



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
QUÍMICA BACHARELADO

TAYNÁ FERREIRA DOS SANTOS

**GEOQUÍMICA AMBIENTAL E ESTIMATIVA DE FONTES DE
HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E ISOPRENÓIDES (PRISTANO E FITANO)
NO LITORAL OESTE DO CEARÁ.**

FORTALEZA

2021

TAYNÁ FERREIRA DOS SANTOS

GEOQUÍMICA AMBIENTAL E ESTIMATIVA DE FONTES DE HIDROCARBONETOS
ALIFÁTICOS E ISOPRENÓIDES (PRISTANO E FITANO) NO LITORAL OESTE DO
CEARÁ.

Monografia apresentada ao curso de Química da
Universidade Federal do Ceará, como requisito
parcial à obtenção do título de Bacharel em
Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Barbosa
de Oliveira
Coorientadora: Kamylla Mesquita Machado
Bezerra

FORTALEZA

2021

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)

S239g Santos, Tayná Ferreira dos.
Geoquímica ambiental e estimativa de fontes de hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides (pristano e fitano) no litoral oeste do Ceará / Tayná Ferreira dos Santos. – 2019.
58 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira.
Coorientação: Profa. Kamylla Mesquita Machado Bezerra.

1. Sedimentos. 2. Hidrocarbonetos alifáticos. 3. Cromatografia. I. Título.

CDD 540

TAYNÁ FERREIRA DOS SANTOS

GEOQUÍMICA AMBIENTAL E ESTIMATIVA DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E ISOPRENÓIDES (PRISTANO E FITANO) NO LITORAL OESTE DO CEARÁ.

Monografia apresentada ao curso de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Kamylla Mesquita Machado Bezerra (coorientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Carla Bastos Vidal

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus e Pai por todas as forças que me concedeu, por ter me permitido a determinação para seguir firme durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. André Henrique pela excelente orientação, amizade, conselhos e acompanhamento no desenvolvimento deste trabalho. Que Deus sempre o ilumine em sua sensatez, educação, compreensão, humildade e inteligência .

Aos meus pais Rosileia e Cristovão, que me incentivaram nos momentos difíceis, com exemplos de força, honestidade, amor e fé.

À Kamylla Mesquita, por todo apoio durante a realização do trabalho, pela amizade e todos seus ensinamentos, muitíssimo obrigada.

Meu agradecimento a esta instituição por ter me proporcionado a estrutura necessária para que pudesse crescer academicamente e pessoalmente.

Ao Coordenador, Prof. Dr. Antoninho Valentini, por sua contribuição e apoio na realização desse trabalho.

À todos os professores que acompanharam meu percurso ao longo dos últimos anos, deixo uma palavra sincera de gratidão, porque sem essa paciência e sabedoria eu jamais seria esta pessoa tão realizada.

À todo o corpo técnico dos Laboratórios de Estudos Ambientais (LEA), a todos integrantes Amanda, Alexandro, Carol e Natália. Ao Laboratório de Análise de Traços (LAT) e ao Laboratório de Geologia Marinha (LGMA).

À Vanessa Duarte, Paloma Gonçalves, Victor Almeida e Natália Lima, meus sinceros agradecimentos vocês são o verdadeiro significado da amizade, agradeço por todo apoio, pela motivação nos momentos difíceis, por acreditarem em mim. Amo vocês !

Agradeço a minha família, ao Vôzinho Geraldo (*in memoria*), por todos seus ensinamentos e valores que sempre estarão guardados em meu coração. As minhas tias, Socorro e Conceição por todo amor, carinho e incentivo que recebi de vocês.

RESUMO

As regiões costeiras são áreas ou ambientes que mais sofrem impactos ambientais por receberem grande quantidade de resíduos de matéria orgânica, atuando como reservatórios ambientais para muitos contaminantes orgânicos. Assim, os sedimentos tornaram-se um depósito de compostos orgânicos que pode comprometer a saúde da população e riscos ao ecossistema. Este trabalho tem como objetivo avaliar os níveis de hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides na zona litorânea da praia do Ícarai, Tabuba e Cumbuco, localizados no município de Caucaia. Assim, investigando quimicamente sua composição e diferenciando-as entre fontes naturais e antrópicas. Os traçadores orgânicos (hidrocarbonetos alifáticos) de amostras obtidas dos 5 pontos de coleta de sedimentos superficiais foram obtidos através da metodologia de extração assistida por ultrassom, como uma etapa de *clean up* dos extratos. Os níveis de n-alcenos e isoprenóides foram analisados através dos extratos por cromatografia gasosa usando o detector de ionização em chama (GC-FID). O somatório da concentração da série dos n-alcenos do n-C9 a n-C34 variaram de 12,04-16,96 ng g⁻¹. Para a avaliação da origem da matéria orgânica sedimentar da zona litorânea das praias de Ícarai, Tabuba e Cumbuco foram utilizadas razões de diagnóstico como BMM/AMM, nC17/Pr, nC18/Fit e Pr/Fit e n-alcenos/n-C16. As amostras apresentaram baixos valores de índice de preferência de carbono, indicando contribuição relativa de n-alcenos do petróleo e atividades antropogênicas. A análise qualitativa da mistura complexa não resolvida, confirmou a presença de óleo, atribuídos a pequenas quantidades de n-alcenos não biogênicos presente em todas as amostras. Além disso, foi possível concluir que o transporte de hidrocarbonetos alifáticos lançados na praia provém de fontes de esgotos sanitários e do lançamento de petróleo pelos navios do porto do Pecém.

Palavras-chave: Sedimentos, Hidrocarbonetos alifáticos, Cromatografia.

ABSTRACT

Coastal regions are areas that have environments that present more environmental actions, as they receive a large amount of organic matter residues, acting as environmental reservoirs for various organic contaminants. In this way, sediments become deposits of organic compounds that can compromise the health of the population and ecosystem risks. This work aims to evaluate the levels of aliphatic and isoprenoid hydrocarbons in the coastal zone of Praia do Ícaraí, Tabuba and Cumbuco, located in the city of Caucaia. Thus, investigating chemically their composition and differentiating them between natural and artificial sources. The organic tracers (aliphatic hydrocarbons) from descendants of 5 points of collection of superficial sediments were obtained by means of the ultrasound-assisted extraction methodology, in addition to an extract cleaning step. The levels of n-alkanes and isoprenoids were obtained by means of gas chromatography extracts using a flame ionization detector (GC-FID). The sum of the concentration of the C9-C34 series of n-alkanes ranged from 12.04-16.96 ng g⁻¹. For evaluation of the origin of sedimentary organic matter in the coastal zone of the beaches of Ícaraí, Tabuba and Cumbuco, diagnostic reasons used as BMM / AMM, nC17 / Pr, nC18 / Fit and Pr / Fit, n-alkanes / n-C16. As lower values values of carbon preference index, relative indication of oil n-alkanes and anthropogenic activities. A qualitative analysis of the unresolved complex mixture, confirmed the presence of oil, found the small amounts of non-biogenic n-alkanes present in all of ours. Even so, it concludes that the transportation of aliphatic hydrocarbons thrown on the beach comes from sewers and the release of oil by the ships of the port of Pecém.

