



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

FELIPE RODRIGUES DOS SANTOS

Caracterização da matéria orgânica sedimentar antrópica em mangue tropical na costa do Nordeste: uma abordagem baseada em marcadores orgânicos geoquímicos e razões de diagnósticos.

FORTALEZA

2016

FELIPE RODRIGUES DOS SANTOS

Caracterização da matéria orgânica sedimentar antrópica em mangue tropical na costa do Nordeste: uma abordagem baseada em marcadores orgânicos geoquímicos e razões de diagnósticos.

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Co-orientador: Prof. Dr. André Henrique Barbosa Oliveira.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S235c Santos, Felipe Rodrigues.
Caracterização da matéria orgânica sedimentar antrópica em mangue tropical na COSTA do Nordeste: uma abordagem baseada em marcadores orgânicos geoquímicos e razões de diagnósticos. / Felipe Rodrigues Santos. – 2017.
120 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.
Coorientação: Prof. Dr. André Henrique Barbosa Oliveira.
1. Hidrocarbonetos de petróleo. 2. Estuário. 3. Razões de diagnóstico. I. Título.

CDD 551.46

Felipe Rodrigues dos santos

Caracterização da matéria orgânica sedimentar antrópica em mangue tropical na costa do Nordeste: uma abordagem baseada em marcadores orgânicos geoquímicos e razões de diagnósticos.

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Oceanografia do Instituto de Ciências do mar, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Henrique Barbosa Oliveira (Co-Orientador)
Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IF-Sertão Pernambucano)

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Msc. Gabrielle de Mello Fernandes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Luiza das Graças e Aldizio
Ferreira por encontrarem na educação a
libertação do homem.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, por ver em mim capacidade de trilhar esse caminho.

Aos meus pais, Luiza e Aldizio por serem o meu maior exemplo de força, respeito, honestidade, amor e fé. Por me dar todo o apoio necessário sem duvidar da minha capacidade. Por ter confiado na minha escolha apoiando-a e encorajando a me superar a cada dia.

Ao professor Rivelino Martins Cavalcante, por ser tanto orientador, professor como amigo, trabalhando o acadêmico e o humano. Minha admiração, respeito e gratidão ao professor que me ensinou tanto sem nunca perder a irreverência.

Ao meu co-orientador André, por ter se mostrado tão disposto a me orientar, me incentivando e me ensinando da forma mais fácil de entender. Associado a ele, o *Organic Geochemistry Laboratory* situado no *Woods Hole Oceanographic Institution* (WHOI/USA), onde foram feitas as análises da fração F1 deste trabalho.

A todos do laboratório de avaliação de contaminantes orgânicos (LACOr), Camille, Ithala, Tamiris, Elissandra, Luana pelos momentos de descontração no meio dos trabalhos. Agradecimentos especiais para a Gabrielle, Wersangêla e Allyne que tanto me auxiliaram neste trabalho e em toda a graduação, me ensinando e encorajando.

Agradeço a Pollyana Moraes, por tudo, vejo nela uma inspiração de vida, é alguém que transcendeu a linha de ensinar, foi pra mim uma professora, uma tutora, uma amiga. Me auxiliou sempre que eu precisei, sem ver problemas sem solução. A ela devo muito dos meus conhecimentos e loucuras.

À galera geral da oceanografia que fez parte desse tempo comigo, em especial o pessoal do grupo certo, Lucas (Best), Thomas (Guigo), Nalu, Bia, Karina, principalmente o Oscar, pilar que esteve comigo nos momentos mais difíceis e mais felizes. Ao pessoal das tusunamis, Sália, Ialle, Ian, BARBOSA, Monique, Jota, principalmente a Thais que o acaso fez ser tão importante pra mim. Aos considerados da perdição Yan Tchê e Regilmario. Todos aqui citados fizeram ser fácil e prazeroso todo o tempo que eu passei com eles.

Ao Davi parceiro de graduação e de laboratório, me mostrou a organização e sempre me ajudou em todo tipo assunto acadêmico possível.

A Débora, que foi meu braço direito em toda a graduação, minha companheira, minha carrasca, que me ajudou em tudo. A ela, meu mais sincero

obrigado. Tenho um lugar especial guardado com tudo que já fez por mim e todas nossas lembranças.

À todo o corpo técnico dos Laboratórios de Oceanografia Geológica, principalmente ao considerado Regilmario, pelo auxílio nas análises granulométricas.

Aos todos os professores (a) do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) por toda a ajuda e aprendizado adquirido durante toda essa jornada. Meus sinceros agradecimentos.

À Universidade Federal do Ceará, por ser meu ponto de começo da minha formação acadêmica e por ter me dado os recursos necessários para exercer da melhor forma minha graduação, a universidade e todos os seus funcionários deixo meu agradecimento, meus parabéns pelo trabalho desempenhando na formação dos alunos.

Por fim, meu agradecimento a Katherine Fiedler Choi-Lima pela ajuda na aquisição dos dados junto da fundação Boticação e The Rufford, fomentadoras dessa pesquisa e que desempenham um papel muito importante para a conservação do meio ambiente.

Este trabalho, assim como a pessoa que eu me tornei são consequência de muitas pessoas, muitas conversas, muito apoio, muitas felicidades que eu me alegro de ter passado com cada uma das pessoas citada. Meus sinceros agradecimentos a todos.

Nosso maior medo não deve ser o fracasso, mas, ser bem-sucedidos em algo que
não importa.

Francis Chan

RESUMO

A distribuição, a composição, as fontes e os fatores que controlam a acumulação e distribuição dos alcanos, isoprenóides (pristano e fitano), biomarcadores (hopanos e esteranos) e HPAs foram investigados nos sedimentos superficiais do sistema estuarino Timonha-Ubatuba, que representa a segunda maior área de conservação de mangue do Ceará e a primeira do Piauí. Nos sedimentos superficiais, o somatório da concentração da série de n-alcanos C10-C38 variou de aproximadamente 754,38 ng.g⁻¹ a 6026,95 ng.g⁻¹; já o somatório dos HPAs variou de 23,41 (TIM 1) a 228,25 ng.g⁻¹ (TIM 3). Por sua vez, o somatório dos biomarcadores variou entre 28433,1 ng.g⁻¹ e 392304,0 ng.g⁻¹ com destaque para o C31-homohopano/22S. Para a caracterização das fontes primárias no sistema estuarino Timonha-Ubatuba foram utilizadas várias razões diagnósticas como BMM/AMM, ant/(ant+fen), BaA/(BaA +Cri), IP/(IP+BghiP), Fen/Ant, Fltr/Pir, % Per/5 anéis, IPC, nC17/Pr, nC18/Fit e Pr/Fit, TAR e \sum n-alcanos/n-C16. De acordo com os índices preferenciais de carbono, a maioria das estações apresentou IPC > 1, o que caracteriza possível fonte mista ou biogênica, o que foi confirmado pela presença de hopanos e esteranos na maioria das estações. Por outro lado, a análise dos HPAs retornou fontes primárias pirolíticas que podem ser relacionadas com as queimadas na região, utilização de lenha como fonte de energia e emissões veiculares. a deposição dos hidrocarbonetos não teve correlação com tamanho do grão nem com teor de carbono orgânico ou os ácidos húmicos e fúlvicos.

Palavras chave: Estuário; HPAs; n-alcanos; Biomarcadores

ABSTRACT

The distribution, composition, sources and factors controlling the accumulation and distribution of alkanes, isoprenoids (pristane and phytane), petroleum biomarkers (hopans and steranes) and HPAs were investigated in the surface sediments of the Timonha-Ubatuba estuarine system, which Represents the second largest mangrove conservation area in Ceará and the first in Piauí. In surface sediments, the sum of the concentration of the C10-C38 n-alkane series ranged from approximately 754.38 ng.g⁻¹ to 6026.95 ng.g⁻¹; The sum of PAHs ranged from 23.41 (TIM 1) to 228.25 ng.g⁻¹ (TIM 3). In turn, the sum of the biomarkers ranged from 28433.1 ng.g⁻¹ to 392304.0 ng.g⁻¹ with a prominence for C31-homohopane / 22S. For the characterization of the primary sources in the Timonha-Ubatuba estuarine system, several diagnostic reasons were used, such as LMW / HMW, ant / (ant + fen), BaA / (BaA + Cri), IP / (IP + BghiP) Fltr / Pir, % Per / 5 rings, IPC, nC17 / Pr, nC18 / Fit and Pr / Fit, TAR and Σ n-alkanes / n-C16. According to the preferential carbon indices, the majority of the stations presented IPC > 1, which characterizes possible mixed or biogenic source, which was confirmed by the presence of Hopanos and Steranes in most stations. On the other hand, the analysis of PAHs returned primary pyrolytic sources that can be related to the burnings in the region, the use of firewood as a source of energy and vehicular emissions. The deposition of hydrocarbons had no correlation with grain size nor with organic carbon content or humic and fulvic acids.

Keywords: Estuary; PAHs; N-alkanes; Biomarkers

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Processos envolvidos no transporte de poluentes em estuários.....	19
Figura 2 Provável origem dos triterpanos pentacíclicos como os hopanos	23
Figura 3 Estrutura básica dos n-Alcanos.....	25
Figura 4 Exemplo da distribuição dos n-alcanos em plantas vasculares, fitoplâncton e petróleo e derivados.....	25
Figura 5 Cromatograma de um sedimento contaminado por hidrocarbonetos, ilustrando a presença de UCM	27
Figura 6 Estrutura dos HPAs parentais alvos deste estudo.....	28
Figura 7 Localização do Complexo estuarino Timonha-Ubatuba	42
Figura 8 Localização dos pontos de coleta de sedimento superficial	47
Figura 9 Fluxograma do método de extração e análise cromatográfica dos marcadores moleculares em sedimento.....	51
Figura 10 Equipamentos usados no procedimento de extração: rotaevaporador (A), banho ultrassom (B), centrífuga (C).	52
Figura 11 Rampa de aquecimento para separação dos marcadores moleculares. A: Alifáticos; B: HPAs	55
Figura 12 Somatório de n-Alcanos e isoprenóides.....	65
Figura 13 Perfis de distribuição n-alcanos e isoprenóides	66
Figura 14 Dispersão ambiental de n-Alcanos e isoprenóides.....	69
Figura 15 PCA para estimativa de fonte de entrada n-Alcanos e isoprenóides.....	74
Figura 16 Somatório dos níveis de biomarcadores	75
Figura 17 Dispersão ambiental dos biomarcadores	78
Figura 18 Dispersão ambiental dos HPAs	85
Figura 19 Diagrama cross-plot Fen/Ant versus Flt/Pir.....	88
Figura 20 Diagramas cross-plot a) Flt/(Flt+Pir) versus Ant/(Ant + Fen) e b) Flt/(Flt + Pir) versus $\ln(\text{cd})\text{pir}/(\ln(\text{cd})\text{Pir} + \text{B}(\text{ghi})\text{Prl})$	89
Figura 21 Diagrama cross-plot B(a)A/Cri versus $\ln(\text{cd})\text{pir}/ \text{B}(\text{ghi})\text{Prl}$	91
Figura 22 PCA para estimativa de fonte de HPAs baseado em razões de diagnóstico	92
Figura 23 Análise granulométrica dos sedimentos	94
Figura 24 Níveis detectados de Ácidos Húmicos e fúlvicos	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Compostos analisados nesse estudo	24
Tabela 2 Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários (USEPA)	31
Tabela 3 Classificação dos HPAs prioritários quanto ao potencial carcinogênico	35
Tabela 4 Dados de densidade demográfica e frota veicular dos municípios próximos a área de estudo.	43
Tabela 5 Padrão surrogate e padrão interno dos biomarcadores com seus íons principais	49
Tabela 6 Padrão surrogate e interno dos n-Alcanos com seus íons principais.....	50
Tabela 7 Padrões Surrogate e interno dos HPAs com seus íons principais	50
Tabela 8 Condições cromatográficas de análise das frações F1 e F2	54
Tabela 9 Razões de diagnóstico usados para estimativa de fonte para n-Alcanos e Isoprenóides.....	38
Tabela 10 Razões de diagnóstico usados para estimativa de fonte para biomarcadores.....	38
Tabela 11 Razões de diagnóstico usadas para estimativa de fontes para HPAs	39
Tabela 13 Faixa linear de trabalho dos Biomarcadores.....	58
Tabela 14 Faixa linear de trabalho dos n-Alcanos e isoprenóides.....	59
Tabela 15 Percentuais de recuperação do PS	61
Tabela 16 Distribuição de n-Alcanos em relação a localidade dos pontos.....	67
Tabela 17 Concentrações de Σ n-alcanos em sedimentos superficiais ao redor do mundo	70
Tabela 18 Razões diagnóstico dos n-Alcanos e isoprenóides.....	71
Tabela 19 Razões diagnóstico dos Biomarcadores.....	78
Tabela 20 Somatório dos níveis dos alifáticos totais	80
Tabela 21 Níveis de HPAs no sistema estuarino Timonha-Ubatuba.....	82
Tabela 22 Concentrações de HPAs em sedimentos superficiais ao redor do mundo	85
Tabela 23 Razões diagnóstico para estimativa de fonte de HPAs.....	86
Tabela 24 Distribuição granulométrica com relação a localidade	95

Lista de Abreviaturas

PCA	Análise de Componente Principal
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplado a Espectrometria de Massa
GC-FID	Cromatografia Gasosa Acoplado a Detector por Ionização em Chama
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente de Variação
DCM	Diclorometano
DP	Desvio Padrão
EtOAc	Acetato de Etila
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
HCl	Ácido Clorídrico
Hex	Hexano
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Koc	Coeficiente de Partição a Matéria Orgânica
Kow	Coeficiente de Partição octanol-água
Kps	Constante do Produto de Solubilidade
LD	Limite de Detecção (<i>limit of detection</i>)
LQ	Limite de Quantificação (<i>limit of quantification</i>)
MCNR	Mistura Complexa não Resolvida
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PS	Padrão <i>Surrogate</i>
R	Coeficiente de Correlação
U.S EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
Naf	Naftaleno
Aci	Acenaftileno
Ace	Acenafteno
Fl	Fluoreno
Fen	Fenantreno
Ant	Antraceno
Flu	Fluoranteno
Pir	Pireno
BaA	Benzo(a)Antraceno
Cri	Criseno
BbF	Benzo(b)Fluoranteno
BkF	Benzo(k)Fluoranteno
BeP	benzo(e)pireno
BaP	Benzo(a)Pireno
Per	Perileno
IncdP	Indeno(c,d)Pireno
DhaA	Dibenzo(a,h)Antraceno
BghiP	Benzo(g,h,i)Pireno
SHs	Substâncias Húmicas

Sumário

1	Introdução	14
2	Objetivos	17
2.1.	Objetivo Geral.....	17
2.2	Objetivos Específicos.....	17
3	Revisão da Literatura	18
3.1	Estuários.....	18
3.2	Marcadores Orgânicos Geoquímicos (MOG).....	20
3.2.1	Hidrocarbonetos Alifáticos (HA).....	21
3.2.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	28
3.3	Razões de diagnóstico.....	37
3.4	O uso de marcadores moleculares de petróleo na distinção de fontes no Nordeste Brasileiro	40
4	Caracterização da Área de Estudo.....	42
4.1	Localização.....	42
4.2	Características Gerais	43
4.3	Atividades antrópicas presentes na Região	45
5	Material e Métodos.....	47
5.1	Amostragem e pré-tratamento	47
5.2	Materiais e Soluções Padrão	48
5.3	Análises em Laboratório	51
5.3.1	Determinação dos Hidrocarbonetos de Petróleo.....	51
5.3.2	Caracterização textural do sedimento	55
5.4	Controle de qualidade da metodologia de análise	57
5.4.1	Faixa linear de trabalho e linearidade	58
5.4.2	Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	60
5.4.3	Recuperação.....	61
5.5	Análise de componentes principais (PCA)	62
5.6	Avaliação da Estimativa de Risco Ecológico.....	62
6	Caracterização da Matéria Orgânica Sedimentar.....	65
6.2	n-Alcanos e isoprenóides.....	65
6.2.1	Níveis e Distribuição.....	65
6.2.2	Estimativas de fontes	70
6.3	Biomarcadores.....	75
6.3.1	Níveis e Distribuição.....	75
6.3.2	Estimativas de Fontes	78
6.4	Alifáticos Totais	80
6.5	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	82
6.5.1	Níveis e distribuição	82
6.5.2	Estimativa de Fontes.....	86
6.5.3	Estimativa de risco ecológico	93
7	Dependência e parâmetros governantes na distribuição dos MOG	94
7	Considerações finais.....	99
	Referências	102

1 Introdução

O desenvolvimento populacional atrelado a urbanização e industrialização vêm contribuindo para o passivo ambiental e concomitante contaminação e degradação do meio ambiente. A emissão de contaminantes no meio ambiente é uma das grandes preocupações dos órgãos e agências ambientais reguladoras que vêm exigindo da comunidade científica, meios e técnicas para estudar sua presença em todos os compartimentos ambientais (PAPA et al., 2012; CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2011).

A zona costeira em toda sua extensão pode ser caracterizada como um ambiente altamente explorado e utilizado. De acordo com Tundisi (2003), a maioria da população brasileira está em bacias costeiras ou no máximo a 100 km da costa. Deve-se ressaltar que as áreas litorâneas foram o marco inicial de alguns núcleos urbanos e concentram elevadas densidades demográficas que atraem investimentos econômicos, dentre os quais destacam-se o turismo, a aquicultura, a implantação de parques eólicos, as grandes estruturas industriais, portuárias e logísticas, ligadas sobretudo, à exploração petrolífera offshore (TUNDISI, 2003).

Portanto, é perceptível o impacto da urbanização, levando-nos a reflexão sobre algumas medidas que devem ser tomadas, sobretudo no que se refere aos resíduos gerados decorrente do aumento da população nas cidades. Uma demanda maior de energia e matéria prima é necessária diante desse crescente aumento populacional. Logo, tem-se como resultado a poluição oriunda de processos antrópicos, que ocasiona uma série de desequilíbrios ambientais e acabam prejudicando a vida do homem e a saúde de inúmeros ecossistemas (UNEP, 2002).

Os estuários estão entre os ambientes mais impactados, pois eles recebem uma grande quantidade de matéria orgânica detrítica de descarga fluvial que podem incluir compostos naturais e antrópicos que se depositam em seu sedimento (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004a). Estudos vêm sendo realizados para a determinação de contaminantes em sedimentos, uma vez que esses ecossistemas são considerados verdadeiros “sumidouros”, servindo como reservatórios para contaminantes tóxicos que podem ameaçar a saúde da biota aquática e terrestre (CAVALCANTE et al., 2009).

As variações na composição do material orgânico depositado nesse compartimento podem ser usadas para fornecer informações sobre as condições

gerais do ambiente e avaliar os efeitos causados por ações antrópicas (THEVENON, 2013; LIMA et al., 2012). Por suas características singulares (alto teor de matéria orgânica e baixa granulometria) é possível incorporar e acumular diversos poluentes orgânicos, como os hidrocarbonetos, que vem sendo amplamente utilizados como um indicador ambiental (LICHT, 1998; BAIRD, 2002).

Os hidrocarbonetos são componentes abundantes do material orgânico nos sedimentos e uma das maiores classes de compostos orgânicos. Entre os contaminantes orgânicos, os hidrocarbonetos alifáticos (HA) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) têm recebido muita atenção devido a sua ampla distribuição nos sedimentos lacustres e marinhos, onde seu aporte pode provir de fontes pontuais e difusas como infiltrações naturais de petróleo, vazamentos marinhos, deposição atmosférica, escoamento urbano e industrial ou por outras ações antrópicas (CARVALHO, 2010; MAIOLI et al., 2010; LEITE et al., 2011; ABREU-MOTA et al., 2013; ; GUIGUE et al., 2014; MACHADO et al., 2014; WANG et al., 2015).

Os hidrocarbonetos podem ser caracterizados como marcadores moleculares (biomarcadores). Estes têm como características principais a elevada estabilidade no meio e a alta especificidade com uma determinada fonte. Os marcadores moleculares são substâncias que têm a característica de atuarem como traçadores de contaminação antrópica. Hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos, alcenos ramificados, isoprenóides e a mistura complexa não resolvida-MCNR) e aromáticos (HPAs parentais e ramificados) atuam como indicadores de fonte de óleo no ambiente (SEYFFERT, 2008). Os biomarcadores, hopanos e esteranos, pertencem a classe dos alifáticos e têm sido muito abordados em estudos forense na área de geoquímica do petróleo por fazerem parte da composição do óleo cru e de seus produtos refinados (WANG *et al.*, 2006).

A importância de avaliar a presença dos hidrocarbonetos no sistema se deve as modificações físicas, químicas e biológicas, sofridas por eles nesse ambiente, que além de poder tornar sua identificação e quantificação um grande desafio, podem causar modificações em suas estruturas transformando-as em formas mais tóxicas, podendo causar riscos à saúde humana e animal, interferindo na cadeia alimentar e, conseqüentemente, trazendo prejuízos a toda biota (DALUZ et al., 2010; ROCHA et al., 2011)

O complexo estuarino Timonha/Ubatuba está inserido na bacia hidrográfica do Coreau e possui uma área de drenagem de 10.657 km², correspondente a 7,19% do território cearense. Este trabalho foi governado pela ausência de estudos na região e, também, devido a área ser considerada zona crítica para a conservação da biodiversidade por estudos estaduais (AQUASIS, 2006), regionais (ZEE Delta do Parnaíba), nacionais (Avaliação de Áreas Críticas para a Conservação da Biodiversidade, MMA, 2007) e mundiais (Birdlife: Important Bird and Biodiversity Areas). O estuário está inserido na a Área de Proteção Ambiental (APA) do Delta do Parnaíba e apresenta a maior área de bosque de mangue do Nordeste do Brasil (excetuando-se os manguezais com perfil mais amazônico do Maranhão) (AQUASIS, 2006), além disso abriga espécies criticamente ameaçadas de extinção (como o peixe-boi marinho e a tartaruga-de-couro) e constitui uma das principais áreas de pouso e alimentação de aves migratórias na região (BIRDLIFE INTERNATIONAL, 2004). Mesmo apresentando grande importância na diversidade biológica e vegetativa, o estuário vem sofrendo com vários tipos de atividades antrópicas, onde pode-se destacar o turismo, o desmatamento e a queimada do mangue para a criação de salinas, de fazendas de camarão, de pastoreio de gado, de caprinos e de suínos (Avaliação de Áreas Críticas para a Conservação da Biodiversidade, MMA, 2007).

2 Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo do estudo foi avaliar os níveis e a distribuição de marcadores moleculares de petróleo no sistema estuarino Timonha-Ubatuba, usando razões de diagnóstico para distinção de fontes.

2.2 Objetivos Específicos

- a. Determinar os níveis de hidrocarbonetos alifáticos, representados pelos biomarcadores (Hopanos e Esteranos), n-alcanos e isoprenóides, e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimento superficial;
- b. Realizar o diagnóstico de fontes de emissão em relação à origem natural e/ou antrópica;
- c. Caracterizar amostras de sedimento superficial através de análise textural (granulometria) para avaliar a forma de transporte e deposição dos hidrocarbonetos de petróleo;
- d. Realizar a estimativa de risco ecológico causado a biota decorrente da presença dos contaminantes no ambiente;

3 Revisão da Literatura

3.1 Estuários

Estuário pode ser definido como “um corpo d’água que se encontra permanentemente ou periodicamente aberto ao mar e no centro do qual existe uma variação mensurável da salinidade devido à mistura de água salgada com água doce proveniente da drenagem terrestre” (DAY; 1981). Esse ambiente localiza-se na interface oceano/continente e possui papel fundamental no ciclo sedimentar atuando como receptor ou fornecedor de material sedimentar, ou ainda, como área preferencial de deposição (MIRANDA, 1984). Apresenta também um fluxo bidirecional de água entre esses compartimentos que ocasiona elevada produtividade biológica devido ao aporte de nutrientes dos rios (RÉ, 2000; BATAGLION et al., 2012).

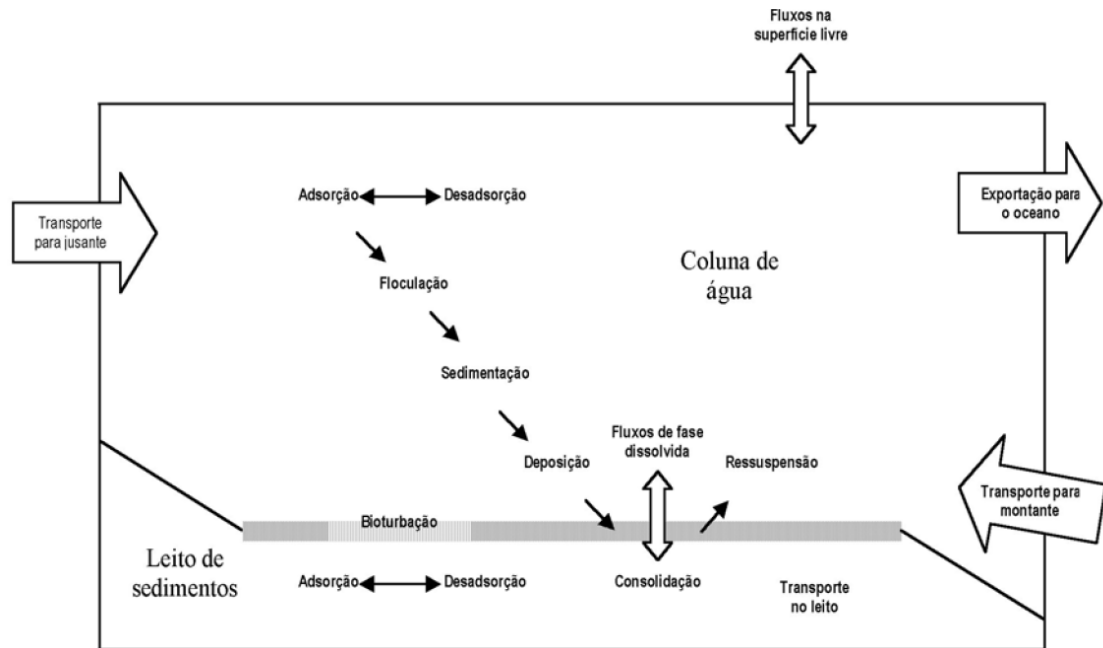
A maior parte dos sedimentos de um sistema estuarino provém da bacia de drenagem, da plataforma continental, da erosão das margens, do fundo do estuário, da atividade biológica, ou ainda de aportes antrópicos. A granulometria e a matéria orgânica associada ao sedimento estão ligadas a estas fontes. Os processos ligados ao aporte fluvial, à ação de marés e a componentes meteorológicos também afetam a dinâmica dos processos sedimentares (BONETTI-FILHO, 1996).

As características dos estuários tornam esse ecossistema o lar de comunidades únicas de plantas e animais que se adaptaram a água salobra, uma mistura de água doce drenada pela terra e da água salgada do mar (NOAA, 2014). Ao mesmo tempo em que eles servem como fontes de alimentos, como importantes incubadoras e viveiros para as espécies costeiras, também servem como via de transporte, área de lazer e, erroneamente, como sistema de eliminação de resíduos, tendo seu corpo d’água usado como receptor de efluentes domésticos, industriais e agroindustriais, sem tratamento prévio (CRONIN et al., 1962; FILHO et al., 2012; OMS, 2008).

A introdução direta e ou indireta de substâncias e de energia pelo homem pode causar a contaminação das águas estuarinas com efeitos nocivos para os recursos vivos, perigo para a saúde humana, obstáculos para as atividades marinhas e de pesca, deterioração da água e redução de seus atrativos naturais (MIRANDA et al., 2002).

Com o estudo e integração das variáveis que controlam a distribuição, no espaço e no tempo, de poluentes num determinado sistema estuarino, é possível prever os caminhos que estes tomam.

Figura 1 Processos envolvidos no transporte de poluentes em estuários



Fonte: Fernandes, 2001.

Abordando como um ciclo, um poluente entrando no estuário por rota pontual ou difusa, é controlado pela hidrodinâmica resultante do encontro do rio com o oceano sob a influência das marés, e distribuindo-se por duas fases, dissolvida e particulada, de acordo com as condições ambientais. A fase particulada está associada às partículas em suspensão, podendo acabar por se depositar no fundo, tendo aí o seu destino final, onde se processam modificações químicas e bioquímicas muito lentas. Se ressuspensos os sedimentos, estes voltam a ser mobilizados para a coluna de água. A fase dissolvida, circula no estuário, dependendo do equilíbrio com a fase particulada, podendo receber contribuições importantes das águas intersticiais contaminadas pela concentração de poluentes no leito de sedimentos, sendo por fim exportada para o oceano (Fernandes, 2001).

Desta forma, o transporte dos hidrocarbonetos no sedimento pode ter vários fatores governantes, como por exemplo: a granulometria, as substâncias húmicas, o carbono orgânico, entre outros componentes presentes no sedimento.

A maior parte da matéria orgânica dos sedimentos encontra-se na forma de substâncias húmicas (SHs). As SHs compreendem um grupo de compostos de

carbono gerados na decomposição dos resíduos orgânicos que sofrem ressíntese, formando um material denominado de húmus (STEVENSON, 1994). Altos teores de matéria orgânica são relacionados aos ambientes com sedimentos finos, tendo em vista que as partículas de pequeno tamanho se associam a maior quantidade de matéria orgânica, devido a sua grande capacidade de adsorção, e porque são típicos de ambientes de deposição (VIDAL E BECKER, 2006).

Alguns fatores permitem compreender a dinâmica dos hidrocarbonetos nas matrizes solo e sedimento, como por exemplo, a matéria orgânica. Com o aumento da matéria orgânica do sedimento pode haver um incremento na concentração dos hidrocarbonetos. De modo semelhante, pode-se observar uma diminuição do teor da matéria orgânica nas camadas mais profundas de sedimento, observando-se também o declínio nas concentrações destes poluentes (WITT & TROST, 1998).

Assim, para o estudo aprofundado do impacto sofrido por esse tipo de ecossistema, recorre-se ao estudo de seu sedimento, um compartimento de grande relevância no estudo ambiental. Esse compartimento ambiental mostra-se rico em compostos orgânicos e inorgânicos que cobrem sua superfície. Assim esse compartimento tem sido amplamente utilizado como indicador ambiental, por possuir grande capacidade de incorporar e acumular esses possíveis contaminantes (LICHT, 1998).

3.2 Marcadores Orgânicos Geoquímicos (MOG)

Estes compostos, denominados de biomarcadores geoquímicos, marcadores biológicos, fósseis químicos, marcadores moleculares ou marcadores geoquímicos, são compostos orgânicos presentes na geosfera e estão relacionados com os precursores biológicos específicos. Através deles é possível obter informações sobre as mudanças ambientais que ocorreram e ocorrem em ecossistemas aquáticos (SILVA & MADUREIRA, 2012). Também é compreendido que os compostos orgânicos se caracterizam por apresentar especificidade de fonte e estabilidade molecular, resistência a alterações no processo de degradação e características próprias que são usadas para avaliar seu aporte, um “*fingerprint*” de suas origens (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004a; MARTINS, 2005).

A avaliação dos níveis desses marcadores pode indicar origens e a intensidade das atividades antrópicas em uma região, tendo em vista que estão diretamente associados a fontes conhecidas de poluição. Podem ainda, auxiliar na

identificação do aporte marinho ou continental da matéria orgânica sedimentar (VOLKMAN *et al.*, 1992, MUDGE & NORRIS, 1997).

Dentre os marcadores geoquímicos, a classe dos hidrocarbonetos alifáticos (HA) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são as mais estudadas, por serem, persistentes no meio ambiente em diversas matrizes, bioacumulados em tecido adiposo, trafegarem por longas distâncias, interagirem facilmente com a matéria orgânica, serem tóxicos e por possuírem relação direta com atividades do homem em áreas costeiras (MARTINS, 2005; GOMES & AZEVEDO, 2003).

A alta concentração desses hidrocarbonetos em sedimentos pode ser indício de uma fonte potencial de poluição por petróleo. No entanto, também possuem outras fontes de caráter antrópica, como esgoto urbano (resíduos industriais e municipais, e de lodo de esgoto) e deposição atmosférica (combustão de produtos relacionados ao petróleo, carvão e madeira), assim como possuem também fontes naturais, tais como ceras vegetais terrestres, algas, zooplânctons, fitoplânctons, bactérias marinhas e transformação diagenética de precursores biogênicos (KUCUKSEZGIN *et al.*, 2012; TAROZO *et al.*, 2010; VOLKMAN *et al.*, 1992).

No presente trabalho, os marcadores orgânicos geoquímicos estudados foram os hidrocarbonetos, subdivididos em duas classes: hidrocarbonetos alifáticos, que inclui os n-alcenos, alcenos isoprenóides e os biomarcadores (hopanos e esteranos) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

3.2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HA)

Os hidrocarbonetos alifáticos (HA) fazem parte de uma ampla classe de compostos orgânicos que possuem como uma das principais características a baixa polaridade. Nessa classe de compostos encontram-se os alcenos e ciclo-alcenos (cadeia normal e ramificada), alcinos e ciclo-alcinos (cadeia normal e ramificada), terpanos, hopanos, esteranos e outros (MARTINS, 2005; LIMA, 2012).

De acordo com MAIOLI *et al.* (2012), altas concentrações de hidrocarbonetos em sedimentos indicam uma fonte potencial de poluição ambiental. Desse modo, esses compostos requerem atenção especial, pois mesmo não sendo tão nocivos quanto os HPAs, ainda são facilmente adsorvidos em partículas em suspensão, transportados a diversos compartimentos ambientais e podem acarretar efeitos adversos sobre a vida marinha e ao ecossistema (LIMA *et al.*, 2012).

3.2.1.1 Biomarcadores (Hopanos e Esteranos)

Os compostos provenientes de organismos são depositados no sedimento e através de processos biogeoquímicos e diagenéticos resultam em estruturas químicas estáveis. Por serem compostos derivados de organismos antigos, estes “fósseis moleculares” recebem o nome de biomarcadores e são caracterizados por suas ocorrências restritas, fontes específicas e estabilidade molecular (WANG & FINGAS, 1998; PHILP, 1985).

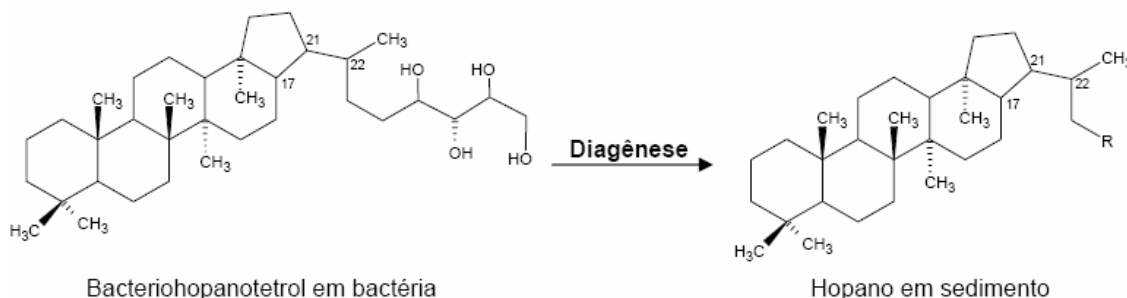
Nas últimas décadas, os biomarcadores tornaram-se importantes para estudos ambientais. Utilizados como “*fingerprint*” do óleo, estes compostos podem identificar a origem e tipo de óleo derramado, e além disso, monitorar seu destino no ambiente (WANG & FINGAS, 1997). Estes compostos possuem vasta aplicação em análise de matéria orgânica em sedimentos antigos ou recentes contaminados por combustíveis fósseis. Devido aos seus altos pontos de ebulição, eles não estão presentes nos combustíveis gasolina e diesel, mas são encontrados nos óleos lubrificantes, asfaltos e resíduos pesados do petróleo (SAHA *et al.*, 2009). Portanto, baseado na análise das concentrações dos biomarcadores e no perfil de distribuição dos mesmos, é possível validar a presença e o tipo de fonte petrogênica nos sedimentos (ABOUL KASSIM & SIMONEIT, 1996).

Os biomarcadores analisados neste trabalho serão os triterpanos pentacíclicos (hopanos) e os esteranos.

