

Tabela 3: Média e desvio padrão da concentração dos metais nos sedimentos após a contaminação com óleo.

Ponto	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
P1	12,8 ± 0,09	32872 ± 322,65	139,7 ± 1,42	17,5 ± 0,56	21 ± 1,59	62 ± 1,11
P2	13,01 ± 7,49	44583,3 ± 4163,21	307,9 ± 70,91	16,1 ± 14,65	23,3 ± 13,36	85,8 ± 36,73
P3	10,94 ± 0,27	25899,8 ± 479,54	149,91 ± 2,42	15,25 ± 0,13	23,08 ± 1,58	53,51 ± 0,65
P4	12,96 ± 0,81	25358,6 ± 1069,28	141,85 ± 9,53	15,59 ± 1,19	24,64 ± 0,99	53,01 ± 3,15
P5	10,65 ± 1,09	25706,1 ± 1845,10	207,5 ± 17,6	13,9 ± 1,45	25,7 ± 2,87	52,3 ± 6,06
P6	11,07 ± 0,63	23617,8 ± 201,63	181,2 ± 2,68	13,2 ± 0,55	26,9 ± 1,23	48,5 ± 1,42
P7	8,22 ± 0,49	21658,1 ± 310,39	142,5 ± 4,59	8,1 ± 0,75	20,8 ± 0,91	39,4 ± 2,34
P8	9,96 ± 0,76	32142,8 ± 632,45	179 ± 6,28	15,2 ± 1,94	29,8 ± 1,76	71,5 ± 5,67
P9	10,96 ± 0,77	23827,4 ± 618,37	128,4 ± 7,42	15,4 ± 1,11	21,6 ± 1,46	49,9 ± 3,57
P10	11,48 ± 0,40	29397,8 ± 625,09	136,62 ± 4,66	12,96 ± 0,81	17,49 ± 1,08	62,83 ± 2,34
P11	23,19 ± 2,15	32465,3 ± 1372,57	129,26 ± 7,09	25 ± 1,89	25,06 ± 1,34	68,16 ± 4,13

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 4: Média da concentração dos metais nos sedimentos antes da contaminação com óleo.

Ponto	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
P1	5,37	16396,66	241,99	2,88	5,92	74,84
P2	17,92	21069,39	125,55	23,00	6,35	67,81
P3	5,06	14052,25	90,19	4,57	5,17	116,24
P4	3,87	24696,72	141,11	5,54	5,80	86,52
P5	9,91	16077,09	85,17	6,96	3,80	79,38
P6	3,55	8107,86	58,93	3,62	41,12	53,87
P7	15,03	12667,09	81,87	4,29	3,52	77,68
P8	2,95	12525,87	91,65	2,84	3,52	75,90
P9	2,78	8226,28	121,00	1,45	5,51	37,89
P10	4,81	8748,92	205,54	-	9,07	64,05
P11	2,93	6545,68	156,47	-	5,76	46,59

Fonte: Adaptado de Pereira (2016).

As concentrações dos metais foram classificadas em ordem decrescente $Fe > Mn > Zn > Pb > Ni > Cu$, de acordo com as análises de variância seguidas de teste de Tukey realizadas para comparação das médias das concentrações dos metais antes e depois da contaminação houve diferença significativa para todos os metais em todos os pontos. Quase todos os metais apresentaram aumento na concentração, com exceção do zinco.

4.2 Análises estatísticas

É possível observar essas diferenças de médias através dos gráficos abaixo, que mostram um aumento expressivo da concentração de todos os metais analisados, principalmente do ferro, Figura 5.

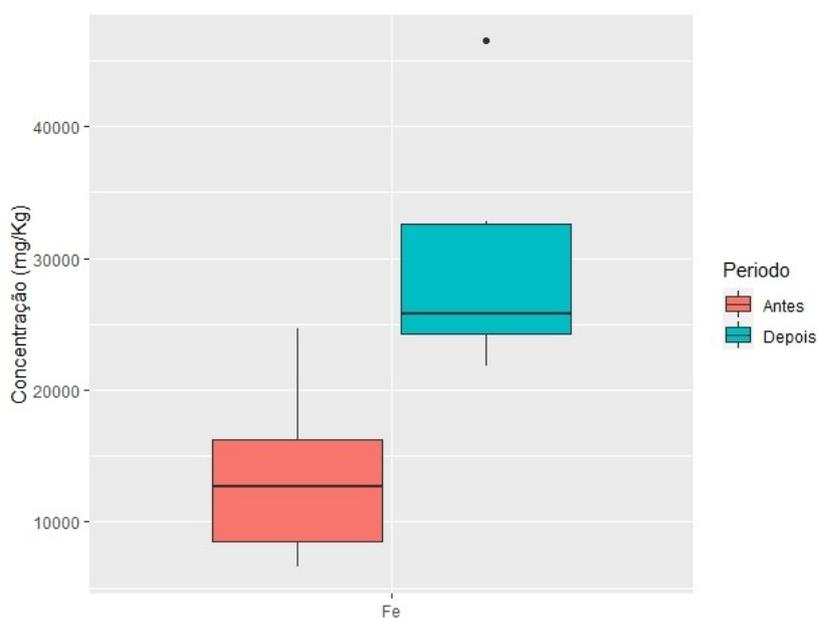


Figura 5: Concentrações de ferro antes e depois da contaminação.
Fonte: Autoria própria.

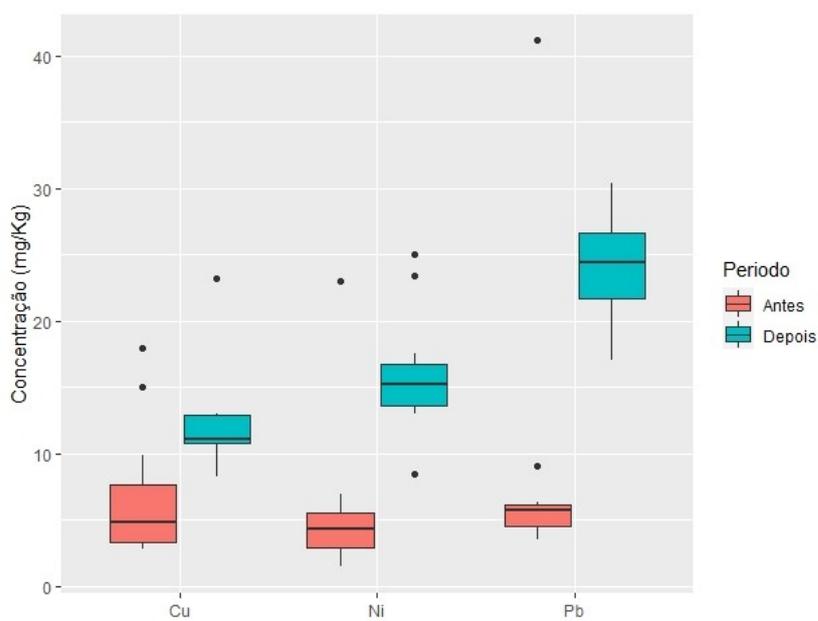


Figura 6: Concentrações de cobre, níquel e chumbo antes e depois da contaminação.