Keywords: Sediments, Aliphatic hydrocarbons, Chromatography.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Pristano e fitano formados, a partir da degradação da clorofila.....	18
Figura 2 – Detector de ionização em chama (CG-FID).....	20
Figura 3 – Fenômeno de cavitação em amostra submetida ao ultrassom.....	22
Figura 4 – A) Bagwall construído na praia do ícarai; B) Bagwall destruído pelo impacto do mar.....	25
Figura 5 – Pontos de coleta das amostras de sedimento.....	26
Figura 6 – Fluxograma para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos.....	27
Figura 7 – Equipamentos utilizados no processo de extração a) Liofilizador b) Ultrassom 3) Centrífuga 4) Rota-evaporador.....	28
Figura 8 – Coluna de <i>Clean up</i>	29
Figura 9 – Exemplo de cromatograma com padrões de hidrocarbonetos alifáticos.....	30
Figura 10 – Rampa de aquecimento para separação dos hidrocarbonetos Alifáticos (HA).....	31
Figura 11 – Procedimento da análise granulométrica.....	32
Figura 12 – Cromatogramas do branco (solvente), padrão analítico e amostra obtidos por GC.....	36
Figura 13 – Frações granulométricas dos sedimentos.....	41
Figura 14 – Somatório das concentrações dos sedimentos.....	43
Figura 15 – Cromatogramas obtidos das amostras de sedimento.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição de n-alcenos em plantas terrestres, algas e bactérias.....	17
Tabela 2 – Condições cromatográficas de análise das frações F1.....	31
Tabela 3 – Concentrações definidas para a construção da curva dos padrões.....	34
Tabela 4 – Percentuais de recuperação (%rec) para os PS nas amostras.....	37
Tabela 5 – Precisão do método de n-alcenos.....	38
Tabela 6 – Faixa linear de trabalho dos n-alcenos e isoprenóides.....	39
Tabela 7 – Limite de Detecção e Quantificação dos n-alcenos.....	40
Tabela 8 – Distribuição granulométrica em relação à localidade.....	41
Tabela 9 – Distribuição dos n-alcenos em relação à localidade.....	43
Tabela 11– Concentrações individuais dos n-alcenos e isoprenóides.....	47
Tabela 12 – Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos ao redor do mundo.....	48
Tabela 13 – Razões de diagnóstico utilizadas neste estudo.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional da Vigilância Sanitária
CV	Coefficiente de Variação
CG-FID	Cromatografia Gasosa por Ionização em Chama
DP	Desvio padrão
FM	Fase Móvel
ICP	Índice de Preferência de Carbono
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPECE	Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MO	Matéria-Orgânica
MPS	Material Particulado em Suspensão
PI	Padrão Interno
PS	Padrão Surrogate
RTA	Razão terrígena/Aquática
UCM	Mistura complexa não-resolvida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVO.....	13
2.1	Objetivo geral.....	13
2.2	Objetivos Específicos.....	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
3.1	Geoquímica de ambientes aquáticos.....	14
3.2	Marcadores Orgânicos Geoquímicos (MOG).....	15
3.3	Análise cromatográfica.....	19
3.4	Caracterização da área de estudo.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
4.1	Amostragem e pré-tratamento.....	25
4.3	Análise Laboratorial.....	27
4.4	Caracterização textural da matriz sedimentar.....	32
4.5	Controle de qualidade analítico para hidrocarbonetos alifáticos.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1	Figuras de mérito analítico para hidrocarbonetos alifáticos.....	36
5.1.1	<i>Seletividade</i>	36
5.1.3	<i>Precisão em função da repetibilidade</i>	37
5.1.4	<i>Determinação da linearidade</i>	38
5.1.5	<i>Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação</i>	39
5.2	Granulometria.....	40
5.3	Distribuição de hidrocarbonetos Alifáticos.....	42
5.4	Estimativa de fontes.....	47
5.4.1	<i>Mistura complexa não resolvida (UCM)</i>	49
6	CONCLUSÃO.....	51
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da industrialização causou mudanças no crescimento dos centros urbanos e sua densidade populacional. As áreas costeiras tornaram-se alvo de poluição ambiental, gerado por atividades humanas diretas, como o acúmulo direto de lixo, e indiretas, como descarga de resíduos industriais nos mares, trazendo ameaça à fauna e à flora do ecossistema (FATEHIAN et al., 2018).

As regiões costeiras são conhecidos por serem áreas de transição entre a terra e o mar, incluindo os rios e lagos. De acordo com (FATEHIAN et al., 2018), a maioria da população mundial vive a menos de 100 km de distância da costa, resultando em um aumento da densidade populacional nessas áreas.

Dessa forma, os estuários têm sido afetados por intervenções humanas como meio de desenvolvimento econômico, pela implantação de setores de pesca, agricultura, turismo, indústrias de óleo e gás, e usinas eólicas .

Nessa perspectiva, os ambientes costeiros são os mais impactados por contaminantes ao absorverem quantidades significativas de nutrientes. Assim, servindo como reservatório de contaminantes (orgânicos e inorgânicos), comprometendo a saúde da biota (CAVALCANTE et al., 2009). Portanto, estudos vem sendo realizados para avaliar a distribuição desses contaminantes, bem como avaliar seus impactos.

A variação na composição geoquímica dos sedimentos podem ser caracterizada por propriedades físicas, químicas e orgânicas, permitindo obter informações gerais do ambiente e avaliar elementos antropogênicos e naturais (THEEVENON et al., 2013).

O tamanho de partículas (granulometria) é a propriedade mais importante para caracterização de partículas oceânicas, por meio dele são constadas particularidades a respeito do transporte de sedimentos e deposição de matéria orgânica (MARTINS, 2005).

Os hidrocarbonetos alifáticos são lipídios encontrados em abundâncias em sedimentos, pois são resistentes à degradação, devido à ausência de grupos funcionais. Esses compostos podem ser originados a partir de plantas superiores e resíduos de petróleo, assim, chamados de autóctones. Também podem ser derivados de organismos aquáticos, alóctones (VOLKMAN, 1998).

Portanto, os hidrocarbonetos alifáticos são classificados como marcadores moleculares, sendo utilizados como ferramentas para avaliar a identificação de fontes e

mecanismos de transporte, fornecendo uma visão geral do ambiente de estudo (CAVALCANTE et al., 2009).

Vários estudos da presença de hidrocarbonetos em ambientes, envolvendo marcadores moleculares, vem sendo realizados em toda a região do Ceará, com o propósito de determinar a mobilidades dos contaminantes orgânicos, bem como fontes de poluição. Dados de concentração de hidrocarbonetos alifáticos e de petróleo foram obtidos na zona costeira de Fortaleza por (OLIVEIRA, 2016) e a bacia do Rio Acaraú (FERNANDES, 2016).

A zona litorânea de Tabuba, Cumbuco e Icaraí situado na cidade de Caucaia, possui uma extensão de 20,10 km² e é composta por praias com considerável biodiversidade, a região tem sido amplamente modificada com atividades antrópicas, como turismo, obras de engenharia costeira, acúmulo de resíduos sólidos ao longo da linha de praia e estruturas fixadoras de dunas móveis.

Desta maneira, é imprescindível a determinação de distribuição dos hidrocarbonetos, para destacar as características composicionais, com o intuito de distinguir as fontes antrópicas ou naturais nessas regiões. O presente estudo é o primeiro a avaliar a presença de hidrocarbonetos nessa região, com isso pretende-se fornecer dados para contribuir no monitoramento das praias, de modo a reduzir os impactos desses ecossistemas costeiros .

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O objetivo desse trabalho é determinar os níveis de hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides na zona litorânea da praia do Ícarai, Tabuba e Cumbuco. Assim, investigando quimicamente sua composição e diferenciando-as de fontes naturais e antrópicas.

2.2 Objetivos Específicos:

Definir os níveis de hidrocarbonetos alifáticos, especificamente os biomarcadores n-alcenos e isoprenóides, utilizando a análise cromatográfica CG-FID em sedimento superficial;

Realizar controle de qualidade analítico do método a ser utilizado;

Caracterizar amostras de sedimento superficial através de análise textural (granulometria) para avaliar a forma de transporte e deposição dos hidrocarbonetos;

Estimar fontes relativas à origem natural e/ou antrópica, através dos índices de diagnóstico.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Geoquímica de ambientes aquáticos

Os Solos e sedimentos são os maiores reservatórios de matéria orgânica na terra. Os sedimentos são compartimentos aquáticos ativos formados por misturas complexas que ao serem depositadas, permanecem por um longo período. Portanto, estes constituem o maior receptor de matéria orgânica, sendo a matriz principal para a análise de poluição (HEDGES; OADES, 1997).

No meio aquático, os fatores responsáveis pelo transporte de matéria orgânica, bem como a sua distribuição nos sedimentos, dependem das propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos. O processo de deposição desses compostos envolve fenômeno de sorção, em que o material particulado pode ficar sobre a superfície das partículas do sedimento em maiores quantidades (adsorção). Além disso, o material orgânico pode ser dissolvidos no corpo d'água (absorção), aumentando a “solubilidade” do poluente em água (PFALZ, 2017).

A quantidade de matéria orgânica encontrada em sedimentos pode ser pequena, mas, se torna de extrema importância por fornecer informações físicas, químicas e biológicas. As espécies presentes nos lagos contribuem para a formação da mistura de matéria orgânica que leva a produção de lipídios, carboidratos, proteínas e diversos compostos bioquímicos (MEYERS, 2003).

A diversidade de grupos funcionais presentes na matéria orgânica de solos e sedimentos advém de fontes internas através de organismos marinhos ou são produzidos sobre os sedimentos pelas colunas d'água (autóctone). Os chamados de alóctone, carregam os detritos de matéria orgânica sob influência dos ventos, rios e geleiras para as águas do mar (FRENA, 2014). Eles estão presentes na forma coloidal em águas marinhas, seus detritos orgânicos são depositados lentamente e reciclados por organismos pelágicos. A matéria orgânica é uma fonte de alimento para organismos filtrantes, o material em suspensão é filtrado através de suas membranas mucosas com pequenas aberturas, removendo os materiais mais finos da água (WANG, 2008).

3.2 Marcadores Orgânicos Geoquímicos (MOG)

Os biomarcadores geoquímicos são também conhecidos por fósseis químicos, marcadores moleculares, indicadores ou traçadores orgânicos, eles são compostos orgânicos que possuem estruturas químicas estáveis, resistência ao processo de degradação e natureza química específica. Podem ser relacionados aos seus precursores em biota, ou seja, produzidos por plantas, animais, bactérias e fungos. O estudo desses compostos contém o registro da origem da matéria orgânica, além de suas transformações no meio ambiente. Em análises de amostras de óleo, por exemplo, é possível determinar o grau de biodegradação e os locais percorridos (VOLKMAN, 2018).