3.2.1.1.1 Terpanos pentacíclicos (Hopanos)

Os compostos denominados hopanos ou terpanos pentacíclicos são hidrocarbonetos alifáticos e apresentam de 29 até 35 átomos de carbono em uma estrutura composta por 4 anéis de seis membros e 1 anel de cinco membros. São derivados de reações de redução e desidratação do bacteriohopanotetrol, presente nas membranas celulares de organismos procarióticos (como por exemplo, bactérias e cianobactérias), que ocorrem durante a diagênese (WAPLES *et al.*, 1991; VOLKMAN *et al.*, 1997). Segundo PHILP (1985), também podem ser encontrados em plantas superiores da ordem Filicales, como as pteridófitas.

Figura 2 Provável origem dos triterpanos pentacíclicos como os hopanos



Fonte: VOLKMAN et al., 1997; PETERS et al., 2005.

A série homóloga dos hopanos, os homohopanos, estende-se de C31 a C35 e estão presentes em amostras naturais, sintetizados por organismos vivos, e também em amostras de sedimento recentes ou maturados. Através desta série de homohopanos, pode-se determinar o grau de maturidade do óleo, bem como a principal fonte (SEIFERT & MOLDOWAN, 1978; PHILP, 1985; VOLKMAN et al., 1997).

Além desta série de homohopanos, são frequentemente encontrados em amostras contendo petróleo norhopanos C29 e hopanos C30 com configurações 17α (H), 21β (H). Estes compostos geralmente encontram-se dominantes em amostras contendo petróleo rico em matéria orgânica terrestre (HAUSER et al., 1999).

3.2.1.1.2 Esteranos

Os esteranos regulares contêm de 27 a 29 átomos de carbono em uma estrutura composta por três anéis de três membros e um anel de cinco membros. Os esteranos são os biomarcadores com maior complexidade estereoquímica e, portanto, possuem grande utilidade em aplicações geoquímicas apresentando-se como compostos muito importantes em estudos de correlações para análise de petróleo, bem como indicadores de fonte do óleo. (PHILP, 1985)

Os esteranos são derivados de reações de desidratação e redução, que ocorrem durante a diagênese, de esteróis presentes nas membranas celulares de organismos eucarióticos (algas e plantas terrestres). Estes esteróis produzem esteranos, que são substâncias altamente instáveis. Os esteranos geram diasterenos por isomerizações ou rearranjos catalíticos. Reações de redução destes compostos insaturados produzem esteranos e diasteranos. (PHILP, 1985; PETERS et al., 1993; VOLKMAN et al., 1997).

A identificação da origem do petróleo pode ser feita com a quantificação relativa dos homólogos esteranos C27 (colestano), C28 (metilcolestano) e C29

(etilcolestano) e a comparação das distribuições destes esteranos, podendo sugerir informações sobre a origem da matéria orgânica presente nos sedimentos, sendo utilizado como indicador de paleoambientes deposicionais. De acordo com Jacquot et al. (1999), a predominância de C27-esteranos caracteriza petróleo de origem principalmente marinha, por outro lado, a predominância de C29-esteranos é característica de petróleo com origem predominante de plantas superiores. Já os C28-esteranos são geralmente encontrados em menor abundância e indica forte contribuição de algas lacustres.

Tabela 1 Compostos analisados nesse estudo

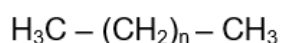
Abreviação	Nome	Fórmula
Hopanos		
Tm	17 α (H)-22,29,30 – trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆
NH	17 α (H)21 β (H)-30-norhopano	C ₂₉ H ₅₀
H	17 α (H)21 β (H) – hopanos	C ₃₀ H ₅₂
HH(R'')	17 α (H)21 β (H) - 22R – homohopano	C ₃₁ H ₅₄
HH(S)	17 α (H)21 β (H) - 22S – homohopano	C ₃₁ H ₅₄
Esteranos		
C27$\alpha\alpha\alpha$ (S/R)	5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S/R-colestano	C ₂₇ H ₄₈
C27$\alpha\beta\beta$ (S/R)	5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-20S/R-colestano	C ₂₇ H ₄₈
C28$\alpha\beta\beta$ (S/R)	24-metil-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-20S/R-colestano	C ₂₈ H ₅₀
C29$\alpha\alpha\alpha$ (S/R)	24-etil-5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S/R-colestano	C ₂₉ H ₅₂
C29$\alpha\beta\beta$ (S/R)	24-etil-5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-20S/R-colestano	C ₂₉ H ₅₂

Fonte: Adaptado de Fernandes, 2016

3.2.1.2 n-Alcanos

Os n-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados e de cadeia aberta não-ramificada. São os principais constituintes biogênicos, e podem ser sintetizados por diversos organismos, tanto terrestres quanto marinhos (como plantas superiores e bactérias, ou por seres marinhos como fitoplâncton e zooplâncton). Seu aporte biogênico pode resultar do produto da síntese de alguns organismos terrestres ou aquáticos (VOLKMAN et al., 1980; NISHIGIMA et al., 2001; MARTINS et al., 2004).

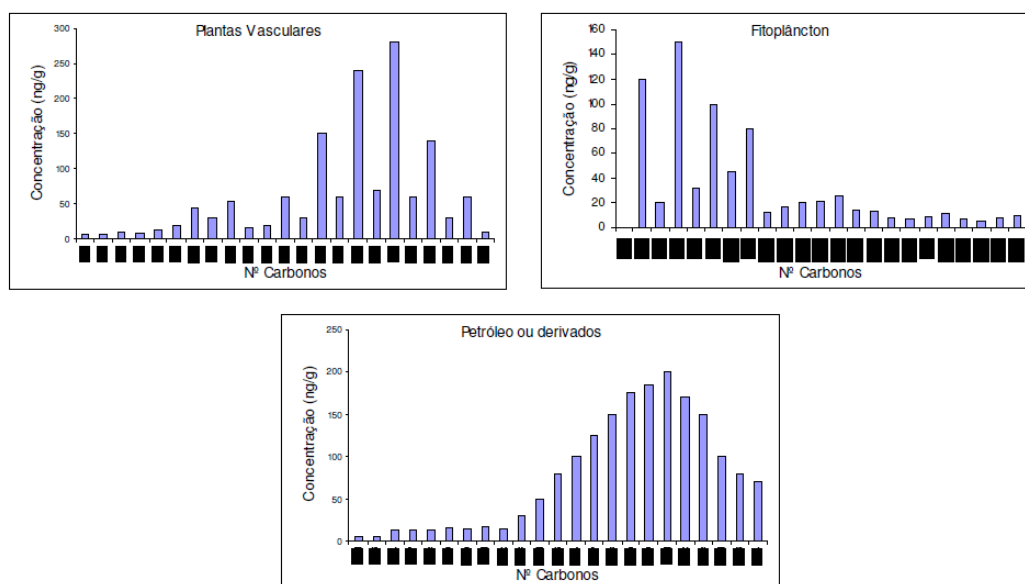
Figura 3 Estrutura básica dos n-Alcanos

n-C₁₃

Fonte: MARTINS, 2001

Os n-Alcanos de origem fóssil ocorrem no petróleo bruto e em seus derivados numa proporção relacionada com a natureza da matéria orgânica original, as condições físico-químicas durante sua formação e ao ambiente deposicional (MARTINS, 2005). Compostos derivados de matéria orgânica terrestre (ceras cuticulares) normalmente contêm uma abundância maior de *n*-alcanos de alto peso molecular (> *n*C₂₀), enquanto que os derivados de matéria orgânica marinha (fitoplâncton) são mais ricos em compostos cíclicos e em *n*-alcanos de baixo peso molecular (< *n*C₂₀) (TISSOT e WELTE, 1984). No petróleo, a distribuição desses alcanos normais ocorre de maneira uniforme, não sendo identificado normalmente o predomínio de cadeias com número par ou ímpar de átomos de carbono (SIMONEIT, 1993).

Figura 4 Exemplo da distribuição dos n-alcanos em plantas vasculares, fitoplâncton e petróleo e derivados.



Fonte: THOMAZELLI, 2005

As características das cadeias carbônicas auxiliam na investigação da origem da fonte. Cadeias que apresentam sequências completas de n-alcanos, tendo como predominantes compostos com cadeias longas, indicam petróleo em elevado estágio de degradação. Já uma maior concentração de cadeias curtas de n-

alcanos, evidencia um derrame recente. Desse modo, por apresentar características associáveis a seu aporte, os n-alcanos tornaram-se uma das mais importantes classes de marcadores geoquímicos, utilizados para elucidar a origem (biótico ou antrópico) do material orgânico encontrado em compartimentos ambientais, tais como sedimentos (MARTINS, 2005).

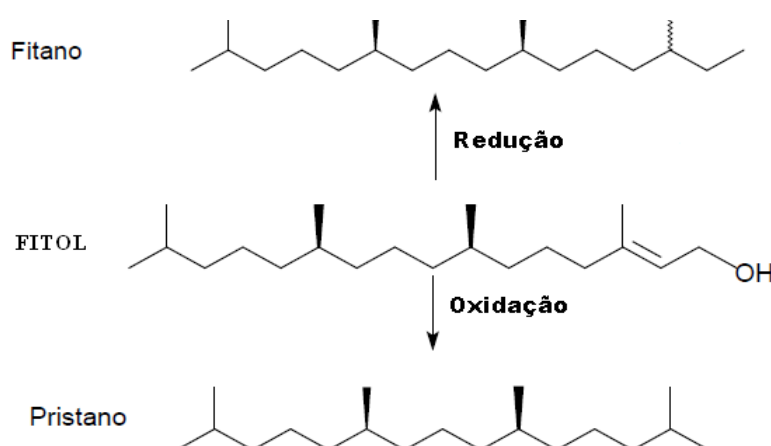
3.2.1.3 Alcanos Isoprenóides

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos saturados ramificados, logo, apresentam uma maior complexidade estrutural molecular em relação aos n-alcanos normais. Estes compostos podem ser caracterizados por apresentarem uma estrutura molecular comum derivada do isopreno (C_5H_8) (PETERS E MOLDOWAN, 1993).

Nesta classe estão inclusos o pristano (2, 6, 10, 14 tetrametil pentadecano – C_{19}) e o fitano (2, 6, 10, 14 tetrametil hexadecano – C_{20}), frequentemente utilizados em estudos sobre a origem dos hidrocarbonetos no meio marinho e na avaliação do grau de intemperismo do óleo residual (JAFFÉ *et al.*, 2001; MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a e b). Eles são usualmente considerados como bons indicadores de contaminação por petróleo (VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002).

São produzidos, principalmente, a partir da degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), que é definido como um álcool abundante na natureza e constituinte da clorofila-a. A formação de um ou outro isoprenóide está associada a condições oxidantes (pristano) ou redutoras (fitano), sendo o pristano, encontrado em concentrações superiores ao fitano no meio marinho (CRIPPS, 1989). Os organismos marinhos como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias, contém estes compostos, porém, privilegiam a formação de pristano (VOLKMAN *et al.*, 1992).

Figura 5: Esquema da degradação do Fitol.



Fonte: LIMA, 2012

Os isoprenóides podem ser encontrados no petróleo bruto, sendo a principal classe de compostos ramificados. Pristano e fitano destacam-se, porém, as concentrações são mais proporcionais, não havendo predominância de um ou outro composto (STEINHAUHER & BOEHM, 1992; MARTINS, 2005)).

3.2.1.4 Mistura complexa não resolvida

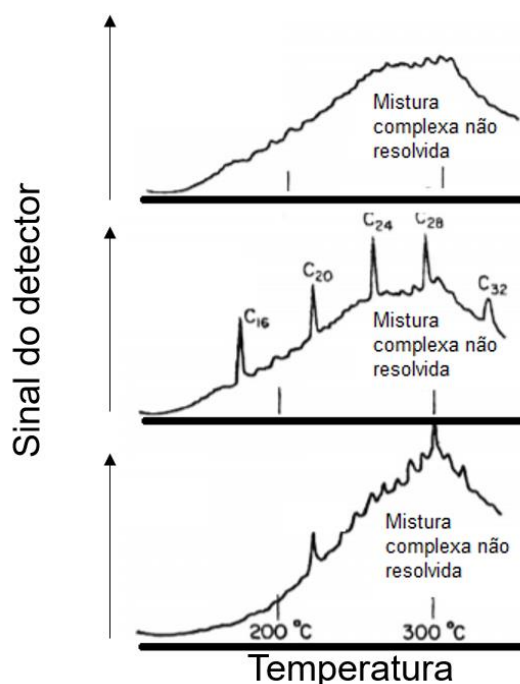
A Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR ou UCM - “Unresolved Complex Mixture”) é considerada um conjunto de hidrocarbonetos diversos que não podem ser separados através das técnicas cromatográficas utilizadas atualmente, impossibilitando a identificação e quantificação individualizada destes compostos (VOLKMAN *et al.* 1992).

A presença da MCNR é verificada em um cromatograma que apresente uma elevação abrupta da linha de base, sob a forma de uma rampa (espécie de “morro”) (Figura 5). Esta elevação é chamada unimodal quando ocorre a presença de apenas um morro ou bimodal quando há dois morros simultaneamente (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993).

Apesar da dificuldade analítica existente na identificação e quantificação dos compostos presentes nesta mistura, a presença da MCNR em sedimentos pode ser relacionada a resíduos de óleo bruto intemperizado e/ou degradado por microorganismos, tendo sido amplamente empregada como critério conclusivo para se determinar a contaminação de sedimentos marinhos por petróleo (UNEP, 1991; BOULOUBASSI & SALIOT, 1993).

Figura 5 Cromatograma de um sedimento contaminado por hidrocarbonetos, ilustrando a presença de UCM

Fonte: Adaptado de Farrington e Quinn, 2015.






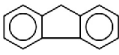

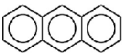
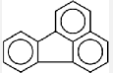
3.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

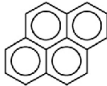
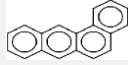
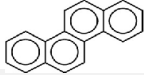
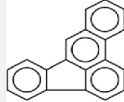
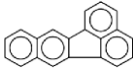

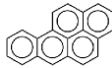

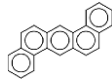
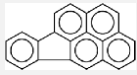

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são uma classe de compostos constituídas por carbono e hidrogênio com estrutura aromática de 2 ou mais anéis condensados, conectados por meio do compartilhamento de um par de átomos de carbono adjacentes, cada anel com 5 ou 6 átomos de carbono, não possuindo heteroátomos nem substituintes conhecidos (HOSSAIN & SALEHUDDIN, 2012; BAIRD, 2002; DONG & LEE, 2009).

Na classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos têm-se os HPAs parentais, quando não apresentam ramificações e os HPAs alquilados, que apresentam ramificações constituídas de cadeias carbônicas alifáticas (MENICONI, 2007). A partir daqui, por conveniência, os HPAs parentais serão mencionados somente como HPAs.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA – Environment Protection Agency), dezesseis (16) compostos de hidrocarbonetos poliaromáticos parentais são considerados poluentes prioritários. São eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno. Esses compostos apresentam de 2 a 6 anéis aromáticos e peso molecular variando entre 128 e 278 g/mol e são os alvos de pesquisa neste trabalho.

Figura 6. Estrutura dos HPAs parentais alvos deste estudo.

HPAs	Nº de Anéis	Fórmula Molecular	Estrutura	Peso Molecular g/mol
Naftaleno*	2	C ₁₀ H ₈		128
Acenaftileno*	3	C ₁₂ H ₁₀		152
Acenafteno*	3	C ₁₂ H ₈		154
Fluoreno*	3	C ₁₃ H ₁₀		166
Fenantreno*	3	C ₁₄ H ₁₀		178
Antraceno*	3	C ₁₄ H ₁₀		178
Fluoranteno*	4	C ₁₆ H ₁₀		202

Pireno*	4	C ₁₆ H ₁₀		202
Benzo(a)Antraceno*	4	C ₁₈ H ₁₂		228
Criseno*	4	C ₁₈ H ₁₂		228
Benzo(b)Fluoranteno*	5	C ₂₀ H ₁₂		252
Benzo(k)Fluoranteno*	5	C ₂₀ H ₁₂		252
Benzo(e)Pireno	5	C ₂₀ H ₁₂		252
Benzo(a)Pireno*	5	C ₂₀ H ₁₂		252
Perileno	5	C ₂₀ H ₁₂		252
Dibenzo(a,h)Antraceno*	5	C ₂₂ H ₁₄		278
Ideno(1,2,3-cd)Pireno*	6	C ₂₂ H ₁₂		276
Benzo(g,h,i)Perileno*	6	C ₂₂ H ₁₂		276

Fonte: Adaptado de QUEIROZ, 2011

*=16 HPAs prioritários em estudos ambientais de acordo com a Agência de Proteção Americana (USEPA)

Os HPAs possuem algumas características físicas e químicas de grande importância que auxiliam tanto na determinação da distribuição, como também na avaliação do comportamento desses compostos nos diversos compartimentos ambientais (solo, sedimento, atmosfera e água), e além disso, nos possíveis efeitos à saúde e segurança do homem e do ambiente. Uma vez no ambiente, os HPAs podem passar por alterações e ter suas características físico-químicas alteradas através de processos intempéricos (evaporação, dissolução, biodegradação, fotooxidação e sedimentação) (QUEIROZ, 2011).

O comportamento de partição entre água e ar, entre água e sedimento e entre água e a biota são fundamentais na distribuição de HPAs no ambiente. Esses processos são controlados por parâmetros como peso molecular, coeficiente de

partição octanol-água, coeficiente de partição com carbono, ponto de fusão, ponto de ebulição e solubilidade em água (BAUMARD et al., 1997).

Características físico-químicas dos HPAs, como solubilidade e pressão de vapor, são fatores importantes que direcionam a distribuição desses poluentes entre as fases solúveis e particulada em meio atmosférico, aquoso e biótico (MEIRE, 2006). A solubilidade dos HPAs na água é baixa e varia entre os altamente insolúveis (ex.: benzo(g,h,i)perileno) a pouco solúveis (ex.: naftaleno). Pode-se observar que a solubilidade diminui com o aumento da massa molar, isto é, com o aumento do número de anéis, enquanto que a pressão de vapor transita entre compostos altamente voláteis (ex: naftaleno) e relativamente pouco voláteis (ex.: benzo(ghi)perileno). Analisando a volatilidade, pode-se constatar que quanto maior a volatilidade do composto, maior a sua pressão de vapor, e menor a massa molecular (MENICONI, 2007).

A baixa solubilidade dos HPAs na água e sua natureza hidrofóbica (avaliada pelo coeficiente de partição octanol-água) favorecem a tendência de associação a partículas em suspensão (material orgânico natural sólido) e a deposição final nos sedimentos de rios, lagos e águas marinhas (especialmente os siltosos), onde estes compostos podem permanecer por anos (READMAN et. al., 2002), atribuindo este compartimento como o mais adequado para o estudo de HPAs. Devido às características lipofílicas dos HPAs, seus constituintes são classificados como moderadamente a altamente lipossolúveis, apresentando coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) entre 3,4 e 7. Sendo assim, pode-se observar a bioacumulação de determinados organismos aquáticos bentônicos, como no caso de invertebrados marinhos (NEFF, 1985; MEIRE, 2008).

Tabela 2 Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários (USEPA)

HPA	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água (g/m ³ ou mg/l)	Pressão de vapor (Pa, sólido)	Coefficiente de partição octanol-água (LogK _{ow})	Coefficiente de partição com carbono (LogK _{oc})
Naftaleno	80,5	218	31	10.4	3.37	3.11
Acenaftileno	92	270	16.1	0.9	4.00	3.64
Acenafteno	96,2	277	3.8	0.3	3.92	4.02
Fluoreno	116	295	1.9	0.09	4.18	4.35
Fenantreno	101	339	1.1	0.02	4.57	4.31
Antraceno	216	340	0.045	0.001	4.54	4.39
Fluoranteno	111	375	0.26	0.00123	5.22	5.04
Pireno	156	360	0.132	0.0006	5.18	4.86
Benzo (a) Antraceno	160	435	0.011	2.80E-05	5.91	5.33
Criseno	255	448	2	5.70E-07	5.86	5.14
Benzo (b) Fluoranteno	168	481	0.0015	-	5.80	5.72
Benzo (k) Fluoranteno	217	481	0.0008	5.20E-08	6.00	5.73
Benzo (a) Pireno	175	495	0.0038	7.00E-07	6.04	6.24
Dibenzo (A, H)antraceno	163*	-	62	-	6,6	6,8
Indeno (1,2,3 - cd) Pireno	267	524	0.0006	3.70E-10	6.75	5.96
Benzo (g,h,i) Pireno	277	-	0.00026	6,0x10 ⁻⁸	6.50	6.23

Fontes: Adaptado de Cavalcante, 2009.

Os HPAs podem ser classificados em dois grupos, conforme seu peso molecular. Os com baixa massa molecular (BMM) possuem dois a três anéis aromáticos, e os com alta massa molecular (AMM) possuem de quatro a sete anéis aromáticos. Combustões que variam entre 500°C a 900°C, principalmente acima de 700°C (processos pirolíticos) favorecem a formação de HPAs de (AMM) (LEITE et al., 2011; VEIGA, 2003). Após esse processo, os HPAs são liberados na atmosfera e redistribuídos entre a fase gasosa e partículas. Os que possuem (BMM) se concentram na fase de vapor, enquanto os que possuem (AMM) são frequentemente associados com partículas de fuligens (CAVALCANTE et al., 2012).

Os HPAs são identificados no ambiente aquático como resultado de uma mistura de compostos oriundos de diferentes fontes, de origem natural ou antropogênica. O seu transporte se dá principalmente sob via aérea, o qual se associa ao material particulado fino, permitindo sua ampla distribuição. Uma vez emitidos na atmosfera, esses poluentes podem ser depositados sob a forma seca (vapor ou particulada) ou úmida (precipitação sob a forma dissolvida ou particulada) em sistemas aquáticos e terrestres (GARBAN et al., 2002; ROSE & RIPPEY, 2002). Ou ainda, seu aporte pode ocorrer através de descartes diretos, como por exemplo, os efluentes municipais e industriais (YUNKER et al., 2002).

HPAs de fontes antropogênicas podem ser introduzidos no ambiente por processos de origem pirolítica e petrogênica.

HPAs de origem pirolítica estão associados principalmente à combustão incompleta de matéria orgânica (NEFF, 2000; WU et al., 2001; SOGRI, 2007) sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação. O padrão de distribuição dos HPAs oriundos de fontes pirolíticas se caracteriza pela predominância de compostos parentais não substituídos (PAGE et al., 1999; WANG, FINGAS e PAGE, 1999; READMAN et al., 2002; YUNKER et al., 2002) e pela alta concentração de HPAs de alto peso molecular (TAM et al., 2001; WANG et al., 2006; WANG et al., 2011).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de origem pirolítica são emitidos por fontes que podem estar divididas em duas categorias: estacionárias e móveis. As fontes estacionárias incluem fontes industriais (craqueamento catalítico de petróleo, produção de coque, produção de asfalto, fusão de alumínio, sinterização de aço e ferro), geração de calor e energia (caldeiras comerciais e industriais, queima de carvão e óleo, queima de madeira e turfa), aquecimento residencial (fornos, lareiras, fornalhas e queima de gás) e incineração e queimadas (incineradores municipais e industriais, refugo de combustão, queimadas de florestas e agriculturas). As fontes móveis incluem automóveis (gasolina e diesel), aviões e tráfego marinho. Em todos os processos a matéria orgânica é queimada ou fortemente aquecida, resultando na emissão de HPAs (TISSOT *et al.*, 1984).

HPAs de origem petrogênica estão associados ao petróleo, incluindo óleo cru e seus produtos refinados (PAGE et al., 1999) e são gerados devido a aromatização a longo-prazo de precursores naturais, em condições de baixa temperatura relativa, sobre escalas geológicas de tempo (PAGE et al., 1999; TAM et al., 2001; WU et al., 2001). A composição dos HPAs vinda dessa fonte é muito complexa e é caracterizada pela grande quantidade de produtos (BMM) e alquilados (YIM et al., 2007; MOSTAFA et al., 2009).

Dentre os principais aportes de HPAs de origem petrogênica para o ambiente encontram-se os efluentes industriais e esgotos urbanos, drenagem fluvial, derrames acidentais de óleo envolvendo operações de abastecimento e lavagem de tanques de caminhões e navios petroleiros, produção de petróleo no mar e em terra (vazamentos de óleo produzido), drenagem de material presente nas estruturas das plataformas, água de produção, lama e cascalho decorrentes da perfuração, transporte, estocagem e refino de petróleo (ZAKARIA, OKUDA e TAKADA, 2001; READMAN et al., 2002).

Chen & Chen (2011) concluíram que os HPAs provenientes de diferentes fontes de contaminação se diferenciam em sua composição e estrutura molecular, sendo que o número de anéis aromáticos em suas estruturas está diretamente relacionado com seu aporte. Desse modo, foi estabelecido que HPAs de AMM possuem origem predominantemente pirolítica e os de BMM podem ter origem petrogênica (CAVALCANTE et al., 2012).

As fontes naturais de HPAs para o ambiente estão relacionadas com processos diagenéticos e biogênicos. O aporte natural possui como principais fontes os fenômenos naturais (atividades vulcânicas, diagênese, biossíntese de bactérias, algas e vegetais superiores) incêndios florestais e infiltrações naturais de petróleo (BEYER et al., 2010; FAVROD, 2012). Há ainda a conversão diagênica de moléculas precursoras, que podem contribuir com níveis significativamente elevados, uma vez que eles podem derivar de precursores biogênicos (BEYER et al., 2010).

Processos diagênicos formam HPAs através de precursores biogênicos. As transformações diagenéticas de determinadas classes de compostos orgânicos em solos e sedimentos com condições anóxicas contribuem para a formação de HPAs específicos no meio ambiente (NEFF et al., 2002; MENICONI, 2007).

As fontes biogênicas referem-se aos HPAs puramente produzidos por fontes como bactérias, fungos, plantas ou animais. Considera-se que a síntese biogênica de HPAs seja uma fonte considerável em áreas remotas ou isoladas de fontes antropogênicas de contaminação. Apesar de poucos dados com relação às regiões temperadas, as regiões tropicais, em especial, parecem obter misturas distintas de HPAs, as quais compostos de baixo peso molecular como naftaleno, fenantreno e perileno são dominantes, sendo considerados importantes indicadores de síntese natural de HPAs, enquanto aqueles de alto peso molecular se apresentam em concentrações bem menores (WILCKE et al., 2003; KRAUSS et al., 2005).

Dos hidrocarbonetos presentes no petróleo, os HPAs são a classe que apresentam maior toxicidade no meio ambiente (BAPTISTA NETO et al., 2008).

3.2.2.1 Perileno

Dentre os HPAs analisados neste trabalho, apenas o perileno tem sido associado a processos de diagênese de precursores, sendo formado em sedimentos anóxicos (SILLIMAN *et al.*, 1998).

A origem mais provável dos precursores do perileno ainda não é conhecida.

Em ambientes aquáticos, quando há deposição rápida de matéria orgânica, ou seja, uma alta taxa de sedimentação, os processos de degradação são limitados, gerando condições anóxicas propícias à conversão de precursores em perileno. Entretanto, a concentração deste composto também tem sido correlacionada com n-alcenos de cadeia longa (n-C27, n- C29 e n-C31), sugerindo que o aporte de material terrígeno é uma importante fonte de precursores para a formação diagenética do perileno (SILLIMAN *et al.*, 1998).

3.2.2.2 Efeitos Adversos a exposição de HPAs

Em virtude das já mencionadas propriedades físico-químicas e forte presença nos compartimentos ambientais, o risco de contaminação humana por estas substâncias é bastante significativo (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000).

Para um composto químico ser considerado prejudicial à saúde, deve existir uma via que permita a sua exposição. A Via de exposição é o caminho pelo qual uma substância entra no organismo. As três principais vias de exposição são: penetração através da pele ou absorção dérmica; absorção através dos pulmões ou inalação; e absorção pelo trato digestivo ou ingestão. Devido ao seu caráter lipofílico, os HPAs possuem a capacidade de exposição nestas três vias, são bioacumulativos e sendo rapidamente distribuídos pelo organismo causando danos aos órgãos e tecidos (OMS, 2000; CAMINO-SÁNCHEZ *et al.*, 2011; PEREIRA NETTO *et al.*, 2000).

Entre os problemas causados devido a exposição aos HPAs destacam-se a toxicidade aos rins, a perturbação no sistema nervoso, reprodutivo e perturbações endócrinas. São considerados precursores mutagênicos e carcinogênicos, ligando-se facilmente a macromoléculas (DNA, RNA e proteínas) e sendo altamente resistente a degradação bacteriana, representando assim um risco à saúde dos seres vivos (PIETZSCH *et al.*, 2010; CHEN & CHEN, 2011; BEYER *et al.*, 2010).

Os HPAs de BMM podem apresentar toxicidade aguda. Já quanto a sua genotoxicidade, os compostos de AMM apresentam um grande potencial carcinogênico e mutagênico (BEYER *et al.*, 2010; CELINO & QUEIROZ, 2003; QUEIROZ, 2011). Os HPAs foram um dos primeiros compostos a serem associados com câncer. Acredita-se que seja um dos principais contribuintes para o recente aumento das taxas de câncer reportados em nações industrializadas (EISLER, 1987; BEYER *et al.*, 2010).

Dentre os 16 HPAs listados como prioritários, são considerados potencialmente carcinogênicos ao homem: Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[a]pireno e Benzo[g,h,i]perileno. Em seu trabalho Lee & Dong (2010) também destacam a ação do Naftaleno, Benzo[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno e Dibenzo[a,h]antraceno por suas ações mutagênicas e/ou carcinogênicas, porém não se descarta a possibilidade de efeitos nocivos a saúde atribuídos aos demais compostos (ARREBOLA et al., 2013).

Em busca de meios de comprovar a carcinogenicidade desses compostos em humanos, foi criado um banco de dados, *Integrated Risk Information System* (IRIS), onde se podem identificar individualmente os HPAs estabelecidos pela USEPA, podendo usar seus parâmetros como orientações para avaliação de risco do ambiente. Outro órgão que coordena e conduz pesquisas sobre causas de câncer em humanos, o *International Agency for Research on Cancer* (IARC), possui em seu banco de dados avaliações de 60 HPA diagnosticados como potentes agentes carcinogênicos a humanos.

Tabela 3 Classificação dos HPAs prioritários quanto ao potencial carcinogênico

HPA	MUTAGENICIDADE	GENOTOXICIDADE	CARCINOGENICIDADE	
			IRIS	IARC
Naftaleno	NC	NC	C	2B
Acenaftileno	NC	NC	D	NC
Acenafteno	NC	NC	E	3
Fenantreno	+	L	D	3
Antraceno	-	N	D	3
Fluoreno	-	L	D	3
Pireno	+	L	D	3
Fluoranteno	+	L	B2	3
Benzo(a)antraceno	+	S	B2	2B
Criseno	+	L	B2	2B
Benzo(b)fluoranteno	+	I	B2	2B
Benzo(k)fluoranteno	+	I	B2	2B
Benzo(a)pireno	+	S	B2	1
Indeno(1,2,3-cd)pireno	+	I	B2	2B
Dibenzo(a,h)antraceno	+	S	B2	2A
Benzo(g,h,i)perileno	+	I	D	3

Fonte: Adaptada de QUEIROZ, 2011; EMBRAPA, 2009 e PEREIRA NETTO et al., 2000.

Carcinogenicidade: IRIS - B2 (Provável carcinógeno humano - com base em provas suficientes de carcinogenicidade em animais); C (Possível carcinógeno humano); D (Não classificável quanto à carcinogenicidade humana); E (Não há evidência de carcinogenicidade em humanos);

Carcinogenicidade: IARC - 1 (Carcinogênico para humanos); 2A (Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficientes em animais); 2B (Possível carcinogênico em humanos – limitada evidência em humanos e insuficientes em animais); 3 (Não é classificada como carcinogênico em humanos); NC (Não consta).

Genotoxicidade: S - suficientes; I - insuficientes; L - limitados; N - não carcinogênico; NC (Não consta).

Mutagenicidade: positivo (+); Negativo (-); NC - Não consta.

Dentre os HPA, destacam-se os 16 classificados como prioritários pela USEPA e igualmente classificados pelo IARC e IRIS, por serem potenciais agentes carcinogênicos, também cabe destaque o potencial mutagênico e genotóxico desses compostos (QUEIROZ, 2011; EMBRAPA, 2009). A mutagenicidade representa a propriedade que tem um agente, substância ou fenômeno, em ser capaz de induzir ou aumentar a frequência de mutação num organismo; a carcinogenicidade refere-se à possibilidade de uma substância ou agente, ser capaz de induzir um carcinoma; a teratogenicidade representa capacidade do composto induzir malformações no feto e a é a capacidade que algumas substâncias têm de induzir alterações no material genético de organismos a elas expostos (QUEIROZ, 2011; CCME, 1999).

Dentre os dezesseis HPAs monitorados como prioritários, Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno são considerados os mais tóxicos, classificados como “prováveis cancerígenos” ao homem pela IARC e pelo IRIS. Seguidos pelo Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Indeno(1,2,3-cd)pireno, classificados como “possivelmente cancerígeno” ao homem.

Os HPAs também são de interesse ecotoxicológico no que diz respeito aos impactos a curto prazo na coluna d'água e aos efeitos de curto e longo prazo para os animais bentônicos (DOULAN, DOUGLAS e MACDONALD, 2005). Vários fatores influenciam na toxicidade dos HPAs, entre eles as espécies afetadas, a via de exposição e a estrutura molecular de cada composto (CCME, 1999). Os HPAs de baixo peso molecular são considerados agudamente tóxicos e não-carcinogênicos para os organismos aquáticos, enquanto que os HPAs de alto peso molecular não são agudamente tóxicos aos organismos aquáticos, porém, alguns deles se apresentam como carcinogênicos (CCME, 1999). Os HPAs de baixo peso molecular apresentam maior toxicidade aguda em relação aos HPAs de alto peso molecular devido a sua maior solubilidade em água e eventual disponibilidade. A mortalidade é o efeito mais comum em bioensaios com sedimentos coletados *in situ* e sedimentos fortificados em laboratórios decorrentes de toxicidade aguda (CCME, 1999).

Os organismos bentônicos são expostos aos HPAs por várias vias de exposição, incluindo exposição aos HPAs no material particulado e dissolvido nas águas intersticiais e coluna d'água assim como aos HPAs adsorvidos no sedimento através do contato na superfície e ingestão de partículas. Portanto, os sedimentos representam a via de exposição mais importante para muitos invertebrados bentônicos (CCME, 1999). Os dados sobre as concentrações de HPAs nos sedimentos fornecem importantes informações para a avaliação da contaminação do sedimento, no entanto tais medidas não necessariamente refletem a fração biodisponível dessas substâncias. (DeWITT *et al.*, 1992).

3.3 Razões de diagnóstico

Em virtude de suas variadas fontes de emissão, para que seja realizada a avaliação da fonte aporte dos hidrocarbonetos no ambiente, são utilizados os chamados Índices e/ou Razões Diagnósticas. Com eles é possível uma determinação mais aprofundada, no que se refere à identificação da fonte, fazendo uso das “assinaturas” das fontes desses compostos no meio ambiente (COMMENDATORE *et al.*, 2012).

A dificuldade principal na identificação das fontes é a coexistência de muitas formas de aporte de contaminação e os vários processos de transformação que os compostos podem sofrer antes de serem depositados nos sedimentos (QUEIROZ, 2011). Levando isso em consideração, esse tipo de avaliação, deve proceder com a apuração das possíveis fontes de contribuição na área investigada, assim como os possíveis índices e razões a serem utilizadas para cada tipo de aporte (TOBISZEWSKI e NAMIÉSNIK, 2012; MENICONI, 2007).