Fonte: Autoria própria.

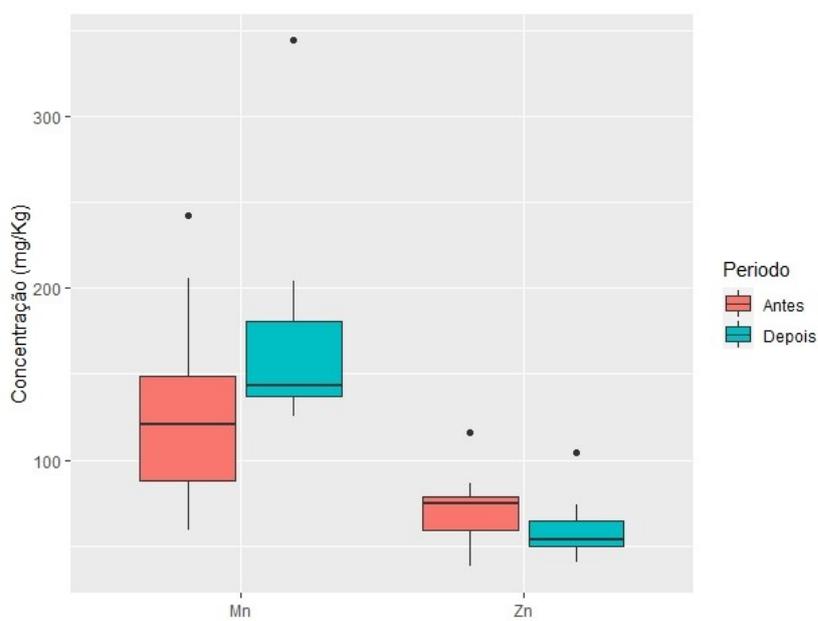


Figura 7: Concentrações de manganês e zinco antes e depois da contaminação.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Espacialização dos metais

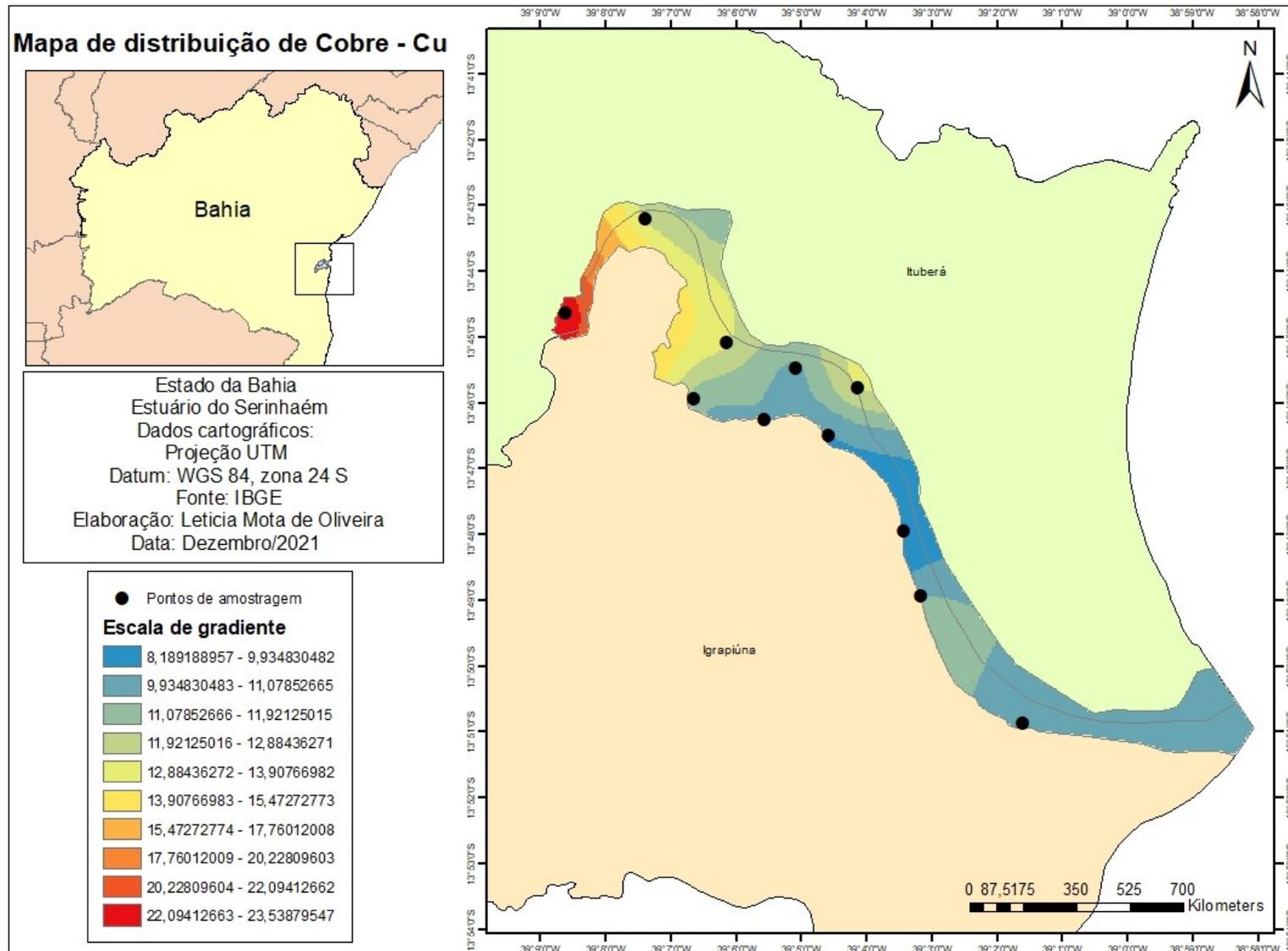


Figura 8: Mapa de distribuição de Cobre no estuário Serinhaém.

Fonte: Autoria própria.