Em sedimentos, biomarcadores são utilizados para identificar as mudanças químicas e físicas sofridas pela matéria orgânica após sua deposição no meio ambiente. A avaliação da contribuição de fontes naturais e influência de atividades antrópicas vigentes na região auxilia na determinação do grau e da origem de poluição (Gomes & Azevedo, 2003).

Os hidrocarbonetos são caracterizado como biomarcadores moleculares, estes são produtos químicos, derivados de fontes múltiplas e são, principalmente, resultados de fontes naturais, como ceras vegetais terrestres, algas, zooplânctons, fitoplânctons, bactérias marinhas presentes na constituição da matéria orgânica de origem animal e vegetal e de misturas complexas do petróleo (NATIONS & PROGRAMME, 1992).

A origem desses compostos também está associada à influência de atividades antropogênicas que está presente nos processos de transporte do petróleo, refinamentos de seus componentes e resíduos despejados pelas indústrias. O alto nível desses compostos em sedimentos podem indicar fontes de poluição por petróleo. Os marcadores geoquímicos usados neste estudo foram os hidrocarbonetos, especificamente, os hidrocarbonetos alifáticos que incluem os n-alcenos e alcenos isoprenóides (COMMENDATORE & ESTEVES, 2004).

3.2.1 *Hidrocarbonetos alifáticos (HA)*

Os hidrocarbonetos alifáticos fazem parte de uma ampla classe de compostos orgânicos e são conhecidos por possuir baixa polaridade. Esses compostos estão subdivididos em cadeia aberta (alcenos, alcenos e alcinos) e cadeia fechada (ciclo-alcenos, ciclo-alcenos e aromáticos), terpanos, hopanos, esteranos dentre outros (MARTINS, 2005).

De acordo com (de Luca Rebello Wagener et al., 2017), a baixa solubilidade de hidrocarbonetos em água favorece a sorção sobre o material em suspensão e a subsequente deposição sobre os sedimentos de fundo por meio de floculação e precipitação de sólidos.

Quando os hidrocarbonetos são depositados nos sedimentos, o seu transporte depende de mecanismos de ressuspensão, degradação e reciclagem bentônica. Essas modificações ao longo do tempo alteram as suas fontes originais. A influência de atividades antrópicas como a industrialização, urbanização e produção de combustível fóssil, favorecem um aumento do acúmulo de hidrocarbonetos antropogênicos nos sedimentos (MEDEIROS et al., 2004).

3.2.2 *n*-alcanos e isoprenóides

Os *n*-alcanos fazem parte da classe de hidrocarbonetos alifáticos saturados e possuem cadeia longa não-ramificada. Esses compostos hidrofóbicos tendem a se acumular na maioria dos ambientes de sedimento que contém matéria orgânica, devido à baixa capacidade de degradação. Suas fontes biogênicas provêm da sintetização de vários organismos terrestres, como as plantas superiores, bactérias e seres marinhos (fitoplâncton e zooplâncton) (VOLKMAN et al., 1980).

O fitoplâncton e as plantas superiores terrestres são as principais fontes produtoras de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos. Já as algas marinhas são conhecidas por sintetizar os *n*-alcanos de cadeia ímpares e o seu comprimento de cadeia varia do *n*-C14 ao *n*-C32. Portanto, os níveis dominantes de alcanos sintetizados a 90% são *n*-C15, *n*-C17 e *n*-C19 (PETERS, 1993).

Os produtos das plantas vasculares terrestres contribuem para vegetação dos mangue de estuários são constituídas por *n*-alcanos de cadeia longa (*n*-C23 a *n*-C35) e na distribuição desses compostos, os números ímpares dominantes são os homólogos (*n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31) (BIANCHI; CANUEL, 2011).

O petróleo bruto e seus derivados apresentam diversidade de *n*-alcanos, variando de 1 a 40 átomos de carbono, caracterizado por não apresentar o predomínio de cadeias carbônicas pares ou ímpares. Se dada região apresenta altos níveis de hidrocarbonetos biogênicos de plantas terrestres, eles podem dificultar na visualização do sinal de *n*-alcanos de petróleo (CAVALCANTE et al., 2020). Os *n*-alcanos se degradam mais rapidamente que os alcanos ramificados gerando mudanças em sua composição alterando o perfil de distribuição de fontes de petróleo (WANG et al., 1998).

Tabela 1 - Distribuição dos n-alcenos em plantas terrestres, algas e bactérias.

Organismo	Ambiente	Carbono dominante	Faixa de carbonos
Bactérias não fotossintéticas	Aquático (bêntico)	n-C17-n-C20 n-C17 e n-C25	15-28 15-29
Fungos Cianobactérias	Aquático (pelágico)	n-C29 n-C17	25-29 14-19
Algas	Aquático (pelágico)	n-C17	15-21
Algas pardas	Aquático (pelágico)	n-C15	13-26
Algas vermelhas	Aquático (bêntico)	n-C17	15-24
Zooplâncton	Aquático (pelágico)	n-C18 e n-C24	18-34 ou 20-28
Plantas superiores	Terrestre	n-C27, n-C28 ou n-C31	15-37

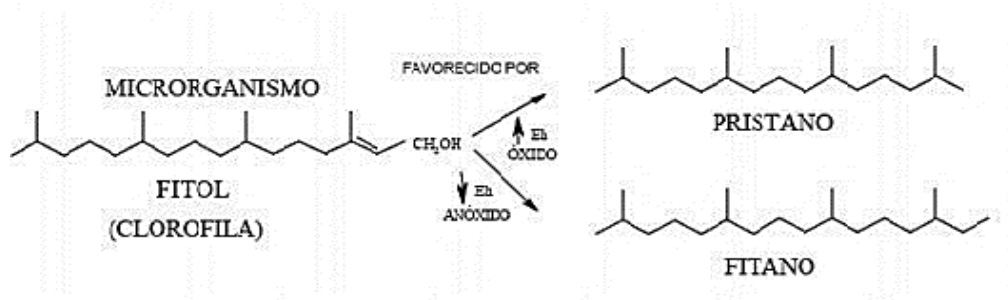
Fonte: Autor

Dentre os principais constituintes da classe dos isoprenóides, destacam-se o pristano ($C_{19}H_{40}$) (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e o fitano ($C_{20}H_{42}$) (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano). Esses compostos, por estarem constantemente em água doce e sedimentos marinhos, são aplicados em estudos para identificar as fontes de hidrocarbonetos no meio pelágico. São considerados bons indicadores de contaminação por petróleo devido à sua distribuição ampla no meio petrolífero (JAFFÉ et al., 2001).

A degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), um álcool característico da clorofila A, bastante presente na natureza, é responsável por originação dos isoprenóides. O fitano é formado sobre condições oxidativas, enquanto o pristano é gerado por vias redutivas. Dessa forma, são favorecidas altas concentrações de pristano no meio marinho em relação ao fitano. Isso deve-se à derivação do pristano que advém de organismos marinhos como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias (BÍCEGO et al., 2006).

A razão pristano-fitano é usada como indicador para determinar as condições no meio marinho. Porém, esses isoprenóides podem ser originados de outras fontes além da clorofila, bem como o fitano que advém dos metanógenos ou halófilos e o pristano podem indicar origem biogênica quando encontrados em zooplânctons (CAVALCANTE et al., 2020).

Figura 1 – Pristano e fitano formados, a partir da degradação da clorofila.



Fonte: (BELLA,2010).

3.2.1 Razões de diagnóstico

A diversidade de fontes de emissão, no qual são originados os hidrocarbonetos, gera diversas misturas complexas. Dessa forma, as razões de diagnósticos ou índices, são utilizados para identificar e caracterizar as fontes biogênicas ou antropogênicas, a avaliação da distribuição é feita através de “assinaturas” desses compostos no meio ambiente (CAVALCANTE et al., 2020).

O processo de identificação de fontes torna-se árduo devido às modificações ocorridas entre a fonte, o processo de deposição nos sedimentos e as diferentes características adquiridas (SARA, 2011). Diante disto, o segmento da avaliação se dá pela obtenção das possíveis fontes de contribuição e determinação das razões e índices a serem utilizadas para cada tipo de aporte (CAVALCANTE et al., 2020).

Diversos índices estão sendo utilizados para indicar os elementos externos para os sedimentos. O Índice de Preferência de Carbono (IPC) é uma razão molecular empregada a n-alcanos, com base nas abundâncias de cadeias moleculares de número de carbonos ímpares sobre pares. É amplamente utilizado para determinar a contribuição biológica das plantas terrestres e a maturidade da matéria orgânica (HERRERA-HERRERA et al., 2020).

A primeira aplicação foi baseada na soma das alturas de picos de números ímpares de carbono do (n-C25 ao n-C33) de n-parafinas, dividido pela soma dos carbonos pares entre

n-C24 e n-C32 e n-C26 e n-C34, conforme a equação seguinte, feito por (BRAY & EVANS, 1961).

$$IPC = \frac{\sum[(n-C25 - n-C33)]}{2\sum[(n-C26 - n-C34)]}$$

A razão entre o material terrígeno e aquático (RTA) é outro índice utilizado para determinar a fonte de hidrocarbonetos. Quanto maior o valor de RTA, maior será a influência da fonte terrígena sobre aquática (CRANWELL; EGLINTON; ROBINSON, 1987). É calculado conforme a equação a seguir:

$$RTA = \frac{n-C27 + n-C29 + n-C31}{n-C15 + n-C17 + n-C19}$$

3.3 Análise cromatográfica

Diante da complexidade da matriz analítica constituída por compostos de fonte antrópica e natural presentes no meio, a cromatografia gasosa tem auxiliado na diferenciação e quantificação de hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides por possuir alta sensibilidade e seletividade.