Para análise dos HA, são utilizadas razões apropriadas, que visam identificar o aporte dos hidrocarbonetos, sejam eles biogênicos ou antrópico. No presente trabalho para realizar a estimativa de fontes dos n-alcenos, isoprenóides e biomarcadores, foram usadas as razões de diagnóstico listados abaixo:

Tabela 4 Razões de diagnóstico usados para estimativa de fonte para n-Alcanos e Isoprenóides

Razão	Faixa Limitrofe	Aporte	Referências
IPC	>1	Natural	Aboul-Kassim e SIMONEIT, 1996
	<1	Antropico(Petroleo)	
RTA	>1	Fonte Terrestre	PETERS et al. 2005
	<1	Fonte Marinha	
$\sum n\text{-alcanos}/n\text{-C16}$	<15	Antrópico	GAO e CHEN, 2008;; COMMENDATORE & ESTEVEVES,2004; SYDAKTI et al. 2013
	<30	Fontes Mistas	
	>50	Biogênico	
BMM/AMM	≤ 1	Antrópico	COMMENDATORE & ESTEVEVES,2004; Silva & Madureira,2012; WANG,2011;
	>1	Biogênico	
	>2	Petroleo recente	
Pristano/n-C17	>1	Óleo recente	COLOMBO et al., 1989
Fitano/n-C18	>1	Óleo recente	
Pristano/Fitano	~ 1,0	Oleo in natura	Venturini et al., 2015

Fonte: Autor

$$IPC = (1/2)[(nC25 + nC27 + nC29 + nC31 + nC33)/(nC24 + nC26 + nC28 + nC30 + nC32) + (nC25 + nC27 + nC29 + nC31 + nC33)/(nC26 + nC28 + nC30 + nC32 + nC34)].$$

$$RTA = (C27 + C29 + C31)/(C15 + C17 + C19).$$

$$BMM/AMM = \sum n\text{-C15-20} / \sum n\text{-C21-35}.$$

$$\sum n\text{-alcanos}/n\text{-C16} = \sum n\text{C15-nC35}/n\text{C16}$$

Tabela 5 Razões de diagnóstico usados para estimativa de fonte para biomarcadores

Razão	Faixa Limitrofe	Aporte	Referências
Hopanos			
$C31 - 22S/(22S+22R)$	0 à 0,6		PETERS et al., 2005
$C29/C30$	>1	Óleo gerado de carbonatos ou evaporitos orgânicos	D.W. Walples, T. Machihara, 1991
Esteranos			
$C27/29$	>1	Marinho	PETERS and MOLDOWAN, 1993; Gurgey, 2002
	<1	Terrestre	
$C29\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha$	0 à 0,8		SEIFERT and MOLDOWAN, 1986

Fonte: Autor

$$C31 - 22S/(22S+22R) = 17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-}22S\text{-homohopano} / (17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-}22S\text{-homohopano} + 17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-}22R\text{-homohopano})$$

$$C29/C30 = 17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-}30\text{-norhopano} / 17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-hopano}$$

$$C27/29 = (\alpha\alpha\alpha\ 20R\text{-colestano} + \alpha\beta\beta\ 20R\text{-colestano}) / (\alpha\beta\beta\ 20R\ 24R\text{-etilcolestano} + \alpha\alpha\alpha\ 20R\ 24R\text{-etilcolestano})$$

$C_{29}\alpha\beta\beta/\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha = \alpha\beta\beta$ 20R 24R-etilcolestano/ ($\alpha\beta\beta$ 20R 24R-etilcolestano + $\alpha\alpha\alpha$ 20R 24R-etilcolestano)

Em relação aos HPAs, a sua origem (petrogênica, pirolítica, diagenética) pode ser definida utilizando-se índices moleculares baseando-se em razões das concentrações de HPAs selecionados (COLOMBO *et al.*, 1989). O uso destas razões requer um entendimento sobre a estabilidade termodinâmica relativa entre diferentes compostos de mesmo peso molecular. A estabilidade relativa dos HPAs pode ser estimada em função da diferença entre os calores de formação (ΔH_f) dos compostos de mesmo peso molecular, obtidos através de complexos modelos cinéticos e matemáticos (YUNKER *et al.*, 2002).

Os processos de combustão são geralmente associados com um aumento na proporção entre o isômero mais estável (ou isômero “termodinâmico”) e o menos estável (ou isômero “cinético”) em virtude da energia envolvida. A introdução de origem petrogênica não está sujeita às condições energéticas dos processos de combustão, resultando em baixos valores relativos nesta proporção (YUNKER *et al.*, 2002).

No presente trabalho para realizar a estimativa de fontes dos HPAs, foram usadas as razões de diagnóstico listados abaixo:

Tabela 6 Razões de diagnóstico usadas para estimativa de fontes para HPAs

Razão	Faixa Limitrofe	Aporte	Referências
Fen/ Ant	>15	Petrogênico	Soclo, 1986; Budzinski <i>et. al.</i> ,
	<10	Pirolítico	1997; Baumard <i>et. al.</i> , 1998;
Flt/Pir	<1	Petrogênico	Sicre <i>et. al.</i> , 1987
	>1	Pirolítico	
Ant/(Ant+Fen)	<0,1	Petrogenico	YUNKER <i>et al.</i> , 2002; Pies <i>et al.</i> , 2008
	>0,1	Pirolitico	
Flt/(Flt+Pir)	<0,4	Petrogênico	YUNKER <i>et al.</i> , 2002; De La Torre-Roche <i>et al.</i> , 2009
	0,4 – 0,5	Queima de petroleo	
	>0,5	Queima de Biomassa	
B(a)Ant/B(a)Ant + Cri	<0,2	Petrogênico	YUNKER <i>et al.</i> , 2002
	0,2 – 0,35	Fonte mista	
	>0,35	Pirolitico	
ln(cd)pir/(ln(cd)Pir + B(ghi)Pri)	<0,2	Petrogenico	YUNKER <i>et. al.</i> , 2002
	0,2 – 0,5	Queima de petroleo	
	>0,5	Queima de biomassa	
BMM/AMM	>1	Petrogenico	Zhang <i>et al.</i> , 2008

	<1	Pirolítico	
B(a)Ant/Cri	<0,25	Petrogenico	
	0,25-0,5	Fonte Mista	YUNKER et. al., 2002; De Luca
	0,5-1	Combustão de carvão	et al., 2004
	>1	Combustão de gasolina	
In(cd)pir/ B(ghi)Pri	<0,25	Petroênico	
	0,25-1	Fonte Mista	Magi et al. 2002; Sicre et al. 1987
	>1	Combustão	
%per/HPAs_{sanéis}	>10	Fonte Terrestre	Venkaresan(1988)

Fonte: Autor

3.4 O uso de marcadores moleculares de petróleo na distinção de fontes no Nordeste Brasileiro

Cavalcante (2009) utilizou HPAs como marcadores geoquímicos para caracterizar as fontes de emissão em dois estuários de Fortaleza (rio Cocó e rio Ceará). Os dois rios são localizados na área urbana. Os resultados indicam que as principais fontes de HPAs para o sedimento de ambos os rios são pirolíticas. Os dados mostram que nos pontos próximos a áreas de grande fluxo automobilístico foi observado aporte antrópico proveniente da combustão de petróleo e seus derivados, bem como de carvão e madeira. O produto da queima de combustíveis fósseis e outras fontes de energia (madeira e carvão) são responsáveis pela poluição dos dois principais rios da cidade, através de emissão e deposição atmosférica, sendo o *runoff* urbano, responsável pelo transporte para os rios Ceará e Coco.

Andrade (2012) observou a presença de HPAs no rio Jaguaribe (Ceará), distinguindo o aporte tanto na parte fluvial como estuarina do rio. Os níveis encontrados na zona fluvial foram bem menores que na zona estuarina, onde na zona fluvial ocorre uma forte predominância de ambiente pouco impactado e fontes oriundas de processos pirogênicos, provavelmente da queima de biomassa, seja ela para uso doméstico, comercial ou no trato da terra. Enquanto que na área estuarina foi observado fortes indícios de fontes petrogênicas por ser uma área mais urbanizada, com maior frota de veículos terrestre, frota náutica e atividades nesse setor (abastecimento, oficinas, entre outras), e influência de *runoff* urbano se somam a contribuição de processos petrogênicos.

Avaliando a influência de portos na distribuição de hidrocarbonetos na COSTA de Fortaleza-CE, OLIVEIRA (2016) identificou uma contribuição de HPAs proveniente da queima de biomassa, carvão e óleo bruto nos locais próximos ao porto do Mucuripe. Contudo, a presença de n-alcanos, biomarcadores e MCNR

sugerem forte tendência no aporte de hidrocarbonetos associados a fontes petrogênicas e pirolíticas ao longo da zona costeira de Fortaleza, sugerindo multiplicidade de fontes.

Wagener et al (2011) caracterizou a região da plataforma continental da bacia Potiguar (Rio Grande do Norte) com o intuito de avaliar a influência da área de exploração de petróleo na região. Para isso, os autores avaliaram hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em água e em sedimento. Os resultados indicaram pouca ou nenhuma influência de hidrocarbonetos produzidos por atividades antrópicas.

Em regiões interiores do estado do Ceará, em ecossistemas aquáticos associados a regiões de uso cultural da queima de biomassa para uso doméstico ou trato da terra para plantação de determinadas culturas agrícolas, Fernandes (2016) caracterizou a matéria orgânica sedimentar do rio Acaraú. A predominância de HPAs de alto peso molecular na região foram relacionados com as queimadas para a preparação da terra, uso de lenha (biomassa vegetal) e emissões veiculares. No entanto, razões de diagnóstico utilizadas para hidrocarbonetos alifáticos indicaram presença de contaminação por petróleo devido ao escoamento superficial.

LIMA *et al* (2012) avaliaram as fontes de hidrocarbonetos alifáticos no rio Sergipe (Sergipe). Os resultados das razões de diagnóstico utilizadas indicaram que a região apresenta uma fonte mista de contaminantes de petróleo, que é confirmada pela presença de MCNR na maioria dos pontos amostrais. Ainda no estado de Sergipe, BARBOSA *et al* (2015) avaliaram a distribuição sazonal dos hidrocarbonetos no estuário Vaza Barris. De acordo com os autores, o estuário apresentou características de aporte predominantemente biogênico e terrestre, sem distinção sazonal.

Maciel *et al.* (2015) caracterizaram as fontes de HPAs no estuário Capibaribe (Pernambuco) e na plataforma adjacente. Os resultados indicaram uma predominância de fontes pirolíticas, porém, também apresentaram a presença de HPAs de fonte petrogênicas. A diminuição das concentrações HPAs em direção a plataforma continental indica que o escoamento superficial e a deposição atmosférica são os fatores governantes na distribuição dos HPAs, além de confirmar a importância do estuário como barreira geoquímica.

Apesar de nos últimos anos os estudos relacionados a hidrocarbonetos estarem sendo incentivados, não existe regulamentação de limites de concentração para estes compostos em áreas ambientais, apenas para áreas de dragagem. Além

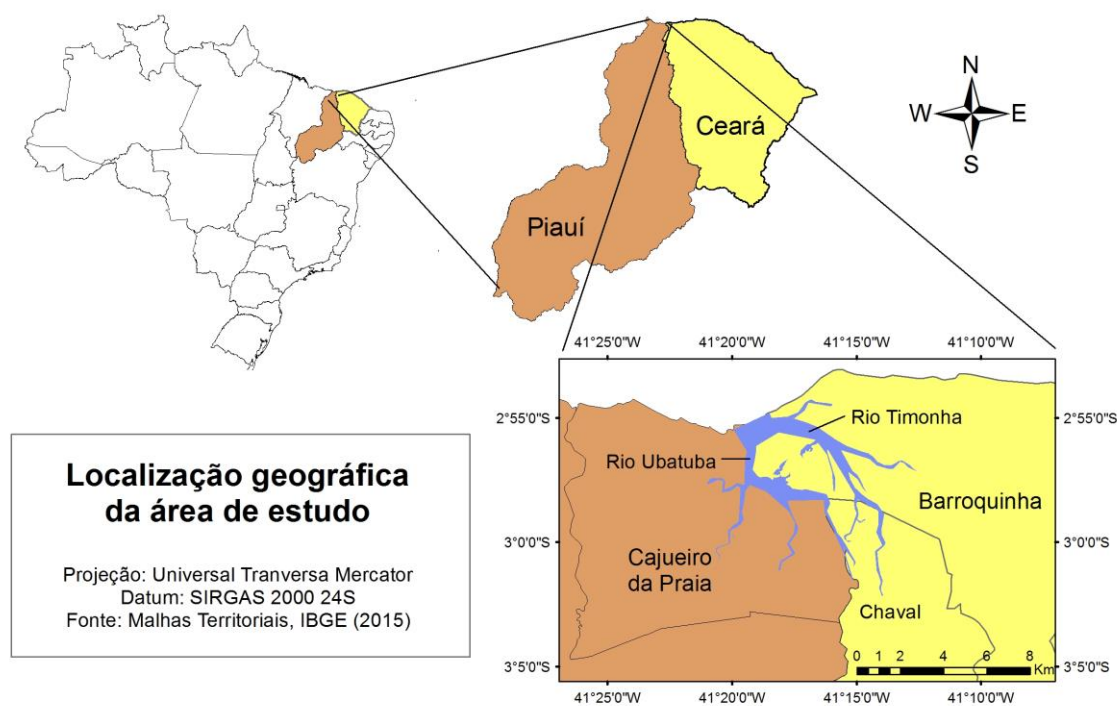
disso, as razões de diagnóstico utilizadas em trabalhos no Brasil são baseadas em regiões com condições ambientais muito diferentes da brasileira. Com isso, deve-se incluir aos estudos de hidrocarbonetos a necessidade de determinar limites para regiões ambientais (estuário, rio, plataforma) e também para a elaboração de razões direcionadas a realidade brasileira.

4 Caracterização da Área de Estudo

4.1 Localização

O sistema estuarino dos rios Timonha e Ubatuba está localizado dentro da bacia hidrográfica do Coreaú entre as latitudes $2^{\circ}54'54''$ - $2^{\circ}58'12''$ Sul e longitudes $41^{\circ}19' 53.76''$ – $41^{\circ}13'30''$ Oeste, no litoral noroeste do estado do Ceará, no limite interestadual dos Estados do Ceará e Piauí. O sistema fica a aproximadamente 500 km de Fortaleza e ocupa uma área de 2.165 km². Em sua extensão, abrange os municípios de Barroquinha, Chaval e Cajueiro da Praia.

Figura 7 Localização do Complexo estuarino Timonha-Ubatuba



Fonte: Autor.

De acordo com Braga (2005), o estuário dos rios Timonha-Ubatuba é formado por uma planície flúvio marinha que ocupa uma área de 68 km² encaixada entre terrenos da Formação Barreiras e do Embasamento Cristalino, além dos tabuleiros

litorâneos que são áreas interfluviais constituídas por terrenos firmes, estáveis, com topografia plana e solos espessos, propícios à expansão urbana.

O rio Timonha forma-se a partir da confluência dos rios Trapiá e Grande, ambos com nascentes localizadas no município de Viçosa do Ceará. Os afluentes do rio Timonha escoam seguindo um padrão de drenagem paralelo até unirem-se próximo a localidade de Pessoa Anta, distrito de Granja. A nascente do rio Ubatuba também está localizada no município de Viçosa do Ceará numa região próxima ao distrito de Padre Vieira.

Além dos rios Timonha e Ubatuba, considerados os mais importantes por apresentarem maior descarga fluvial, a bacia estuarina recebe contribuição de outros cursos d'água de menor porte, são eles: rio das Almas, rio da Chapada, rio São João da Praia, rio Camelo e rio Carpina. Na área estuarina a drenagem é caracteristicamente anastomosada formando um complexo sistema de canais e ilhas fluviais (Consórcio BIRD, IEPRO, FUNCEME, SRH, 2004). A Ilha Grande, com 20 km² de área, é a maior do sistema e está situada na região de confluência final entre os rios Timonha e Ubatuba. Além desta existem diversas outras ilhas fluviais delimitadas por canais sinuosos que interligam os rios principais.

A única ligação do sistema com o mar ocorre entre as praias de Cajueiro/PI e Pontal das Almas/CE, na região denominada Barra Grande. A morfologia da foz é marcada pela presença de extensos bancos arenosos que se prolongam mar adentro por mais de 3 km (DNH, 1964).

4.2 Características Gerais

Os municípios importantes que apresentam maior interação com o sistema estuarino são Barroquinha, Chaval, Viçosa do Ceará e Granja no estado do Ceará e Cajueiro da Praia no estado do Piauí.

Tabela 7 Dados de densidade demográfica e frota veicular dos municípios próximos a área de estudo.

MUNICÍPIO	POPULAÇÃO	POPULAÇÃO/ÁREA	FROTA VEICULAR
BARROQUINHA	14.854	37,76 hab/km ²	2.413
CAJUEIRO DA PRAIA	7.483	26,36 hab/km ²	803
GRANJA	54.146	19,52 hab/km ²	8.207
VIÇOSA DO CEARÁ	54.955	41,90 hab/km ²	14.411
CHAVAL	12.931	52,95hab/km ²	2.284

Fonte: Autor.

A geologia da Bacia do Coreaú é composta por terrenos cristalinos Pré-

Cambrianos (41,31%) representado por gnaisses e migmatitos diversos, quartzitos e metacalcários, associados a rochas plutônicas e metaplutônicas de composição predominantemente granítica e por rochas sedimentares (58,69%) tais como: arenitos da Formação Serra Grande, sedimentos areno-argilosos, não ou pouco litificados do Grupo Barreiras e das Coberturas Colúvio /Eluviais, sedimentos eólicos constituídos de areias bem selecionadas de granulação fina a média, às vezes siltosas do Dunas/Paleodunas e cascalhos, areias, silte e argilas, com ou sem matéria orgânica, formados em ambientes fluviais, lacustres e estuarinos recentes dos depósitos aluvionares e de mangues (INESP,2009).

As bacias hidrográficas que alimentam o sistema estuarino Timonha/Ubatuba são típicas do semiárido brasileiro, região onde a maior parte dos rios é do tipo intermitente, e em consequência disso, ocorre um déficit sazonal de água doce nos seus estuários (PEDRO e MALTCHICK, 1998; MALTCHICK, 1996a; MALTCHICK, 1996b).

De acordo com ANB (1997), utilizando a classificação climática de Köppen, o clima da região estuarina dos rios Timonha e Ubatuba é tropical, quente e úmido, com temperatura média de 28°C, com média das máximas de 32°C e das mínimas de 23°C. A precipitação média anual é de aproximadamente 895.8 mm (FUNCEME, 2013). A chuva é, no entanto, mal distribuída ao longo do ano. A maior concentração de chuvas ocorre no trimestre março/abril/maio, quando se verifica cerca de 3/4 do total anual precipitado. De setembro a novembro registra-se o período de maior escassez de chuvas e o balanço hídrico negativo alcança os maiores valores. Apresentando assim uma elevada deficiência hídrica durante sete a oito meses, porém está na transição dos climas seco para úmido (BRASIL, 1981).

O potencial hídrico de superfície das bacias hidrográficas conjugadas ao rio Ubatuba, com 5.030 km², contribui com um volume médio de 395.000 m³/km²/ano de água, sendo responsável pelo escoamento superficial e pela alimentação dos aquíferos. Entretanto, nos anos mais chuvosos, esse valor pode atingir 619.000 m³/km²/ano. Nos mais secos, o volume médio cai para cerca de 169.000 m³/km²/ano (BRASIL, *op cit*).

O uso atual do solo, ao longo das bacias hidrográficas conjugadas do rio Ubatuba, mostra baixo potencial de culturas (em torno de 7%), o menor percentual de terras ocupadas com lavouras temporárias (0,9%) e uma elevada participação relativa de terras declaradas como produtivas, porém não utilizadas (43%). Nas

terras desta região, os recursos naturais renováveis são utilizados com intensidade inferior à permitida por sua capacidade. Assim, todas elas são subutilizadas, apresentam excedentes populacionais e podem ser consideradas como não saturadas (BRASIL, *op cit*).

O manguezal adjacente a esse estuário é constituído pelas espécies *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa*, *Avicennia germinans*, *A. schaueriana* e *Conocarpus erecta*, sendo que, na transição entre o manguezal e a terra firme ocorrem, em menores proporções, outras espécies consorciadas, como *Dalbergia ecastophyllum*, *Acrostichum aureum*, *Typha dominguensis*, *Montrichardia linifera*, *Mimosa pigra* e *Hibiscus tiliaceus*. Nas margens de canais de gamboas e em áreas descampadas ocorrem espécies herbáceas como *Batis maritima* e *Crenea surinamensis* (FURPA/MMA 1994).

Por possuir grande diversidade biológica e vegetativa o estuário foi inserido na Área de Proteção Ambiental do delta do Parnaíba, criada pelo decreto s/n, de 28 de agosto de 1996. Estende-se de Tutóia, no Maranhão a Barroquinha, no Ceará, e nela estão inseridas três zonas estuarinas ocupadas por manguezais exuberantes: o delta do Parnaíba, o estuário do rio Camurupim e o complexo estuarino dos rios Timonha-Ubatuba, localizado na divisa com o Estado do Ceará. Desses três, o último é o mais preservado e, segundo dados obtidos a partir dos levantamentos realizados pelo Gerenciamento Costeiro do Estado do Piauí (FURPA/MMA, 1994), corresponde à segunda maior extensão de manguezais dos Estado do Piauí e à primeira do Ceará (SEMACE, 1990).

O estuário também é um dos maiores berçários de peixes e crustáceos do Nordeste, sendo abrigo de espécies marinhas brasileiras em perigo de extinção como o Peixe-boi-marinho (*Trichechus manatus*), Tartaruga-de-pente (*Eretmochelys imbricata*), Tartaruga-oliva (*Lepidochelys olivacea*), Tartaruga-de-couro (*Dermochelys coriacea*) e o Mero (*Epinephelus itajara*) (CIA, 2015). Além de servir como refúgio para diversas espécies, a área apresenta grande importância para as comunidades da região, que tem na pesca a principal fonte de renda (AQUASIS, 2006).

4.3 Atividades antrópicas presentes na Região

Os ambientes costeiros são locais extremamente vulneráveis às mudanças ambientais, principalmente quando relacionados com a ocupação humana que causa impactos pela retirada da madeira para produzir carvão, exploração de sal

marinho, complexos imobiliários e portos, poluição das águas por cidades e indústrias, construção de barragens e fazendas de carcinicultura (VALIELA et al., 2001; SPALDING 2010).

Braga (2005) destacou a expansão das fazendas de carcinicultura, o crescimento urbano e desenvolvimento agroindustrial como principais fatores de influência na hidrodinâmica e sedimentologia do rio Timonha, fazendo com que esse ficasse subordinado ao regime sazonal de precipitações, assoreamento da foz por deriva litorânea, oscilação de marés e correções da vazão liberada pelo açude Itaúna, que, em períodos de estiagem, pode comprometer a capacidade de suporte do estuário.

O relatório “Avaliação Ambiental Estratégica REGIÃO COSTA NORTE” do Ministério do Turismo (2006), destacou os seguintes impactos do uso e ocupação da região do sistema estuarino Timonha/Ubatuba: extração de madeira; sedimentos e poluição orgânica e química de uso agropecuário; efluentes urbanos; atividade pesqueira de sobre-exploração; carcinicultura; circulação de veículos e barcos; lixo e esgoto de áreas urbanas e outras ocupações. (LIMA/COPPE/UFRJ, 2006).

Além disso, na região também pode-se identificar pontos de uso de pesca e lazer com a utilização de veículos náuticos e queimadas para uso da terra como para plantações ou criações de animais.

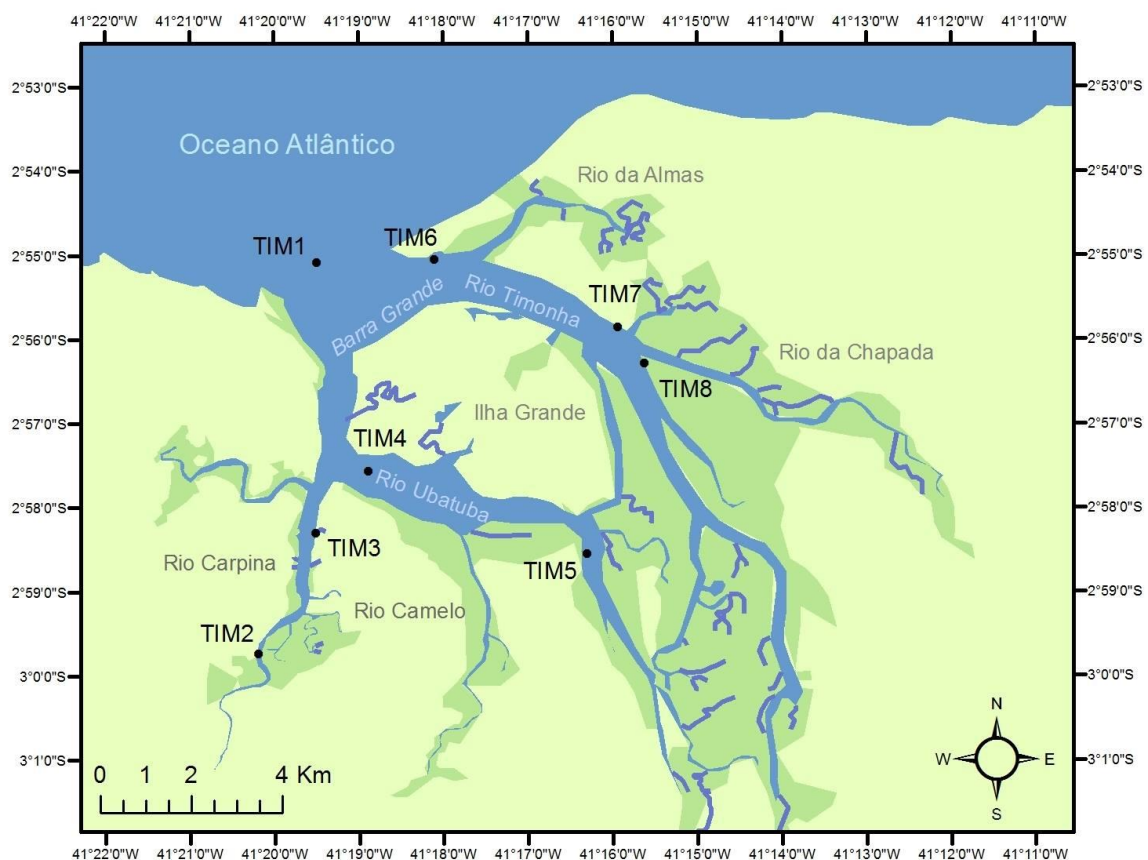
5 Material e Métodos

5.1 Amostragem e pré-tratamento

A coleta das amostras de sedimento superficial foi realizada em junho de 2014. Neste trabalho foi realizada uma única campanha de amostragem, devido a longa distância e o difícil acesso entre os pontos, além dos custos envolvidos em uma expedição de campo.

A malha amostral consistiu de 08(oito) pontos localizados ao longo do percurso do sistema estuarino Timonha/Ubatuba. Todo o material utilizado na coleta de sedimento foi de alumínio, com o intuito de evitar a contaminação por compostos orgânicos. Em seguida as amostras foram homogeneizadas, identificadas e armazenadas sob baixa temperatura e transportadas para o laboratório. Em laboratório, as amostras foram acondicionadas e congeladas até o início das análises.

Figura 8 Localização dos pontos de coleta de sedimento superficial



Fonte: Autor.

Para análise laboratorial a amostra foi sub-dividida em duas sub-amostras, onde o pré-tratamento das amostras consistiu na liofilização, secagem a partir do processo de sublimação, e na secagem em estufa à 65 °C. O material liofilizado foi utilizado nas análises de matéria orgânica, carbono orgânico, ácidos húmicos e fúlvicos e na extração dos analitos de interesse, enquanto que o material seco em estufa foi usado nas análises de caracterização sedimentar. O conteúdo destinado para as extrações foi passado em peneira de 2 mm para retirada de material interferente (folhagem, animais bentônicos, entre outros).

5.2 Materiais e Soluções Padrão

A análise de contaminantes orgânicos em matrizes ambientais requer do analista uma série de cuidados durante o preparo de amostra, uma vez que os níveis detectados atingem níveis da ordem de partes por bilhão (ng.g⁻¹). Diante disto, eventuais contaminações das amostras durante as etapas de preparo devem ser conhecidas e monitoradas pelo analista para a obtenção de resultados confiáveis (OLIVEIRA, 2016).

Todo o aparato utilizado no laboratório (vidrarias e demais utensílios) foi submetido a um rigoroso processo de limpeza que consistiu no seguinte processo: deixar em banho com detergente Detertec® durante 24 horas. Após este tempo, o material foi lavado com água corrente sendo, em seguida, imerso em banho com HCl (5% v/v) por 12 horas. Em seguida, toda a vidraria não volumétrica foi enxaguada com água destilada e seco em estufa (200 °C). Após a secagem, todo o material foi rinsado com solventes utilizados no trabalho para evitar contaminação.

Todos os resultados foram gerados por meio de um rigoroso processo de qualidade: foram feitos brancos da coluna e dos solventes demonstrando que o sistema estava livre de contaminação, foram utilizados padrões surrogates (PS) deuterados para corrigir as perdas dos analitos e a contaminação durante a extração das amostras e da análise instrumental.

O padrão *surrogate* (PS) é uma substância que possui características semelhantes ao dos analitos de interesse de modo que apresenta tempo de retenção próximo ao do analito investigado, e é necessária a garantia da não existência desse composto na matriz de análise, por isso é fundamental que PS seja deuterado. A recuperação do PS serve para avaliar a eficiência da técnica de

extração, uma vez que o mesmo é adicionado à amostra antes do início da etapa de extração (RIBANI, 2004; SANTOS, 2009).

O padrão interno (PI) garante a precisão da análise quantitativa, minimizando os erros de injeção, principalmente de injeções manuais. O padrão interno deve ser puro, não reagir com nenhum dos componentes da amostra e ser quimicamente similar ao analito de interesse (MCNAIR e MILLER 1998; COLLINS, BRAGA, BONATO, 1997). Para a escolha de um composto como padrão interno deve-se observar que o pico referente ao padrão interno esteja bem resolvido em relação aos picos dos contaminantes da amostra (LIGIERO *et al* , 2009).

As soluções padrão foram organizados da seguinte maneira: solução mix biomarcadores SRM 2266; solução mix HPAs; solução mix de alcanos de n-C10 a n-C38 incluindo os alcanos isoprenóides (pristano e fitano). O padrão interno e surrogate usados no controle de qualidade analítico de n-alcanos e biomarcadores foram o n-eicosano deuterado (n-C20-d42) e ntriacontane deuterado (n-C30 d62), respectivamente. Para estudo com HPAs foram usados o p-terfenil-d14 e uma solução mix de HPAs deuterados, respectivamente.

Tabela 8 Padrão surrogate e padrão interno dos biomarcadores com seus íons principais

Biomarcadores	Nº Carbonos	m/z	Padrão Surrogate (PS)
ααα 20R-colestano	C27	217	n-C30 D62
αββ 20R-colestano	C27	218	
17α(H), 21β(H)-30-norhopano	C29	191	
ααα 20R 24R-etilcolestano	C29	217	
17α(H)-22,29,30-trisnorhopano	C27	191	
17α(H), 21β(H)-hopano	C30	191	
17α(H), 21β(H)-22R-homohopano	C31	191	
17α(H), 21β(H)-22S-homohopano	C31	191	
αββ 20R 24S-metilcolestano	C8	218	
αββ 20R 24R-etilcolestano	C29	218	
n-C20 D42 (Padrão interno)	-	66	

Fonte: Autor

Tabela 9 Padrão surrogate e interno dos n-Alcanos com seus íons principais

Compostos	m/z	Padrão Surrogate
n-C10 à n-C38	57	n-C30 D62
Pristano	57	
Fitano	57	
n-C20 D42 (Padrão interno)	66	

Fonte: Autor

Tabela 10 Padrões Surrogate e interno dos HPAs com seus íons principais

HPAs	Anéis	m/z	Padrão surrogate
Naftaleno	2	128	Naftaleno –d8
Acenaftileno	3	152	Fenantreno – d10 / Acenafteno – d10
Acenafteno		153+152	
Fluoreno		166+165	
Fenantreno		178	
Antraceno		178	
Fluoranteno	4	202	Criseno – d12
Pireno		202	
Benzo (a) Antraceno		228	
Criseno		228	
Benzo (b) Fluoranteno	5	252	Perileno – d12
Benzo (k) Fluoranteno		252	
Benzo (a) Pireno		252	
Dibenzo (a,h)Antraceno	6	278	
Indeno (1,2,3 -cd) Pireno		276	
Benzo (g,h,i) Pireno		276	
p- terfenil(Padrão Interno)		244	

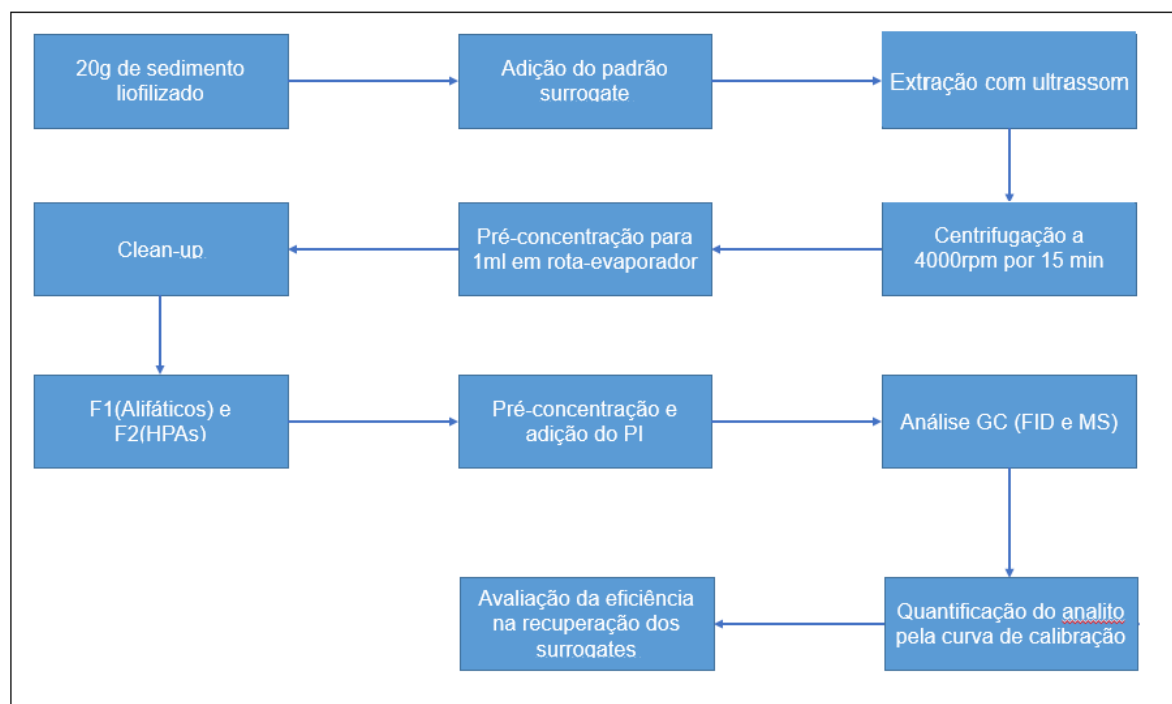
Fonte: Autor

5.3 Análises em Laboratório

5.3.1 Determinação dos Hidrocarbonetos de Petróleo

Para a etapa de determinação dos hidrocarbonetos de petróleo presentes no sedimento, foi utilizado o protocolo modificado e validado por Cavalcante e colaboradores (2008), que se caracteriza por passar pelas fases de extração, *clean up* e análise por cromatografia gasosa.

Figura 9 Fluxograma do método de extração e análise cromatográfica dos marcadores moleculares em sedimento



Fonte: Autor

5.3.1.1 Processo de Extração

Durante o processo de extração foram utilizados os seguintes instrumentos e materiais de laboratório: banho ultrassom (Elmasonic modelo E120 H); liofilizador (MCC modelo ABA-5); rota-evaporador (Fisatom modelo 801) e vidrarias auxiliares.

Vinte (20) gramas de sedimento liofilizado foram submetidos à extração sólido-líquido com auxílio de ultrassom. As amostras foram dopadas previamente com concentração conhecida $5,00 \text{ mg.L}^{-1}$ com os padrões surroqates de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos, isoprenóides e biomarcadores) (triacontane d62) e HPAs (solução mix de HPAs deuterados).

A extração dos analitos nas amostras obedeceu a seguinte sequência de mistura:

- a. 30 mL de acetona;
- b. 30 mL de Acetato de etila(EtOAc) /acetona (1:1);
- c. 30 ml de EtOAc;
- d. 30 mL de diclorometano (DCM) / EtOAc (1:1);
- e. 30 mL de DCM; 30 mL de Hexano (Hex) /DCM (1:1);
- f. 30 mL de Hex

Cada mistura de solvente foi deixada no ultrassom por 20 minutos. Em seguida, as frações foram homogeneizadas, centrifugadas e pré-concentradas para 1 mL utilizando um sistema rota – evaporador (temperatura ambiente).