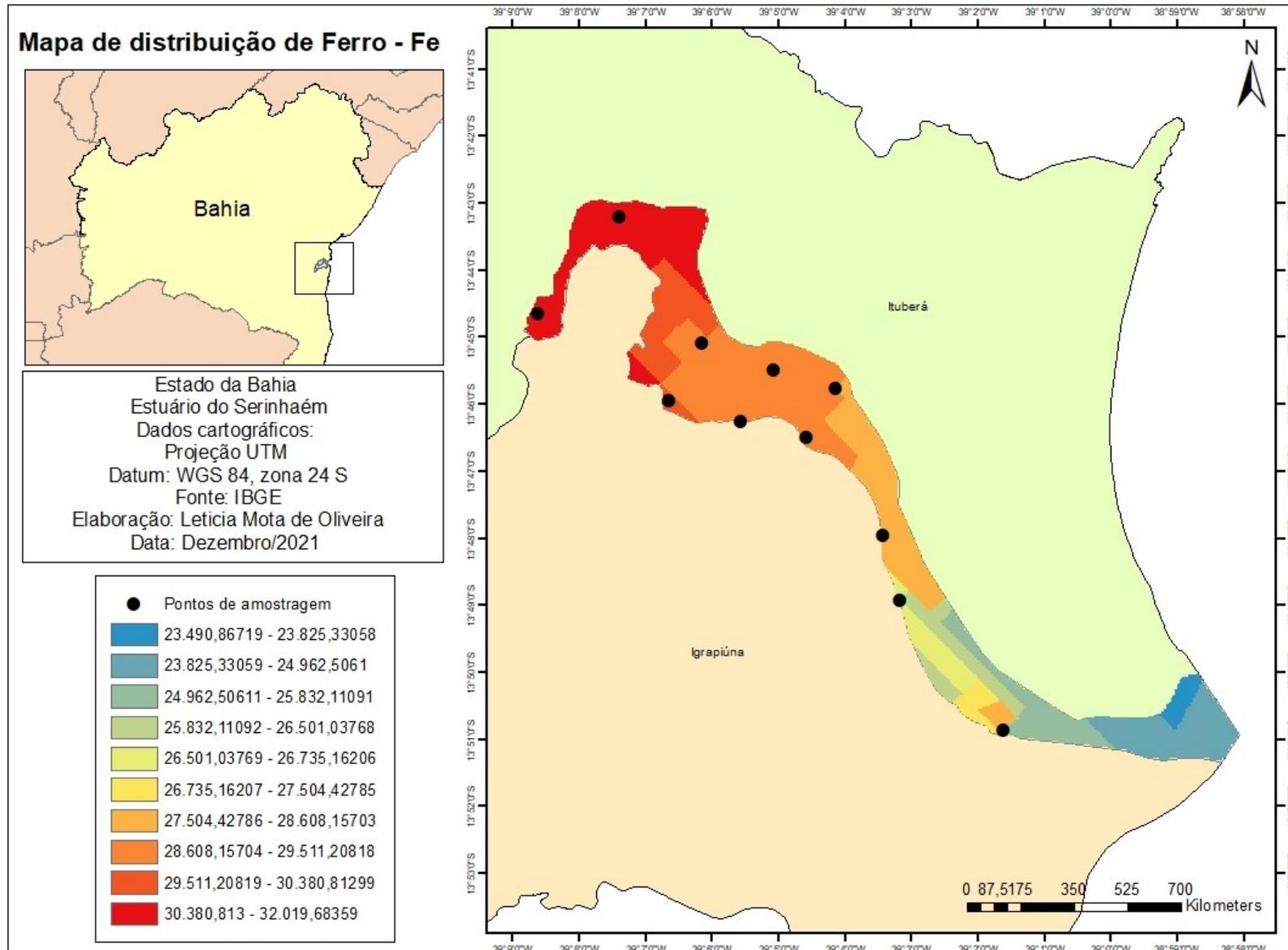


Figura 9: Mapa de distribuição de Ferro no estuário Serinhaém.

Fonte: Autoria própria.

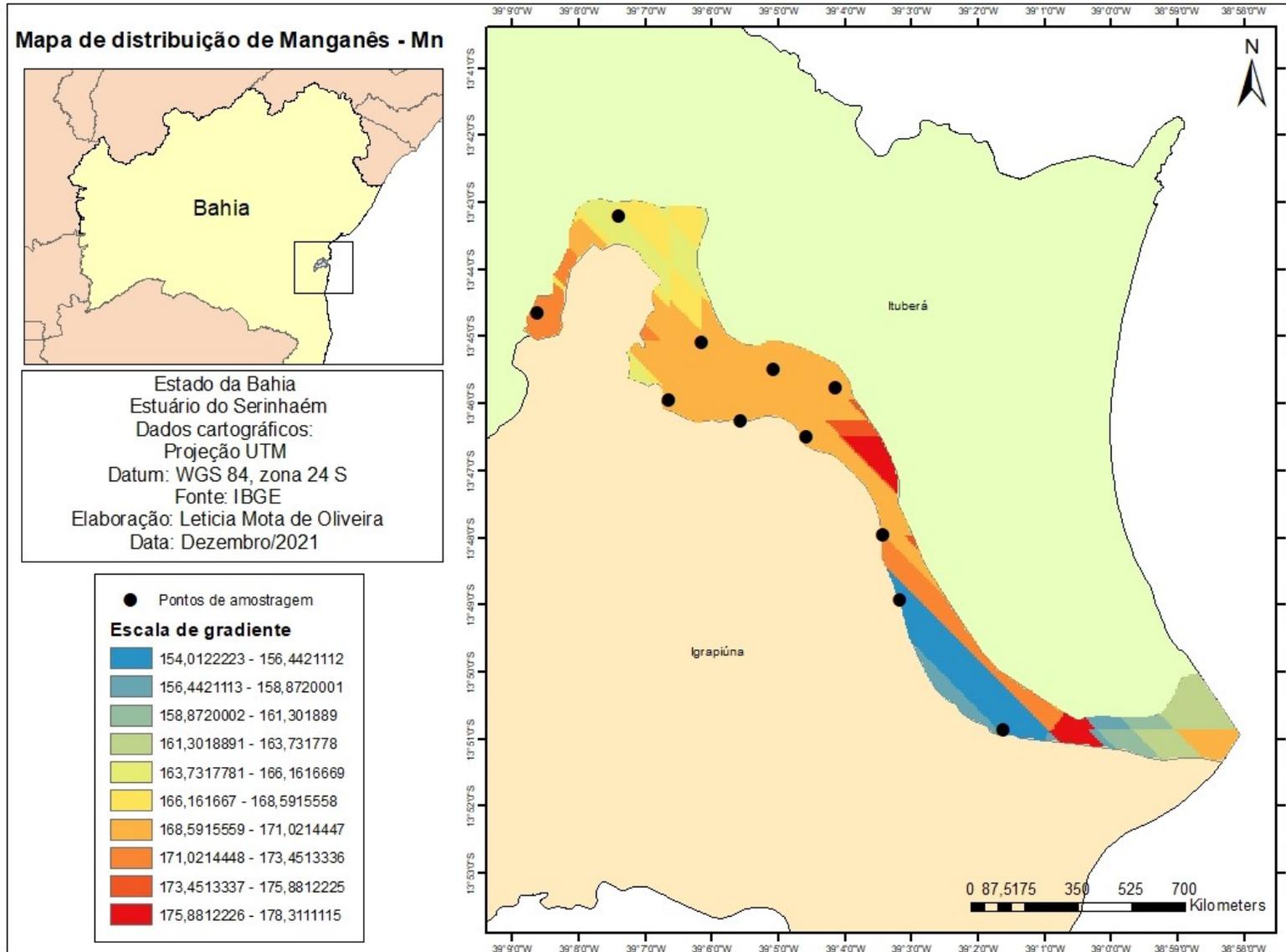


Figura 10: Mapa de distribuição de Manganês no estuário Serinhaém.

Fonte: Autoria própria.