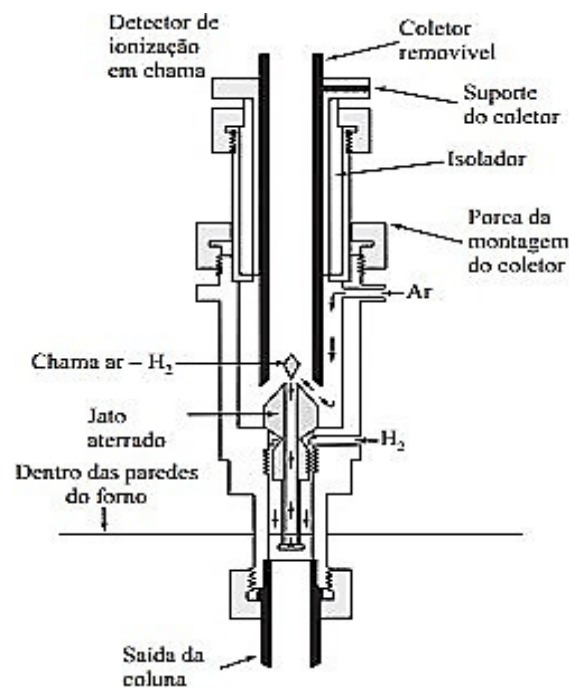
A cromatografia é um método físico-químico de análise, em que os componentes da amostra são separados durante a mesma, onde são eluídos por uma fase móvel através de uma fase estacionária. Essa técnica foi utilizada pela primeira vez pelo russo Mikhail Semenovitch Tswett em 1901, em suas pesquisas utilizou uma coluna com carbonato de cálcio para separar pigmentos de folhas de plantas, ou seja, as clorofilas e xantofilas (NASCIMENTO et al., 2018).

A separação dos constituintes de interesse ocorre dentro da coluna cromatográfica que é constituída por uma fase estacionária. A medida que as substâncias são inseridas, são carregadas por uma fase móvel (gás de arraste) e podem ficar retidas se possuir afinidade com a fase. Esses compostos posteriormente são detectados, gerando um conjunto de sinais que relaciona o tempo de eluição pela quantidade de analitos na amostra. As diversas classes de hidrocarbonetos como o pristano e fitano possuem tempo de eluição próximos ao heptadecano (n-C17) e octadecano (n-C18) respectivamente (SAARI, 2007).

O detector de ionização em chama (*flame ionization detector* - FID), por mostrar elevada sensibilidade para compostos contendo carbono, é amplamente utilizado em cromatografia gasosa para a análise de hidrocarbonetos lineares e alguns isoprenóides acíclicos que inclui o pristano e o fitano (NASCIMENTO et al., 2018).

O sistema CG-FID apesar de ser robusto, é destrutivo e em sua estrutura é aplicado um potencial entre 200-300 V entre ânodo (jet) e o cátodo (eletrodo cilíndrico), onde está situada a vazão de saída do analito, no estado gasoso, proveniente da coluna. Dessa forma, o eluato é queimado em uma mistura de hidrogênio e ar, produzindo íons e elétrons. Assim, esses íons são coletados e produzem correntes que são monitoradas e geram os sinais analíticos (HARRIS, 2005).

Figura 2 – Detector de Ionização em chama, CG-FID.



Fonte: Autor

3.3.1 Preparo de amostra

A escolha do método exige do analista o conhecimento do grau da complexidade das amostras. Neste estudo, a análise de contaminantes orgânicos em matrizes ambientais requer que o pesquisador adote estratégias no preparo de amostra uma vez que a proporção dos níveis dos constituintes a serem analisado devem estar na ordem de partes por bilhão (ng.g^{-1}). Diante disto, ao se deparar com possíveis interferentes das amostras, é

necessário detalhes técnicos para evitar problemas, pois essa etapa de preparo de amostra exerce uma grande influência para a obtenção de resultados confiáveis (OLIVEIRA, 2016).

Dessa forma, para obter uma confiabilidade dos resultados na cromatografia, é necessário que amostras complexas sejam purificadas antes que ela chegue na coluna. De fato, esta deve passar por um processo de transformação, no qual as espécies interferentes são removidas e os analitos são extraídos e pré-concentrados para facilitar nas medições futuras (SKOOG, 2006).

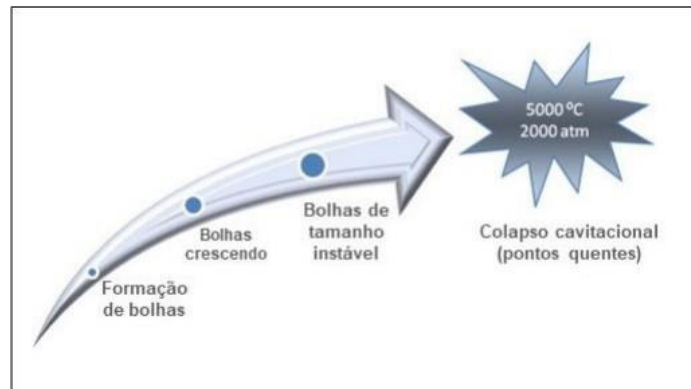
Vários métodos de preparo de amostras estão sendo desenvolvidos, objetivando uma maior rapidez da análise, redução do volume de solventes e perdas dos analitos durante os procedimentos. As técnicas mais utilizadas para a extração de hidrocarbonetos em solos e sedimentos são: Soxhlet, ultrassom, agitação mecânica, refluxo com KOH e destilação a vapor (COTTA et al., 2009).

3.3.1.1 *Extração assistida por ultrassom*

A extração por ultrassom é utilizada, pois têm melhor eficiência na recuperação dos hidrocarbonetos em solos, além do tempo de extração reduzidos, em torno de 15 minutos. Faz-se necessária a otimização dos parâmetros como a frequência ultrassônica, tipo de solvente e temperatura de extração, para a obtenção de uma melhor reprodutibilidade (COTTA et al., 2009).

O ultrassom produz ondas com uma frequência de 1-16 kHz, que ocorre em meio sólido, líquido e gasoso. Em líquidos, as ondas de pressão transmitidas pelo ultrassom ocasionam a agitação das moléculas, esse fenômeno é chamado de cavitação, em que as moléculas podem se comprimir e se expandir. Ao atingir uma distância máxima entre as moléculas, o líquido se rompe e bolhas de cavitação são formadas, com altas temperaturas (5000°C) e pressões (1000 – 2000°C). Em sólidos, o colapso cavitacional colide com as superfícies, exercendo um processo de limpeza das impurezas (PFALZ, 2017).

Figura 3 – Fenômeno de cavitação em amostra submetida ao ultrassom.



Fonte:(BELLA, 2010).

3.3.1.2 Extração por *Clean up*

A extração por *clean up* é imprescindível em análises de matrizes sólidas para a determinação de compostos orgânicos. O propósito desse método é realizar a “limpeza” na amostra, separando os analitos de interesse dos compostos interferentes (CAVALCANTE, 2008).

A técnica mais utilizada em *clean up* é a adsorção em fase sólida em uma coluna típica. Os adsorventes polares mais empregados são a sílica (SiO_2) e florissil (MgO_3Si) que são as fases estacionárias da coluna (DA SIVA, 2016).

A sílica tem facilidade de reter compostos básicos, por ser parcialmente ácida já o florissil, retém os compostos ácidos por ser ligeiramente básico. O Na_2SO_4 também é adicionado para aumentar a força iônica do solvente para facilitar a eluição dos compostos hidrofóbicos mais rapidamente.

A fase móvel é um líquido, o hexano foi aplicado nesse estudo, devido a polaridade dos analitos. Ao ser adicionado no topo da coluna, a gravidade impulsiona o solvente a fluir para baixo, a separação é alcançada por meio da interação da amostra com a fase estacionária e a fase móvel. A ausência de bolhas deve ser considerada, uma vez que influência na qualidade de separação (DA SILVA, 2016).

3.3.2 *Análise qualitativa e quantitativa*

Na análise qualitativa, os cromatogramas obtidos por CG, são utilizados para identificar os compostos de interesse, incluindo todos os componentes presentes na matriz analítica. A técnica é baseada na comparação do tempo de retenção dos analitos da amostra, com os dos seus respectivos padrões analíticos (HARRIS, 2005).

O tempo de retenção (t_r) é o tempo que o analito leva desde o momento que é injetado, até a aparição do sinal. Entretanto, esta técnica não pode confirmar a presença de uma única molécula de analito, pois outros compostos podem ter o mesmo tempo de retenção (GROB, 2004).