A escolha das misturas extratoras foi baseada nos valores das constantes eluotrópicas (ϵ°) e dos índices de polaridade (P°) dos solventes usados, baseando-se nas propriedades físico-química dos analitos de interesse.

Figura 10 Equipamentos usados no procedimento de extração: rotaevaporador (A), banho ultrassom (B), centrífuga (C).



Fonte: Cristina, 2014 *apud* Duavi, 2013

5.3.1.2 Processo de Clean-up

De acordo com Cavalcante (2008), o procedimento de *clean up* é usado na “limpeza” da amostra e separação dos constituintes de interesse, e se mostra uma etapa de extrema importância, principalmente em estudos ambientais, ocasionando uma redução dos interferentes presentes na matriz de análise.

Para o procedimento os adsorventes usados nesta etapa (sílica gel, alumina e sulfato de sódio anidro) foram previamente ativados em estufa (200°C/12h). Também foi usado cobre em pó imerso em HCl 0,1M para remoção de eventuais interferentes sulfurados presentes nas amostras.

O clean-up foi realizado via extração líquido-sólido, usando coluna preparativa aberta. A coluna foi construída pela técnica de “*slurry*” (suspensão da fase estacionária em solvente) em hexano de 8g de sílica gel, seguida de 4g de alumina. Em seguida foi colocado 0,5cm de cobre em pó seguido de 3cm de sulfato de sódio anidro. Após o preparo da coluna, a mesma foi lavada com 10mL de hexano, tornando-a pronta para a adição do extrato, obtido na etapa de extração, sendo em seguida eluído com a adição dos solventes de acordo com a ordem de polaridade das frações (CAVALCANTE, 2008):

Fração 1 (F1) -	40 ml de hexano	(apolar)
Fração 2 (F2) -	25 ml de hexano/DCM (3:1)	
	30 ml de hexano/DCM (1:1)	(polaridade intermediária)
	15 ml de hexano/DCM (1:2)	

Após o recolhimento das frações F1 e F2 em balões volumétricos, os extratos foram novamente pré-concentrados em rota-evaporador seguido por fluxo de N₂ até volume de 1 mL.

5.3.1.3 Condições Cromatográficas e Identificação do Analito de Interesse

A coluna cromatográfica é considerada o coração do sistema cromatográfico, pois nela ocorre a separação dos analitos de interesse (LANÇAS, 2004b). O programa de temperatura deve ser eficiente na separação e resolução dos compostos de interesse, em menor tempo. As condições de análise podem ser visualizadas na Tabela 11 e as rampas de aquecimentos na Figura 11.

A fração F1 (alifáticos) contendo *n*-alcanos e biomarcadores, bem como os isoprenóides, pristano e fitano, foram analisadas preliminarmente usando cromatógrafo gasoso (modelo *Agilent 7890A*) acoplado a detector por ionização por chama (GC-FID), sendo os níveis quantificados através de um GC acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS).

A fração F2 (HPAs) foi analisada usando GC-MS.

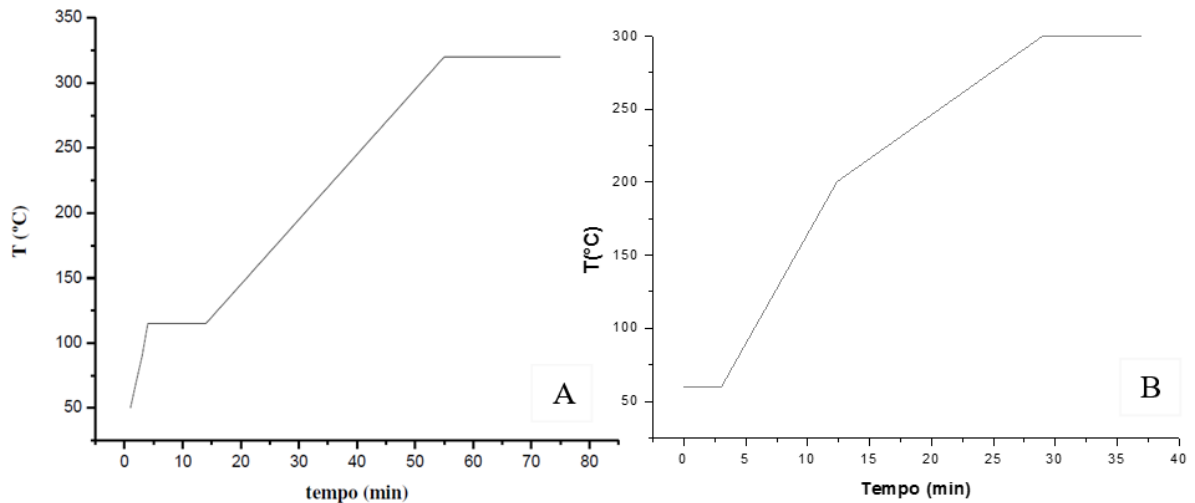
Tabela 11 Condições cromatográficas de análise das frações F1 e F2

Fração	F1	F2
Detector	CG	CG-CG
Temperatura do injetor	300°C	260°C
Temperatura inicial da coluna	50°C	60°C
Fase móvel (FM)(gás de arraste)	Hélio	Hélio
Fluxo da FM	1.3ml/min	1.23 mL/min
Modo de injeção	<i>splitless</i>	<i>splitless</i>
Volume de injeção	2µL	2 µL
Fase estacionária	DB5(60m, 0.25 mm, 0.25µm)	DB5(30m, 0.25mm, 0.25µm)

Fonte: Autor

A análise dos compostos por GC-MS foi baseada no tempo de eluição (retenção) de cada analito em relação a um padrão análogo na coluna cromatográfica. Os compostos foram identificados através dos tempos de retenção, fragmentos massa/carga (*m/z*) e seus respectivos perfis de fragmentação obtidos através de consulta da biblioteca NIST05.

Figura 11 Rampa de aquecimento para separação dos marcadores moleculares. A: Alifáticos; B: HPAs



5.3.2 Caracterização textural do sedimento

A análise granulométrica das amostras de sedimento superficial coletadas na zona costeira de Fortaleza foi realizada pelo método do peneiramento úmido, onde foram usadas 100g de amostra seca (60°C) e homogeneizada segundo metodologia proposta por Suguio (1973). Foram determinados os percentuais (%) da fração arenosa (diâmetro < 0,062mm), bem como da fração de finos (silte + argila) (diâmetro < 0,062 mm) através do software ANASED 5.0i (LIMA, 2001).

5.3.2.1 Determinação Matéria Orgânica e Carbono Orgânico

A determinação dos teores de MO e de CO foram realizadas segundo Camargo et al (2009). O método resume-se na oxidação da matéria orgânica do sedimento com solução de dicromato de potássio ($K_2CR_2O_7$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), contando como catalisador o calor desprendido da oxirredução do H_2SO_4 e titulação do excesso de dicromato com Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA – $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O$).

O teor de determinação de CO foi calculado pela equação:

$$\%C = \frac{[10 - (\frac{V_2 \times 10}{V_1})] \times 0,4}{p}$$

V1: volume de SFA gasto na titulação do branco (mL);

V2: volume de SFA gasto na titulação da amostra (mL);

p: peso da amostra (g).

O teor de MO, que é a análise usada na caracterização do sedimento no presente estudo foi calculado pela equação:

$$\%MO = \%C \times 1,725$$

%C: é a porcentagem de carbono orgânico determinado em uma 1 g de sedimento.

5.3.2.2 Determinação de substâncias húmicas e substâncias fúlvicas

A extração e o fracionamento destas substâncias foram determinados pelo procedimento descrito por Benites, Madari e Machado (2003), protocolo utilizado pela Embrapa (Extração e Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Solo), que se baseia na solubilidade diferencial das frações em meio alcalino e ácido.

Pesou-se aproximadamente 30 mg de carbono orgânico total em tubo de centrífuga com tampa e adicionou-se 20 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M; centrifugou-se 5.000 rpm por 30 min, recolheu-se o sobrenadante e, em seguida, adicionou-se 20 mL de NaOH 0,1 M.

O pH do extrato alcalino foi ajustado para pH 1,0 pela adição de gotas de solução de H₂SO₄ 20 % e foi deixado decantar por 18 h. Filtrou-se o precipitado em filtro de membrana de celulose 0,45 µm sob vácuo, recolhe-se o filtrado aferindo em um balão de 50 mL com água destilada para a determinação da fração ácidos fúlvicos (AF).

Para a coleta da fração de ácidos húmicos (AH), adiciona-se NaOH 0,1 M sobre o precipitado até a lavagem total do filtro.

Uma alíquota de 5 mL da solução de AF foi transferida para tubos de digestão, adicionou-se 1mL de K₂Cr₂O₇ 0,042 M e 5 mL de H₂SO₄. O mesmo procedimento foi realizado em quatro tubos contendo 5 mL de água destilada (brancos).

Os tubos com as amostras e dois dos quatros brancos foram levados para bloco digestor pré-aquecido a 150 °C e por 30 min. Transferiu-se quantitativamente o conteúdo dos tubos de digestão para frascos erlenmeyer de 125 mL (amostras + dois brancos aquecidos + dois brancos sem aquecimento) e adicionou-se 3 gotas de indicador ferroin e procedeu-se com a titulação com SFA 0,0125 M sob agitação.

Para a análise dos AH repetiu-se o mesmo procedimento. A análise das substâncias fúlvicas e húmicas foi realizada em triplicata. Os cálculos foram feitos a partir da.

$$X = (V_1 - V_2) N \times 150/ap$$

Onde:

X - mg de C na forma de ácido húmico ou fúlvico por grama de solo;

V₁ - Volume de SFA consumido na titulação do branco aquecido (mL);

V₂ - Volume de SFA consumido na titulação da amostra (mL);

N - Normalidade do SFA corrigida pela equação 7:

a - alíquota (mL);

p - peso da amostra (g);

$$N = V_{dic} \times N_{dic} / V_{sfasaq}$$

Onde:

V_{dic} - volume de dicromato

N_{dic} - normalidade do dicromato

V_{sfasaq} - volume de SFA consumido na titulação do branco sem aquecimento

A divisão dessas frações tem como base à solubilidade desses compostos; frações AF – cor amarelo-parda e solúvel em qualquer valor de pH da solução; fração AH – cor castanho-escura e solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído (STEVENSON, 1994).

5.4 Controle de qualidade da metodologia de análise

O controle de qualidade de um procedimento analítico tem como objetivo principal demonstrar que o mesmo é satisfatório para atender aos objetivos propostos, avaliando, portanto, se os parâmetros de desempenho analisados atendem aos critérios de aceitação pré-determinados. Ou seja, é um processo que estabelece as características de desempenho e limitações do método visando garantir a qualidade metrológica dos resultados analíticos obtidos, atribuindo-lhes rastreabilidade, comparabilidade e confiabilidade para tomada de decisões (INMETRO, 2003; BRASIL, 2011).

O controle de qualidade do método utilizado neste trabalho consistiu na avaliação das seguintes figuras de mérito analítico: faixa linear de trabalho, linearidade, seletividade, precisão (repetibilidade), exatidão (%recuperação) bem como limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), garantindo assim uma maior confiabilidade nos resultados (INMETRO, 2003).

5.4.1 Faixa linear de trabalho e linearidade

A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito ou então calculados a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados (INMETRO, 2003). Portanto a linearidade de um método expressa a faixa na qual o sinal analítico (variável y), é linearmente proporcional à sua concentração (variável x). A equação matemática que escreve esta dependência é usualmente nomeada como curva de calibração.

O padrão interno utilizado para a construção da curva de calibração para os alifáticos foi o n -eicosano deuterado (n -C₂₀-d₄₂), para os HPAs foi o p -terfenil-d₁₄. Para a determinação dos níveis de HPAs e alcanos nas amostras foram preparadas curvas de calibração em 6 diferentes concentrações, incluindo a origem, onde a faixa de trabalho foi: 0; 100; 250; 500; 1000 e 5000 ng.mL⁻¹ para alcanos e 0; 10; 20; 50; 200 e 1000 ng.mL⁻¹ para HPAs. Para os biomarcadores a faixa adotada foi de 0; 0,33; 1,65; 3,31; 6,62; 13,24; 33,1 ug.mL⁻¹.

As equações foram geradas utilizando o Software Microsoft Excel®.

Tabela 12 Faixa linear de trabalho dos Biomarcadores

Biomarcadores	m/z	Faixa de Trabalho (ug.mL ⁻¹)	R
aaa-colestano	217	0 – 13,240	0,99
abb-colestano	218	0 – 13,240	0,99
17a(H)21B(H)-30-norhopano	191	0 – 13,240	0,94
aaa-20R,24R-etilcolestano	217	0 – 13,240	0,98
17a(H)-22.29.30-trisnorhopano	191	0 – 13,240	0,97
17a(H)21B(H)-hopano	191	0 – 13,240	0,97
17a(H)21B(H)-22R-homohopano	191	0 – 13,240	0,94
17a(H)21B(H)-22S-homohopano	191	0 – 13,240	0,94
aBB20R24S-metilcolestano	218	0 – 13,240	0,99
aBB20R24R-etilcolestano	218	0 – 13,240	0,99

Fonte: Autor

Tabela 13 Faixa linear de trabalho dos n-Alcanos e isoprenóides

n-Alcanos	m/z	Faixa de Trabalho (ng/mL)	R	n-Alcanos	m/z	Faixa de Trabalho (ng/mL)	R
n-C10	57	0 - 5000	0.99	n-C24	57	0 - 5000	0.99
n-C11	57	0 - 5000	0.99	n-C25	57	0 - 5000	0.99
n-C12	57	0 - 5000	0.99	n-C26	57	0 - 5000	0.99
n-C13	57	0 - 5000	0.99	n-C27	57	0 - 5000	0.99
n-C14	57	0 - 5000	0.99	n-C28	57	0 - 5000	0.99
n-C15	57	0 - 5000	0.99	n-C29	57	0 - 5000	0.99
n-C16	57	0 - 5000	0.99	n-C30	57	0 - 5000	0.99
n-C17	57	0 - 5000	0.99	n-C31	57	0 - 5000	0.99
Pristano	57	0 - 5000	0.99	n-C32	57	0 - 5000	0.99
n-C18	57	0 - 5000	0.99	n-C33	57	0 - 5000	0.99
Fitano	57	0 - 5000	0.99	n-C34	57	0 - 5000	0.99
n-C19	57	0 - 5000	0.99	n-C35	57	0 - 5000	0.99
n-C20	57	0 - 5000	0.99	n-C36	57	0 - 5000	0.99
n-C21	57	0 - 5000	0.99	n-C37	57	0 - 5000	0.99
n-C22	57	0 - 5000	0.99	n-C38	57	0 - 5000	0.99
n-C23	57	0 - 5000	0.99				0.99

Fonte: Autor

Tabela 15 Faixa linear de trabalho dos HPAs

HPAs	m/z	Faixa de Trabalho (ng/mL)	R
Naftaleno	128	0 - 1000	0.999
Acenaftileno	152	0 - 1000	0.972
Acenafteno	153+152	0 - 1000	0.977
Fluoreno	166+165	0 - 1000	0.969
Fenantreno	178	0 - 1000	0.999
Antraceno	178	0 - 1000	0.998
Fluoranteno	202	0 - 1000	0.997
Pireno	202	0 - 1000	0.998
Benzo(a)Antraceno	228	0 - 1000	0.996
Criseno	228	0 - 1000	0.997
Benzo(b)Fluoranteno	252	0 - 1000	0.997
Benzo(k)Fluoranteno	252	0 - 1000	0.995
Benzo(a)Pireno	252	0 - 1000	0.996
Indeno(c,d)Pireno	276	0 - 1000	0.984
Dibenzo(a,h)Antraceno	278	0 - 1000	0.986

Benzo(g,h,i)Pireno	276	0 - 1000	0.982
---------------------------	-----	----------	-------

Fonte: Autor

5.4.2 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O LD é definido como a menor quantidade ou concentração do analito em exame na amostra que pode ser diferenciada, ou seja, detectada de forma confiável, do zero ou do ruído de fundo (ANVISA, 2003; INMETRO, 2003). Em outras palavras, o LD refere-se a menor quantidade de uma substância presente em uma amostra que possa ser detectado, porém sem quantificá-lo (VALENTINI; SOMMER; MATIOLI, 2007).

O LQ é consiste menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas (INMETRO, 2003). Sendo expresso principalmente, para ensaios quantitativos, produto de degradação, o LQ é expresso como concentração do analito na amostra.

RIBANI et al. (2004) sugerem que o LD pode ser obtido através de método visual, relação sinal-ruído e segundo parâmetros da curva analítica, sendo o último recomendado quando usado técnicas cromatográficas. Diante disto, o método adotado neste trabalho foi baseado em parâmetros da curva analítica seguindo recomendações da ANVISA (2003), estando de acordo com as equações:

$$LD = 3,3 \times s/S$$

$$LQ = 10 \times s/S$$

Onde: s = Estimativa do desvio padrão da resposta.

S = Coeficiente angular da reta.

Valores de coeficiente de correlação $R > 0,90$ são aceitáveis (INMETRO, 2003). BRITO *et al.* (2003) afirma que, em estudos de avaliação do controle de qualidade analítico em sistemas cromatográficos, valores que se encontram no intervalo $0,91 < R < 0,99$ possuem forte correlação com a respectiva equação da reta.

O limite de detecção (LD) neste estudo variou de 0,538 – 8,579 ng.g⁻¹ para os biomarcadores; 2,155 – 6,147 ng.g⁻¹ para os n-alcanos e 7,214 – 9,597 ng.g⁻¹ para os HPAs. Os LQ variaram de 1,631 – 25,997 ng.g⁻¹ para os biomarcadores; 6,531 – 18,628 ng.g⁻¹ para os n-alcanos e 21,860 ng.g⁻¹ – 29,082 ng.g⁻¹ para os HPAs.

5.4.3 Recuperação

A recuperação foi uma das figuras de mérito analítico para se garantir o controle de qualidade analítica das medidas, pois a recuperação é a relação da concentração do analito adicionado no início com a concentração obtida no final da extração (IUPAC, 2002), com essa informação é possível corrigir as concentrações obtidas dos compostos de interesse.

O cálculo da recuperação de um surrogate é feito de maneira indireta, através da adição de um padrão interno (PI). Considerando que PI foi adicionado no final do processo e não sofreu perdas, a relação da quantidade de PI e do surrogate possibilita calcular a recuperação do surrogate (MARTINS, 2005).

Os percentuais de recuperação (% rec) neste estudo foram avaliados segundo através do uso de padrões *surrogate* (PS). Concentrações conhecidas dos PS (5 µg.ml⁻¹) naftaleno-d8, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 (HPAs) e triacotane-d62 (n-alcanos e biomarcadores) foram adicionadas as amostras no início do processo de extração com o objetivo de minimizar erros na determinação dos níveis de marcadores moleculares nas amostras de sedimento.

Os limites inferiores e superiores para recuperação, sugerida pela literatura e aceita internacionalmente, compreende o intervalo entre 70 a 120%. No entanto, em matrizes analíticas complexas, como é o caso de matrizes analíticas ambientais, esta faixa pode variar dentro de intervalos aceitáveis de 50 - 120% (RIBANI *et al.*, 2004). Para Denoux e WANG (1998), este intervalo é bem aceito entre 40 a 120%, enquanto que USEPA (1994) admite valores entre 30 a 115%.

Tabela 14 Percentuais de recuperação do PS

Padrões Surrogate	Recuperação Média
Naftaleno – d8	18,50
Acenafteno – d10	76,76
Fenantreno – d10	82,41
Criseno - d12	73,00
Perileno – d12	90,58
Triacotane – d62	83,80

Fonte: Autor

5.5 Análise de componentes principais (PCA)

A técnica de análise de componentes principais (PCA) baseia-se na obtenção de uma matriz de coeficientes de correlação linear entre os parâmetros medidos sobre um número n de amostras. A partir de sucessivos cálculos vetoriais entre os valores desta matriz, cada parâmetro é distribuído em um plano fatorial, apresentando valores definidos e relacionados aos eixos, chamados componentes principais.

A ordenação das variáveis consiste em posicionar os parâmetros analisados em relação a um ou mais eixos, de tal maneira que suas posições relativas no plano cartesiano e entre os eixos, proporcionem o máximo de informação sobre suas semelhanças representando, sinteticamente, vastos conjuntos de dados, de modo que as inter-relações entre estes parâmetros possam emergir (VALENTIN, 2000).

Esta técnica pode ser utilizada para geração de índices e agrupamento de indivíduos. Estas novas coordenadas geradas são os resultados das combinações lineares das variáveis originais e são representadas sobre eixos ortogonais, sendo obtidas em ordem decrescente de variância. Devido à ortogonalidade dos eixos, as componentes principais não se correlacionam (BERTHOUEX, 2002). A função do fator de análise elementar é determinar o número de fatores comuns e sua respectiva carga fatorial. O fator de *score* ou *loading* obtido para cada variável, gerado pelo PCA, representa o grau de significância estatística.

A PCA foi realizada pelo software Statistica 7.

5.6 Avaliação da Estimativa de Risco Ecológico

A realização da avaliação de impacto ecológico é o processo que avalia a probabilidade de efeitos ecológicos prejudiciais ocorrerem ou não, como resultado da exposição do ambiente a um ou mais fatores estressantes (U.S. EPA, 1992).

O processo é usado para, sistematicamente, avaliar e organizar dados, informações, premissas e incertezas no intuito de ajudar a entender e prever a relação entre fator estressante e suas consequências ecológicas de um modo que se torne uma ferramenta útil nas tomadas de decisões sobre o ambiente. A avaliação do impacto de risco ecológico pode ser utilizada para prever a probabilidade de impactos futuros, ou analisar a probabilidade desses efeitos serem causados pela exposição antiga a esses estressantes (US. EPA, 1998).

No presente estudo, foi realizada uma estimativa do impacto ecológico causado pelos hidrocarbonetos de petróleo no sistema estuarino Timonha/Ubatuba, através da comparação dos níveis dos compostos encontrados, com os níveis aceitáveis de guias de qualidade ambiental. Foram utilizados guias de regulamentação ambiental propostos por duas agências internacionais e uma nacional. São elas: Conselho de Ministérios Canadense para o Meio Ambiente (CCME, 2002) e a Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos (Buchman - NOAA, 2008), bem como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2004).

Os critérios de avaliação da qualidade de sedimentos de água salgada e de água doce, seguindo recomendações do CCME, são estabelecidos segundo três parâmetros:

- a. PQT: padrões de qualidade temporários
- b. NEP: níveis de efeitos prováveis
- c. Faixa intermediária entre PQT e NEP

Percentuais de amostras abaixo da PQT representam o alcance mínimo de efeitos onde os efeitos prejudiciais raramente ocorrem; percentuais de amostras entre a PQT e a NEP representam uma faixa de efeitos possíveis, onde as consequências negativas ocasionalmente ocorrem; percentuais acima da NEP representam a faixa provável de efeitos, onde os efeitos prejudiciais ocorrem frequentemente (CCME, 2002; VEIGA, 2003).

Seguindo as recomendações de Buchman - NOAA Squirts (2008) e de acordo com QUEIROZ (2011) existem estabelecidos cinco parâmetros de avaliação para sedimento de água salgada e três para o de água doce, são eles:

- a. ERL (*effects range-low*): concentração mínima acima da qual efeitos adversos começam a serem observados na biota marinha (abaixo da qual efeitos adversos raramente ocorrem).
- b. ERM (*effects range-median*): efeitos prejudiciais com ocorrência provável.

Seguindo as recomendações do CONAMA para avaliação da qualidade ambiental de sedimentos de áreas dragadas, são estabelecidos três parâmetros de avaliação:

- a. Nível 1: limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.
- b. Nível 2: limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota.

Foram usados como parâmetro para estimar o nível de qualidade ambiental das amostras de sedimento do sistema estuarino Timonha/Ubatuba dezesseis HPAs considerados prioritários pela USEPA. As classes de marcadores moleculares dos n-alcenos, isoprenóides e biomarcadores não foram contemplados nas normas usadas como referência neste trabalho.

Tabela 15 Risco à saúde e valores de referência para toxicidade dos compostos HPA adotados por agências ambientais reguladoras

Composto	Risco a Saúde	NOAA		CCME		CONAMA	
		ERL ng.g ⁻¹	ERM ng.g ⁻¹	PQT ng.g ⁻¹	NEP ng.g ⁻¹	Nível 1 ng.g ⁻¹	Nível 2 ng.g ⁻¹
Acenafteno	Não carcinogênico	16	500	6,71	88,9	16	500
Acenaftileno	-	44	640	5,87	128	44	640
Antraceno	-	85,3	1.100	46,9	245	85,3	1100
Benzo(k)Fluoranteno	Não carcinogênico	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Pireno	Não carcinogênico	430	1.600	88,8	763	88,8	763
Benzo(b)Fluoranteno	Não carcinogênico	-	-	-	-	-	-
Benzo (g, h, i) Perileno	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)Antraceno	Não carcinogênico	261	1.600	74,8	693	74,8	693
Criseno	Carcinogênico	384	2.800	108	846	108	846
Dibenzo(a,h)Antraceno	Fracamente Carcinogênico	63,4	260	6,2	135	6,22	135
Fluoranteno	Fortemente carcinogênico	600	5.100	113	1494	600	5100
Fluoreno	-	19	540	21,2	144	19	540
Ideno(1,2,3-cd)Pireno	Fortemente carcinogênico	-	-	-	-	-	-
Naftaleno	Carcinogênico	160	2.100	34,6	391	160	2100
Fenantreno	Fortemente carcinogênico	240	1.500	86,7	544	240	1500
Pireno	Não carcinogênico	665	2.600	153	1398	665	2600
* \sum HPA2-3	-	552	-	-	-	-	-
* \sum HPA4-6	-	1700	-	-	-	-	-
* \sum HPAtotal	-	4022	44.792	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de QUEIROZ, 2011; Veiga, 2003.

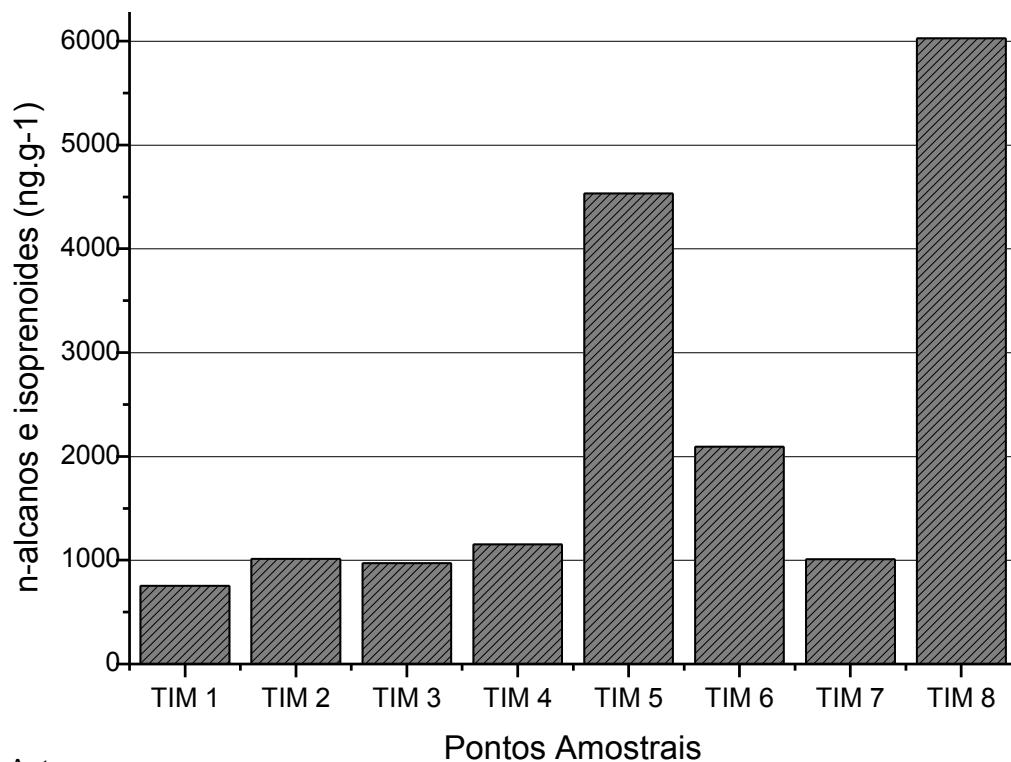
6 Caracterização da Matéria Orgânica Sedimentar

6.2 n-Alcanos e isoprenóides

6.2.1 Níveis e Distribuição

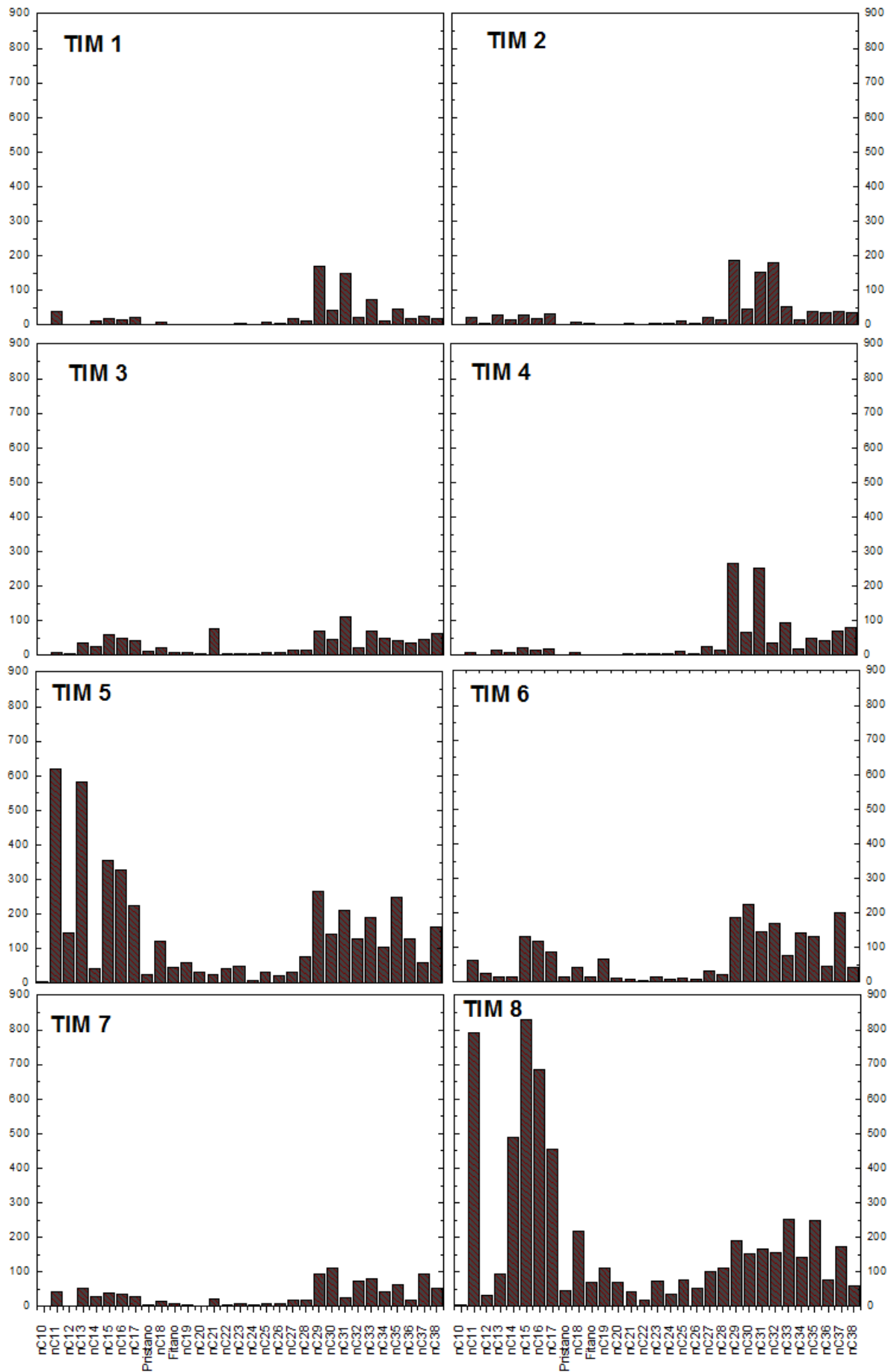
O somatório dos níveis de n-alcanos e isoprenóides variaram entre 754,38 e 6026,95 ng.g^{-1} ao longo do sistema estuarino (Figura 12). Em todas as amostras foram detectados níveis da série n-C11 até n-C18 (incluindo os isoprenóides pristano e fitano) e da série n-C20 até n-C38, sendo assim, apenas as séries n-C10 e n-C19 não foram detectados em todas as amostras. Os pontos amostrais que apresentaram destaque entre os somatórios foram o TIM 5 (4531,13 ng.g^{-1}) e o TIM 8 (6026,95 ng.g^{-1}).

Figura 12 Somatório de n-Alcanos e isoprenóides



Fonte: Autor

Figura 13 Perfis de distribuição n-alcenos e isoprenóides



Fonte: Autor

Analisando os pontos individualmente na Figura 13 pode-se observar a predominância das séries n-C29 e n-C31 nos pontos TIM1, TIM2, TIM3, TIM4, enquanto que os pontos TIM 6 e TIM 7 apresentaram predominância da série n-C30 e os pontos TIM5 e TIM8 apresentaram maiores níveis de n-alcenos de cadeia curta, com a predominância das séries n-C11, n-C13 e n-C11, n-C15 respectivamente.

Tabela 16 Distribuição de n-Alcanos em relação a localidade

Localização	Pontos	Σ n-alcenos (ng.g ⁻¹)	Cadeias Predominantes	MH
Foz	TIM 1	754.38	n-C29; n-C31	n-C29
	TIM 2	1012.06	n-C29; n-C31 e n-C32	n-C29
Ubatuba	TIM 3	972.22	n-C21; n-C29 e n-C31	n-C31
	TIM 4	1153.53	n-C29; n-C31	n-C29
	TIM 5	4531.13	n-C11; n-C13 e n-C15	n-C11
Timonha	TIM 6	2093.2	n-C29; n-C30 e n-C37	n-C30
	TIM 7	1010.35	n-C29; n-C30 e n-C37	n-C30
	TIM 8	6026.95	n-C11; n-C15 e n-C16	n-C15

Fonte: Autor

MH = Maior série de hidrocarboneto

Σ n-alcenos = nC10 – nC38

Os pontos presentes no rio Ubatuba e seus afluentes apresentaram, predominantemente, cadeias longas de n-alcenos, exceto o ponto TIM 5, presente na região mais a montante do rio, que obteve maiores níveis de cadeias curtas.

Os pontos presentes no rio timonha e seus afluentes também apresentaram predominância de cadeias longas de n-alcenos, exceto o ponto TIM 8 que obteve maiores concentrações de séries de cadeias curtas.

A predominância de n-alcenos com número de cadeias ímpares de carbono pode indicar uma fonte biogênica. Cadeias curtas de alcanos (maior abundância relativa de n-C15, n-C17, n-C18, n-C19) indicam um aporte aquático associado ao fitoplâncton, zooplâncton, macro e microalgas, enquanto que cadeias longas são típicas de aporte biogênico terrestre, onde suas principais contribuições constituem-se da decomposição de ceras cuticulares de plantas vasculares (n-C23 a n-C33, com um máximo em n-C27, n-C29 ou nC31) (COMMENDATORE et al. 2000; YUNKER et al., 2002; LU et al., 2006; ROSSI, 2010; MAIOLI et al., 2012).

Os n-alcenos de origem fóssil podem ser derivados do petróleo bruto ou de seus derivados. Na composição destes produtos podem existir n-alcenos com 1 a 40 átomos de carbono, mas não ocorre o predomínio de cadeias com número par ou ímpar de átomos de carbono (SIMONEIT, 1993).