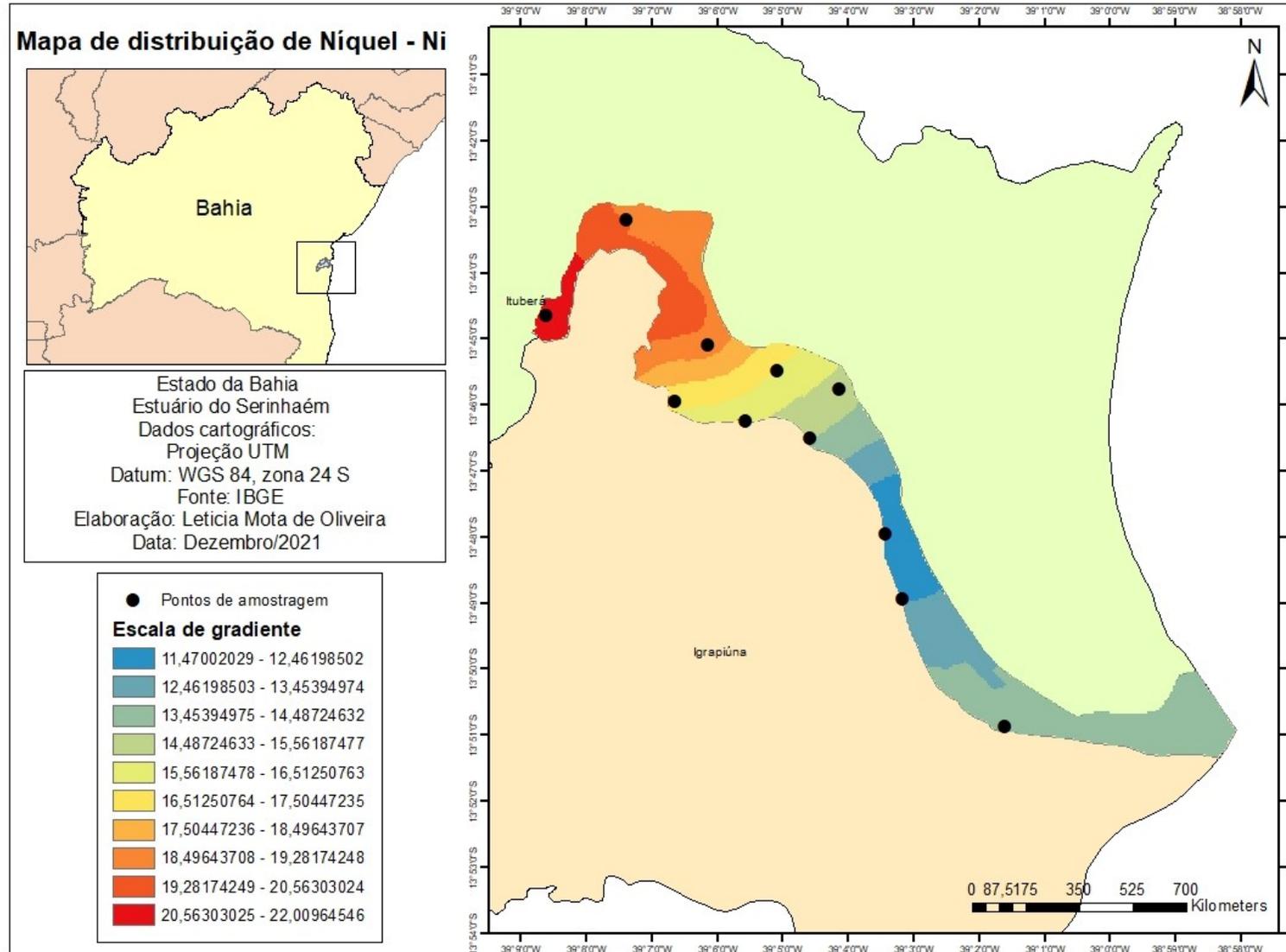


Figura 11: Mapa de distribuição de Níquel no estuário Serinhaém.

Fonte: Autoria própria

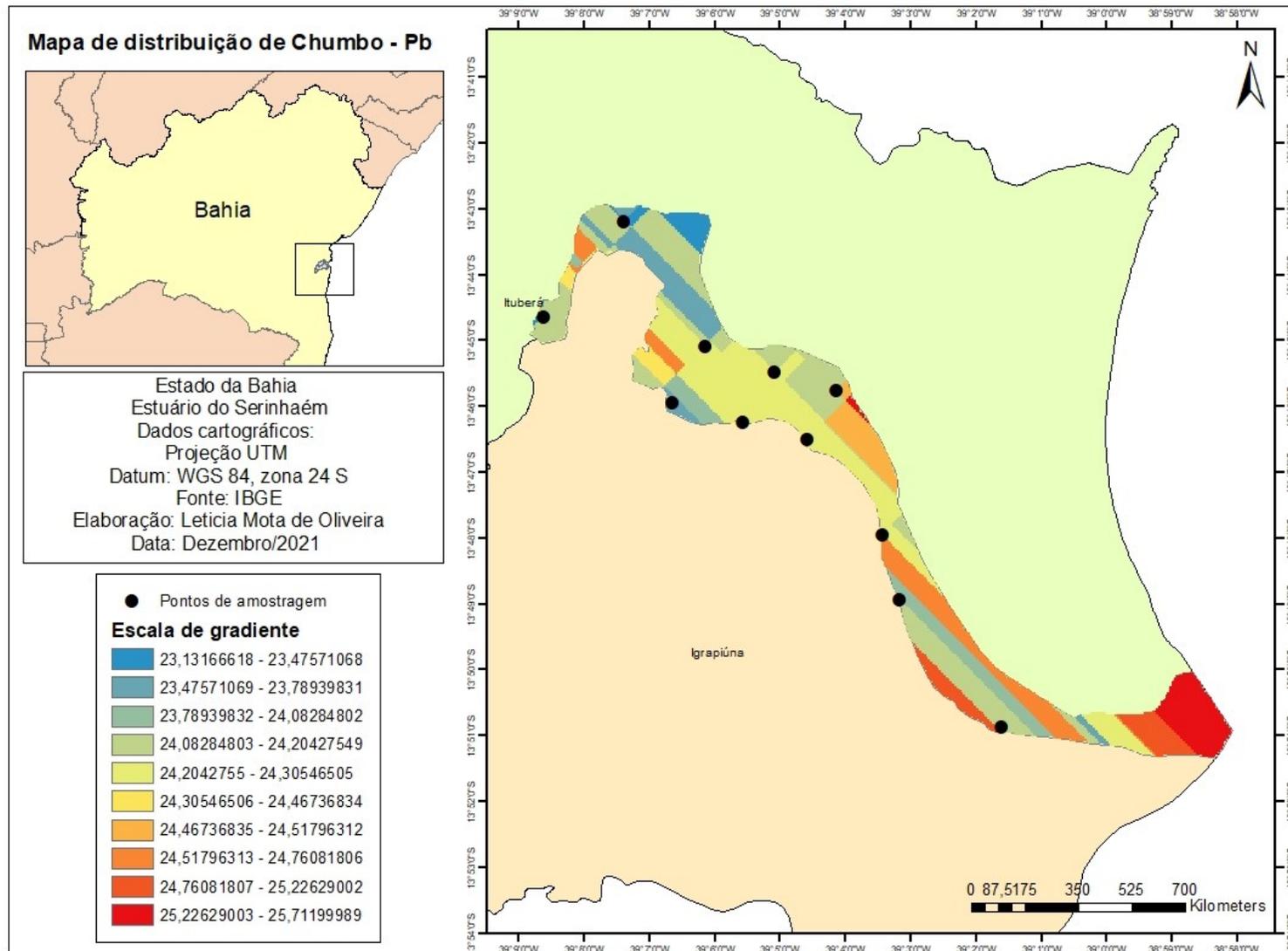


Figura 12: Mapa de distribuição de Chumbo no estuário Serinhaém.