A análise quantitativa consiste em comparação da altura ou área do pico em relação ao do composto padrão, no qual variam linearmente com a concentração. Através do método padrão interno é obtida uma maior precisão e exatidão dos resultados, reduzindo as incertezas produzidas pelo volume de injeção, bem como nas variações de temperatura da coluna (HARRIS, 2005).

Para o método do padrão interno um curva de calibração é construída pela produção de soluções com diferentes concentrações dos n-alcenos e concentração fixa do padrão interno, dessa forma, a resposta a ser usada pra análise quantitativa é a razão entre as áreas de cada um dos analitos e a do padrão interno (RIBANI et al., 2004).

A substância usada como padrão interno deve cumprir alguns requisitos, como apresentar similaridade com o composto a ser quantificado, não deve reagir com os compostos da amostra, possuir tempo de retenção próximo do analito de interesse e na inspeção visual do cromatograma deve apresentar o pico separado de todos os demais sinais (Nascimento et al., 2018).

3.4 **Caracterização da área de estudo**

A respectiva área de estudo é localizada nas áreas do litoral Cearense abrangendo assim as praias do Cumbuco, Tabuba e Icarai, com longitudes -38,7122033 ; -3,6605158 latitude, situado no município de Caucaia. O sistema tem uma distância de aproximadamente 35 km de Fortaleza e ocupa uma área de 20,10 km². O Município de Caucaia possui uma população de 365.212 mil habitantes (IBGE, 2020), sendo a base econômica do município centrada nas indústrias de transformação, na administração pública e nos serviços, incluindo o

turismo (IPECE, 2020). Caucaia é a quarta cidade mais visitada do Ceará por turistas, em torno de 17 % do total, ingressam no Ceará via Fortaleza (SETUR, 2012).

A região de Cumbuco possui 9,88 km de extensão, sendo 79 % é composto por dunas móveis e pela faixa de praia e os 29,1 % restantes estão ocupados pela vila de pescadores, onde se estabelece uma série de estabelecimentos comerciais, os empreendimentos imobiliários-turísticos por estrangeiros em Cumbuco são notórios, principalmente na Avenida Coqueiros (CAVALCANTE, 2012).

Tabuba tem 6,39 km de extensão e abriga a Lagoa de Parnamirin que é separada da Praia do Icaraí pelo Rio Barra Nova. Essa praia é caracterizada por apresentar dunas frontais, cortada por valas de pequenos riachos, presença de desova de tartarugas, barracas de praia, condomínios e obras de proteção costeira (DE PAULA et al., 2021).

A praia do Icaraí possui 65% de linha de costa, sendo a quarta praia mais visitada do estado (PAULA et.al., 2003). Nesta praia, o predomínio dos processos erosivos começou com a implantação do Porto do Mucuripe em 1945. Ou seja, o aporte dos sedimentos foram reduzido em relação a praia de Cumbuco que praticamente não foi impactada por esses fenômenos erosivos.

No ano de 2011 foi instalada uma estrutura rígida em forma de escadaria, cerca de 11 escadas, no trecho de 1,370 km paralelamente à linha da costa. Essa projeção foi construída para diminuir a erosão costeira e evitar que as ondas atinjam o espaço urbano, de modo a conter danos físicos, patrimoniais, sociais e econômicos. No entanto, essa obra se mostrou ser insuficiente devido ao excesso de tempestades e marés (DE LIRA et al., 2015).

Nessas áreas o desenvolvimento socioeconômico está fortemente ligado ao uso de recursos naturais e, por possuir diversidade de paisagens e intensa valorização do solo, sua zona costeira é fortemente explorada. A praia de Tabuba é ocupada, em sua maioria, por residências de veraneio marítimo e apresenta bares e restaurantes ao longo de sua costa, entretanto, não possui alto adensamento. Na praia de Cumbuco, por sua vez, a principal ocupação é pelos estabelecimentos turísticos (hotéis e pousadas, bares e restaurantes) em sua orla (DE LIRA et al., 2015).

Figura 4 – A) Bagwall construído na praia do ícarai ; B) Bagwall destruído pelo impacto do mar.



Fonte: (DE LIRA et al., 2015).

A presença de esportes náuticos, como o kitesurf, atrai turistas de todo o mundo para essas praias, alguns dos locais mais procurados são a Lagoa da Barra Nova (entre as praias de Icaraí e Tabuba) e a praia do Cumbuco. Em ambas as praias o adensamento populacional está em expansão, motivo que justifica a preocupação ambiental referente à preservação da área de transição entre o mar e o continente, território ameaçado pelo aumento do nível do mar pelo uso e ocupação (DE LIRA et al., 2015).

A expansão populacional é fortemente influenciada pela proximidade das praia como Complexo Industrial do Porto do Pecém, o qual incrementa a economia local a partir da implantação de residências fixas nas praias de Tabuba e Cumbuco, que sofre intensa ocupação por imigrantes estrangeiros, na grande maioria coreanos que chegam para trabalhar no porto (DE LIRA et al., 2015).

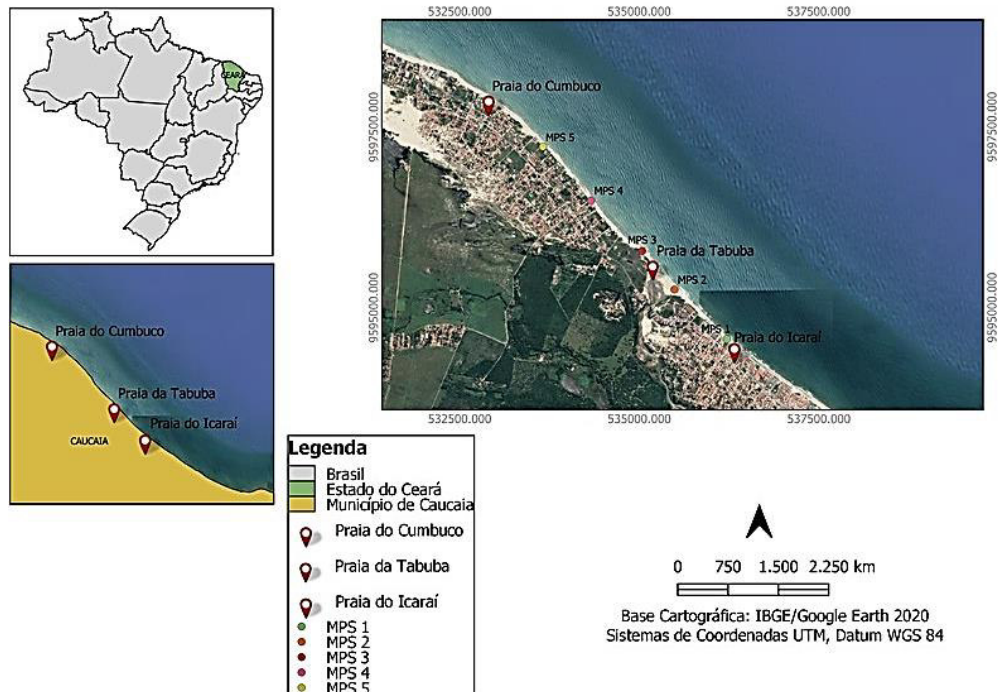
Devido ao desenvolvimento econômico e falta de planejamento urbano, ocorrem diversas atividades que possuem uma grande valorização socioeconômica, devido ao turismo e lazer local, tendo como consequência a geração de grandes impactos ambientais, como por exemplo, a erosão costeira e descaracterização de atributos de paisagem e a expansão urbana desordenada. Por isso, é necessário examinar as ocupações nesses locais, principalmente as áreas mais próximas do mar.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem e pré-tratamento

As amostras de sedimento superficial foram coletadas em março de 2019, todas localizadas na praia de Ícarai, Tabuba e Cumbuco, município de Caucaia. Foram coletadas dez amostras no mesmo período, em função de vários fatores, como as mudanças físicas da área de estudo, a dificuldade de deslocamento entre os pontos devido a longa distância.

Figura 5 – Pontos de coleta das amostras de sedimento.



Fonte: Autor

As amostras foram previamente identificadas e armazenadas sob baixa temperatura em frascos de vidro com o auxílio de uma pá metálica com o intuito de evitar contaminação de compostos orgânicos. As amostras foram transportadas para o laboratório de estudos ambientais (LEA), onde foram acondicionadas e congeladas. Posteriormente, foram liofilizadas para seguir a metodologia empregada.