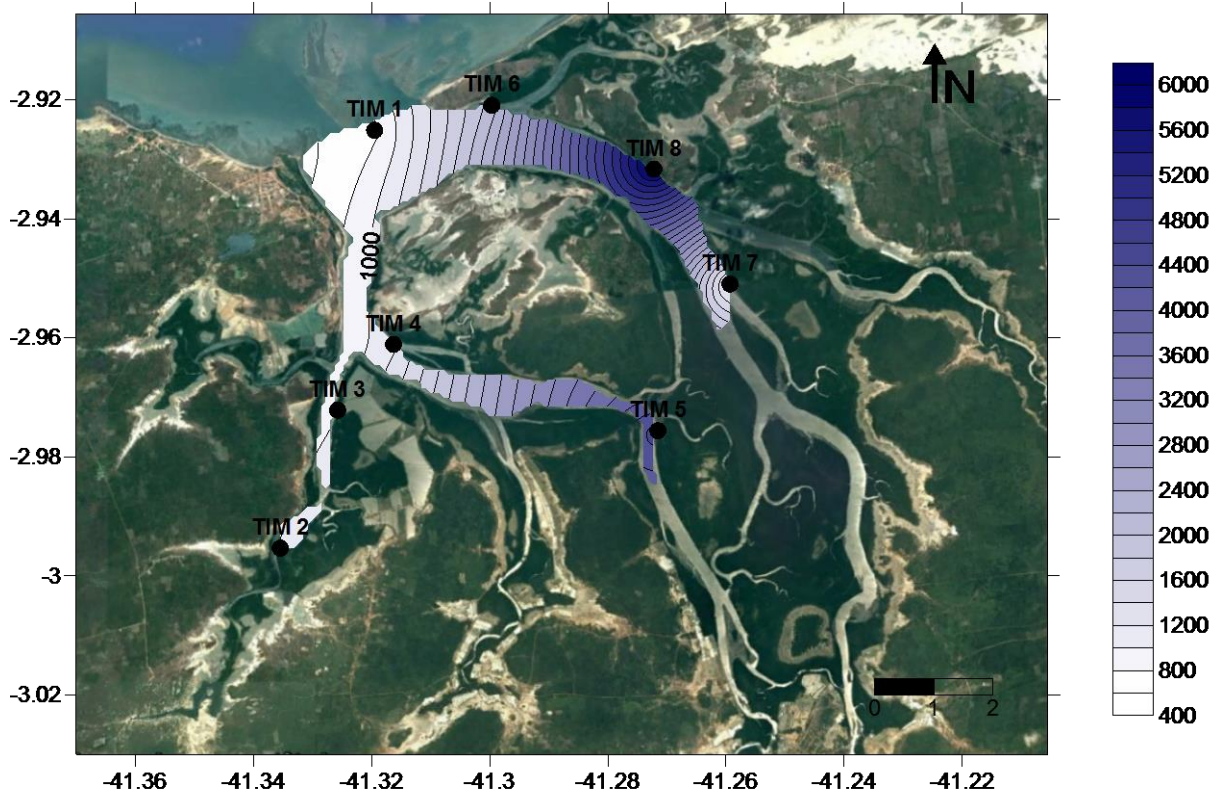
Os n-alcenos associados a fontes petrogênicas apresentam as mais variadas distribuições, dependendo das fontes específicas, sejam elas, o petróleo bruto ou os produtos derivados (combustíveis, óleos lubrificantes, parafinas, entre outros) (UNEP, 2002). Por exemplo, cadeias curtas de carbono pares (n-C16 à n-C22) são indicativo de fontes petrogênicas (STEINHAUER e BOEHM, 1992; HARVEY et al. 2013).

Alguns tipos de petróleo contêm a série completa de n-alcenos compreendidos entre n-C12 e n-C35. Os derivados do petróleo com baixa temperatura de destilação (por ex., querosene, gasolina e diesel) apresentam predominância de n-alcenos com 12 até 20 átomos de carbono, enquanto os óleos lubrificantes e resíduos de destilação (encontrados em efluentes de refinarias) contêm n-alcenos com cadeia carbônica superior a 25 átomos (MARTINS, 2005; MEDEIROS, 2000; MEDEIROS & BÍCEGO, 2004a).

A presença de seqüências completas de n-alcenos, com predominância de compostos de cadeia longa pode indicar a ocorrência de óleo bruto em elevado estágio de degradação, enquanto que uma maior predominância de n-alcenos de cadeia curta sugere um derrame recente ou a presença de óleo pouco degradado (KENNICUTT *et al.*, 1991).

De acordo com a literatura citada, as concentrações de n-Alcanos indicam uma multiplicidade de fontes ao longo do sistema estuarino, com a predominância de cadeias longas em alguns pontos e cadeias curtas em outros. É possível observar também que as cadeias de n-Alcanos ímpares são predominantes em relação as cadeias pares, mesmo com algumas pequenas excessões, essa característica indica um aporte biogênico ao sistema estuarino, entretanto no ponto TIM 8, os n-Alcanos de cadeia longanão apresentam distinção entre cadeias pares e ímpares indicando a presença de óleo no ponto.

Figura 14 Dispersão ambiental de n-Alcanos e isoprenóides (ng.g^{-1})



Fonte: Autor

Os valores obtidos nesse estudo foram comparados com valores encontrados da literatura no âmbito nacional e internacional. Os valores foram próximos aos encontrados em ambientes costeiros, os quais foram diagnosticados com aporte biogênico terrestre, com contribuição de plantas vasculares superiores (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004; TOLOSA et al., 2010; HARVEY et al., 2013; BARBOSA et al. 2015).

As regiões de comparação que apresentaram intervalos de concentrações superiores ao desse estudo, ainda foram caracterizados como ambientes não impactados por ações antrópicas, apresentando concentrações relativas de alifáticos $< 100000 \text{ ng.g}^{-1}$ de caráter biogênico terrestre. (MAIOLI et al., 2010; LIMA et al., 2012; GUO et al., 2011; COMMENDATORE et al., 2012).

Tabela 17 Concentrações de Σn -alcanos em sedimentos superficiais ao redor do mundo

Área de Estudo	Concentração n-alcanos (ng.g ⁻¹)	Referência
Sistema Estuarino Timonha/Ubatuba, Brasil	754,38 – 6026,95	Neste estudo
Nacional		
Estuário do rio Vaza Barris.	190 - 8500	BARBOSA et al. (2015)
Estuário do rio Sergipe.	9900 - 30800	LIMA et al. (2012)
Sistema estuário Mundaú-Manguaba.	390 - 43830	MAIOLI et al. (2010)
Sistema Estuarino Capibaribe	ND - 9500	Maciel et al., (2016)
Canal de São Sebastião.	40 - 8530	MEDEIROS & Bicego (2004b)
Internacional		
Mar Chukchi, Estados Unidos da América	650 - 5200	HARVEY et al. (2013)
Baía de Ushuaia, Argentina	300 - 14600	COMMENDATORE et al. (2012)
Baía Cienfuegos, Cuba	2250 – 7250	Tolosa et al. (2009)
Estuário Pichavaram, Índia	200 - 9350	Ranjan et al., (2015)
Rio Xihe, China	3590 – 21500	GUO et al. (2011)

Fonte: Autor

ND = Não detectado

6.2.2 Estimativas de fontes

Em áreas costeiras e marinhas os hidrocarbonetos alifáticos são sequestrados e preservados em sedimentos superficiais e suas fontes podem ser tanto naturais como antrópicas, como por exemplo: fotossíntese da biota marinha presente na superfície da água, escoamento superficial, exploração de óleo e gás, deposição atmosférica, lançamento de efluente industrial, derramamentos acidentais e queima de combustível ou de resíduos (ABOUL - KASSIM e SIMONEIT, 1996; GUIGUE et al., 2014). Com isso, são realizadas razões de diagnóstico com o intuito de inferir a fonte de contaminação.

Tabela 18 Razões de diagnóstico dos n-Alcanos e isoprenóides

Amostragem	IPC	RTA	Σ n-alcanos/n-C16	BMM/AMM	Pri/n-C17	Fit/n-C18	Pri/Fit
TIM 1	4.78	8.49	38.90	0.20	0.08	0.34	0.76
TIM 2	1.64	6.17	42.83	0.19	0.03	0.43	0.29
TIM 3	2.44	1.76	14.73	0.41	0.27	0.35	1.50
TIM 4	4.79	13.29	57.41	0.10	0.15	0.30	1.30
TIM 5	1.74	0.80	8.47	1.34	0.12	0.38	0.58
TIM 6	0.92	1.27	14.16	0.41	0.16	0.36	0.90
TIM 7	0.97	1.90	21.17	0.35	0.21	0.59	0.72
TIM 8	1.41	0.33	6.29	1.83	0.10	0.32	0.65

Fonte: Autor

O índice preferencial de carbono (IPC) tem sido frequentemente utilizado para estabelecer as fontes de n-alcanos em sedimento. O IPC foi obtido pela razão de n-alcanos de número ímpar de carbono sobre os pares (n-C25 a n-C34). Valores de IPC > 1,00 (normalmente entre 4,00 e 6,00) indicam contribuição biogênica proveniente de ceras epicuticulares de plantas superiores terrestres que apresentam uma predominância de cadeias ímpares de carbono. Valores de IPC < 1.0 apontam para um predomínio de fontes antrópicas ou atividade microbiana (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 1996). Os valores de IPC variaram de 0.92 em TIM 6 e 4.79 em TIM 4, com isso, verifica-se que os pontos TIM 1 (4.78) e TIM 4 (4.79) apresentam como fonte principal de n-alcanos as ceras de plantas superiores. Os pontos TIM 2, TIM 3, TIM 5 e TIM 8, apresentaram índices mais baixos que os típicos de plantas terrestres, mas maiores que os de combustão de combustível fóssil, refletindo uma mistura de séries de n-alcanos biogênicos e antrópicos em diferentes proporções (GAO e CHEN, 2008). Os pontos TIM 6 e Tim 7, onde o IPC~1 indica que a fonte principal seja petrogênica e de atividades antrópicas (ABOUL-KASSIM AND SIMONEIT, 1996; GAO e CHEN, 2008).

A razão terrígeno/aquático (RTA) é usada para avaliar a contribuição terrígena e aquática para a composição dos n-alcanos (PETERS et al., 2005). O índice constitui-se da razão entre n-alcanos de cadeia longa, derivados de plantas terrestres (n-C27, n-C29 e n-C31), e de cadeia curta, derivados de algas (n-C15, n-C17 e n-C19) (SYDAKTI et al., 2013), com isso, valores RTA>1 caracterizam fontes

terrígenas e valores RTA <1 indicam fontes aquáticas. O RTA neste estudo variou de 0.33 em TIM 8 e 8.49 em TIM 1, onde os pontos TIM 1, TIM 2, TIM 3, TIM 4, TIM 6, TIM 7 apresentaram índices maiores que 1, indicando predominância de fontes terrígenas e os pontos TIM 5 e TIM 8 apresentaram valores abaixo de 1 indicando fontes predominante aquáticas provenientes de cadeiras curtas como o n-C17, que se apresenta em quantidades significativas e pode ser indicativo de organismos marinhos (algas, plantas, crustáceos e peixes) (ASIA et al., 2008).

O índice BMM/AMM consiste na razão entre os n-alcenos de baixo peso molecular ($\sum \leq n\text{-C20}$) e alto peso molecular ($\sum \geq n\text{-C21}$), e pode ser utilizada para diagnosticar se a matéria orgânica é de aporte terrestre ou aquático. Valores <1 indicam aporte terrestre, valores >1 indicam aporte aquático (COLOMBO et al., 1989; COMMENDATORE et al., 2000; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; SILVA & MADUREIRA, 2012; LIMA et al., 2012). Além disso, de acordo com WANG et al., 2006 e GAO et al (2007) razões < 1 geralmente representam n-alcenos produzidos por fontes biogênicas (plantas superiores, organismos marinhos e bactérias fossilizadas), razões ~ 1 sugerem n-alcenos originários principalmente de petróleo ou plâncton, enquanto que valores >2 indicam presença de óleo recente. Os valores encontrados na região variaram de 0.1 em TIM 4 a 1.83 em TIM 8, onde foi possível verificar que os resultados desse índice reforçam o resultado da RTA, em que os pontos TIM 5 e TIM 8 receberiam aporte predominantemente aquático e o restante dos pontos aporte terrestre.

Valores do índice $\sum n\text{-alcenos}/n\text{-C16} <15$ representam amostras contaminadas por petróleo, enquanto que valores $\sum n\text{-alcenos}/n\text{-C16} >50$ representam teores biogênicos (COLOMBO et al. 1989; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004). Os valores para este estudo variam entre 6.29 em TIM 8 e 57.41 em TIM 4. Os pontos TIM 8, TIM 6, TIM 5 e TIM 3 apresentaram valores <15 , sendo caracterizados como contaminados por fontes antropogênicas, o restante dos pontos pode ser caracterizado como de fontes mistas, com exceção do ponto TIM 4 que obteve valor >50 , sugerindo que os sedimentos não estão poluídos por fontes antrópicas e que o aporte possui contribuição biogênica.

As razões Pri/n-C17 e Fit/n-C18 são usados para avaliar a presença e o grau de maturidade de um óleo, bem como estimar os efeitos da degradação microbiana em n-alcenos, na qual a cinética de degradação é mais rápida do que a dos isoprenóides pristano e fitano (COLOMBO et al., 1989; BÍCEGO et al., 2006).

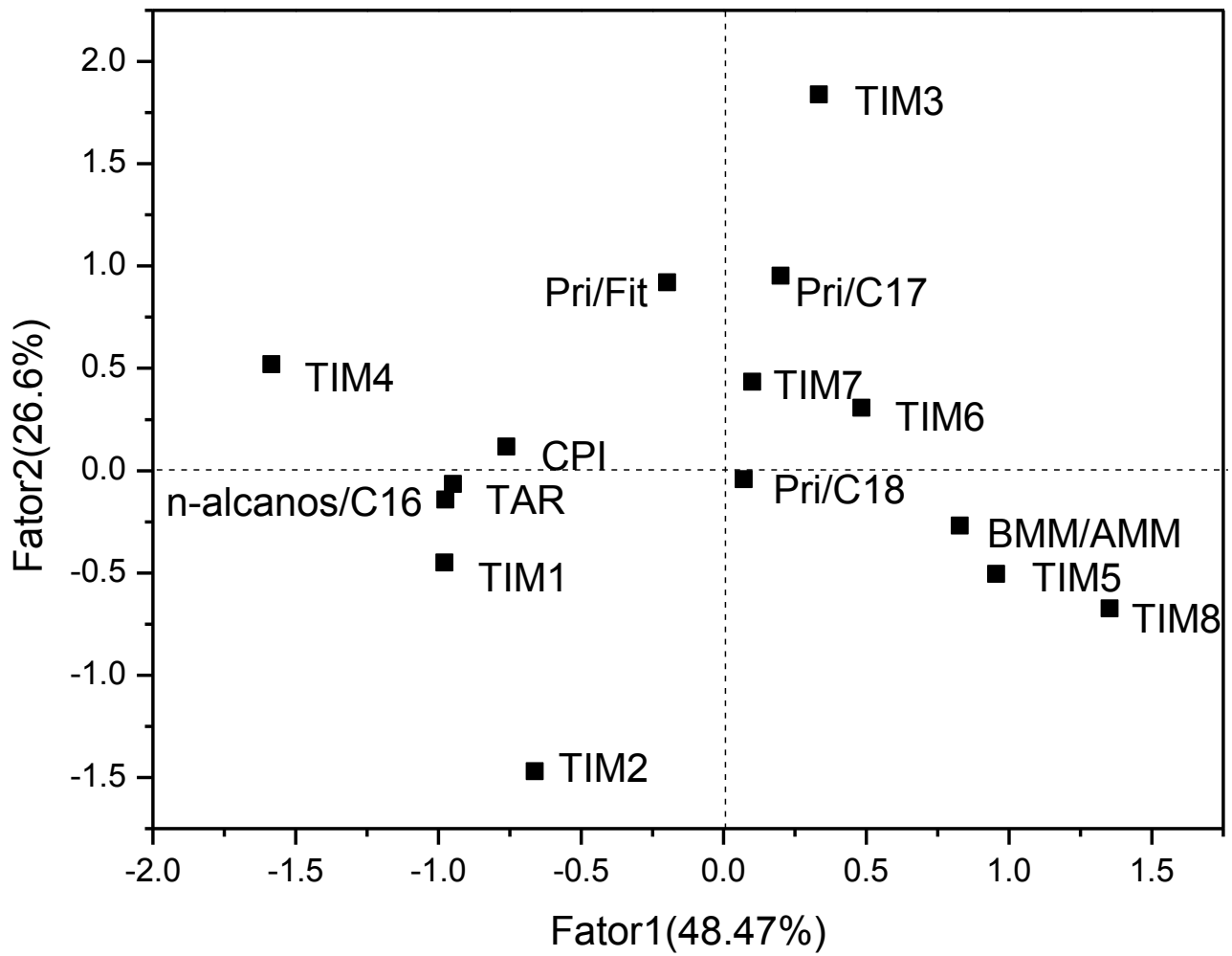
Valores dessas razões ~ 1 sugerem origem biogênica aquática e terrestre, índices baixos indicam, geralmente, a presença de óleo degradado e valores muito >1 apontam a presença de óleo recente. (COMMENDATORE *et al.* 2012; COLOMBO *et al.*, 1989; BÍCEGO *et al.*, 2006). Estes índices devem ser analisados com cuidado uma vez que pristano e fitano encontrados em óleos crus também podem provir de fontes naturais (diagenético) (VOLKMAN *et al.*, 1992). Os valores para a razão Pri/n-C17 variaram de 0.03 em TIM 2 à 0.27 em TIM 3 e para o índice Fit/n-C18 variou entre 0,30 em TIM 4 e 0,59 em TIM 7, indicando a presença de óleo degradado.

A razão Pri/Fit indica a presença de n-alcanos biogênicos. Razões de pris/fit $\sim 1,00$ indicam a ocorrência de entrada de óleo no meio (COLOMBO *et al.*, 1989; COMMENDATORE *et al.*, 2012). Os valores do índice foram entre 0.29 TIM 2 e 1.50 TIM 3, valores esses que indicam a entrada de óleo no meio, e a presença de um ambiente fortemente redutor, contribuindo para a formação de fitano e com isso, fornecendo valores < 1 para esta razão (BATAGLION *et al.*, 2012; MARTINS, 2005; WANG *et al.* 2011).

Estudos ambientais têm usado análise multivariada como ferramenta para avaliar a distribuição de contaminantes em uma área, bem como estimar suas fontes. A análise de componentes principais tem bastante aplicação em estudos que envolvem múltiplas variáveis ambientais, tendo sido bastante relatado na literatura (VENTURINI *et al.*, 2015; DA SILVA *et al.*, 2010; MARTINS, 2005).

A análise das razões de diagnóstico pela PCA demonstrou que os 3 fatores dos componentes principais explicavam 95% da variância total. O fator 1 explica 48,47% da variância e apresentou associação positiva com a razão BMM/AMM e negativa com as razões IPC, TAR e \sum n-alcanos/C16. Levando em consideração os valores obtidos com as razões pode-se inferir que as características biogênicas dos pontos tendem a aumentar na direção negativa do fator 1. Considerando os valores da IPC (<3 na maioria dos pontos) e da \sum n-alcanos/C16 (<15 na maioria dos pontos), pode-se interpretar que o eixo negativo do fator 1 corresponde a uma mistura de hidrocarbonetos biogênicos e petrogênicos. O fator 2 apresentou 26,6% de variância e foi carregado positivamente pelas razões Pri/Fit e Pri/C17, sugerindo forte indicativo da entrada de óleo na região e sua presença na forma degradada.

Figura 15 PCA para estimativa de fonte de entrada n-Alcanos e isoprenóides



Fonte: Autor

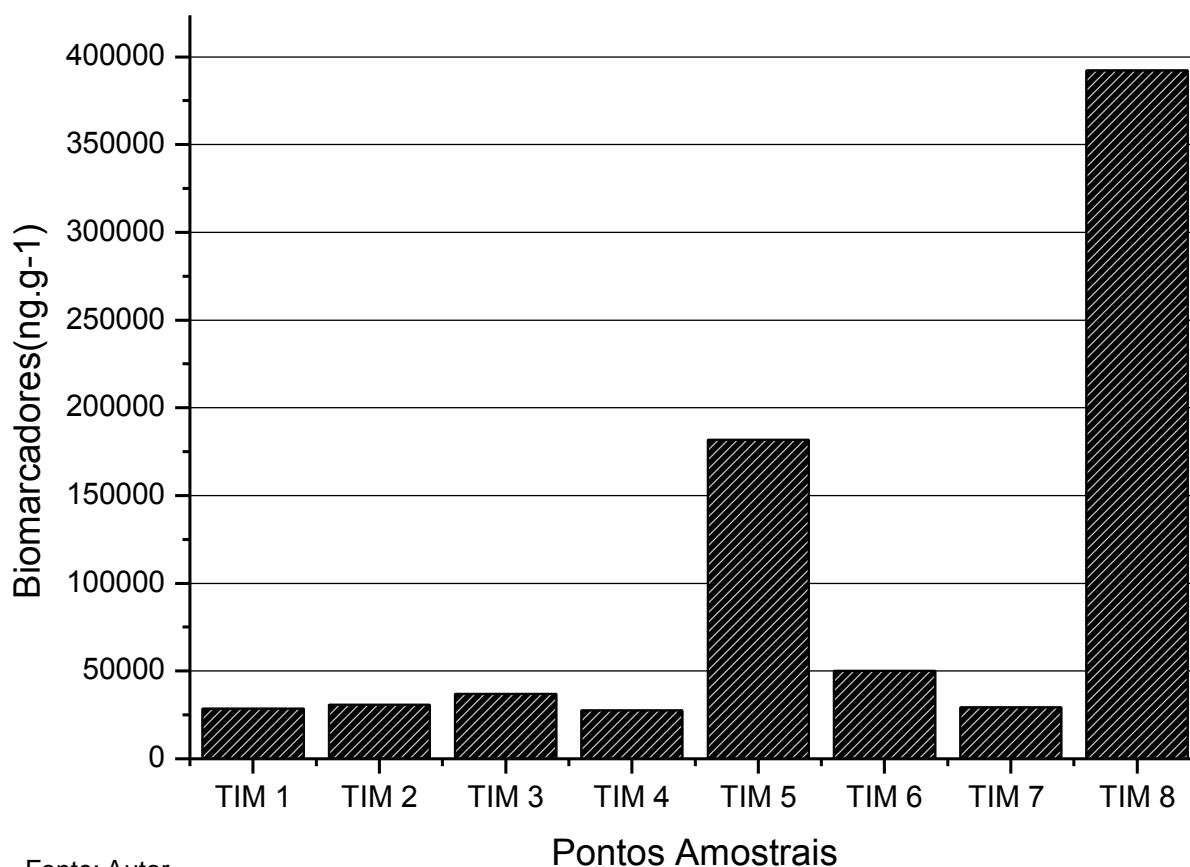
6.3 Biomarcadores

6.3.1 Níveis e Distribuição

O somatório dos biomarcadores analisados nesse estudo variou entre 27548,19 ng.g⁻¹ e 392303,9 ng.g⁻¹ ao longo do sistema estuarino. Em todas as amostras analisadas foram detectados níveis de todos os biomarcadores (hopanos e esteranos) estudados.

Os somatórios dos biomarcadores seguiram a mesma distribuição dos n-alcenos e isoprenóides, apresentando os maiores níveis nos pontos TIM 5 (181722.2) e TIM 8 (392303.9), com destaque para os hopanos do tipo 17 β (H),21 β (H) com cadeias carbônicas C29 e C31, sendo eles 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopano, 17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopano e seu isômero 17 α (H), 21 β (H)-22S-homohopano respectivamente. Onde os níveis do composto C31 com configuração estereoisomérica 22S foram os maiores.

Figura 16 Somatório dos níveis de biomarcadores



Fonte: Autor

Os hopanos existem como estereoisômeros nas configurações α/β e/ou R/S que diferem em sua estabilidade termodinâmica. A estereoquímica $17\beta(H),21\beta(H)$ pode ser encontrada em organismos vivos e em xistos antigos que sofreram pequeno estresse térmico (SEIFERT E MOLDOWAN, 1980). Durante o processo de sedimentação, o isômero biogênico $17\beta(H),21\beta(H)$, que é termodinamicamente instável, é gradualmente transformado no isômero $17\alpha(H),21\beta(H)$ que é geologicamente estável, e não ocorre em seres vivos (LICHTFOUSE e RULLKOTTER, 1994; DAMSTÉ *et al.*, 1995).

Os hopanos com configuração $17\alpha(H),21\beta(H)$, entre 27 a 35 átomos de carbono, apresentam grande estabilidade termodinâmica comparada com seus epímeros (Mackenzie *et al.*, 1980), em sedimentos recentes, a presença dessa configuração é um indicativo de contaminação por produtos de combustíveis fósseis, em que pode-se ter a confirmação da origem predominantemente fóssil pela presença dos epímeros 22S e 22R, com dominância do estereoisômero 22S.

Observa-se que, quanto aos hopanos, nos pontos TIM 5 e TIM 8 os compostos S apresentaram concentrações superiores aos seus correspondentes R. Este comportamento é citado por Peter & MOLDOWAN (1993), onde os compostos S têm uma maior contribuição do que os compostos R na composição final do óleo.

Os homohopanos (C31) são originados do bacteriohopanotetrol, que são sintetizados como membrana lipídica por bactérias de diversos grupos taxonômicos (Farrimond *et al.*, 2003). A distribuição desses compostos indica as condições redox de deposição da rocha geradora. (PETERS and MOLDOWAN, 1991; MOLDOWAN *et al.*, 1992).

Segundo Madureira (2002), hopanos que apresentam formas isoméricas do tipo " $\alpha\beta$ " e "22R/22S" são termodinamicamente estáveis, constituindo num forte indicativo de contaminação por óleo no ambiente. O mesmo foi atribuído por Rossi (2010) onde, em sedimentos recentes, verificou à presença de hopanos com configuração do tipo $17\alpha(H),21\beta(H)$ como forte evidência de contaminação por combustíveis fósseis e seus derivados.

Os compostos norhopanos C29 e hopanos C30 com configurações $17\alpha(H),21\beta(H)$ são frequentemente encontrados em amostras contendo petróleo e mostram-se dominantes em amostras contendo petróleo rico em matéria orgânica terrestre (HAUSER *et al.*, 1999).

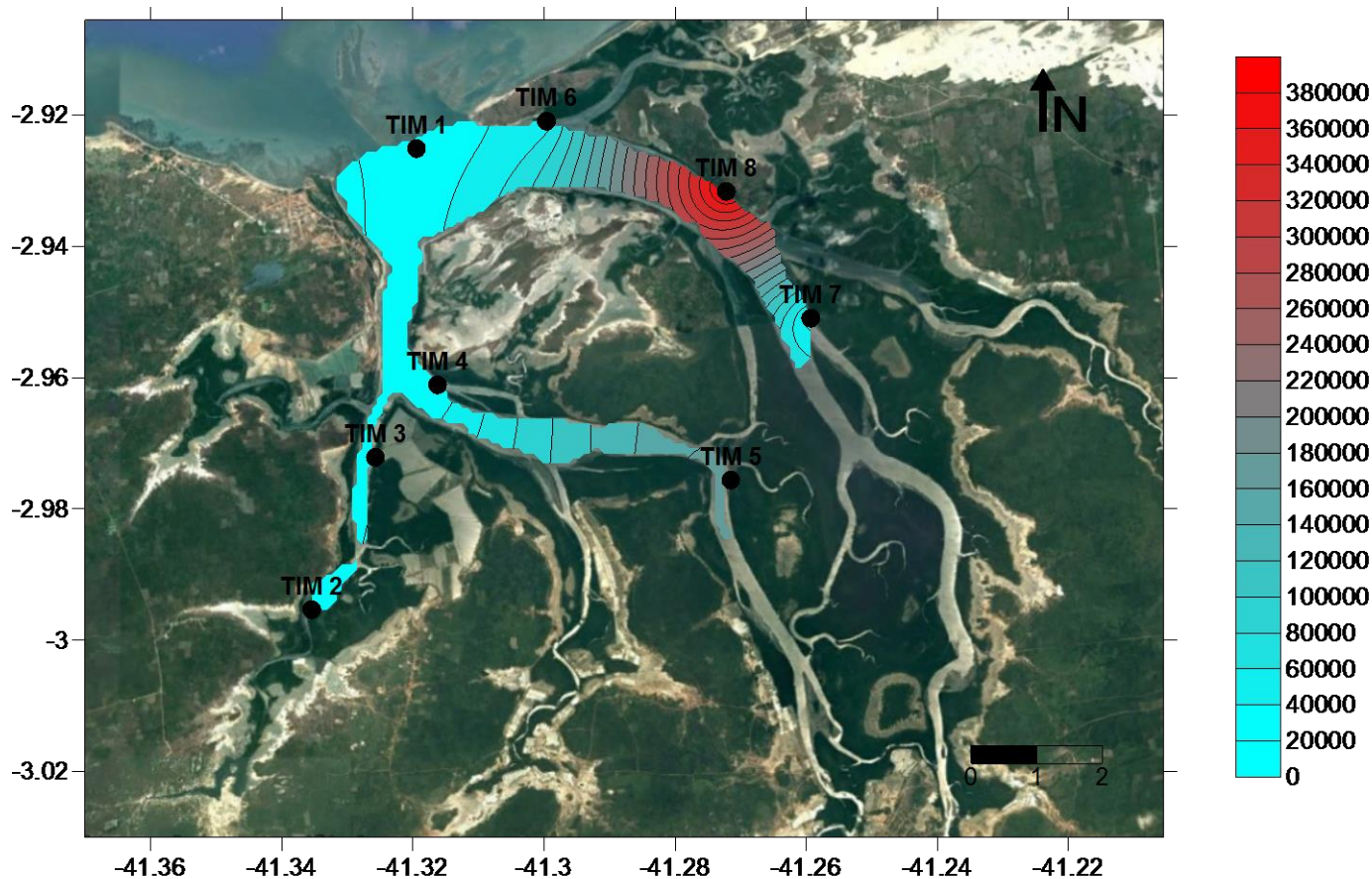
A presença do norhopano C29 e hopano C30 indicam a presença de óleos lubrificantes, fuligem da descarga e poeira de estradas onde essa poeira de estrada consiste em partículas de asfalto, partículas de pneus, solo, exaustão, vazamentos de óleo e combustível e deposição atmosférica e está diretamente associada com o tráfego nas rodovias e que chegam aos recursos hídricos pelo escoamento superficial (BIEGER *et al.* 1996). A predominância do norhopanos C29 sobre o hopanos C30 confirma a sugestão de fonte, fato que ocorre em todos os pontos amostrais desse estudo.

Segundo HAUSER *et al.* (1999) os esteranos são mais suscetíveis a biodegradação que os hopanos, justificando as maiores concentrações destes últimos nas amostras de sedimento.

Como os hopanos, os esteranos sedimentares são também susceptíveis a transformações com o tempo, partindo de sua configuração estérica biológica para a configuração estérica geologicamente mais estável (Mackenzie *et al.*, 1980, 1982; LICHTFOUSE e RULLKOTTER, 1994). A abundância relativa dos esteranos C27, C28 e C29 em óleos reflete a distribuição em número de carbonos dos esteróis na MO da rocha geradora desses óleos.

A distribuição dos esteranos C27, C28 e C29 está relacionada aos ambientes específicos, com isso, os esteranos podem fornecer informações importantes dos paleoambientes deposicionais. A predominância dos C29 esteranos indica contribuição terrestre enquanto a predominância dos C27 esteranos indica maior contribuição de fitoplâncton marinho. Os C28 esteranos, quando em maior proporção, poderiam indicar maior contribuição de algas lacustres. (PETERS e MOLDOWAN, 1993; Zaghdan *et al.*, 2007; WAPLES e MACHIHARA, 1991).

Os pontos TIM 1, TIM 2 e TIM 3 apresentaram uma predominância do esterano C29, os pontos TIM 5 e TIM 6 obtiveram maiores concentrações para os compostos C27, no entanto os pontos TIM 7 e TIM 8 apresentaram altos valores dos esteranos C28; C28 e C29 respectivamente. Nos demais pontos não ocorreu grandes variações entre os valores dos esteranos. Esses valores encontrados ao longo do sistema estuarino demonstram a pluralidade de fontes desses compostos no entorno do ambiente.

Figura 17 Dispersão ambiental dos biomarcadores (ng.g⁻¹)

Fonte: Autor

6.3.2 Estimativas de Fontes

Razões geoquímicas a partir das concentrações individuais dos isômeros C31 α β 22S e C31 α β 22R, bem como C29 α β e C30 α β para os hopanos e as razões C27/29, C29 α β β / α β β + α α e C27 α β β /C29 α β β para os esteranos foram usadas a fim de caracterizar o sistema estuarino.

Tabela 19 Razões diagnóstico dos Biomarcadores

Pontos	Hopanos		Esteranos	
	C31 22S/(22S+22R)	- C29/C30	C27/29	C29 α β β / α β β + α α
TIM 1	0.66	6.25	0.17	0.97
TIM 2	0.63	2.15	0.14	0.87
TIM 3	0.45	2.15	0.40	0.43

TIM 4	0.39	4.02	0.21	0.98
TIM 5	0.54	2.25	3.48	0.63
TIM 6	0.65	1.46	0.90	0.70
TIM 7	0.42	5.57	0.77	0.88
TIM 8	0.56	3.02	0.07	0.77

Fonte: Autor

A isomerização no C22 dos 17 α (H)-hopanos C31 ocorre antes que muitas razões de biomarcadores usados para estimar a maturação térmica de óleos e sedimentos. O precursor biológico possui a configuração 22R que é gradualmente convertida em uma mistura balanceada de diastereoisômeros 22R e 22S (HAUSER et al., 1999; Jacquot et al., 1999). A razão 22S/(22S+22R) varia de 0 a 0,6 (valor de equilíbrio 0,57 a 0,62) durante o processo de maturação térmica. Alguns estudos mostram que essa razão sofre influência de alguns fatores, como por exemplo a litologia da bacia. Portanto, essa razão deve ser utilizada com cautela (PETERS et al., 2005). Os pontos TIM 1,2 e 6 apresentaram variações entre 0,63 – 0,66, já os pontos TIM 5 e 8 apresentaram valores entre 0,54 – 0,56, essas razões sugerem a contaminação pelo mesmo tipo de óleo respectivamente. Os pontos TIM 3,4,7 obtiveram valores entre 0,39 – 0,45, isso sugere diferentes fontes de contaminação e entrada de óleos mais maduros.