Fonte: Autoria própria.

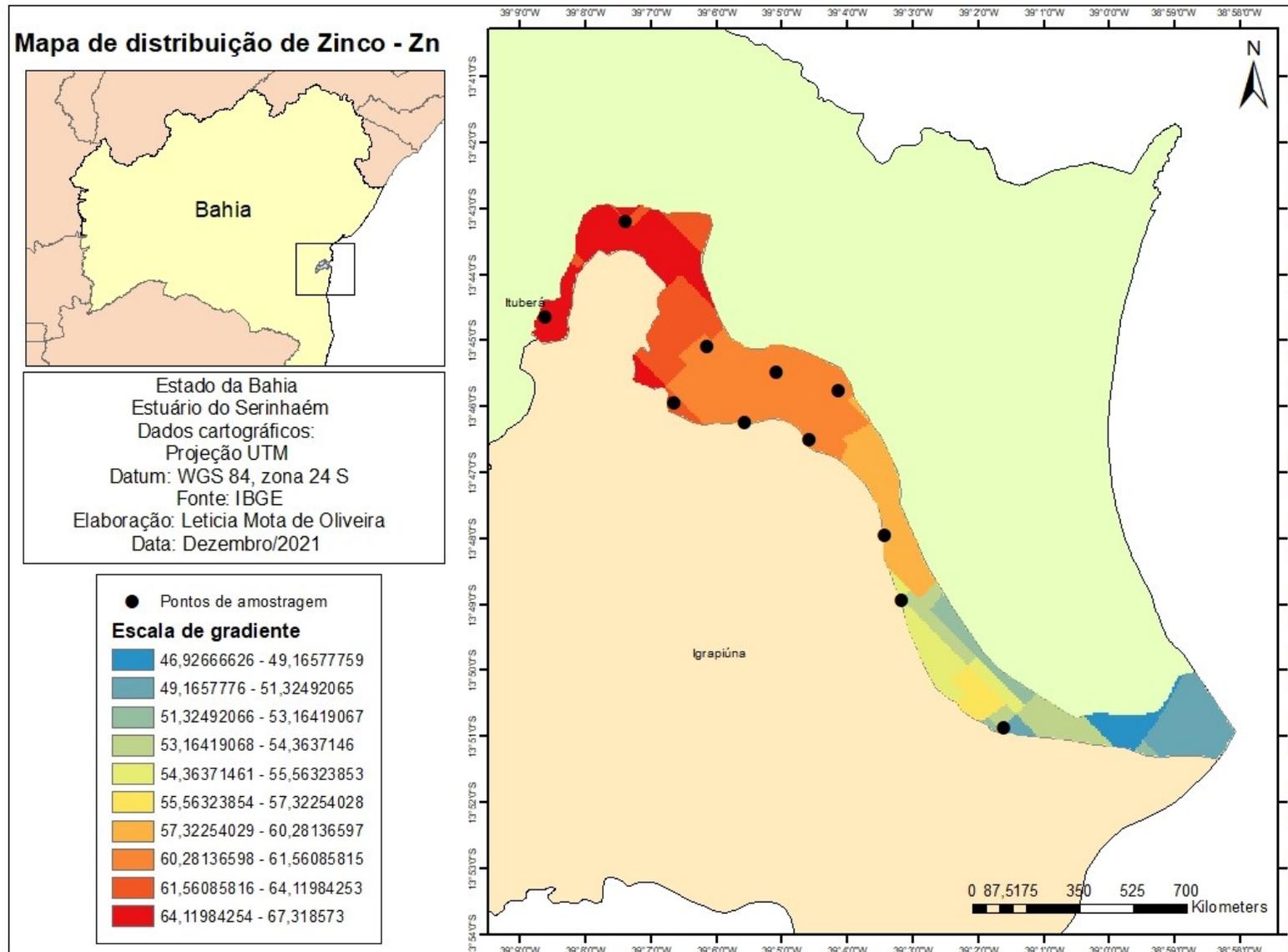


Figura 13: Mapa de distribuição de Zinco no estuário Serinhaém.

Fonte: Autoria própria.

5 DISCUSSÃO

O resultado das análises químicas já era esperado devido a composição química do material derramado, a capacidade de armazenamento dos sedimentos e o histórico geoquímico do local, que está inserido dentro de uma área de preservação ambiental e o uso e ocupação do solo do entorno é caracterizado por áreas preservadas, pequenas monoculturas e urbanização. Quase todos os metais apresentaram aumento em relação ao estudo realizado em 2015, com exceção do zinco que teve uma concentração menor comparado ao período anterior. O chumbo foi o elemento que teve aumento mais discrepante em relação aos outros de acordo com o gráfico da Figura 6.

Um estudo realizado na APA do Pratigi avaliou a concentração de alguns metais (zinco, cobre, chumbo, cromo e níquel) em amostras de sedimentos na bacia do Rio Juliana, os resultados apresentaram grandes variações de acordo com o uso do solo do entorno e da morfologia da região (Mascarenhas et al., 2015). Os valores médios das concentrações obtidas estão descritos na Tabela 5 comparados com os teores encontrados no estuário do Serinhaém deste estudo, onde pode-se concluir que há contribuição da bacia no aporte desses elementos no estuário.

Tabela 5: Concentração de metais no Estuário do Serinhaém e na Bacia do Rio Juliana.

	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg
Estuário Serinhaém	12,29	15,29	23,58	58,81
Bacia do Rio Juliana	42,35	13,57	16,95	134,08

Fonte: Mascarenhas et al., 2015.

Além das contribuições da bacia hidrográfica, estudos realizados em vários ecossistemas após a contaminação com óleo também apresentaram aumento na concentração de metais, como avaliação de aquífero costeiro na Turquia (Guler et al., 2013), solo em via expressa na Nigéria (Adeniyi e Owoade, 2009), sedimentos

em pântano salgado em Nova York (Vane *et al.*, 2020), sedimentos de estuário na região da Galiza (Mônaco *et al.*, 2017), sedimentos do Golfo Pérsico, na Arábia Saudita (Alharbi e El-Sorogy, 2017), sedimentos de mangue na Austrália (Andersen, Melville e Jolley, 2008), conforme a Tabela 6.

Tabela 6: Comparativo do aumento da concentração de metais após a contaminação com óleo em diferentes ecossistemas.

	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Estuário	12,29	28866,27	167,62	15,29	23,58	58,81
Serinhaém						
Pântano (EUA) ¹	273,75	-	-	53,65	217,75	348,75
Estuários (Galiza) ²	7,03	-	-	31,27	12,44	72,70
Golfo (Arábia Saudita) ³	182,97	7552,00	113,97	75,10	5,36	52,68
Mangue (Austrália) ⁴	37,00	55000,00	529,70	23,30	-	86,30

Fonte: ¹ Vane *et al.* (2020), ² Mônaco *et al.* (2017), ³ Alharbi e El-Sorogy (2017), ⁴ Andersen, Melville e Jolley (2008).