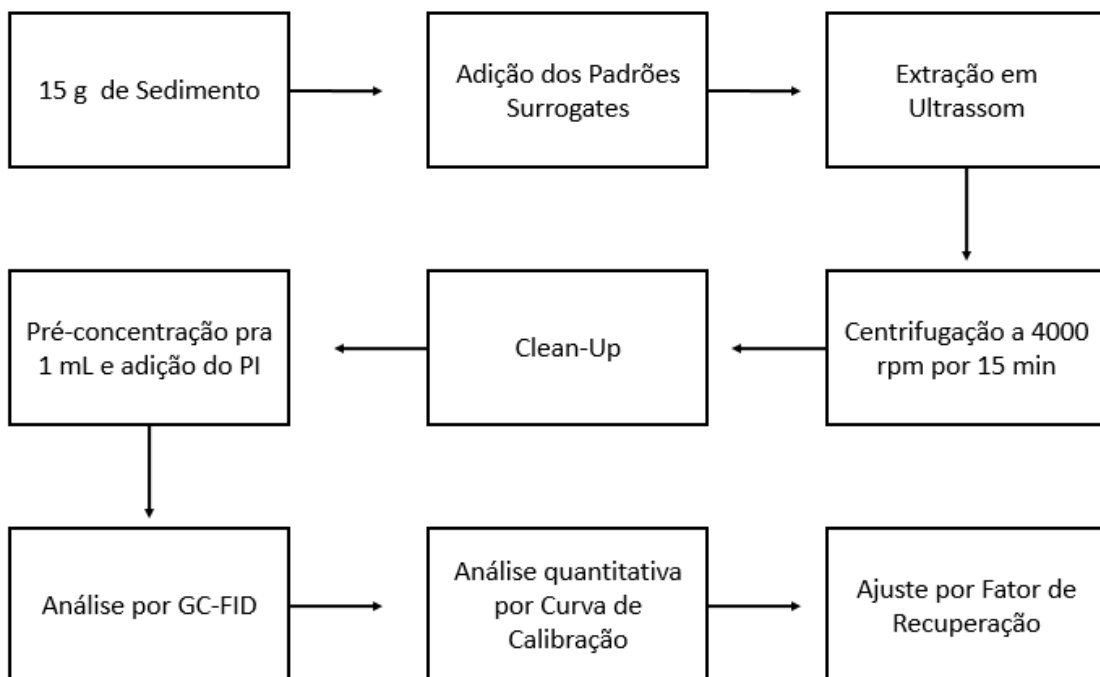
4.2 Limpeza do Material

A princípio todas as vidrarias e utensílios passaram por um rigoroso processo de limpeza permanecendo submersas em banho com detergente Detertec® por 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. Todas as vidrarias não volumétricas foram enxaguadas com água destilada e secas em estufa (200 °C). Após a secagem, todo o material foi ambientado com os solventes utilizados no trabalho.

4.3 Análise Laboratorial

O método analítico para a determinação dos hidrocarbonetos alifáticos consiste em passar pelas etapas de extração, *clean up* e análise cromatográfica com detector de ionização em chama (CG-FID).

Figura 6 – Fluxograma para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos.



Fonte: Autor

4.3.1 Extração assistida por ultrassom

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

Quinze (15) gramas de sedimento liofilizado foram pesados, seguindo com o método de extração sólido-líquido. As amostras foram dopadas previamente com padrão surrogates (hexadecane e triacontane) específico para determinação de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos e isoprenóides) usando uma solução de 200 ppm.

O padrão surrogate (PS) é adicionado antes de começar a extração, logo após a pesagem, porque é responsável pela determinação do fator de recuperação relativo ao processo de tratamento das amostras. Com isso, o PS deve possuir alguns requisitos como possuir propriedades parecidas com as do analitos estudados, ter tempos semelhantes no momento de injeção da amostra até atingir o máximo do pico (tempo de retenção) e não está presente junto com os componentes da matriz (SANTOS, 2009).

A adição de solventes foi ordenada com base do seu poder de eluição, seguindo a seguinte sequência de mistura de solventes:

- a) 25 ml de hexano;
- b) 25 ml de diclorometano (DCM);
- c) 25 ml de hexano e diclorometano
proporção (1:1);
- d) 15 ml de hexano/DCM(1:2).

Cada mistura de solvente foi deixada no ultrassom por 20 minutos, em um erlenmeyer de 250 ml e em seguida, transferiu-se os sobrenadantes para o tubo de falcon, foram centrifugados por 15 minutos e pré-concentradas no rota- evaporador (temperatura ambiente) para 1 ml a ser utilizadas posteriormente no processo de *Clean up*.

Figura 7 – Equipamentos utilizados no processo de extração a) Liofilizador b) Ultrassom 3) Centrífuga 4) Rota- evaporador.



Fonte: Autor

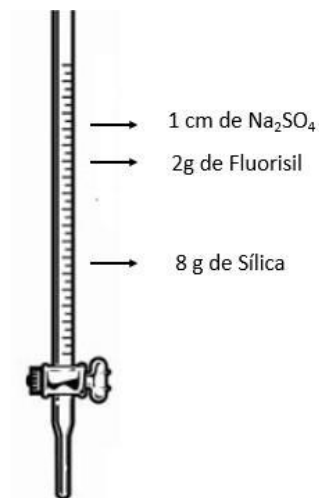
4.3.2 Extração por Clean Up

Nessa etapa é realizada a “limpeza” das amostras, na qual os compostos de interesse são separados dos interferentes que possam comprometer na identificação final, o que torna esse passo de extrema importância em estudos ambientais. Foram usados adsorventes para a realização do experimento sílica gel, florissil e sulfato de sódio anidro, previamente ativados em estufa (200°C/12h).

Para a técnica de *clean up*, utilizou-se a extração sólido-líquido que consiste na construção de uma coluna preparativa aberta onde ocorre a suspensão da fase estacionária chamada de “*slurry*”. Primeiramente a lâ de vidro foi sobreposta na coluna e adicionou-se 8g de sílica gel em hexano que estava sendo recolhido em um béquer, seguida de 2g de florissil e por último 1 cm o sulfato de sódio anidro. Após a lavagem da coluna com 10 ml de hexano, a amostra obtida pelo processo de extração foi eluída, obedecendo a ordem das polaridades das frações (CAVALCANTE, 2008):

1. 40 ml de hexano(apolar); (Fração F1-Alifáticos)
2. 25 ml de hexano/DCM(3:1);
3. 30 ml de hexano/DCM(1:1); (Polaridade intermediária)
4. 15 ml de hexano/DCM(1:2).

Figura 8 – Coluna de Clean up.



Fonte : Autor

Foram recolhidas em balões volumétricos a fração F1 (Alifáticos), os extratos foram novamente pré-concentrados em rota-evaporador até o volume de 1 ml e analisados no CG-FID.

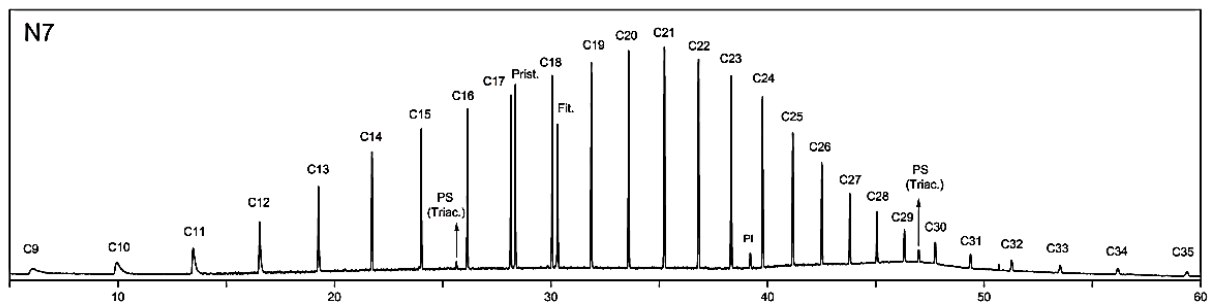
4.3.3 Quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos usando CG-FID

Nesta etapa, para que os compostos de interesse sejam identificados é necessário o pré-estabelecimento de condições na análise cromatográfica. A temperatura do injetor e da coluna, as rampas de aquecimento e as curvas de calibração são parâmetros essenciais para uma melhor resposta de trabalho.

Primeiramente foram realizados os brancos da coluna e dos solventes para detectar se o sistema estava livre de contaminação. Para a identificação dos hidrocarbonetos alifáticos, foram feitas curvas de calibração com soluções diluídas, contendo os *n*-alcanos do *n*-C9 ao *n*-C34 átomos de carbono e os isoprenóides (Pristano e fitano). Foram injetados 11 níveis na faixa de 0,5 - 20 mg/L.

Através do método de padrão interno, as soluções padrões foram dopadas com o padrão interno (triacontane d62), com a finalidade de corrigir as incertezas de perda da amostra durante os procedimentos. Assim, a área do pico do padrão interno são obtidos, com concentração constante.

Figura 9 – Exemplo de cromatograma com padrões de hidrocarbonetos alifáticos.



Fonte : Autor

A coluna cromatográfica é um sistema constituído por uma fase estacionária, em que ocorre a separação dos analitos de interesse. O controle de temperatura é essencial para diminuir o tempo de retenção dos analitos e obter uma melhor separação cromatográfica (NASCIMENTO, 2018).