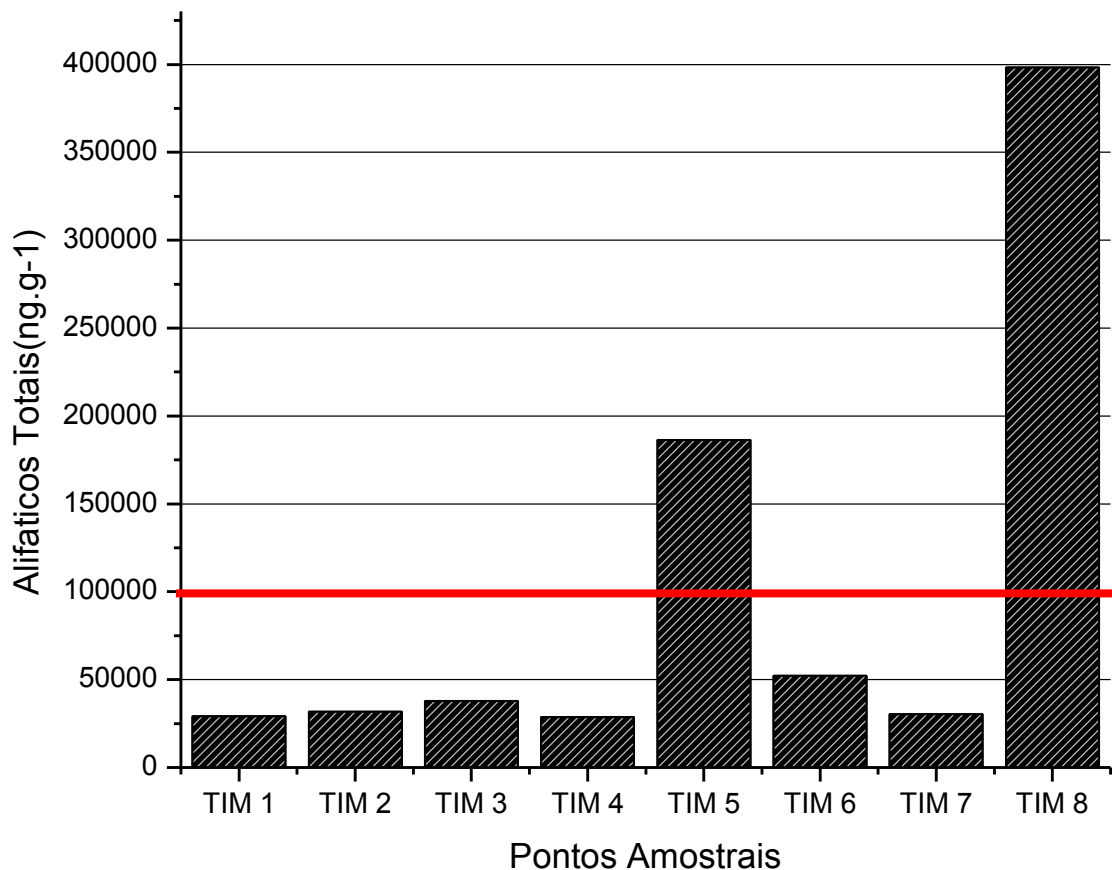
A abundância relativa dos esteranos C27, C28 e C29 em óleos reflete a distribuição dos esteróis na matéria orgânica na rocha matriz desse óleo. Em geral, a dominância do C27 sobre o C29 indica entrada de matéria orgânica marinha (algas), enquanto que a dominância do C29 sobre o C27 indica uma entrada preferencial de plantas superiores (PETERS E MOLDOWAN, 1993; GAO, 2007). Nas amostras analisadas a razão C27/C29 foi entre 0,07 e 3,48, com o menor valor no ponto TIM 8 e o maior, único >1, no ponto TIM 5. Esses valores evidenciam uma abundância de matéria orgânica de plantas terrestres em todos os pontos, exceto no TIM 5.

Como os hopanos, a isomerização nas posições C-14 e C-17 no 20S e 20R do esterano C29 determinam a razão C29 $\alpha\beta\beta$ / $\alpha\beta\beta$ + $\alpha\alpha\alpha$, que vai de 0 a um valor de equilíbrio 0,8 com um aumento da maturidade (SEIFERT E MOLDOWAN, 1980). A razão neste estudo variou entre 0,43 e 0,98, onde alguns pontos ficaram acima do valor de equilíbrio indicando alto grau de maturidade.

6.4 Alifáticos Totais

Para VOLKMAN et al., (1992) e READMAN et al., (2002) valores de somatório de hidrocarbonetos maiores que 100000 ng.g^{-1} representam áreas contaminadas quando hopanos e esteranos também são detectados. Em sedimentos de regiões estuarinas não contaminadas, o somatório de hidrocarbonetos alifáticos é inferior a 10000 ng.g^{-1} , podendo ser de duas a três vezes maior que este valor em áreas próximas a vegetações de mangue. Quando concentrações de hidrocarbonetos obtiverem valores $<50000 \text{ ng.g}^{-1}$, estudos mais detalhados sobre diagnósticos de fontes devem ser realizados para determinar a magnitude da contaminação antrópica (READMAN et al., 2002).

Tabela 20 Somatório dos níveis dos alifáticos totais



Fonte: Autor

Para caracterizar uma região como contaminada por hidrocarbonetos de petróleo alguns indícios devem ser observados, principalmente para diferenciar a fonte antropogênica.

Pode-se destacar para o presente estudo os seguintes fatores: a ausência da mistura complexa não resolvida na análise cromatográfica é um indicio de não contaminação da região alvo de estudo; a presença da MCNR é um indicativo de presença de petróleo, geralmente degradado pois seus componentes são mais resistentes a biodegradação e tendem a acumular em sedimento (ABOUL-KASSIM *et al.*, 1996; READMAN *et al.* 2002; MAIOLI *et. al* 2011; VENTURRINI *et al.* 2015). No entanto, a presença de elevadas concentrações de hopanos e esteranos comparados a outros compostos derivados de petróleo e a maior ocorrência de hopanos de configuração R/S de C31 são indicativos da entrada de óleo na região (WANG *et al.*, 2006).

Tendo em vista o exposto acima e a literatura, podemos inferir que as elevadas concentrações de hopanos e esteranos são decorrentes da presença de óleos lubrificantes, que chegam ao complexo estuarino por escoamento superficial ou introdução direta pelo uso de barcos a motor. O fator que confirma o aporte é a predominância do hopanos C29 sobre o hopanos C30 em todas os pontos de coleta. Os pontos TIM 5 e TIM 8 são pontos de uso recreativo e de pesca, a presença de barcos a motor na região representam fontes potenciais de hopanos e esteranos.

De acordo com o somatório de alifáticos totais e com a literatura citada, pode-se caracterizar os pontos TIM 5 e TIM 8 como contaminados, enquanto os demais pontos estão relativamente dentro do limite devido a presença de mangue associado ao estuário. Porém, as concentrações detectadas devem servir de alerta devido a importância da biodiversidade da região.

6.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

6.5.1 Níveis e distribuição

Os resultados das concentrações de HPAs determinados nos sedimentos superficiais estão apresentados na Tabela 21. O somatório dos níveis de HPAs (Σ HPAs) variaram entre 23,41(TIM 1) e 228,25(TIM 3) ng.g^{-1} ao longo do complexo estuarino. O composto Acenaftileno não foi detectado em nenhum ponto amostral, os compostos acenafteno e Fluoreno foram detectados em apenas um ponto cada, TIM 3 e TIM 4 respectivamente, porém, em baixas concentrações.

Analizando o somatório dos HPAs de alta massa molecular (4-6 anéis) em relação aos de baixa (2-3 anéis), observa-se maiores concentrações de compostos de alta massa molecular.

Tabela 21 Níveis de HPAs no sistema estuarino Timonha-Ubatuba

Compostos		M/Z	TIM 1	TIM 2	TIM 3	TIM 4	TIM 5	TIM 6	TIM 7	TIM 8
2 anéis	Naf*	128	0,18	5,51	10,95	6,11	5,16	5,91	3,23	5,18
	Aci*	152	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
3 anéis	Ace*	153	<LD	<LD	0,54	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Fl*	166	<LD	<LD	<LD	0,34	<LD	<LD	<LD	<LD
	Fen*	178	8,27	11,79	26,11	22,29	12,09	24,41	21,34	21,43
	Ant*	178	<LD	1,34	5,53	2,38	1,32	0,98	1,32	1,21
4 anéis	Flt*	202	3,15	8,40	30,71	15,07	0,57	8,72	8,96	10,16
	Pir*	202	2,89	7,88	26,66	7,58	10,47	8,62	10,01	15,71
	BaA*	228	0,99	5,91	22,09	6,47	6,17	2,43	3,46	2,13
	Cri*	228	0,71	5,78	24,32	7,12	6,76	2,52	3,23	2,70
5 anéis	BbF*	252	1,44	3,94	19,36	1,65	21,25	3,96	6,05	3,86
	BkF*	252	1,39	7,25	20,59	22,47	2,68	2,60	4,44	2,59
	BeP	252	1,07	1,33	1,48	1,13	4,80	1,14	1,17	3,19
	BaP*	252	1,08	7,11	29,58	3,57	8,21	3,01	4,93	2,86
	Per	252	2,25	2,47	3,43	2,54	2,37	2,42	2,48	2,52
6 anéis	IncdP*	276	<LD	2,23	2,31	2,28	2,24	2,22	2,21	2,21
	DhaA*	278	<LD	2,05	2,51	1,97	2,03	1,90	1,95	1,96
	BghiP*	276	<LD	1,95	2,09	2,23	2,01	1,99	1,98	1,94
Σ HPAs			23,41	74,95	228,25	105,19	88,12	72,83	76,75	79,64
Σ HPAs ₁₆			20,10	71,14	223,34	101,52	80,95	69,27	73,10	73,94
Σ HPAs (2-3 anéis)			8,45	18,63	43,13	31,12	18,57	31,31	25,89	27,82
Σ HPAs (4-6 anéis)			14,96	56,32	185,12	74,07	69,55	41,52	50,86	51,83

* = 16 HPAs prioritários

Σ HPAs = Somatório de todos os HPAs estudados

Σ HPAs₁₆ = Somatório dos 16 HPAs prioritários

<LD = Abaixo do limite de detecção

Fonte: Autor

Baseado nas características de composição e padrões de distribuição, as fontes antrópicas de HPAs que são formados basicamente por processos de combustão e despejo de produtos de petróleo, podem ser distinguidos por razões individuais dos compostos. Segundo Soclo *et al.* (2000) contaminação por fontes petrogênicas ou por combustão (pirólise de baixa temperatura) é caracterizada pela predominância de HPAs de baixa massa molecular (2-3 anéis aromáticos), enquanto que a predominância de compostos de alta massa molecular são indicativos de fonte predominantemente pirolítica.

O uso de HPAS de alta massa molecular ($m/z = 252$ – BkF; BbF; BaP; BeP e Per) são adequados para determinar diferenças entre compostos formados em altas temperaturas, como queimadas ou combustões de veículos. (BOLL *et al.* 2008; COSTA E SAUER 2005; COSTA *et al.* 2004; STOUT E GRAAN 2010).

Marr *et al.* (1999) atribuiu combustível não queimado, óleo lubrificante e pirosíntese como possíveis fontes de HPAs de motores de veículos. Indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[ghi]perileno são indicadores de combustão e são produtos típicos de motores de exaustão, deve-se ressaltar que esses HPAs de alta massa molecular não são transportados para longe de suas fontes de emissão (BOLL *et al.* 2008; LARSEN E BAKER 2003; YUNKER *et al.* 2002).

De acordo com Larsen e Baker (2003) e Valle *et al.* (2007) padrões de produtos de combustão de gasolina são dominados pelo composto naftaleno e HPAs de alta massa molecular, como o benzo (a) pireno e o dibenzo (ah) antraceno.

Guillon *et al.* (2013) identificou os compostos Fluoranteno, Pireno, Benzo (a) Antraceno, Criseno e Benzo (a) pireno como HPAs dominantes em partículas provenientes de combustão de madeira.

Além do citado acima, as razões para os maiores níveis de HPAs de alta massa molecular podem ser causados também pelo processo de degradação, que pode alterar a assinatura pirogênica (eliminação preferencial de compostos de baixa massa molecular em relação aos de alta massa) (Battelle Memorial Institute *et al.* 2003).

A ausência de alguns HPAs de baixa massa molecular dentro da faixa de detecção pode ser causada também por alterações térmicas na região estudada. Temperaturas elevadas e intensa atividade solar podem provocar a degradação de

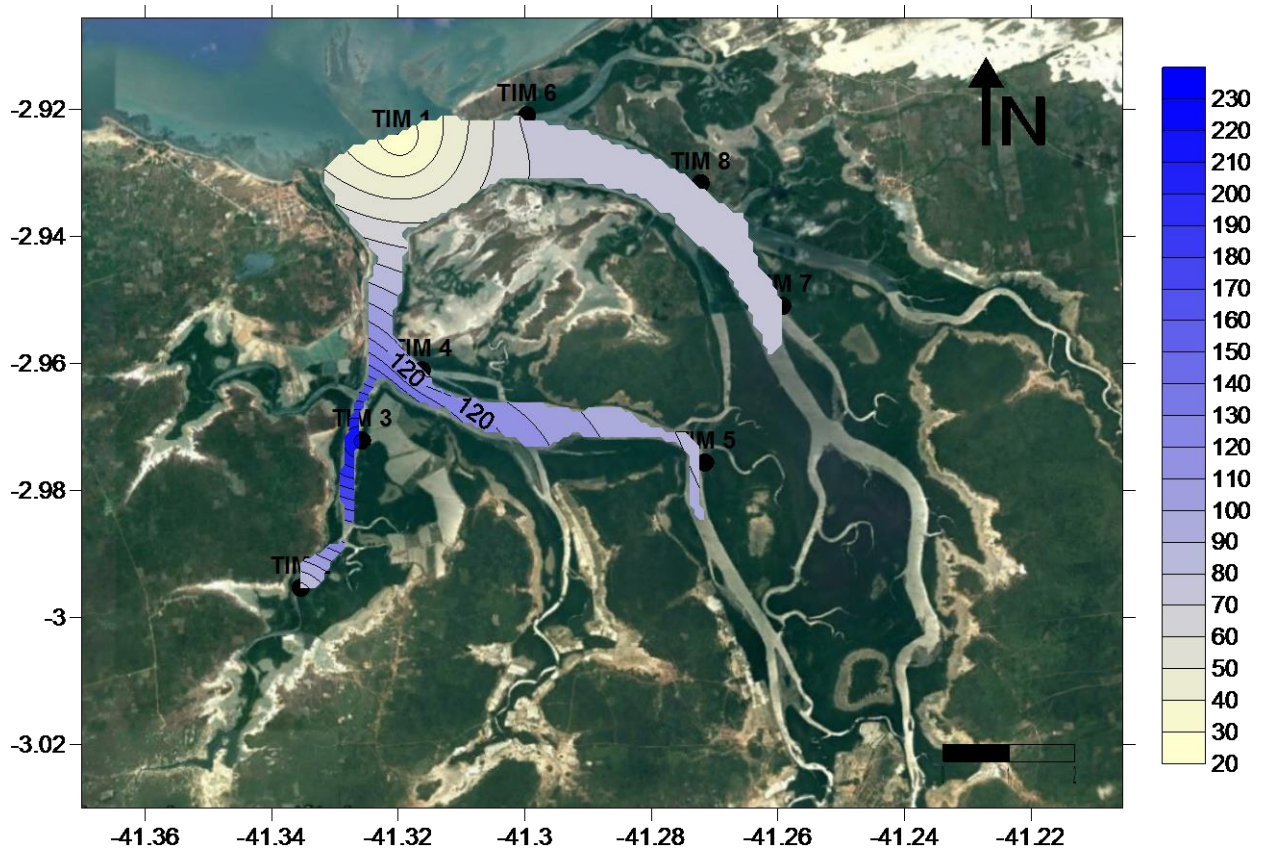
compostos mais voláteis e menos persistentes, como os de baixa massa molecular. (Santos, 2011)

Ademais, em matrizes diferentes (atmosfera, água, óleo, sedimentos) os compostos de fácil degradação (2-3 anéis) são relativamente solúveis e predominantes na fase aquosa, enquanto os compostos mais recalcitrantes e lipofílicos (4-6 anéis) são mais facilmente associados ao material particulado, e assim, protegido da degradação (Budzinski et al. 1997; Cailleaud et al. 2007; De Luca et al. 2005; Karlsson and Viklander 2008; PAGE et al. 1996).

Quanto a origem biogênica, HPAs como o B(b)F, Fen e Naf podem ser originados de plantas vasculares, assim como o composto B(a)P pode ser biosintetizado por algumas bactérias e plantas (Tobiszewski and Namiesnik 2012; PETERS et al. 2005). O perileno pode ser introduzido no ambiente aquático por vários processos: por incorporação de partículas atmosféricas (pirolítica), por combustíveis fósseis ou in situ pela degradação de precursores biogênicos (diagenética).

Não existe um consenso a respeito da classificação de contaminação por HPAs em sedimentos, porém, de acordo com Budzinski *et al.* (1997) Σ HPAs até 250 ng.g⁻¹ são considerados como levemente poluídos, níveis entre 250-1000 ng.g⁻¹ são considerados baixo a moderado. Estuários considerados moderadamente impactados apresentam concentrações por volta de 2000 ng.g⁻¹ de Σ HPAs e estuários impactados apresentam concentrações da ordem de 5000 ng.g⁻¹ Σ HPAs (BOULOUBASSI E SALIOT, 1993). Locais próximos a atividades portuárias podem chegar a apresentar concentrações máximas de Σ HPAs da ordem de 50000 ng.g⁻¹ (HONG *et al.*, 1995; BENLAHCEN *et al.*, 1997).

Pela literatura citada, o complexo estuarino dos rios Timonha-Ubatuba, pode ser considerado como levemente poluído de acordo com a concentração de HPAs.

Figura 18 Dispersão ambiental dos HPAs (ng.g⁻¹)

Fonte: Autor

Os valores obtidos nesse estudo mostram-se muito inferiores aos encontrados em outros ambientes aquáticos do mesmo estado, em estudo realizado por Fernandes (2016) e OLIVEIRA (2016). A diferença ocorre devido as áreas de estudo citadas estarem em áreas mais urbanizadas. Os locais com concentrações próximas as obtidas neste estudo vão desde áreas de conservação e lazer, até áreas de transporte marítimo.

Tabela 22 Concentrações de HPAs em sedimentos superficiais ao redor do mundo

Área de Estudo	Concentração (ng.g ⁻¹)	Referencia
Sistema Estuarino		
Timonha/Ubatuba, Brasil	23,41 – 228,35	Neste estudo
Local		
Rio Acaraú	141,43 – 2077,20	Fernandes, 2016
Rio Cocó e Ceará	34,88 – 3017,16	OLIVEIRA, 2016
Nacional		
Baía de Laranjeiras	3,85 – 89,2	MARTINS et al., 2012
Sistema Estuarino de Laguna	1,1 – 250,1	Tarozo et al., 2010

Canal de São Sebastião	20,4 – 200,3	MEDEIROS & Bicego, 2004b
Estuário do rio Vaza Barris	0,09 – 410,4	BARBOSA et al., 2015
Internacional		
Baía de Ushuaia, Argentina	nd – 120,0	COMMENDATORE et al, 2012
Baía de Aliaga, Turquia	0,07 – 20,9	Neser et al., 2012
Rio Huangpu, China	10.1 – 250,6	Liu et al, 2007
Baía Chesepeake, EUA	0,6 – 180,00	Fang et al., 2003
Mar Egeu, Mediterraneo	4,15 - 405	Kucuksezgin et al., 2012

6.5.2 Estimativa de Fontes

A distribuição de HPAs identificados em sedimento fornece informações essenciais para traçar a fonte de emissão. As razões de diagnóstico baseadas em sua natureza físico-química são usados para estimar a origem desses contaminantes no meio, identificando o processo que deu origem a cada hidrocarboneto e sua respectiva matriz analítica (MAGI *et al.*, 2002).

Para inferir as fontes de HPAs no complexo estuarino Timonha-Ubatuba foram usadas algumas razões obtidas de concentrações de pares de isômeros comumente relatados na literatura (YUNKER *et al.*, 2002; Pies *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008; YUNKER *et al.*, 2014; MACIEL *et al.*, 2015) podendo ser evidenciados na Tabelas 23.

Tabela 23 Razões diagnóstico para estimativa de fonte de HPAs

Razões	TIM 1	TIM 2	TIM 3	TIM 4	TIM 5	TIM 6	TIM 7	TIM 8
BMM/AMM	0.56	0.33	0.23	0.42	0.27	0.75	0.51	0.54
Fen/Ant	ND	8.80	4.72	9.36	9.16	24.90	16.18	17.66
Flt/Pir	1.09	1.07	1.15	1.99	0.05	1.01	0.90	0.65
Ant/(Ant+Fen)	ND	0.10	0.17	0.10	0.10	0.04	0.06	0.05
Flt/(Flt+Pir)	0.52	0.52	0.54	0.67	0.05	0.50	0.47	0.39
B(a)A/B(a)A + Cri	0.58	0.51	0.48	0.48	0.48	0.49	0.52	0.44
In(cd)pir/(In(cd)Pir + B(ghi)PrI)	ND	0.53	0.52	0.51	0.53	0.53	0.53	0.53
B(a)A/Cri	1.39	1.02	0.91	0.91	0.91	0.96	1.07	0.79
In(cd)pir/ B(ghi)PrI	ND	1.14	1.10	1.02	1.12	1.11	1.12	1.14
%Per/HPAs	31.06	11.19	4.61	8.11	6.03	18.43	12.99	16.76

Fonte: Autor

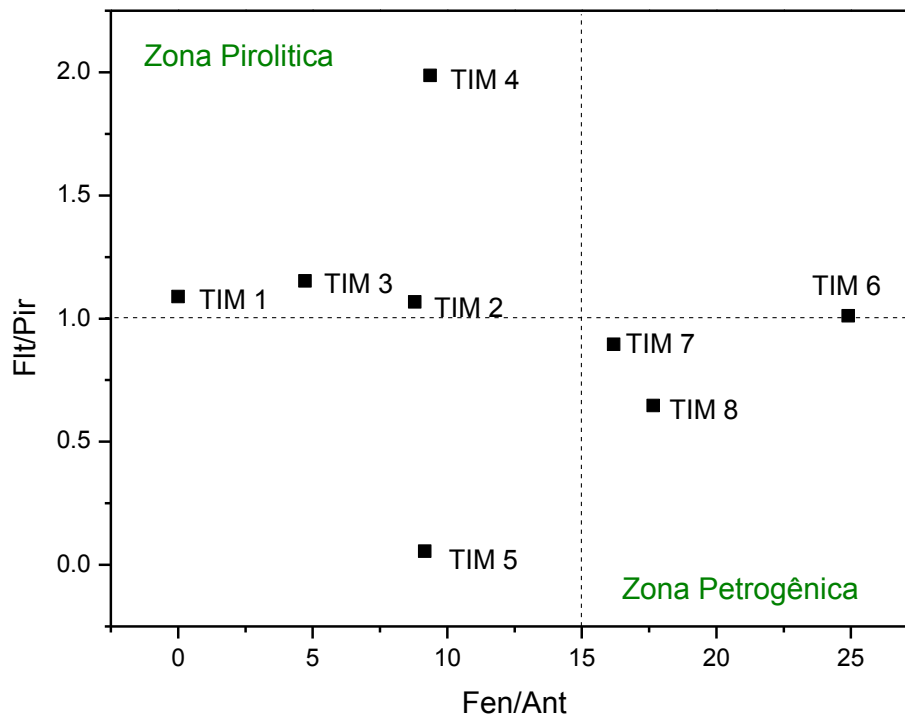
De acordo com a literatura, a razão BMM/AMM < 1 indica fontes pirolíticas, como combustão incompleta de combustível fóssil ou biomassa, e BMM/AMM > 1 são sinais de fontes petrogênicas, como derramamentos de óleo ou presença de produtos de petróleo. (Soclo et al., 2000; Zhang et al., 2008). Todos os pontos amostrais apresentaram razões > 1 , indicando predominância de fonte pirolítica.

A razão Fen/Ant é dependente da temperatura da formação dos HPAs, os processos que ocorrem em altas temperaturas (800-1000K) produzem valores baixos para esta razão (BUDZINSKY *et al.*, 1997; NEFF *et al.*, 2005). O petróleo geralmente contém mais fenantreno em relação à Antraceno, devido a maior estabilidade termodinâmica do Fenantreno, com isso, a razão é maior em poluição por fonte petrogênica e baixa em casos de contaminação pirolítica (Soclo et al., 2000). De acordo com Budzinski et al., (1997), sedimentos que apresentam Fen/Ant >15 são principalmente contaminados por entradas petrogênicas e Fen/Ant <10 são típicos de fontes pirolíticas. COLOMBO et al. (1989) e BUDZINSKY *et al.*, (1997) sugere que valores da razão Fen/Ant entre 4 e 10 indicam entrada de HPAs da queima de combustível fóssil. Os valores obtidos para essa razão variaram entre ND e 24,90, indicando a ocorrência de fontes petrogênicas e pirolíticas em diferentes pontos. Pode-se identificar que os pontos localizados no rio timonha apresentaram razões >15 indicando fontes petrogênicas, no entanto, os pontos no rio Ubatuba apresentaram razões < 10 indicando fontes pirolíticas.

Correspondente da razão Fen/Ant, a razão do fluoranteno sobre o pireno (Fltr/Pir) tem correlação com a temperatura de formação dos compostos (BUDZINSKY *et al.*, 1997). Nesse caso, o isômero mais estável termodinamicamente é o pireno (YAN *et al.*, 2005). O pireno é mais favorecido do que o fluoranteno na formação de combustíveis fósseis. Como isso, a razão Fltr/Pir <1 é utilizada para indicar fontes petrogenicas, exceto certos carvões e óleo bruto. Entretanto, Fltr/Pir >1 indica processos pirolíticos pirolíticas como queima de carvão e biomassa são provavelmente predominantes (YUNKER *et al.*, 2002; YAN *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2004; SABER *et al.*, 2006). No entanto, existem fontes pirolíticas com a razão Fltr/Pir <1 que são representadas por óleos lubrificantes usados, emissão de automóveis e caminhões a diesel e combustão de gasolina e diesel (YUNKER *et al.*, 2002). O índice Fltr/Pir confirmou a razão Fen/Ant exceto no ponto TIM 5.

O diagrama de razão dupla Fen/Ant *versus* Flt/Pir é frequentemente utilizado para diferenciar a mistura de aportes petrogênicos e pirolíticos em sedimentos (Baumard et al., 1998, Tam et al., 2001, READMAN et al., 2002). Quando se esboça Fen/Ant contra Flt/Pir, duas zonas podem ser definidas. Uma é característica de origem petrogênica de HPA e a outra de origem pirolítica.

Figura 19 Diagrama cross-plot Fen/Ant versus Flt/Pir



Fonte: Autor

Para a razão $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Fen})$ valores $< 0,1$ são indicativos de fontes petrogênicas enquanto que valores $> 0,1$ são característicos de fontes pirolíticas (Pies et al. 2008; YUNKER et al., 2002). Os valores obtidos variaram entre ND e 0,17, indicando fontes predominantemente pirolíticas para os pontos TIM 1,2,3,4 e 5 respectivos a foz e ao rio Ubatuba, quanto aos pontos TIM 6,7 e 8 fontes petrogênicas, respetivos ao rio Timonha.

A razão $\text{B(a)A}/(\text{B(a)A} + \text{Cri})$ apresenta valores $< 0,2$ quando ocorre predominância de fonte petrogênica, 0,2-0,35 quando a fonte é mista e $> 0,35$ para fontes pirolíticas. As razões apresentaram valores que indicam a predominância de fontes mistas e pirolíticas.

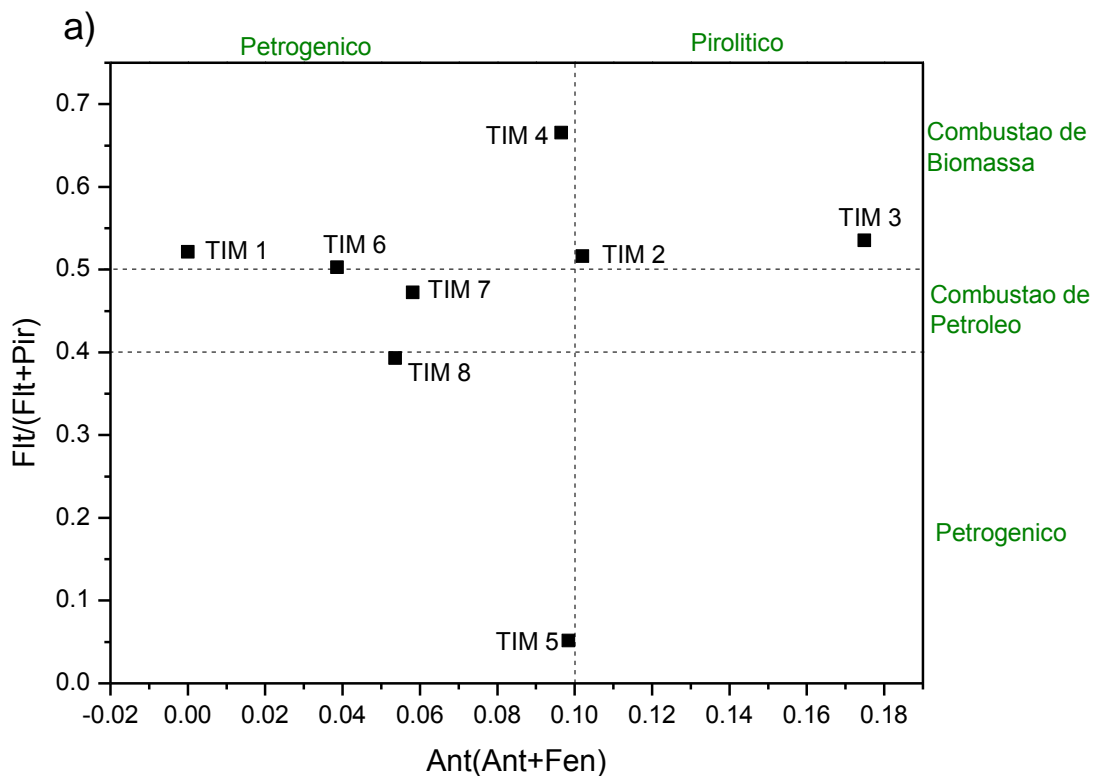
O índice $\ln(\text{cd})_{\text{pir}}/(\ln(\text{cd})_{\text{Pir}} + \text{B(ghi)Pr})$ também foi utilizado para inferir o tipo de aporte no estuário, valores para essa razão $< 0,2$ são indicativos de fontes petrogênicas, entre 0,2-0,5 sugerem a presença de combustível líquido e $> 0,5$

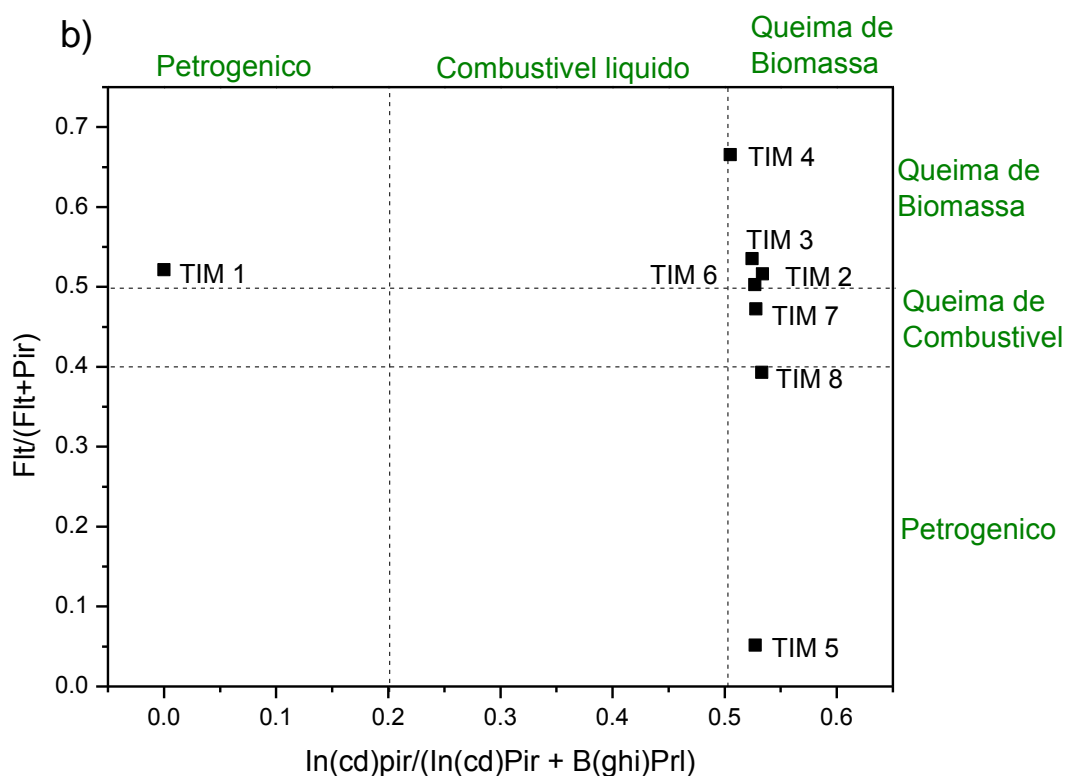
combustão de biomassa (madeira, carvão e grama) (Venturinni et al., 2015). Todos os pontos nessa razão apresentaram valores indicativos de fontes de combustão de biomassa.

A razão $FIt/(FIt + Pir)$ pode também ser utilizada para estimar se a fonte predominante é pirolítica ou petrogênica. Valores $< 0,4$ são indicativos de fontes petrogenicas, valores entre $0,4$ e $0,5$ são característicos de combustão de combustíveis líquidos fósseis e valores $> 0,5$ são característicos de queima de biomassa (YUNKER et al., 2002; Pies et al., 2008). A maioria dos pontos apresentou valores $> 0,5$ sugerindo que a combustão de biomassa é a principal fonte de HPAs para a região.

Os valores dos índices $Ant/(Ant + Fen)$ e $\ln(cd)pir/(\ln(cd)Pir + B(ghi)Prl)$ foram plotadas em diagrama com a razão $FIt/(FIt + Pir)$, afim de caracterizar as possíveis fontes de emissões. A Figura 20 mostra a predominância de fontes pirolíticas com destaque para combustão de biomassa.

Figura 20 Diagramas cross-plot a) $FIt/(FIt+Pir)$ versus $Ant/(Ant + Fen)$ e b) $FIt/(FIt + Pir)$ versus $\ln(cd)pir/(\ln(cd)Pir + B(ghi)Prl)$





Fonte: Autor

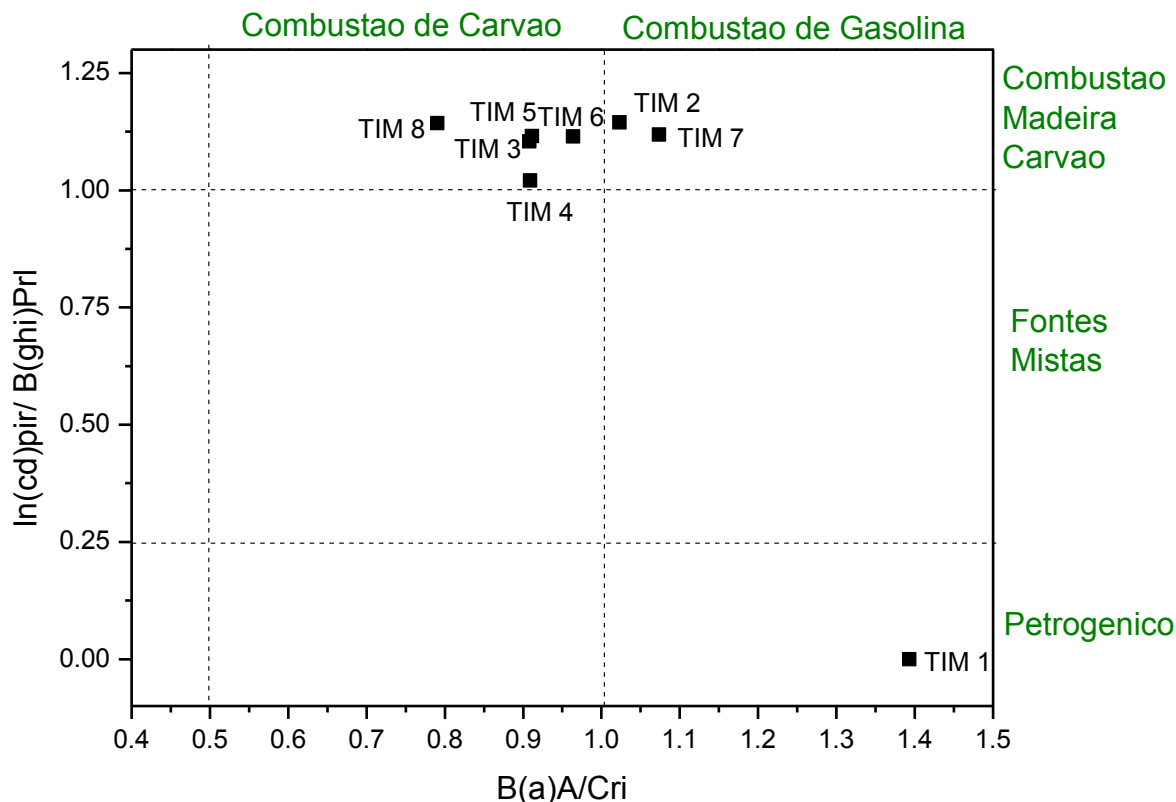
O B(a)A é produzido preferencialmente durante a combustão de combustível fóssil ou de biomassa (Dvorska et al. 2011; YUNKER et al. 2002). Com isso, YUNKER et al. (2002) sugeriu que a razão B(a)A/Cri com valores $<0,25$ indica fontes petrogênicas, entre $0,25 - 0,5$ fontes mistas e $>0,5$ indica combustão (emissões de veículos). Entretanto, De Luca et al., (2004) indicou que valores >1 são provenientes de combustão de gasolina e acima de $0,5$ para combustão de carvão. Os resultados da razão indicam a presença de fontes de combustão de gasolina e carvão.