Além dos estudos citados acima, um estudo preliminar, realizado nos estados de Alagoas e Sergipe, avaliou o impacto do óleo no meio ambiente e nos organismos aquáticos e detectou alguns metais com concentrações acima dos limites estabelecidos pela legislação brasileira, além dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Soares *et al.*, 2021).

A espacialização dos metais representadas nas figuras abaixo, mostra que as concentrações mais altas de ferro, manganês e zinco (Figura 9, Figura 10, Figura 13) estão distribuídas da parte mais interna do estuário até a metade do seu curso em direção ao oceano. Enquanto, o cobre está mais concentrado apenas no ponto 11, bem próximo a sede do município de Ituberá, representado na Figura 8. A distribuição de Níquel também apresenta maior concentração na porção mais interna, porém apresenta uma extensão um pouco maior de Níquel mais

concentrado em relação ao cobre, descrito na Figura 11. O gráfico de distribuição do chumbo apresenta comportamento distinto com concentração maior próximo ao oceano.

A espacialização dos metais, apresentando maiores concentrações na porção mais interna do estuário pode ser explicada pela granulometria sedimentar deste local, que é predominada por frações mais grossas de lama, Figura 3, descrita no trabalho de Santos (2015). Tavares (2008), corrobora essa afirmação na sua pesquisa, que conclui que os maiores percentuais de metais em sedimentos superficiais foram obtidos em locais onde havia maiores concentrações de lama, fração mais argilosa. No caso do chumbo, o resultado apresentado pode conter um erro na interpolação dos pontos, uma vez que os dados são estimados em pontos próximos e a malha amostral não é tão grande sendo capaz de estimar com maior precisão.

O Brasil tem um histórico de derramamento de óleo no litoral do país, desde de 1975, onde alguns derramamentos importantes podem ser citados, como na Baía de Guanabara em 2000 e em São Sebastião em 1994, mas nenhum deles teve uma proporção tão grande em termos de extensão geográfica como o derramamento de 2019-2020, que impactou muitas praias nas regiões nordeste e sudeste (Silva *et al.*, 2020). A partir desses desastres alguns estudos são realizados com objetivo de avaliar os impactos causados e monitorar o ambiente.

Neste desastre de (2019), no estado do Pernambuco animais, como peixes, tartarugas e aves foram encontrados cobertos de óleo e alguns até mortos. Uma pesquisa realizada na UFBA encontrou óleo no trato respiratório e digestivo de crustáceos, moluscos e peixes, sendo esses animais excelentes bioacumuladores de poluentes (Araújo *et al.*, 2020). Além do mais, outro estudo realizado numa praia de Pernambuco concluiu que a contaminação por petróleo causou uma redução significativa nas populações de poliquetas da espécie *Branchiosyllis* dos recifes de coral (Lira *et al.*, 2021).

Os metais tóxicos até em baixas concentrações, dependendo do metal, como por exemplo, cádmio, mercúrio e chumbo podem causar sérios danos à biota, principalmente em peixes, em razão do seu alto potencial de bioacumulação e alta toxicidade (Viana *et al.*, 2019). Apesar do Fe, Cu e Zn serem considerados metais essenciais para a manutenção de processos biológicos, fisiológicos e bioquímicos, quando estão presentes em altas concentrações na água pode gerar toxicidade definida por danos celulares, cromossômicos e esqueléticos, além de danos renais, disfunções cardiovasculares e efeitos carcinogênicos em peixe (Maurya *et al.*, 2019).

Além dos riscos à biota, a contaminação por petróleo também pode trazer riscos à saúde humana através do consumo de frutos do mar (peixes, camarões, caranguejos, entre outro) contaminados com grandes quantidades de metais (Hg, As, Pb, Cr e Cd), que podem afetar alguns órgãos humanos e até causar câncer em alguns casos (Police *et al.*, 2021).

Os riscos apontados pela literatura podem ser validados através da comparação com o Protocolo Canadense que estabelece valores de TEL (nível de efeito no limite) e PEL (nível de efeito provável) com objetivo de determinar a qualidade dos sedimentos e proteger a vida aquática (Environment Canada, 1995). O menor limite (TEL) corresponde a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos adversos na biota aquática. O maior limite (PEL), por sua vez, caracteriza a concentração acima da qual são freqüentemente esperados efeitos adversos para os organismos. O intervalo de valores entre TEL e PEL apresentam-se os valores de concentração onde ocasionalmente espera-se a ocorrência de efeitos adversos. Os valores de TEL e PEL estão descritos na Tabela 7. (Villa, 2011).

Tabela 7: Valores de TEL e PEL.

Metais	TEL (mg/kg)	PEL (mg/kg)
Arsênio	5,90	17,00
Cádmio	0,60	3,50
Chumbo	35,00	91,30
Cobre	35,70	197,00
Cromo	37,30	90,00

Mercúrio	0,17	0,49
Níquel	18,00	35,90
Zinco	123,00	315,00

Fonte: Villa, 2011.

Quase todas concentrações obtidas nesse estudo estão abaixo do limite de TEL do Protocolo Canadense descrito na Tabela 7, não apresentando nenhum risco à biota aquática; com exceção para a concentração de Níquel (25 mg/kg) no ponto de amostragem 11. De acordo com os valores de TEL e PEL, a concentração de níquel no ponto 11 pode provocar algum efeito adverso na biota local.

6 CONCLUSÃO

Após o acidente de vazamento de óleo na região costeira do Brasil resultou em aumento significativo da concentração de quase todos os metais estudados nesta pesquisa no estuário do rio Serinhaém, com excessão. De fato houve um aumento na concentração dos elementos, porém esse aumento não deve ser atribuído somente a contaminação por petróleo, uma vez que pode haver o aporte desses metais provenientes da própria bacia hidrográfica da APA e as características do petróleo, que apresenta predominância de níquel, vanádio e enxofre. Na espacialização dos metais, quase todos elementos apresentaram concentrações mais altas na porção mais interna do estuário, onde a composição sedimentar é caracterizada pelas frações mais argilosas, que têm maior capacidade de reter metais. De acordo com a comparação feita entre as concentrações obtidas nas análises químicas desse estudo e o Protocolo Canadense de Qualidade de Sedimentos, conclui-se que as concentrações mensuradas nos sedimentos amostrados não apresentam riscos à biota, com exceção para Níquel no ponto 11.