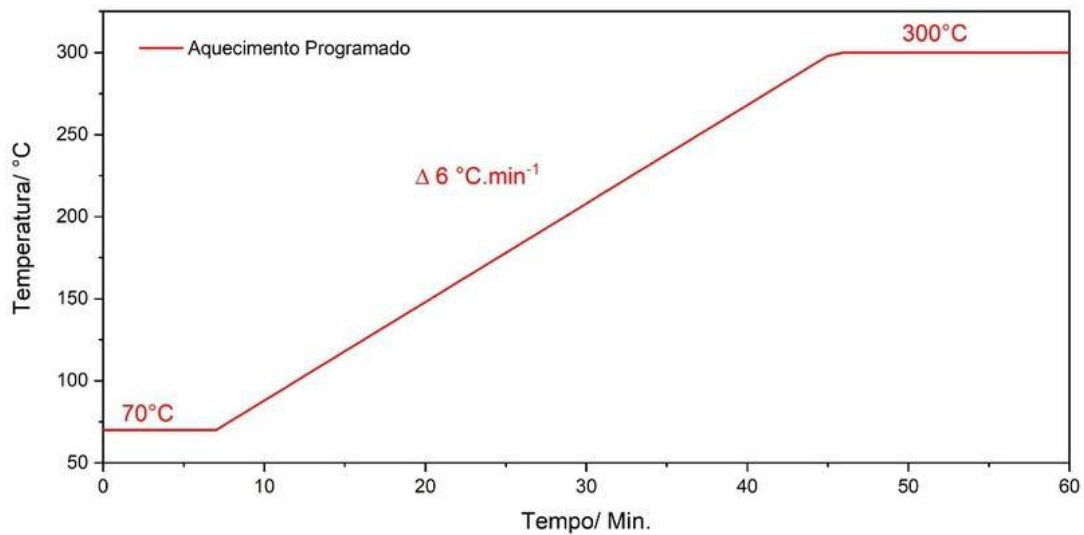
Utilizou-se um sistema cromatográfico gasoso (modelo *Agilent 7890^a*) acoplado a um detector de ionização em chama (GC-FID) para analisar a fração F1 (alifáticos) constituído por *n*-alcanos bem como os isoprenóides pristano e fitano.

Tabela 2 – Condições cromatográficas de análise das frações F1.

Detector	CG-FID
Temperatura do injetor	200°C
Temperatura da coluna	70°C
Fase móvel (gás de arraste)	Hidrogênio
Fluxo de FM	1,5 mL.min ⁻¹
Modo de injeção	Splitless
Volume de injeção	2µL
Fase estacionária	DB5(30 m,0,25 mm,0.25µl)

Fonte : Autor

Figura 10 – Rampa de aquecimento para separação dos hidrocarbonetos.



Fonte: Autor

4.4 Caracterização textural da matriz sedimentar

Seguindo a metodologia proposta por (SUGUIO, 1998), as amostras foram secas em estufa a 60°C, depois foram retiradas e esperou-se até serem esfriadas. Logo após, foram homogeneizadas por meio do procedimento chamado quarteamento, em que as amostras são colocadas em uma superfície lisa, maceradas em pistilo e divididas em quatro partes com o auxílio de uma espátula. Em seguida, os quadrantes opostos foram misturados até atingir novamente uma única fração e 100 g da amostra homogeneizadas foram pesadas.

Realizou-se o método do peneiramento úmido, no qual as amostras foram lavadas com uma peneira de malha 0,062 mm em água corrente, recolhendo em um balde, até que a água que passa pela peneira não esteja mais turva. Armazenou o balde em local sem perturbação para a determinação do teor de finos das amostras (silte-argila). Recolheu a fração que ficou retida na peneira com o auxílio de uma pisseta, transferiu para um recipiente e levou à estufa para secagem a 60°C.

Para a metodologia de peneiramento seco, as peneiras foram colocadas com os diâmetros das malhas em ordem decrescente de cima para baixo. As amostras foram colocadas sobre a peneira de cima e foram acopladas a um agitador “*Rot up*” por 10 minutos. Após essa etapa, as frações retidas em cada peneira foram separadas, pesadas e processadas no software ANASED 5.0 no laboratório de geologia marinha (LGMA).

Figura 11 – Procedimento da análise granulométrica.



Fonte: Autor

4.5 Controle de qualidade analítico para hidrocarbonetos alifáticos

A utilização da metodologia de análise requer que ela seja submetida a uma avaliação sistemática através de procedimentos experimentais, garantindo que os resultados sejam confiáveis e aceitáveis. Portanto, parâmetros são pré-estabelecidos com a finalidade de desafiar a técnica para lhes conceder qualidade em suas medições. A confiabilidade, comparabilidade e rastreabilidade, ou seja, é importante averiguar se a ferramenta de pesquisa está apta a atender ao que se é sugerido (ANVISA, 2017).

As figuras de mérito aplicadas nesse estudo para avaliar o desempenho na determinação dos analitos na amostra, bem como o poder analítico da técnica cromatográfica foram os seguintes: seletividade, recuperação, linearidade ou faixa de trabalho, precisão em função da repetibilidade, Limite de Detecção(LD) e Limite de Quantificação (LQ).

4.5.1 Seletividade

Seletividade é o grau em que o método pode quantificar ou identificar a presença de interferentes contidos na matriz de análise de modo exato. Desta forma, o critério estabelecido é que este parâmetro seja realizado primeiro e no final do procedimento com o propósito de garantir que a resposta analítica, seja exclusivamente do componente de interesse. Assim, interferentes são impedidos de serem produzidos no decorrer das análises de linearidade, precisão e exatidão (RIBANI et al., 2004).

A seletividade pode ser avaliada de diversas maneiras, no método cromatográfico é medido através da comparação dos perfis cromatográficos gerados na separação com um padrão analítico e assim deduz a presença de espécies de interesse (VESSMAN *et al.*, 2001).

A matriz é composta por analito de interesse e diversos compostos desconhecidos que podem afetar a medição mudando o sinal analítico gerando assim o que chamamos de efeito da matriz, que por sua vez pode afetar a seletividade do método.

4.5.2 Recuperação

Visando evitar resultados discrepantes, bem como resultados inferiores de concentração real do analito, a necessidade de ensaios de recuperação se torna de extrema

importância, pois proporcionam a correção de medições brutas de dados analíticos (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002; EURACHEM, 2002).

A exatidão dos resultados é avaliada pelo método de recuperação que é a razão da quantidade do analito de interesse, recuperado na extração, em relação à quantidade obtida que está presente na amostra no final do processo (BRITO et al., 2003). É imprescindível a avaliação desse ensaio, pois permite que as determinações quantitativas do analito de interesse sejam corrigidos (SANTOS, 2016). Seguindo as diretrizes da ANVISA 2017 a aferição da curva foi feita em triplicata.

Foram utilizados padrões surrogates modificados isotopicamente, triacontane e o hexadecane deuterados a partir de solução com concentração de 200 ppm para determinação dos percentuais de recuperação (% rec).

4.5.3 Precisão em função da repetibilidade

A Precisão do instrumento cromatográfico é avaliada através da dispersão de resultados quando igual quantidade de uma mesma amostra ou mesmos padrões são introduzidos várias vezes em um instrumento sobre as mesmas condições de operações, analistas, medições e procedimentos. Esses requisitos propostos são o que chamamos de repetibilidade (RIBANI et al., 2004; NASCIMENTO, 2018).

A precisão pode ser avaliada também pelo nível de reprodutibilidade quando aplicado com diferentes instrumentos, laboratórios e condições ambientais. Porém, empregando o mesmo método. A repetibilidade é determinada por meio da estimativa de parâmetros estatísticos, como o desvio padrão(s) e o coeficiente de variação (CV), relativo as repetições realizadas para cada nível de concentração (INMETRO, 2003).

A precisão do método foi testada com método de padrão interno de concentração conhecida de 200 ppm, as injeções foram repetidas 3 vezes de modo a medir a resposta relativa do detector, assim permitindo que os valores de desvio padrão (DP) e o coeficiente de variância (CV) fossem calculados.

4.5.4 Determinação da linearidade

A constatação da linearidade permite atingir os resultados diretamente proporcionais entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a concentração do analito, limitados em uma faixa analítica. Portanto, a linearidade é representada por uma curva de calibração, onde dados são

aferidos por regressão linear, fazendo uma relação entre o sinal analítico (variável y) em função da concentração do analito (variável x), obtida através do método de mínimos quadrados (RAVICHANDRAN et al., 2010; INMETRO, 2016).

A curva de calibração foi construída para os alifáticos para determinar os níveis de alcanos, essas curvas foram desenvolvidas em 11 diferentes concentrações, incluindo a origem, onde a faixa de trabalho foi: 0;0,5; 10; 15; 20 mg/L⁻¹ e foi utilizado o tetracosane deuterado como o padrão interno

Tabela 3- Concentrações definidas para a construção da curva dos padrões.

Níveis (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Alifáticos	0,5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	20
PS	0	1(10%)	2(20%)	3(60%)	4(80%)	5(100%)	6(120%)				
PI	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

Fonte : Autor

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

Limite de detecção é a menor quantidade de analito “significativamente” diferente de um branco, uma vez que a substância presente na amostra pode ser detectado, mas não necessariamente quantificada, também podendo ser chamado de limite inferior de detecção (Harris, 2008). Quando se deseja analisar amostras com concentrações pequenas, por exemplo, análise de traços e contaminantes, é necessário possuir valores mais baixos possíveis, aumentando a sensibilidade do método (Nascimento et al., 2018).