A razão $\ln(cd)pir / B(ghi)Prl$ apresenta valores $<0,25$ é indicativo de forte entrada de composto petrogênicos, $0,25 - 1$ implica em possíveis fontes mistas, quando a razão >1 é indicativo da entrada de compostos de combustão de carvão e madeira. Todos os resultados do índice indicaram valores >1 indicando portanto, fonte pirolítica de combustão de biomassa e carvão.

O diagrama cross-plot das razões B(a)A/Cri e $\ln(cd)pir / B(ghi)Prl$ vem sendo usado para distinguir entre fontes de combustão de automóveis e fontes de uso doméstico, como carvão ou lenha (Dvorska et al. 2011; Sofowote et al. 2008). A Figura 21 indica a preeminência de fontes de uso doméstico ou de preparo de terra

para plantações, com a combustão de biomassa e carvão como fontes principais de HPAs.

Figura 21 Diagrama cross-plot B(a)A/Cri versus $\ln(\text{cd})\text{pir}/\text{B}(\text{ghi})\text{PrI}$



Fonte: Autor

Fontes distintas podem ser inferidas pelas razões de isômeros dos HPAs, uma grande faixa de HPAs encontrados em sedimento demonstram que a assinatura única desses compostos pode ser alterada por fatores biológicos (degradação), químicos (oxidação/redução) e físicos (mistura de massas de ar) durante o processo de transporte e após a deposição do sedimento.

No entanto, alguns HPAs podem ser sintetizados por bactérias, algas e fungos e podem ainda ser produto de processos diagenéticos em meio aquático. Entretanto, a entrada de compostos naturais é geralmente menor comparado com a entrada de compostos antropogênicos. (Baumard et al., 1998).

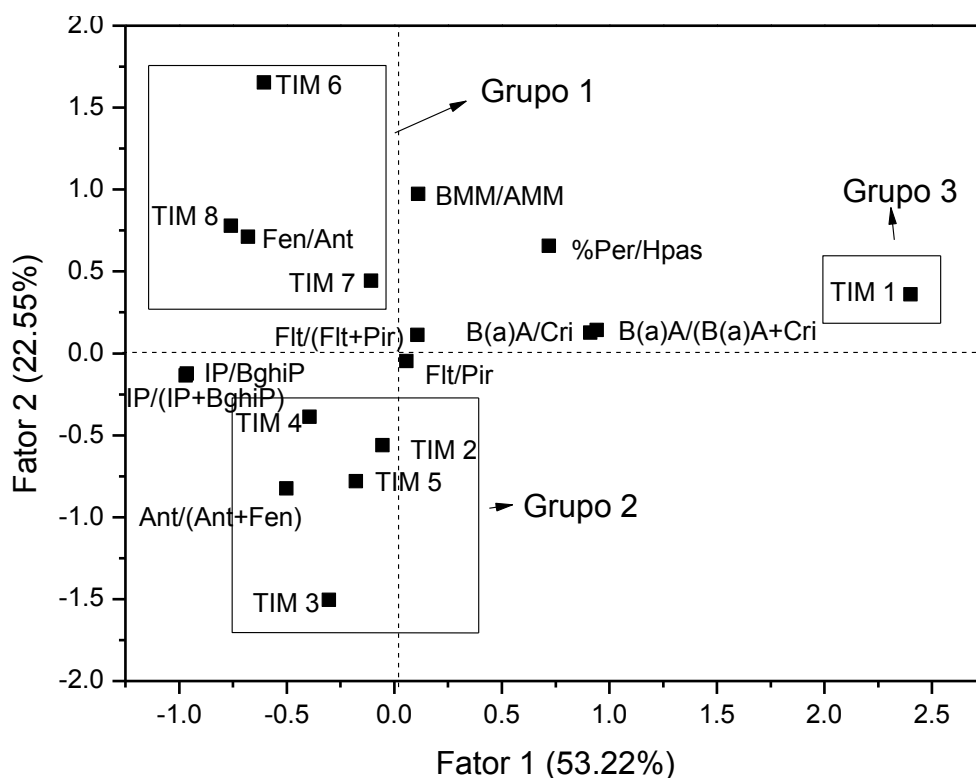
As razões usando o perileno são usadas para inferir entre fontes naturais e antrópicas pirolíticas. (Bouloubassi and Saliot, 1993). Valores >10% para a razão $\%Per/HPAs_{(5 \text{ anéis})}$ sugerem fontes naturais diagenéticas em condições redutoras (Baumard et al., 1998), enquanto que valores <10% são indicativo de fonte antropogênica. (Tolosa et al., 2004; Cavalcante et al. 2009). Os valores encontrados

nesse estudo foram <10% nos pontos TIM 3, 4 e 5 sugerindo fonte antrópica, porém, nos demais pontos os valores foram >10% indicando aporte biogênico.

A análise das razões de diagnóstico pela PCA demonstrou que os 3 fatores dos componentes principais explicavam 94,73% da variância total. O fator 1 explicou 53,52% das variâncias e foi carregado positivamente pelas razões B(a)A/Cri, B(a)A/(B(a)A + Cri) e %Per/HPAs(5 anéis) e negativamente pelas razões In(cd)pir/B(ghi)PrI e In(cd)pir/B(ghi)PrI. O fator 2 explicou 22,55% da variância e foi carregado positivamente pelas razões Fen/Ant e BMM/AMM e negativamente para a razão entre Ant/(Ant+Fen). O forte grau de correlação entre as razões citadas indica uma predominância de fontes pirolíticas com ênfase na combustão de biomassa.

Na Figura 22 observa-se claramente a divisão dos pontos em TIM 8, TIM 6 e TIM 7 em um Grupo 1, TIM 4, TIM 5, TIM 2 e TIM 3 em um Grupo 2 e outro isoladamente o ponto TIM 1(Grupo 3). Essa divisão demonstra a divisão dos pontos nos rios Timonha (Grupo 1), Ubatuba (Grupo 2) e a foz (Grupo 3). Pelos índices utilizados e discutidos anteriormente podemos caracterizar o Grupo 1 como influenciado por fontes petrogênicas ou combustão de combustível. O grupo 2 pode ser relacionado com fontes de combustão de biomassa ou de carvão.

Figura 22 PCA para estimativa de fonte de HPAs baseado em razões de diagnóstico



Nas regiões costeiras urbanizadas, as emissões de motores de automóveis e barcos são fontes principais de produtos de queima (YUNKER *et al.*, 2002; BUCKLEY *et al.*, 2004), liberando uma mistura de HPAs para diversos compartimentos: HPAs inicialmente presentes no combustível (pré-combustão); HPAs formados durante a combustão; HPAs acumulados nos óleos lubrificantes e HPAs acumulados no sistema de exaustão (YUNKER *et al.*, 2002).

Associado a isso, tem que a prática de queimada para o preparo da terra e a utilização de lenha como fonte de energia em olarias, caieiras e uso doméstico constituem importantes fontes pirolíticas de HPAs, principalmente na região em estudo que segundo Braga (2005) são feitas queimadas para o uso do solo para criação de animais e preparo da terra para plantações.

6.5.3 Estimativa de risco ecológico

Comparando a os níveis limite das resoluções das agências reguladoras (Tabela 12) e as concentrações encontradas no sistema estuarino Timonha-Ubatuba (Tabela 21) observa-se que nenhum dos valores encontrados ultrapassa os limites mínimos para que se ocorra efeitos adversos a biota.

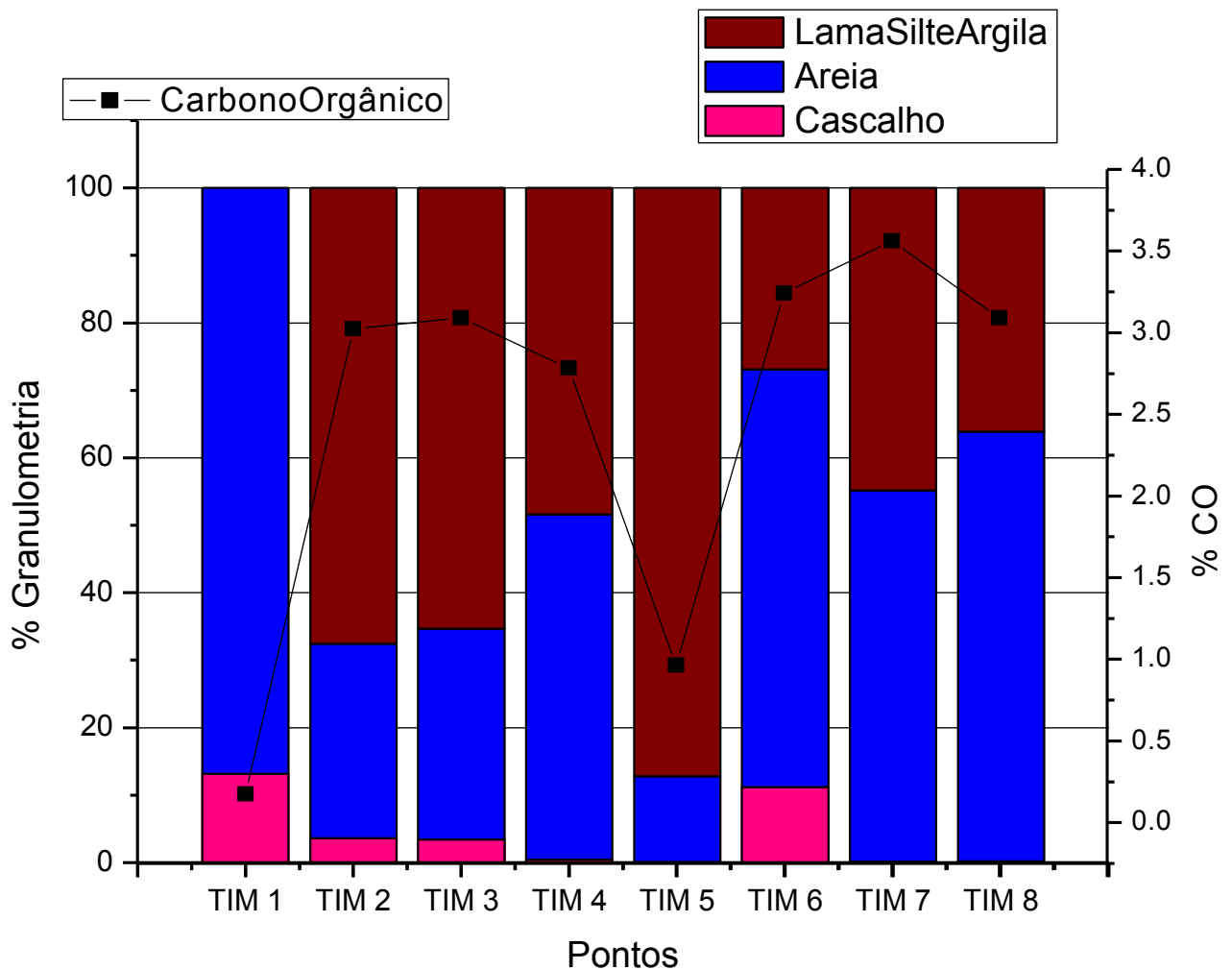
Esse resultado é indicativo que os organismos que dependem do substrato para seu desenvolvimento e sobrevivência não sofreram efeitos adversos devido as concentrações de HPAs.

7 Dependência e parâmetros governantes na distribuição dos MOG

A granulometria é um fator que influi na distribuição de contaminantes na matriz sedimentar, devido as partículas pequenas apresentarem grande área efetiva, sendo capazes de adsorver os compostos ali presentes. (MUNIZ *et al.*, 2004; GUINAN *et al.*, 2001; ZANARDI *et al.*, 1999). É um fator muito importante para a acumulação e persistência dos hidrocarbonetos. Quando a granulometria excede 80% de areia, não propicia ligações com hidrocarbonetos, mesmo em áreas de entrada contínua de contaminantes (ZANARDI, 1996).

A granulometria foi dividida em três frações: cascalho, areia e lama (silte+argila). Os valores obtidos variaram entre 0,05%(TIM 5) e 13,19%(TIM 1) para a fração cascalho; 12,73%(TIM 5) e 86,81%(TIM 1) para a fração areia; e 0%(TIM 1) e 87,22%(TIM 5) para a fração lama.

Figura 23 Análise granulométrica dos sedimentos



Observa-se que os maiores níveis da fração cascalhosa foram encontrados nos pontos mais próximos da foz do estuário (TIM 1 e TIM 6), local de maior hidrodinâmica, que ocasionalmente pode impedir a deposição de material mais fino.

A classificação do tipo de sedimento foi realizada segundo Shepard (1954) a partir do diagrama triangular de classificação de sedimentos.

Tabela 24 Distribuição granulométrica com relação a localidade

Localização	Pontos	Tipos de sedimento
		Sheppard
Foz	TIM 1	Areia
	TIM 2	Lama Arenosa
Ubatuba	TIM 3	Lama Arenosa
	TIM 4	Areia Lamosa
	TIM 5	Lama
Timonha	TIM 6	Areia Lamosa
	TIM 7	Areia Lamosa
	TIM 8	Areia Lamosa

Verifica-se também que ocorre uma predominância da fração arenosa na foz e nos pontos do rio timonha, apresentando pouca variação entre eles. No entanto, no rio Ubatuba a fração predominante é a lamosa. Analisando a distribuição de finos, os resultados demonstram que seus níveis decrescem em direção a jusante do complexo estuarino, apresentando seus maiores níveis nos pontos presentes mais a montante. De modo geral, os pontos amostrais mantiveram uma constância entre os níveis de finos e areia, com exceção dos pontos TIM 1(foz) e TIM 5(ponto mais a montante), onde o primeiro apresentou a predominância da fração arenosa e o segundo a predominância da fração lamosa.

Os níveis de matéria orgânica e carbono orgânico variaram de 0.302%(TIM 1) a 6.143%(TIM 7) e de 0,175%(TIM 1) a 3.561% (TIM 7), sendo seus maiores níveis presentes no rio Timonha indicando uma maior deposição nesses locais. O comportamento do CO é bastante similar ao da MO, o que já era de se esperar, uma vez que o percentual de carbono orgânico foi obtido da quantidade de matéria orgânica determinada, pois compreende todos os compostos que contêm carbono orgânico no solo, incluindo os microrganismos vivos e mortos, resíduos de plantas e animais parcialmente decompostos, produtos de sua decomposição e substâncias orgânicas microbiologicamente e/ou quimicamente alteradas (SILVA et al, 2000).

Através dos níveis encontrados podemos classificar os sedimentos superficiais como ricos em MO pois apresentam porcentagens $> 0,5\%$ (TISSOT *et al.*, 1984; GOMES & AZEVEDO, 2003; ALEXANDRE *et al.*, 2006). Em relação ao potencial de adsorção da matéria orgânica nos sedimentos, aqueles com material mais fino em sua composição (silte e argila) apresentam maior área superficial por unidade de massa, sendo bom adsorvente do conteúdo orgânico sedimentar, o qual pode ter relação, dependendo da concentração, com fontes antrópicas (KARICKHOFF *et al.*, 1979; TREMBLAY *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2011). Já sedimentos com predominância de material arenoso em sua composição tendem a apresentar uma redução no potencial de adsorção de carbono orgânico, dificultando o acúmulo de compostos orgânicos persistentes.

Na figura 23 verifica-se a relação entre os níveis de matéria orgânica e a quantidade da fração de finos. Entretanto, o ponto TIM 5 apresenta uma relação inversa, com grandes quantidades de finos e pouca matéria orgânica, assemelhando-se ao ponto TIM 1 na foz. Com isso, pode-se associar a adsorção, ou não, do material orgânico nesse ponto a outro fator, como a salinidade, visto que esse parâmetro pode aumentar a capacidade de adsorção do sedimento em até 22%. De acordo com Cavalcante *et al.* (2008) aumento da salinidade da água aumenta sua força iônica, ocasionando a precipitação do material orgânico no fundo do estuário com maior facilidade.

Em substratos de manguezais, a matéria orgânica é derivada principalmente das folhas, raízes e troncos de árvores de manguezal. Os troncos e as folhas após a queda e decomposição, são degradados em condições geralmente redutoras e incorporados à superfície do substrato, enquanto as raízes decompostas podem propiciar a adição de matéria orgânica ao sedimento a várias profundidades (MOURA, 2007)

Estudos prévios indicam que em ecossistemas aquáticos, o sedimento atua como veículo de dispersão de compostos orgânicos hidrofóbicos em zonas estuarinas auxiliando nos processos de transporte e deposição (MASOOD *et al.* 2016).

Apesar de existir muitos estudos que relatam a correlação de hidrocarbonetos com o sedimento fino (MUNIZ *et al.*, 2004; GUINAN *et al.*, 2001; ZANARDI *et al.*, 1999), neste estudo esta correlação não foi encontrada para os hidrocarbonetos.

Dando suporte aos dados deste estudo, COMMENDATORE e ESTEVES, (2004) e Farias *et al.*,(2008) também não encontraram correlação entre o teor de material fino e material orgânico, nem entre as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e material fino nem orgânico podendo ser justificado pela elevada hidrodinâmica local.

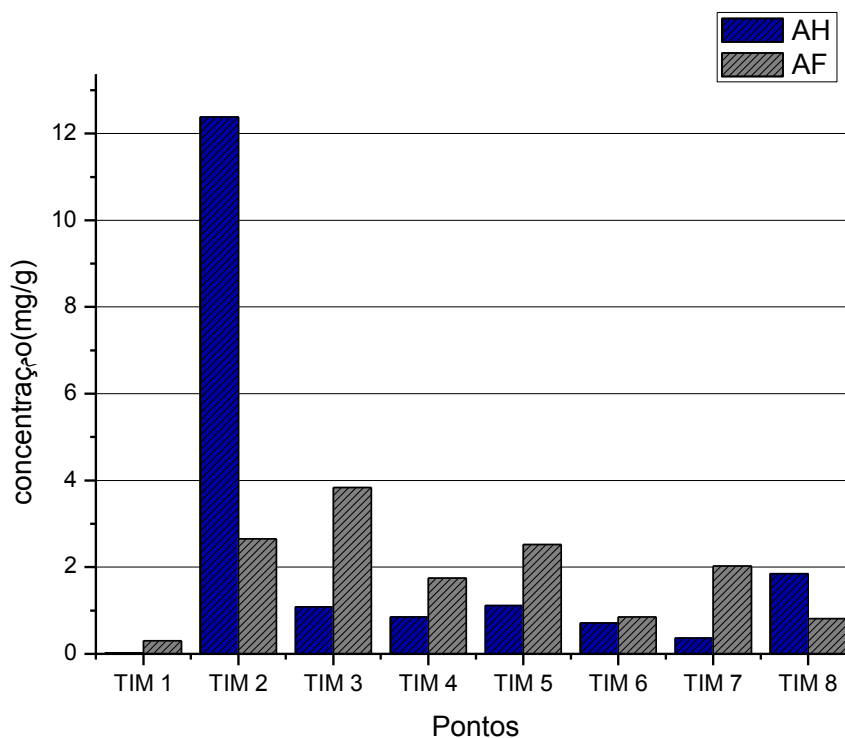
Com isso, a ausência de forte correlação entre % lama e hidrocarbonetos sugere que o tamanho dos grãos que compõem os sedimentos das estações não consistiu, de forma geral, em um fator preponderante para o acúmulo destes compostos. A inexistência de correlação significativa entre matéria orgânica e os hidrocarbonetos pode ser explicado pela multiplicidade de fontes (marinha, terrígena e antrópica) ou até mesmo pela presença de outro constituinte da matéria orgânica presente no complexo estuarino.

A determinação dos níveis de ácidos húmicos e fulvicos são importantes para a caracterização da sorção dos compostos orgânicos, uma vez que a MO dos solos, de águas e sedimentos, é constituída basicamente por substâncias húmicas (SH), que são formadas pela degradação química e enzimática de restos de plantas e animais e pela ação sintética dos microorganismos.

Os níveis de ácidos húmicos variaram de 0.020 e 12.379 mg/g enquanto que os ácidos fúlvicos de 0.209 e 3.835 mg/g.

Os Hidrocarbonetos deste estudo não apresentaram correlação com as concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos.

Figura 24 Níveis de Ácidos Húmicos e fúlvicos



A adsorção de um poluente hidrofóbico com a matéria orgânica do solo é um processo físico-químico e estabelece não só a disponibilidade do poluente orgânico para ser transferido e disperso no ambiente, mas também para ser degradado pelos microorganismos dos solos. Tende-se a acreditar que a sorção diminui a disponibilidade do composto no meio (Scow, 1993; Simkins and Alexander, 1984).

A adsorção de compostos característicos da matéria orgânica em sedimentos pode possuir efeitos positivos, negativos ou nenhum efeito na biodegradação de contaminantes orgânicos hidrofóbicos. Essa interação pode ser resultado de diferentes disponibilidades dos compostos e dos organismos presentes (Guerin and Boyd, 1992).

O destino e o transporte de poluentes orgânicos hidrofóbicos podem ser substancialmente influenciados por processos de adsorção. A questão de se a adsorção inibe a biodisponibilidade (considerada em termos de baixa libertação ou limitação de transferência de massa) dos poluentes orgânicos é de grande importância para o sucesso da bioremediação de solos. Muitos investigadores determinaram que à medida que os poluentes orgânicos são adsorvidos a colóides naturais, tornam-se menos disponíveis para os microorganismos. Pensa-se que os poluentes hidrofóbicos fortemente adsorvidos são bastante persistentes no ambiente e representam um dos desafios mais difíceis na remediação de locais contaminados, pois apresentam velocidades de libertação dos solos muito lentas (Laor et al., 1999).

Podem também ocorrer outros fenómenos como difusão, incorporação por microorganismos ou degradação. De facto, os microorganismos podem incorporar o poluente mais ou menos transformado na biomassa microbiana ou transformar e contribuir para a humificação dos resíduos orgânicos introduzidos nos solos (Laor et al., 1999).

Tendo em vista o exposto acima quanto a sorção de compostos na matéria orgânica, os resultados deste estudo indicam a não correlação entre hidrocarbonetos e a matéria orgânica podendo inferir que isso é ocasionado devido a biodisponibilidade dos hidrocarbonetos no meio. Porém, estudos mais específicos quanto a biodisponibilidade devem ser realizados para se confirmar a incitação.

7 Considerações finais

Neste estudo foi possível avaliar de forma quantitativa e qualitativa o aporte de HA e HPAs no sistema estuarino Timonha-Ubatuba, através de sua distribuição espacial, verificando as fontes de contaminação.

Avaliando as concentrações e os resultados das razões de diagnóstico utilizadas para os n-Alcanos e isoprenóides, observa-se através das razões IPC e $\Sigma n\text{-alcanos}/C16$ que ao longo do sistema estuarino os pontos apresentam fonte biogênica, mista e antrópica petrogênica, evidenciando presença pontual de contaminação. Esta afirmação é confirmada pelas razões Pri/nC17, Fit/nC18 e Pri/Fit, que indicam a entrada de óleo degradado. A razão RTA e BMM/AMM apresentaram resultados indicando fonte predominantemente terrígena de n-alcanos no sistema estuarino.

Os resultados dos níveis e razões de diagnóstico dos biomarcadores indicaram presença de lubrificantes nos pontos TIM 5 e TIM 8, pontos esses que obtiveram as maiores concentrações de hopanos e esteranos, com predominância de compostos presentes em óleos lubrificantes, podendo estar relacionado com as fontes pontuais determinadas pelas razões de n-Alcanos e isoprenóides. As razões dos hopanos indicaram a presença de fontes diferentes de contaminação em grupamentos diferentes de pontos amostrais. As razões para os esteranos indicaram fonte predominante terrígena, com presença de compostos com alto grau de maturidade.

Avaliando o somatório das concentrações dos alifáticos totais podemos determinar que dos pontos, TIM 5 e TIM 8, podem ser caracterizados como contaminados segundo a literatura discutida neste trabalho.

Pode-se supor que os pontos “isolados” com razões de fontes petrogênicas provem de derrame de óleo ou vazamentos de combustíveis de barcos, uma vez que foram registrados na área índices de aporte petrogênico para os hidrocarbonetos alifáticos e as concentrações estão acima do esperado de um ambiente poluído.

Os níveis de HPAs detectados no sistema estuarino Timonha-Ubatuba são baixos e o ambiente pode ser caracterizado como levemente poluído. Os valores das razões de diagnóstico utilizadas para estimativa de fontes de HPAs indicam a presença de um aporte predominantemente pirolítico com predominância de produtos de combustão de biomassa. A razão utilizada para o Perileno, identificou

que esse composto tem fonte predominante nos processos diagenéticos da região. A presença biogênica desse composto deve-se ao mangue, que possui alta atividade biológica e sedimentar.

A predominância do aporte pirolítico pode ser justificada devido à região estuarina em estudo ser um local de recreação, e também utilizado para práticas de pesca e navegação marítima de média e de pequeno porte. O tráfego terrestre e queimadas também contribuem com esse aporte, que pode ser direto (derrame de óleo) ou indireto, pela deposição atmosférica, lixiviação e derrames de córregos no estuário.

Os hidrocarbonetos avaliados nesse estudo não apresentaram correlação com a fração granulométrica dos finos ou com a matéria orgânica, nem com sua fração húmica, indicando que o transporte desses compostos é dependente de outro fator na área de estudo.

A avaliação de estimativa de risco ecológico ao meio ambiente mostrou que as concentrações de HPAs na região estão abaixo dos limites onde podem ocorrer efeitos adversos a biota, sendo assim não representam perigo a biota presente no substrato.

Esse trabalho forneceu informações inéditas sobre a ocorrência, distribuição e origem dos hidrocarbonetos nos sedimentos do sistema estuarino Timonha Ubatuba, confirmando um certo grau de conservação da região, com concentrações baixas indicando ambiente levemente contaminado por HPAs, entretanto apresentou concentrações superiores ou no limiar da contaminação por hidrocarbonetos quando se refere aos HA. Com isso, deve-se tomar providências quanto presença sem regulamentação de meios de transporte marítimo que prejudicam a dinâmica do ecossistema, principalmente por ser uma Área de Proteção Ambiental (APA), tendo em vista que de acordo com o presente estudo, as altas concentrações de HAs encontrados ocorrem devido a presença de óleos lubrificantes. Isso é um alerta devido à grande importância da biodiversidade presente na região.

Apêndice A – Concentração dos n-Alcanos e isoprenóides.

n-alcanos	TIM 1	TIM 2	TIM 3	TIM 4	TIM 5	TIM 6	TIM 7	TIM 8
nC10	nd	0.38	nd	nd	5.38	nd	0.55	3.94
nC11	40.64	20.77	8.4	9.67	620.06	62.04	41.59	791.86
nC12	1.09	5.73	3.98	2.81	146.55	27.32	0.87	32.97
nC13	2.13	28.01	34.59	14.87	581.54	15.4	53.53	93.99
nC14	12.9	14.42	26.18	8.49	42.95	16.12	28.34	489.49
nC15	19.45	27.65	61.67	21.3	356.09	131.57	39.25	829.07
nC16	16.37	19.45	51.16	16.14	328.45	118.86	34.03	684.35
nC17	20.2	30.86	42.53	18.69	223.53	87.64	28.92	456.5
Pristano	1.7	0.93	11.37	2.72	27.09	13.92	6.11	45.2
nC18	6.67	7.36	21.63	6.96	123.55	42.69	14.36	218.42
Fitano	2.25	3.2	7.58	2.1	46.65	15.51	8.43	69.23
nC19	nd	nd	7.17	1	59.04	66.81	3.93	111.44
nC20	0.53	1.28	6.49	0.97	33.5	13.18	2.49	70.97
nC21	2.73	3.55	76.81	4.27	25.79	8.99	23.63	41.06
nC22	2.56	2.72	4.88	3.16	43.42	4.71	4.64	19.28
nC23	4.21	4.38	4.26	3.49	50.31	16.62	9.19	72.86
nC24	2.71	4.07	4.91	3.43	9.09	8.95	5.2	37.34
nC25	7.74	11.49	8.14	12.6	33.01	12.78	6.81	77.06
nC26	4.37	5.59	6.97	5.57	21.84	10.08	7.74	51.52
nC27	17.87	22.67	14.75	25.14	33.53	32.38	18.77	102.68
nC28	13.11	13.96	14.12	16.29	76.87	23.39	17.81	112.8
nC29	168.85	185.37	70.86	266.35	265.67	185.79	93.4	190.03
nC30	41.77	47.87	45.73	66.88	141.42	224.92	111.56	152.28
nC31	149.75	152.86	110.52	253.08	210.42	145.95	25.12	166.24
nC32	20.73	181.69	21.59	36.25	129.87	168.33	73.11	157.26
nC33	73.54	51.85	68.65	92.73	191.34	76.92	80.28	250.14
nC34	12.83	14.22	50.96	18.6	104.82	142.56	41.93	143.28
nC35	46.9	40.12	41.05	48.87	248.18	131.07	63.6	247.69
nC36	19.83	36.12	37.37	41.57	128.53	45.65	20.02	75.95
nC37	23.93	38.44	44.67	69.01	58.53	199.16	93.33	174.4
nC38	17.02	35.05	63.23	80.52	164.11	43.89	51.81	57.65

Apêndice B – Concentração dos Biomarcadores (Esteranos e Hopanos)

biomarcadores	TIM 1	TIM 2	TIM 3	TIM 4	TIM 5	TIM 6	TIM 7	TIM 8
$\alpha\alpha\alpha$ 20R- colestano	16.27	95.65	162.4	67.05	2841.42	4.15	147.09	332.98
$\alpha\beta\beta$ 20R- colestano	1194.81	1265.6	666.23	2224.28	14718.19	2112.9	766.39	1855.05
17 α (H), 21 β (H)- 30-norhopano	6427.28	3373.61	16129.06	4958.04	41645.07	13163.9	13698.28	71540.9
$\alpha\alpha\alpha$ 20R 24R- etilcolestano / Estigmastano	215.87	1287.74	1176.07	221.97	1856.56	710.91	147.1	7275.51
17 α (H)- 22,29,30- trisnorhopano	1076.69	2079.25	382.61	1446.71	13076.04	1912.2	1306.63	17494.77
17 α (H), 21 β (H)- hopano	1027.8	1569.48	7515.53	1234.19	18508.43	9040.07	2460.53	23668.59
17 α (H), 21 β (H)- 22R- homohopano	3823.26	3713.07	4810.2	3432.73	37673.29	7107.05	4418.4	97870.35
17 α (H), 21 β (H)- 22S- homohopano	7383.17	6343.05	4007.7	2171.67	44814.54	13211.61	3258.38	122552.7
$\alpha\beta\beta$ 20R 24S- metilcolestano / Esgostano	444.7	2291.3	1164.08	946.31	3395.19	1170.37	1994.64	25955.3
$\alpha\beta\beta$ 20R 24R- etilcolestano / Estigmastano	6823.25	8711.87	904.1	10845.24	3193.45	1640.87	1039.49	23757.77

Referências

- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons characterization and sources. *Marine Chemistry*, v. 54, p. 135–158, 1996.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos, RE nº 899, de 29/05/2003.
- Agung Dhamar Syakti, Nuning Vita Hidayati, Endang Hilmi, Anne Piram, Pierre Doumenq. Source apportionment of sedimentary hydrocarbons in the Segara Anakan Nature Reserve, Indonesia. *Marine Pollution Bulletin*, 2013.
- ANDRADE, M. V. F. Avaliação do impacto de atividades antrópicas no Rio Jaguaribe – O uso de hidrocarbonetos aromáticos como marcadores de fontes. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- AQUASIS. 2006. Status de conservação e Plano de Ação preliminar para o peixe-boi marinho (*Trichechus manatus manatus*) no litoral leste do Ceará. Relatório Final do Projeto “Status do Peixe-Boi no Litoral Leste do Ceará”, Convenio MMA/ FNMA n.059/02. 173p.
- Áreas Prioritárias para Conservação, Uso Sustentável e Repartição de Benefícios da Biodiversidade Brasileira: Atualização - Portaria MMA nº9, de 23 de janeiro de 2007. / Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Biodiversidade e Florestas. Brasília: MMA, 2007.
- BAIRD, C., CANN, M. Química ambiental. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 844 p. 2002
- BALDOTTO, Marihus Altoé; BALDOTTO, Lílian Estrela Borges. Ácidos húmicos. *Rev. Ceres*, Viçosa, v. 61, supl. p. 856-881, Dec. 2014. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034737X2014000700011&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 09 Jan. 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/0034-737x20146100011>
- BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. – Poluição marinha. 440p - Rio de Janeiro: *Interciência*, 2008.
- BATAGLION, G. A., PUHL, P. R., RAU, M., DAMATTO, S. R., MADUREIRA, L. A. S. Avaliação de Compostos Lipídicos em Ambiente Anóxico da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil. *Revista Virtual de Química*, 4, 4, 474 - 489, 2012.
- Battelle Memorial Institute, Earth Tech Inc, Newfields Inc (2003) Guidance for environmental background analysis Volume II: Sediment. NFESC User's Guide UG-2054-ENV DC 20374-5065. Naval Facilities Engineering Command, Washington, DC, pp 153–180
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. 1997
- BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. Extração e Fracionamento Quantitativo de Substâncias Húmicas do Solo: um Procedimento Simplificado de Baixo Custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16)
- BENLAHCEN, K. T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, P.H.; *Mar. Pollut. Bull.* 1997, 34, 298.
- BERTHOUEX, P. M.; BROWN, L. C. *Statistic for environmental engineers*, 2º ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 489 f., 2002.
- BEYER, J., JONSSON, G., PORTE, C., KRAHN, M. M., ARIESE, F. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review.

Environmental Toxicology and Pharmacology, 30, 224 - 244, 2010.

BIRDLIFE INTERNATIONAL. 2004. Threatened birds of the world 2004. CD-ROM. Cambridge, UK: BirdLife International.

BOLL ES, Christensen JH, Holm PE (2008) Quantification and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment, soil, and water spinach from Hanoi, Vietnam. *J Environ Monit* 10:261–269

BONETTI-FILHO, J.; 1996. Sensoriamento remoto aplicado à análise de ambientes costeiros impactados – Avaliação metodológica: Baixada Santista. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, FFLCH. São Paulo, SP. 260p.

BOULOUBASSI, I. & SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic
BRAGA, D. C. DINÂMICA DO SISTEMA ESTUARINO TIMONHA / UBATUBA (CEARÁ – BRASIL): CONSIDERAÇÕES AMBIENTAIS. 2005. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

BRASIL, Ministério das Minas e Energias. 1981 – Secretaria Geral. Projeto RADAMBRASIL. Folha AS. 24 Fortaleza Geologia, Geomorfologia, Pedologia, Vegetação e uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 488 p.

Brasil. Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento. Guia de validacao e controle de qualidade analitica : farmacos em produtos para alimentacao e medicamentos veterinarios / Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : Mapa/ACS, 2011. 72 p.

BRITO, N. M.; JÚNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. Pesticidas. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, vol. 13, p. 129 - 146, 2003.

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

Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Pierard C, Garrigues P (1997) Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar Chem* 58:85–97

Caderno regional da bacia do Coreau / Conselho de Altos Estudos e Assuntos Estratégicos, Assembleia Legislativa do Estado do Ceará; Eudoro Walter de Santana (Coordenador). – Fortaleza : INESP, 2009.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CAMINO-SÁNCHEZ, F. J., ZAFRA-GÓMEZ, A., PÉREZ-TRUJILLO, J. P., CONDE-GONZÁLEZ, J. E., MARQUES, J. C., VÍLCHEZ J. L. Validation of a GC–MS/MS method for simultaneous determination of 86 persistent organic pollutants in marine sediments by pressurized liquid extraction followed by stir bar sorptive extraction. *Chemosphere*, 84 869–881, 2011.

Canadian Council of Ministers of the Environment. 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Introduction. Updated. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.

CARVALHO, M. E. S. A questão hídrica na bacia sergipana do Rio Vaza Barris. São Cristóvão - SE 371p. 2010. Tese (Doutorado) – Núcleo de Pós-Graduação em Geografia, Universidade Federal de Sergipe, SE. Sergipe, 2010.