REFERÊNCIAS

- Adeniyi, A.A., Owoade, O.J. (2010) Total petroleum hydrocarbons and trace heavy metals in roadside soils along the Lagos–Badagry expressway, Nigeria. *Environment Monitoring Assessment*, 167, 625–630.
- Alharbi, T.; El-Sorogy, A. (2017). Assessment of metal contamination in costal sediments of Al-Khobar area, Arabian Gulf, Saudi Arabia. *Journal of African Earth Science*, v. 129, p. 458-468.
- Amorim, F. N. (2005). *Caracterização Oceanográfica da Baía de Camamu e Adjacências e Mapeamento das Áreas de Risco a Derrames de Óleo*. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Geologia), Salvador/BA, Universidade Federal da Bahia.
- Andersen, L. E.; Melville, F.; Jolley, D. (2008). An assessment of an spill oil in Gladstone, Australia – impacts on intertidal areas at one month post-spill. *Marine Pollution Bulletin*, v. 574, p. 607-615.
- Araújo, M. E.; Ramalho, C.W. N.; Melo, P. W. (2020). Artisanal fishers, consumers and the environment: immediate consequences of the oil spill in Pernambuco, Northeast Brazil. *Caderno de saúde pública*, n. 36.
- Bowden, k. F. (1980). Physical Factors: Salinity, Temperature, Circulation and Mixing Processes. In: *Chemistry and Geochemistry of Estuaries*, E. Olausson & I. Cato (Eds.).
- Bradi, M.A; Aston, S. R. (1983). Observation on Heavy Metals Geochemical Associations in Polluted and Non-Polluted Estuarine Sediments. *Environmental Pollution*, Lancaster, 6, p. 181-193.

Brum, H. D.; Campos-Silva, J. V.; Oliveira, E. G. (2020). Brasil oil response: Government inaction. *Science*, v. 367, p. 155-156.

Caumette, G.; Lienemann, C. P.; Merdrignac, I.; Bouysierre, B.; Lobinski, R. (2009). Element speciation analysis of petroleum and related materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, n. 24, p. 263-276.

D'Agosto, M. A. (2015). *Transporte, uso de energia e impactos ambientais: uma abordagem introdutória*. São Paulo: Campus.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci. Total Environ*, 407, 3972–3985.

Embrapa. (2003). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2 ed.

Elliott, M., McLusky, D.S. (2002). The need for definitions in understanding estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Hull, v. 55, 815–827.

Environmental Canada (1995). *Protocol for Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life*.

Gonçalves, R. S. (2014). *História ambiental da APA do Pratigi - Bahia*. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente), Feira de Santana-BA, Universidade Estadual de Feira de Santana.

Guler, C.; Kaplan, V.; Akbulut, P. (2012). Spatial distribution patterns and temporal trends of heavy-metal concentrations in a petroleum hydrocarbon-contaminated site: Karaduvar coastal aquifer (Mersin, SE Turkey). *Environmental Earth Science*, 70, 943-962.

Horowitz, A. (1991). *A primer on sediment- trace element chemistry*. U. S. Geological Suervey, 2 ed.

Hortellani, M. A.; Sarkis, J. E. S.; Abessa, D. M. S.; Sousa, E. C. P. M. (2008). Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente. *Química Nova*, v. 31, n.1, p. 10-19.

Ibama - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. (2020). *Localidades atingidas*. Brasília.

Ituberá (BA). (2008). *Prefeitura Municipal de Ituberá - Plano diretor*. Ituberá: órgão oficial do município, Ituberá, ano I, nº 16, p. 40, 14 de março de 2008.

Jordan, S. J. (2009). *Estuaries - Classification, ecology and human impacts*. Nova Science Publishers. Nova York.

Karim, A. R., Hamasalih, L. O., Tofiq, D. I., & Salih, D. M. (2015). A comparative elemental analysis of the different Kurdistan crude oil fields. *American Journal of Science and Technology*, 2, 74–78.

Kennish, M.J. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation*, v. 29, p. 78–107.

Libes, S. (2009). *Introduction to Marine Biogeochemistry*. 2 ed. California: Elsevier.

Lima, M. W.; Santos, M. L. S.; Montelo, D. J.; Nunes, D. M.; Alves, I. C. C.; Silva, M. S. F. (2015). Análise temporal da composição granulométrica de um estuário amazônico, Pará, Brasil. *Scientia Plena*. Pará, v. 11, n. 1, 1-11.

Lira, A. L. O.; Craveiro, N.; Silva, F.; Filho, J. S. R. (2021). Effects of contact with crude oil and its ingestion by the symbiotic polychaete *Branchiosyllis* living in sponges (*Cinachyrella* sp.) following the 2019 oil spill on the tropical coast of Brazil. *Science of the total environmental*, v. 801, 149655.

Liu, R.; Men, C.; Liu, Y.; Yu, W., Xu, F., Shen, Z. (2016). Spatial distribution and pollution evaluation of heavy metals in Yangtze estuary sediment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 110, ed. 1, p. 564-571.

Lopez, L.; Salvador, L. M. (2017). Vanadium, nickel and sulfur in crude oils and source rocks and their relationship with biomarkers: Implications for the origin of crude oils in Venezuelan basins. *Organic Geochemistry*, v. 104, p. 53-68.

Lourenço, R. A.; Combi, T.; Alexandre, M. R.; Sasaki, S. T.; Lamardo, E. Z.; YOGUI, G. T. (2020). Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019-2020): Trying to find answers and filling data gaps. *Marine Pollution Bulletin*, v. 156, p. 1-6.

Magris, R. A.; Giarrizzo, T. (2020). Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 153, p. 1-3.

Martins, S. S. S., Silva, M. P., Azevedo, M. O., Silva, V. P. (2015) Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. *Holos*, ano 31, vol. 6.

Miranda, L. B., Castro, B. M., Kjerf, B. (2012). *Princípios de Oceanografia Física de Estuários*. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.

Mascarenhas, R. B.; Aragão, I. R.; Reis, P.; Jesus, T. B. (2015). Análise de metais-traço em sedimentos da APA do Pratigi, Bahia. *Sitientibus*, n. 53, p. 32-37.

Maurya, P. K.; Malik, D. S.; Yadav, K. K.; Kumar, A.; Kumar, S. Kamyab, H. (2019). Bioaccumulation and potential sources of heavy metal contamination in fish species

in River Ganga basin: possible human health risks evaluation. *Toxicology Reports*, 6, p. 472-481.

McBratney, A. B.; Mendonça, S. M. (2003). On digital soil Mapping. *Geoderma*, v. 117, p 3-52.

MDA - Ministério Do Desenvolvimento Agrário. *Plano de Desenvolvimento Territorial Sustentável - Baixo Sul*. Bahia, 2010.

MMA - Ministério do Meio Ambiente. (2012). *Atlas de sensibilidade ambiental ao óleo das bacias marítimas da Bahia*. Brasília.

Mônaco, D.; Chianese, E.; Riccio, A.; Delgado-Sanchez, A.; Lacorte, S. (2017). Spatial distribution of heavy hydrocarbons, PAHs and metals in polluted areas. The case of "Galicia", Spain. *Marine Pollution Bulletin*, v. 121, ed. 1 e 2, p. 230-237.

Moreira, I.T.A., Oliveira, O.M.C., Triguís, J.A., Queiroz, A.F.S., Barbosa, R.M., Anjos, J.A.S.A., Reyes, C.Y., Silva, C.S., Trindade, M.C.L.F., Rios, M.C. (2013). Evaluation of the effects of metals on biodegradation of total petroleum hydrocarbons. *Microchemical Journal*, v. 110, p. 215–220.