- CAVALCANTE R. M., SOUSA F. W., NASCIMENTO R. F., SILVEIRA E. R., FREIRE G. S. S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): evidence from PAH distribution in sediments. *Journal Environmental Management*, v. 91, p. 328–35, 2009.
- CAVALCANTE, R. M., SOUSA, F. W., NASCIMENTO, R. F., SILVEIRA, E. R., VIANA, R. B. Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil. *Science of the Total Environment*, 414, 287 - 292, 2012.
- CAVALCANTE, R. M.; M. FILHO, N. S.; VIANA, R. B.; OLIVEIRA, I. R. N.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S. Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 560–564, 2007.
- CAVALCANTE, R.M; LIMA, D.M.; CORREIA, L.M.; NASCIMENTO, R.F. Técnicas de extrações e procedimentos de *clean-up* para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da COSTA do Ceará. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1371-1377, 2008.
- CELINO, J. J., QUEIROZ, A. F. S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. *Revista Escola de Minas*, 59, 3, 265-270, 2006.
- CHEN, C. W.; CHEN, C. F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* 63 417 - 423, 2011.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S.; Introdução a Métodos Cromatográficos. 7ª ed., Editora da UNICAMP: Campinas, 1997.
- COLOMBO, J.C., Pelletier, X., Brochu, Ch., Khalil, M., Catoggio, J.A., 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution index. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 23, 888–894.
- COMMENDATORE , M. G., ESTEVES, J. L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin* 48 910 - 918, 2004.
- COMMENDATORE , M. G., NIEVAS, M. L., AMIN, O., ESTEVES, J. L. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Marine Environmental Research* 74 20 – 31 2012.
- COMMENDATORE , M.G., ESTEVES, J.L., COLOMBO, J.C., 2000. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. *Marine Pollution Bulletin* 40, 989–998.
- CONAMA. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 344, de 25 de março de 2004, 56-57p.
- Consórcio BIRD, IEPRO, FUNCEME, SRH. Governo do Estado do Ceará. Projeto Diagnóstico Geoambiental e Socioeconômico para Elaboração do Plano de Monitoramento das Áreas Estuarinas e de Manguezais dos Rios Jaguaribe, Malcozinhado, Catu e Timonha, Ceará. Relatório Parcial. 2004.
- COSTA HJ, SAUER JTC (2005) Forensic approaches and considerations in identifying PAH background. *Environ Forens* 6:9–16
- COSTA HJ, White KA, Ruspantini JJ (2004) Distinguishing PAH background and MGP residues in sediments of a freshwater creek. *Environ Forens* 5:171–182
- CRIPPS, G.C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. *Antarc. Sci.*, 1: 307-312, 1989.

CRONIN, L. E., DAIBER, J. C., HULBURT, E. M. Quantitative Seasonal Aspects of Zooplankton in the Delaware River Estuary. *Chesapeake Science*, 3, 2, 63-93, 1962.

DA LUZ, L. P. Estudo da viabilidade de uso da técnica de Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) no estudo de Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPA) em sedimentos. Porto Alegre – RS, 130p. 2010. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. Rio Grande do Sul, 2010.

DA LUZ, L. P., FILHO, P. J. S., SOUSA, E. E. H., KERSTNER, T., CARAMÃO, E. B. Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in colony Z3 - (Patos Lagoon, Brazil). *Microchemical Journal*, 96 161 - 166, 2010.

DAMSTÉ, J. S. S.; DUIN, A. C. T. V.; HOLLNDER, D., KOHNEN, M. E. L., DE LEEUW, J. W. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59, 5141-5147, 1995. DAY, J., H. (ed.) (1981). Estuarine ecology with particular reference to southern Africa. A. A. Balkema, Rotterdam: 411pp. 1981.

DE ABREU-MOTA, M. A. et al. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. *Chemosphere*, v. 103, p. 156–163, 2014.

De Luca G, Furesi A, Leardi R, Micera G, Panzanelli A, Piu PC (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Mar Chem* 86:15–32

De Luca G, Furesi A, Micera G, Panzanelli A, Piu PC, Pilo MI, Spano N, Sanna G (2005) Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Mar Pollut Bull* 50:1223–1232

DEWITT, T.H., R.J. OZRETICH, R.C. SWARTZ, J.O. LAMBERSON, D.W. SCHULTZ, G.R. DITSWORTH, J.K.P. JONES, L. HOSELTON, and L.M. SMITH. The influence of organic matter quality on the toxicity and partitioning of sediment-associated fluoranthene. *Environ. Toxicol. Chem.* 11:197–208, 1992

DIRETORIA DE HIDROGRAFIA E NAVEGAÇÃO (DHN). Marinha do Brasil. Carta Batimétrica. Escala 1:50.000. 1964.

DONG, T. T. T., LEE, B. Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea. *Chemosphere*, 74 1245 - 1253, 2009.

Dvorska A, Lammel G, Klanova J (2011) Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. *Atmos Environ* 45:420–427

EISLER, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. *Contaminant Hazard Reviews Biological Report*, 85 1, 1 – 11, 1987.

EMBRAPA. Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo / QUEIROZ, S. C. N., FERRACINI, V. L., DE SOUZA, D. R. C. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1516-4691, 2009.

FANG, M. D., LEE, C. L., YU, C. S. Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*. 2003, 46, 941-953.

FARIAS, C. D. O. Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ. Programa de Pós-Graduação em Química. p. 302, 2006.

FARIAS, C. O., HAMACHER, C., WAGENER, A. D., SCOFIELD, A. D. Origin and degradation of

hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry*, 2008, 39, 289-307.

Farrington, J. W. and Quinn, J.G. "Unresolved Complex Mixture" (UCM): A brief history of the term and moving beyond it. *Marine Pollution Bulletin*, 2015.

FERNANDES, L. D. F. "Transportes de poluentes em estuários". Dissertação final do Curso de licenciatura em Engenharia do Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa. 2001, 54p.

FERNANDES, M. G. Hidrocarbonetos aplicados na avaliação de impactos e determinação de fontes de contaminação no semi-árido cearense (Rio Acaraú-Ceará). Fortaleza, 2016. 94p. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará. Ceará, 2016.

FILHO, P. J. S., DA LUZ, L. P., BETEMPS, G. R., CARAMÃO, E. B. Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the "Saco do Laranjal" – (Patos Lagoon, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1933 - 1937, 2012.

FUNCEME - Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Disponível em. <[Http://www.hidro.ce.gov.br/municipios/chuvas-diarias](http://www.hidro.ce.gov.br/municipios/chuvas-diarias)> Acesso em: 19 de julho de 2016.

FURPA, Fundação Rio Parnaíba/MMA. 1994 – Zoneamento Geoambiental e Sócio- Econômico do litoral do Estado do Piauí. 78 p. (1a Etapa Relatório Técnico).

GAO, X., CHEN, S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 80 95 - 102, 2008

GARCIA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in cLIMAtically different ecological zones of Brazil. *Organic Geochemistry*, v. 34, p. 1405-1417, 2003.

GOMES, A. O., AZEVEDO, D. A. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Tropical Recent Sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 3, 358-368, 2003.

Guerin W. F. and Boyd S. A. (1992) Differential bioavailability of soil-sorbed naphthalene to two bacterial species. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1142±1152.

GUIGUE, C., TEDETTI, M., FERRETTO, N., GARCIA, N., MÉJANELLE, L., GOUTX, M. Spatial and seasonal variabilities of dissolved hydrocarbons in surface waters from the Northwestern Mediterranean Sea: Results from one year intensive sampling. *Science of the Total Environment*, 466 467, 650 - 662, 2014.

Guillon A, Le Menach K, Flaud PM, Marchand N, Budzinski H, Villenave E (2013) Chemical characterization and stable carbon isotopic composition of particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons issued from combustion of 10 Mediterranean woods. *Atm Chem Phys* 13:2703–2719

GUINAN, J., CHARLESWORTH, M. SERVICE, M., OLIVER, T. Sources and geochemical constraints of Polycyclic Aromatic Hidrocarbons (PAHs) in Sediments and Mussels of two Northern Irish Sealough. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42, nº 11, p 1073-1081, 2001.

GUO, W., HE, M., YANG, Z., LIN, C., QUAN, X. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xihe River, an urban river in China's Shenyang City: Distribution and risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1193 - 1199, 2011.

HARVEY, H. R., TAYLOR, K. A., PIE, H. V., MITCHELMORE, C. L. Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in Chukchi Sea biota and sediments and their toxicological response in the Arctic cod, *Boreogadus saida*. *Deep-Sea Research*, 11, 102 32 - 55, 2014.

HOSSAIN, M. A., SALEHUDDIN, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry* 5, 391 - 396. 2012.

Houot S., Benoit P., Charnay M.P. et Barriuso E. (1997) Experimental techniques to study the fate of organic pollutants in soils in relation to their interactions with soil organic constituents. *Analisis* 25, 41-45. inputs in estuarine sediments using hydrocarbons markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica acta*, v. 16, p. 145-161, 1993.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

Jacquot, F., Le Dréau, Y., Doumenq, P., Munoz, D., Guiliano, M., Imbert, G., Mille, G. 1999. The origins of hydrocarbons trapped in the lake of Berre sediments. *Chemosphere* 39, 1407-1419.

JAFFÉ, R., MEAD, R., HERNANDEZ, M.E., PERALBA, M.C., DI GUIDA, O.A. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Organic Geochemistry* 32, 507-526, 2001.

KANNAN, N.; MUSTAFA, S.; ALI, M. M.; KESHAVARZIFARD, M.; VAEZZADEH, V.; ALKHADHER, S. A. A.; ODAINI, N. A. A. Anthropogenic waste indicators (AWIs), particularly PAHs and LABs, in Malaysian sediments: Application of aquatic environment for identifying anthropogenic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, v. 102, p. 160–75, 2016

KANZARI, F. et al. Distribution and risk assessment of hydrocarbons (aliphatic and PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pesticides in surface sediments from an agricultural river (Durance) and an industrialized urban lagoon (Berre lagoon), France. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 187, n. 9, 2015.

KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S., SCOTT, T.A. Sorption of hydrophilic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 1979, 13, 241 e 248.

Karlsson K, Viklander M (2008) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water and sediment from gully pots. *Water Air Soil Pollut* 188:271–282

KENNICUTT, M. C., BROOKS, J. M., McDONALD, T. J. Origins of hydrocarbons in Bering Sea sediments-I. Aliphatic hydrocarbons and fluorescence. *Organic Geochemistry*. 17, 1, 75-83, 1991.
KRAUSS, M., WILCKE, W., CHRISTOPHER, M., ADELMAR, G. B., MARCOS,

KUCUKSEZGIN, F.; PAZI, I.; GONUL, L. T. Marine organic pollutants of the Eastern Aegean: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Candarli Gulf surficial sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 11, p. 2569–2575, 2012.

KUCUKSEZGIN, F.; PAZI, I.; GONUL, L. T. Marine organic pollutants of the Eastern Aegean: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Candarli Gulf surficial sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 11, p. 2569–2575, 2012.

LANÇAS, F. Validação de métodos cromatográficos de análise. Ed. RiMa: São Paulo, 2004.

LAOR, Y., STROM, P., F., FARMER, W., J., Bioavailability of phenanthrene sorbed to mineral-associated humic acid *Water Research*, 1999, 33, 1719-1729

LARSEN RK, Baker JE (2003) Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environ Sci Technol* 37:1873–1881

Laurence Asia, Safia Mazouz, Michel Guiliano, Pierre Doumenq, Gilbert Mille. Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France). *Marine Pollution*

Bulletim. 2008.

LEEUW, J. W. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanooids. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59, 5141-5147, 1995.

LEITE, N. F., PERALTA-ZAMORA, P., MARCO TADEU GRASSI, M. T. Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil. *Journal of Environmental Sciences*, 23, 6, 904 – 911, 2011.

LICHT, O. A. B. Prospecção geoquímica: Princípios, técnicas e métodos. Rio de Janeiro CPRM, 1998.

LIGIERO, C.B.P.; REIS, L.A.; PARRILHA, G.L; BATISTA FILHO, M.; CANELA, M.C. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. *Quím. Nova* [online]. 2009, vol.32, n.5, pp. 1338-1341. ISSN 0100-4042.

LIMA, M. B. Distribuição e quantificação de hidrocarbonetos em sedimentos do estuário do rio Sergipe. São Cristóvão, 2012. 92p. Dissertação (Mestrado) - Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, SE. Sergipe, 2012.

LIMA, M. B., FEITOSA, E. A., EMÍDIO, E. S., DÓREA, H. S., ALEXANDRE, M. R. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1721 - 1725, 2012.

LIMA, S. F. ; SILVA FILHO, W. F. ; FREIRE, G. S. S. ; MAIA, Luis Parente ; DANTAS, R. P. ; MONTEIRO, L. H. U. . ANASED 5.0i, Programa de Análise, Classificação e Arquivamento de Parâmetros sedimentológicos. 2001.

LIMA/COPPE/UFRJ. Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente. 2006. Avaliação Ambiental Estratégica da COSTA Norte - Linha de Base: Aspectos Ambientais - Ministério do Turismo. Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.LIMA.coppe.ufrj.br/files/aaeturismoCOSTA_norte/06_LB%20Ambiental_03.pdf Acesso em : 09/01/2017

LIU, F., LIU, J., CHEN, Q., WANG, B., CAO, Z. Pollution characteristics, ecological risk and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment from Tuhai-Majia River system, China. *Procedia Environmental Sciences*, 13, 1301 – 1314, 2012.

LIU, Y., CHEN, L., TANG, Y., HUANG, Q., ZHAO, J. Determination of Trace Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Huangpu River Using High Performance Liquid Chromatography. *Chinese Journal of Chromatography*, 25, 3, 356 – 361, 2007.

Maciel, D. C , Souza J. R. B. , Satie Taniguchi c , Márcia Caruso Bicego c , Carlos Augusto França Schettini d , Eliete Zanardi-Lamardo.(2016). Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. *Marine Pollution Bulletin*.

Maciel, D. C , Souza J. R. B. , Satie Taniguchi c , Márcia Caruso Bicego c , Carlos Augusto França Schettini d , Eliete Zanardi-Lamardo.(2015). Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a na urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*.

Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R. 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-I.Changes in the configurations of the acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes.*Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.

MADUREIRA, L. A. S. Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do oceano atlântico norte. *Química Nova*, v. 25, nº5, p.814-824, 2002.

Magi E, Bianco R, Di Carro M (2002) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environ Pollut* 119:91–98

MAIOLI, O. L. G.; RODRIGUES, K. C.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Two Brazilian Estuarine Systems. *Journal Brazilian Chemical Society*, 21, 08, 1543 - 1551, 2010.

MAIOLI, O. L. G., OLIVEIRA, C. R., DAL SASSO, M. A., MADUREIRA, L. A. S., AZEVEDO, D. A., AQUINO NETO, F. R. Evaluation of the organic matter sources using the $\delta^{13}\text{C}$ composition of individual n-alkanes in sediments from Brazilian estuarine systems by GC/C/IRMS. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 11, 4 140 – 147, 2012.

MAIOLI, O. L. G., OLIVEIRA, C. R., DAL SASSO, M. A., MADUREIRA, L. A. S., AZEVEDO, D. A., AQUINO NETO, F. R. Evaluation of the organic matter sources using the $\delta^{13}\text{C}$ composition of individual n-alkanes in sediments from Brazilian estuarine systems by GC/C/IRMS. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 11, 4 140 – 147, 2012.

MAIOLI, O. L. G., RODRIGUES, K. C., KNOPPERS, B. A., AZEVEDO, D. A. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. *Continental Shelf Research*, 31, 1116 –1127, 2011.

MALTCHICK, L. 1996a – Nossos rios temporários: Desconhecidos, mas essenciais. *Ciência hoje*, 21, p. 64-65.

MALTCHICK, L. 1996b – Perturbações hidrológicas em zona hiporréica: Conceitos básicos para pesquisas nos rios temporários no semi-árido brasileiro. *Revista Nordestina de Biologia*, 11, p. 1-13.

Marr L, Kirchstetter TW, Harley RA, Miguel AH, Sussane VH, Hammond KS (1999) Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environ Sci Technol* 33:3091–3099

MARTINS, C. C., BÍCEGO, M. C., TANIGUCHI, S., MONTONE, R. C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Antarctic Science*, 16, 2, 117 - 122, 2004.

MARTINS, C. C. 2001. Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, SP. 116p.

MARTINS, C. C. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP: Um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. 2005. Tese de Doutorado, 237 folhas, Universidade de São Paulo.

MASOOD, N.; ZAKARIA, M. P.; HALIMOON, N.; ARIS, A. Z.; MAGAM, S. M.; KANNAN, N.; MUSTAFA, S.; ALI. M. M.; KESHAVARZIFARD, M.; VAEZZADEH, V.; ALKHADHER, S. A. A.;

ODAINI, N. A. A. Anthropogenic waste indicators (AWIs), particularly PAHs and LABs, in Malaysian sediments: Application of aquatic environment for identifying anthropogenic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, v. 102, p. 160–75, 2016.

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M.; *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons, Inc.: Nova Iorque, 1998.

MEDEIROS, P. M. Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos. São Paulo, 102p. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências), Oceanografia Química e Geológica, Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, SP. São Paulo, 2000.

MEDEIROS, P. M., BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP – Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 49, 761 - 769, 2004a.

MEIRE, R.O.; AZEREDO, A.; PEREIRA, M.S.; TORRES, J. P. M.; MALM, O.; Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. *Chemosphere* 73, 2008, S180–S185.

MEIRELES, A. J. A.; CAMPOS, A. A. Componentes geomorfológicos, funções e serviços ambientais de complexos estuarinos no nordeste do Brasil. *Revista da ANPEGE*, v. 6, n. 6, p. p. 89-107, 2010.

MENICONI, M. F. G. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes. Natal – RN, 214p. 2007. Tese (Doutorado) Centro de Ciências Exatas e da Terra Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN. Rio Grande do Norte, 2007.

MIRANDA, L. B. 1984. *Cinemática e Dinâmica dos Estuários*. São Paulo, BSP. 360p.

MIRANDA, L. B.; B. M. CASTRO & B. KJERFVE. 2002. *Princípios de Oceanografia Física de Estuários*. São Paulo, SP. EDUSP. 414p.

MOSTAFA, A. R., WADE, T. L., SWEET, S. T., AL-ALIMI, A. K. A., BARAKAT, A. O. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *Journal of Marine System*, 78, 1–8, 2009.

MOURA, I.B.M. *Geoquímica de sedimentos no ecossistema manguezal na região de Mataripe – Bahia*. Monografia. Curso de Geologia, Universidade Federal do Ceará-UFC, 2007.

MUDGE, S. M. & C. E. NORRIS. 1997. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U.K): a comparison between fatty alcohols and sterols. *Mar. Chem.*, 57: 61-84.

MUNIZ, P., DANULAT, E., YANNICELLI, B., ALONSO, G. J., MEDINA, G., BÍCEGO, M. C.; Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environment international*, 2004, 29, p. 1019 – 1028.

NASCIMENTO MSV, SASSI R. 2001. Interferência na área de influência direta do manguezal dos rios Timonha/Ubatuba, Estado do Piauí, Brasil. *Revista Nordestina de Biologia* 15(2): 73-90.

NEFF JM, Bence AE, Parker KR, PAGE DS, Brown JS, BOEHM PD (2006) Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons from buried shoreline oil residues thirteen years after the Exxon Valdez oil spill: a multispecies assessment. *Environ Toxicol Chem* 25:947–961

NEFF JM, Ostazeski SA, Macomber SC, Roberts LG, Gardiner W, Word KQ (1998) Weathering, chemical composition and toxicity of four Western Australian crude oils. Report to Apache Energy Ltd. Apache Energy Ltd., Perth, WA

NEFF JM, STOUT SA, Gunster DG (2005) Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard. *Integr Environ Assess Manag* 1:22–33

NEFF, J. M.; Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Rand, G. M.; Petrocelli, S. R. *Fundamentals of aquatic toxicology*. New York, Hemisphere Publishing Company, 1985. p. 416-454.

NEFF, J.M., OSTAZESKI, S., GARDINER, W., STEJSKAL, I. Effects of weathering on the toxicity of three offshore Australian crude oil and a diesel fuel to marine animals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.19, n. 7, p. 1809-1821, 2000.

NESER, G., KONTAS, A., ÜNSALAN, D., ALTAY, O., DARILMAZ, E., ULUTURHAN, E., KÜÇÜKSEZGIN, F., TEKOGUL, N., YERCAN, F. Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons pollution at the coast of Aliaga (Turkey) ship recycling zone. *Marine Pollution Bulletin*, 64 1055 - 1059, 2012.

NISHIGIMA, F. N., WEBER, R. R., BÍCEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananaéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 42 1064 - 1072, 2001.

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) Squirts, Screening Quick Reference Tables, Hazmat Report 99.1. Disponível em: <<http://response.restoration.noaa.gov>> com acesso em 17 de Dezembro de 2017.

OLIVEIRA, B. H. A. DIAGNÓSTICO DA CONTRIBUIÇÃO DE FONTES DEPOLUIÇÃO NA COSTA DE FORTALEZA USANDO MARCADORES MOLECULARES DE PETRÓLEO E CROMATOGRÁFIA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE. 2016. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

OMS. (Organização Mundial da Saúde) Substâncias químicas perigosas à saúde e ao ambiente. Programa Internacional de Segurança Química. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2008.

PAGE DS, Bence AE, Burns WA, BOEHM PD, Brown JS, Douglas GS (2003) The role of petroleum geochemistry in defining oil spill recovery: examples from the Exxon Valdez spill in Prince William Sound, Alaska. In: *Proceedings of the 2003 International Oil Spill Conference: Publication No. I 4730 B*. American Petroleum Institute, Washington, DC, pp 1–8

PAGE DS, BOEHM PD, Douglas GS, Bence AE, Burns WA, Mankiewicz PJ (1996) The natural petroleum hydrocarbon background in subtidal sediments of Prince William Sound, Alaska, USA. *Environ Toxicol Chem* 15:1266–1281

PAGE DS, BOEHM PD, Douglas GS, Bence AE, Burns WA, Mankiewicz PJ (1999) Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska. *Mar Pollut Bull* 38:247–260

PAGE DS, Brown JS, BOEHM PD, Bence AE, NEFF JM (2006) A hierarchical approach measures the aerial extent and concentration levels of PAH-contaminated shoreline sediments at historic industrial sites in Prince William Sound, Alaska. *Mar Pollut Bull* 52:367–379

PAGE, D.S., BOEHM, P.D., DOUGLAS, G.S., BENCE, A.E., BURNS, W.A., MANKIEWICZ,

P.J. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments record past human activity: A case study in Prince William Sound, Alaska. *Marine Pollution Bulletin*, v. 38, p. 247-266, 1999.

PAPA, S., BARTOLI, G., NACCA, F., D'ABROSCA, B., CEMBROLA, E., PELLEGRINO, A., FIORENTINO, A., FUGGI, A., FIORETTO, A. Trace metals, peroxidase activity, PAHs contents and ecophysiological changes in *Quercus ilex* leaves in the urban area of Caserta (Italy). *Journal of Environmental Management*, 113, 501-509, 2012.

PEDRO, F. e MALTCHICK, L. 1998 – Demain of attraction vs. Magnitude of disturbance: a study of aquatic macrophytes in the Brazilian semiarid. II Anais do IV Simpósio de Ecossistema Brasileiros, São Paulo: Aciesp, v. 2, p. 340-348.

PEREIRA NETTO, A. D., MOREIRA, J. C., DIAS, A. E. X. O., ARBILLA, G., FERREIRA, L. F. V., ANABELA S. OLIVEIRA, A. S., BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus derivados Nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*, 23 6, 2000.

PERELO, L. W. Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 81 - 89, 2010.

PETERS, K.E., Walters, C.C., MOLDOWAN, J.M. 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, second ed., v.1. Cambridge, New York.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. The Biomarkers Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs: New Jersey, 1993, 363p.

PHILP, R.P. 1985. Fossil fuel biomarkers, Applications and Spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics. Elsevier, Amsterdam.

Pies C, Hoffman B, Petrowsky J, Yang Y, Ternes TA, Hofmann T (2008) Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* 72:1594–1601

PIETZSCH, R., PATCHINEELAM, S. R., TORRES, J. P. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. *Marine Chemistry*, 118, 56 - 66, 2010.

QUEIROZ, M. S. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo do estuário do rio Potengi, região da grande Natal (RN): implicações ambientais. Natal – RN, 114p. 2011. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em ciência engenharia de petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2011.

RAINWATER HARVESTING AND UTILISATION. An environmentally sound approach for sustainable urban water management-an introductory guide for decision-makers. UNEP-DTIE-IETC/Sumida City Government/ People for Promoting Rainwater Utilization Japan, 2002.

RÉ, P. M. A. B. *Biologia Marinha*. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa. 94 p. 2000.

READMAN, J. W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P., CATINNI, C., MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44 48 - 62, 2002.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, N. 5, p. 771-780, 2004.

ROCHA, P. S., BERNECKER, C., STRECKER, R., MARIANI, C. F., POMPÊO, M. L. M., STORCH, V., HOLLERT, H. BRAUNBECK. Sediment-contact fish embryo toxicity assay with *Danio rerio* to assess particle-bound pollutants in the Tietê River Basin (São Paulo, Brazil). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1951-1959, 2011.

ROSSI, C. R. O. Determinação de biomarcadores e compostos organoestênicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do estado de Santa Catarina, Brasil. 152 folhas, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2010.

Saber D, Mauro D, Sirivedhin T (2006) Environmental forensic investigation in sediments near a former manufactured gas plant site. *Environ Forens* 7:65–75

SAHA, M. et al. Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. *Marine Pollution Bulletin*, v. 58, n. 2, p. 189–200, 2009.

SANTOS, M. D. R.; Desenvolvimento de método cromatográfico (HPLC-UV) para a determinação de ácidos fenólicos extraídos por ultra-som de forrageiras tropicais. 2009. 90 f. Dissertação. (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Juiz de Fora, 2009;

Scow K. M. (1993) Effect of sorption-desorption and diffusion processes on the kinetics of biodegradation of organic chemicals in soil. In *Sorption and Degradation of Pesticides and Organic Chemicals in Soils*, ed. D. M. Linn, T. H. Carski, M. L. Brusseau and F.-H. Chang, pp. 73±114. Soil Science Society of America, Spec. Publ. No. 32, Madison, Wisconsin.

SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M. 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physical Chemistry Earth* 12, 229-237.

SEMACE, 1990 – Política estadual para preservação de manguezais e estuários do Ceará (proposta). Fortaleza: Semace. 32 p.

SEYFFERT, B. H. Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos e esteróides no Complexo Estuarino no Paranaguá (Paraná, Br). 189 folhas. Tese de Doutorado, FURG, Rio Grande, Agosto/2008.

SILLIMAN, J. E.; P. A. MEYERS & B. J. EADIE. 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Org. Geochem.*, 29: 1737-1744

SILVA, C., MADUREIRA, L. A. S. Source correlation of biomarkers in a mangrove ecosystem on Santa Catarina Island in southern Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 84, 3, 2012.

SILVA, C., MADUREIRA, L. A. S. Source correlation of biomarkers in a mangrove ecosystem on Santa Catarina Island in southern Brazil. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, 84, 3, 2012.

Simkins, S. and Alexander, M. (1984) Models for mineralization kinetics with the variables of substrate concentration and population density. *Appt. Environ. Microbial.* 47. 1299m 1306.

SIMONEIT, B.R.T. 1993. Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: *Organic Geochemistry – Principles and Applications* (M. H. Engel and S. A. Macko, eds), Topics in Geobiology 11, Plenum Press, New York. P. 397-418.

Soclo HH, Garrigues PH, Ewald M (2000) Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar Pollut Bull* 40:387–396

STEINHAUER, M. S., BOEHM, P. D. The Composition and Distribution of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Nearshore Sediments, River Sediments, and Coastal Peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for Detecting Anthropogenic Hydrocarbon Inputs. *Marine Environmental Research*, 33 223 - 253, 1992.

STEVENSON, F. J.; Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd ed., Wiley: New York, 1994.

STOUT SA, GRAAN TP (2010) Quantitative source apportionment of PAHs in sediments of Little Menomonee River, Wisconsin: weathered creosote versus urban background. *Environ Sci Technol* 44:2932–2939

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

TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S.; Geochemical Markers as a Tool to Assess Sedimentary Organic Matter Sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 21, No. 12, 2308-2318, 2010.

THEVENON, F., DE ALENCASTRO, L. F., LOIZEAU, J. L., ADATTE, T., GRANDJEAN, D., WILDI, W., POTÉ, J. A high-resolution historical sediment record of nutrients, trace elements and organochlorines (DDT and PCB) deposition in a drinking water reservoir (Lake Brêt, Switzerland) points at local and regional pollutant source. *Chemosphere*, 90, 2444 - 2452, 2013.

THOMAZELLI, F. F. Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais em sedimentos da Baía de Sepetiba / RJ. 2005. Dissertação(mestrado) – Curso de Pós-graduação m Geociências, Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; FAJGELJ, A.; WILLETTS, P.; WOOD, R. *Pure Applied Chemistry*, v. 71, p. 337, 1999.

Thurman EM & Malcolm RL (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Tencnology*, 15:463-466.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum formation and occurrence. Second revised and enlarged edition. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, p. 699, 1984.

Tobiszewski M, Namiesnik J (2012) PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ Pollut* 162:110–119

TOBISZEWSKI, M., NAMIÉŚNIK, J. Review PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110 -119, 2012.

TOLOSA, I., ALBERNAS, M. M., HERNANDEZ, C. M. A. Organochlorine contamination (PCBs, DDTs, HCB, HCHs) in sediments from Cienfuegos bay, Cuba. *Marine Pollution Bulletin*, 60, 1619- 1624, 2010.

TOLOSA, I., MORAIS, S., SHEIKHOESLAMI, M. R., VILLENEUVE, J. P., BARTOCCI, J., CATTINI,

C.; Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48, p. 44-60.

TUNDISI, J. G. *Água no século XXI: Enfrentando a escassez*. 4 ed. São Carlos: Rima Editora, 2003. 248p

U.S. Environmental Protection Agency (1998) *Guidelines for Ecological Risk Assessment*. Washington, DC: Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/630/R-95/002F

U.S. Environmental Protection Agency. (1992) *Framework for ecological risk assessment*. Washington, DC: Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/630/R-92/001.

U.S. EPA. *Guidelines for Carcinogen Risk Assessment* (2005). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/630/P-03/001F, 2005.

U.S. EPA. *Development of a Relative Potency Factor (RPF) Approach for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures* (External Review Draft). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/635/R-08/012A, 2010

V.B.G., WULF, A. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*, v. 135, p 143–154, 2005.

VALENTIN, J. L. 2000. *Ecologia Numérica. Uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos*. Rio de Janeiro, R.J. Interciência. 117p.

VALIELA, I.; BOWEN, J. L.; YORK, J. K. Mangrove Forests: 25 One of the World's Threatened Major Tropical Environments At least 35% of the area of mangrove forests has been lost in the past two decades, losses that exceed those for tropical rain forests and coral reefs, two other well-known threatened environments. *Bioscience*, v. 51, n. 10, p. 807-815, 2001.

Valle S, Panero MA, Shor L (2007) *Pollution prevention and management strategies for polycyclic aromatic hydrocarbons in the New York/New Jersey Harbor*. Academy of Sciences, New York, NY

VEIGA, I. G. *Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia*. Macaé, 2003. 224p. Dissertação (Mestrado) Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2003.

VENTURINI, N.; BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, S. T.; GARCÍARODRIGUEZ, E. B.; MUNIZ, P. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. *Marine pollution bulletin*, v. 91, p. 461–475, 2015.

VESSMAN, J.; STEFAN, R.I.; STADEN, J.F.V.; DANZER, K.; LINDMER, W.; BURNS, D. T.; FAJGELJ, A.; MULLER, H. *Pure Applied Chemistry*, v. 73, p. 1381, 2001.

VIDAL, R. M. B.; BECKER, H.; *Distribuição de Manganês, Ferro, Materia Orgânica e Fosfato nos Sedimentos do Manguezal do Rio Piranji, Ceará*. *Arquivos de Ciências do Mar, Fortaleza – CE*, v. 39, 34-43 p. 2006.

VOLKMAN, J. K., HOLDSWORTH, D. G., NEIL, G. P., BAVOR, H. J. JR. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the Total Environment*, 112 203-219, 1992.

VOLKMAN, J. K., JOHNST, R. B., GILLAN, F. T., PERRY, G. J., BAVOR, H. J. JR. Microbial lipids of an intertidal sediment-I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1133 - 1143, 1980.

VOLKMAN, JK., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.

Wagener, R.L.A. ; Renato S. Carreira, Claudia Hamacher , Arthur de L. Scofield , Cassia O. Farias , Livia G.M.S. Cordeiro , Letícia G. Luz, Aída P. Baêta , Francine A. Kalas. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. *Marine Pollution Buletim*. 2011

WANG Z, FINGAS M, Blenkinsopp S, Sergy G, Landriault M, Sigouin L (1998) Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. *J Chromatogr A* 809:89–107

WANG, W.; JARIYASOPIT, N.; SCHRLAU, J.; JIA, Y.; TAO, S.; YU, T.-W.; DASHWOOD, R. H.; ZHANG, W.; WANG, X.; SIMONICH, S. L. M. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM2.5 during the Beijing Olympic Games. *Environmental Science Technology*, v. 45, p. 6887-6895, 2011.

WANG, X. C.; SUN, S.; MA, H. Q.; LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, p. 129-138, 2006.

WANG, Z.; FINGAS, M.; SERGY, G. Study of 22-years-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environment Science and Technology*, v. 28, p. 1733-1746, 1994.

WAPLES, D. W.; Machihara, T. Biomarkers for Geologist – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. *American Association of Petroleum Geologists Methods in Petroleum* 9, 1991. 85p.

WILCKE, W., AMELUNG, W., KRAUSS, M., MARTIUS, C., BANDEIRA, A., WU, Y., ZHANG, J., MI, T.-Z., LI, B. Occurrence of n-alkanes and PAH in the Core Sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry*, v. 76, p. 1–15, 2001.

Yan B, Abrajano TA, Bopp RF, Benedict LA, Chaky DA, Perry E, Song J, Keane DP (2006) Combined application of $\delta^{13}C$ and molecular ratios in sediment cores for PAH source apportionment in the New York/New Jersey harbor complex. *Org Geochem* 37:674–687

Yan B, Abrajano TA, Bopp RF, Chaky DA, Benedict L, Chillrud SN (2005) Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. *Environ Sci Technol* 39:7012–7019

Yan B, Bopp RF, Chaky DA, Chillrud SN, Abrajano TA (2007) Organic contaminant sources to the lower Hudson basin. *Environmental monitoring and protection in New York: linking Science and policy*, Poster Abstracts, NYSEDA, 15–16 November, New York, NY

YIM, U.H.; HONG, S.H.; SHIM, W.J. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the marine environment of Korea. *Chemosphere*, 68, 85 - 92, 2007.

YUNKER MB, Lachmuth CL, Cretney WJ, Fowler BR, Dangerfield N, White L, Ross PS (2011) Biota-

sediment partitioning of aluminium smelter related PAHs and pulp mill related diterpenes by intertidal clams at Kitimat, British Columbia. *Mar Environ Res* 72:105–126

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

YUNKER, M. B. et al. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada. *Organic Geochemistry*, v. 89-90, p. 80–116, 2015.

ZAGHDEN, H.; KALLEL, M.; ELLEUCH, B.; OUDOT, J.; SALIOT, A. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, v. 105, p. 70 – 89, 2007.

ZAKARIA, M.P., OKUDA, T., TAKADA, H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) and Hopanes in Stranded Tar-Balls on the Coasts of Peninsular Malaysia: Applications of Biomarkers for Identifying Sources of Oil Pollution. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, p. 1357 – 1366, 2001.

ZANARDI, E.; BICEGO, M. C.; MIRANDA, L. B.; WEBER, R. R. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediments in São Sebastião, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 38, 261-267.

ZANARDI, E.; Hidrocarbonetos no Canal de São Sebastião e na plataforma interna adjacente - influência do derrame de maio de 1994. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 1996. p. 112.

Zhang XL, Tao S, Liu WX, Yang Y, Zuo Q, Liu Z (2005) Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach. *Environ Sci Technol* 39:9109–9114