Nascimento, I. A. (2013). *Concentração de metais pesados em sedimentos superficiais no curso do Rio Subaé – Bahia – Brasil*. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente), Feira de Santana-BA, Universidade Estadual de Feira de Santana.

Noronha, T. J. M.; Silva, H. K. P. da; Duarte, M. M. M. B. (2011). Avaliação das concentrações de metais pesados em sedimentos do Estuário do rio Timbó, Pernambuco, Brasil. *Arquivos de Ciências do Mar*. Fortaleza, v. 44, n. 2, p. 70-82, 2011.

Oliveira, O. M. C.; Queiroz, A. S. F.; Cerqueira, J. R.; Soares, S. A. R; Garcia, K. S.; Filho, A. P.; Rosa, M. L. S.; Suzart, C. M.; Pinheiro, L. L.; Moreira, I. T. A. (2020). Environmental disaster in the northeast coastal of Brasil: Forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. *Marine Pollution Bulletin*, v. 160, 111597.

Oliveira, R. C. B. & Marins, R. V. (2011). Dinâmica de metais-traço em solo e ambiente sedimentar estuarino como um fator determinante no aporte desses contaminantes para o ambiente aquático. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 2, p. 88-102.

Pena, P.G.L., Northcross, A.L., Lima, M.A.G., Rêgo, R.C.F., (2020). The crude oil spill on the Brazilian coast in 2019: the question of public health emergency. *Caderno de Saúde Pública*, v. 36, n. 2.

Pereira, M. S. (2016). *Geoquímica e espacialização de metais em sedimentos no Estuário do Rio Serinhaém, Bahia - Brasil*. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente), Feira de Santana-BA, Universidade Estadual de Feira de Santana.

Perillo, G.M.E. (2009). Tidal courses: classification, origin and functionality. En: Coastal wetlands: an integrated ecosystem approach. *Elsevier*, Amsterdam, p. 185-21.

Police, S.; Maity, S.; Chaudhary, D. K.; Dusane, C. K; Sahu, S. K; Kumar, A. V. (2021). Estimation of trace and toxic metals in marine biota and associated health risk assessment in Thane Creek, Mumbai, India. *Environmental chemistry and ecotoxicology* , v. 3, p. 234-240.

Pritchard, d. W. (1967). Whatisan Estuary: Physical View point. In: Estuaries. G. H. Lauff. *American Association for the Advancement of Science*, Washington D. C. , nº 83.

Ramos, R.; Verde, A.; Garcia, E. M. Heavy metals in Venezuelan marine sediments: concentrations, degree of contamination, and distribution. *Ciencias Marinas*, v. 47, n. 3, p. 185-199.

Santos, I. S. (2015). *Modelagem do fundo do estuário do Serinhaém – BA: morfologia e granulometria*. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente), Feira de Santana-BA, Universidade Estadual de Feira de Santana.

Santana, R. G. (2016). *Modelagem da salinidade do estuário do Serinhaém*. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente), Feira de Santana-BA, Universidade Estadual de Feira de Santana.

Selley, R. (2016) *Geologia do Petróleo*. São Paulo: *Elsevier*.

Silva, L. S. C; Picanço, J. L.; Calil, J. G. S. (2020). O grande desastre esquecido: análise preliminar do derramamento de óleo na costa brasileira (agosto/2019 -março/2020) e seus impactos no litoral da Bahia. *Revista UFMG*. Belo Horizonte, v. 27, n. 3, 54-79.

Silva, M. C. (2000). Estuários - critérios para uma classificação ambiental. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. Lisboa, v. 5, n. 1, 25-35.

Silva, P. V. R. (2018). *Composição sedimentar do fundo do Estuário Serinhaém: APA do Pratigi - BA*. Dissertação (Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente), Feira de Santana-BA, Universidade Estadual de Feira de Santana.

Soares, E. C.; Bispo, M. D.; Vasconcelos, V. C.; Solleti, J. I.; Carvalho, S. H. V.; Santos, M. C.; Freire, E. S.; Nogueira, A. S. P.; Cunha, F. A. S.; Sandes, R. D. D.; Santos, R. A. R.; Neta, M. T. S. L.; Narain, N.; Garcia, C. A. B. Costa, S. S. L.;

Santos, J. C. C. (2021). Oil impact on the environment and aquatic organisms on the coasts of the states of Alagoas and Sergipe, Brazil - A preliminary evaluation. *Marine Pollution Bulletin*, v. 171, 112723.

Suguio, K. (1980). *Rochas sedimentares*. 1 ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher.

Tavares, J. M. (2008). Metais nos sedimentos superficiais da plataforma continental entre Itacarai e Olivença, sul da Bahia, Brasil. Tese (Doutorado em Geologia), Salvador-BA, Universidade Federal da Bahia.

Teng, L.; Cheng, H.; Swart, H. E.; Dong, P.; Li, Z.; Li, J.; Wang, Y. (2021). On the mechanism behind the shift of the turbidity maximum zone in response to reclamations in the Yangtze (Changjiang) Estuary, China. *Marine Geology. China*, v. 440, p. 106569.

Udoh, A. P.; Thomas, S. A.; Ekanem, E. J. (1992). Application of *p*-xylenesulphonic acid as ashing reagent in the determination of trace metals in crude oil. *Talanta*. Nigéria, v. 39, ed. 12, 1591-1595.

Vane, C. H.; Kim, A. W.; Moss-Hayes, V.; Turner, G.; Mills, K.; Chenery, S. R.; Barlow, T. S.; Kemp, A. C.; Engelhart, S. E.; Hill, T. D.; Horton, B. P.; Brain, M. (2020). Organic pollutants, heavy metals and toxicity in oil spill impacted salt marsh sediment cores, Staten Island, New York City, USA. *Marine Pollution Bulletin*, v. 151, 110721.

Viana, L. F.; Suárez, Y. R.; Cardoso, C. A. L.; Lima, S. M.; Andrade, L.H. C.; Lima-Junior, S. E. (2019). Use of fish scales in environmental monitoring by the application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Chemosphere*, 228, p. 258-263.

Viggi, C. C.; Matturro, B.; Frescadore, E.; Insogna, S.; Mezzi, A.; Kaciulis, S.; Sherry, A.; Mejeha, O. K.; Head, I. M.; Vaiopoulou, E.; Rabaey, K.; Rosseti, S.; Aulenta, F. (2017). Bridging spatially segregated redox zones with a microbial electrochemical

snorkel triggers biogeochemical cycles in oil-contaminated River Tyne (UK) sediments. *Water Research*, v. 127, p. 11-21.

Villa, M. E. C. D. (2011). Concentração de metais em sedimentos na bacia hidrográfica do município de Umuarama (PR). *Revista Espaço Acadêmico*, n. 126, p. 127-135.

Yamamoto, J. K.; Landim, P. M. B. (2013). *Geoestatística: Conceitos e Aplicações. Oficina de Textos*. São Paulo, 1 ed.

Zhang, S.; Mao, X. Z. (2015). Hydrology, sediment circulation and long-term morphological changes in highly urbanized Shenzhen River estuary, China: A combined field experimental and modeling approach. *Journal of Hydrology*, v. 529, n. 3, p. 1562-1577.