Limite de quantificação é a menor quantidade do analito, que pode ser medida pelo método analítico, com níveis aceitáveis de precisão e exatidão. Tanto o LD, quanto o LQ podem ser obtidos por procedimento baseado na avaliação visual e aferição de área, sinal ou ruído, ou no desvio do padrão da amostra e nas inclinações de curva analítica. Sabendo-se que a técnica mais utilizada é a relação em sinal-ruído, apesar das determinações cromatográficas se tornarem ineficiente, porque as condições cromatográficas afetam o LD e LQ. Portanto, neste estudo foram usados os parâmetros de curva analítica que foram especificadas pelas seguintes equações pré-estabelecidas pela ANVISA (2003).

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

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

s = Estimativa do desvio padrão da resposta.

S = Coeficiente angular da reta.

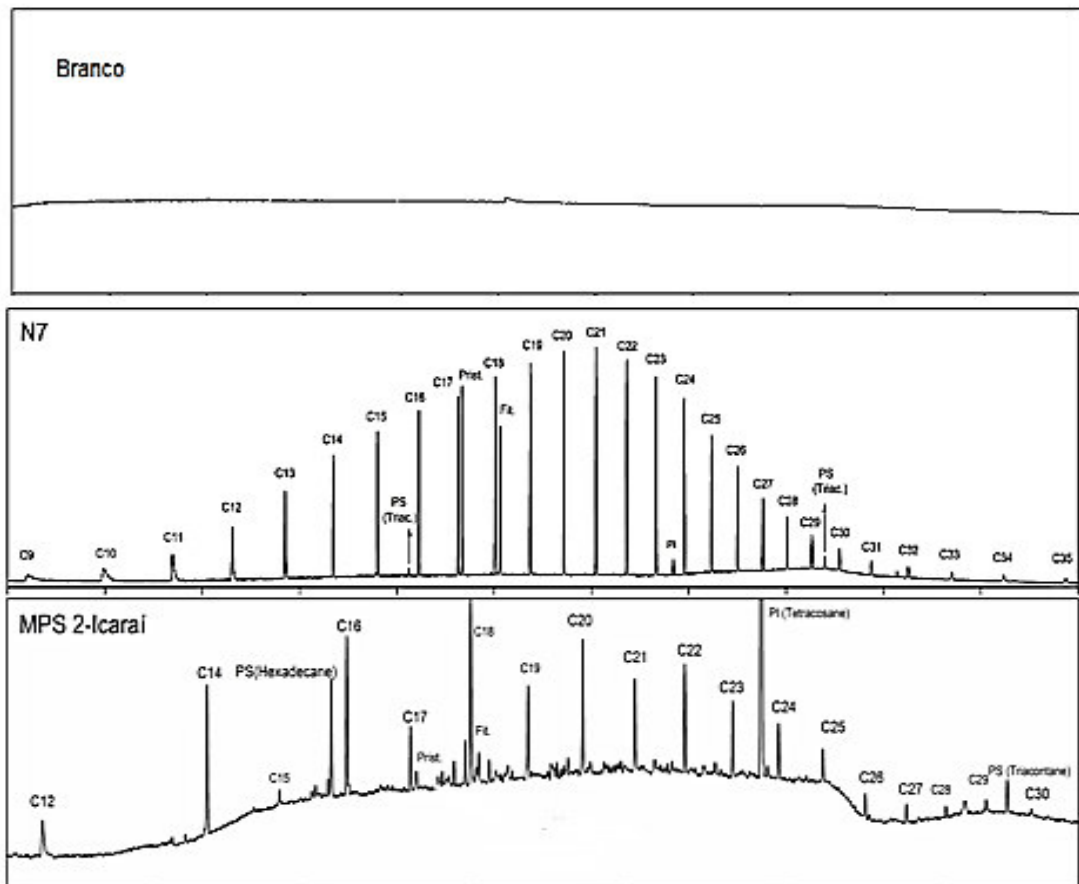
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Figuras de mérito analítico para hidrocarbonetos alifáticos

5.1.1 Seletividade

A inspeção visual dos cromatogramas das amostras do branco, solução padrão e amostra, revela-nos a presença de picos bem resolvidos com respectivos tempos de retenção da amostra similares ao composto padrão. Portanto, os resultados foram positivos apresentando seletividade satisfatória.

Figura 12 – Cromatogramas do branco (solvente), padrão analítico e amostra obtidos por cromatografia gasosa.



Fonte: Autor

5.1.2 Recuperação

A recuperação dos PS deuterados nas amostras variou no intervalo 1,59 - 69,63% para o hexadecane e 12,02 - 503,85% para o triacontane. Esses valores discrepantes diferentes de 100 %, evidenciam que o método é afetado por efeito matriz sobre o composto adicionado na amostra. Ainda, durante os procedimentos deve ter ocasionado o processo de degradação dos analitos, assim, estes podendo estarem presentes na amostra em diferentes formas químicas (NASCIMENTO, 2018). Para análise de resíduos, o intervalo aceitável é entre 70 e 120 % e, em amostras complexas, como em amostras ambientais, o valor pode está na faixa de 50 a 120% com precisão de até ± 15 % (RIBANI et al., 2004).

Consideração: Para determinar as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos, foram utilizadas apenas as recuperações aceitáveis.

Tabela 4 – Percentuais de recuperação (%rec) para os PS nas amostras.

Amostras	Hexadecane	Triacontane
MPS 1	69,63	526,92
MPS 2	10,23	77,40
MPS 3	1,59	12,02
MPS 4	53,24	402,88
MPS 5	69,13	503,85

Fonte: Autor

5.1.3 Precisão em função da repetibilidade

Na tabela seguinte, encontram-se os respectivos cálculos de %CV e DP para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos, no qual os valores %CV variaram entre 0,0067-0,739 %. Os valores de %CV requeridos são de 1 a 2% quando é analisado compostos em macro (quantidades). Em amostras complexas a nível de traços, os valores aceitos são de até 20%. Desta forma, pode-se concluir que os resultados obtidos foram precisos, tanto na quantidade injetada, quanto na resposta do instrumento.

Tabela 5 – Precisão do método de n-alcenos

Alcanos	DP	%CV	Alcanos	DP	%CV
n-C9	1,369	0,675	n-C21	3,824	0,338
n-C10	0,782	0,424	n-C22	2,738	0,243
n-C11	1,104	0,429	n-C23	1,289	0,134
n-C12	1,174	0,391	n-C24	0,599	0,0067
n-C13	1,258	0,319	n-C25	1,077	0,149
n-C14	1,383	0,33	n-C26	1,767	0,282
n-C15	1,499	0,32	n-C27	2,099	0,408
n-C16	1,655	0,309	n-C28	2,126	0,472
n-C17	1,884	0,321	n-C29	2,025	0,724
Pristano	1,923	0,323	n-C30	2,239	0,678
n-C18	4,303	0,434	n-C31	1,585	0,739
Fitano	3,964	0,422	n-C32	1,151	0,623
n-C19	4,458	0,43	n-C33	0,869	0,584
n-C20	4,306	0,384	n-C34	0,632	0,401

Fonte: Autor

5.1.4 Determinação da linearidade

Segundo o (Brito, 2003), o coeficiente de correlação linear (r) apresenta uma correlação linear fortíssima quando se encontra na faixa de $0,91 < R < 0,99$. A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90.

A tabela seguinte mostra os tempos de retenção e a faixa linear de trabalho de todos os analitos monitorados neste estudo e os resultados do coeficiente de correlação.

Tabela 6 – Faixa linear de trabalho dos n-alcenos e isoprenóides.

Compostos	Tempo de retenção	Faixa de trabalho (mg/L)	R	Compostos	Tempo de retenção	Faixa de trabalho (mg/L)	R
n-C9	6,31	0,5 - 20	0.99	n-C21	35,37	0,5 - 20	0.99
n-C10	10,28	0,5 - 20	0.99	n-C22	36,94	0,5 - 20	0.99
n-C11	13,69	0,5 - 20	0.99	n-C23	38,45	0,5 - 20	0.99
n-C12	16,74	0,5 - 20	0.99	n-C24	39,9	0,5 - 20	0.99
n-C13	19,43	0,5 - 20	0.99	n-C25	41,29	0,5 - 20	0.99
n-C14	21,89	0,5 - 20	0.99	n-C26	42,63	0,5 - 20	0.99
n-C15	24,16	0,5 - 20	0.99	n-C27	43,92	0,5 - 20	0.99
n-C16	26,29	0,5 - 20	0.99	n-C28	45,16	0,5 - 20	0.99
n-C17	28,29	0,5 - 20	0.99	n-C29	46,44	0,5 - 20	0.99
Pristano	28,5	0,5 - 20	0.99	n-C30	47,88	0,5 - 20	0.99
n-C18	30,19	0,5 - 20	0.99	n-C31	49,54	0,5 - 20	0.99
Fitano	30,45	0,5 - 20	0.99	n-C32	51,47	0,5 - 20	0.99
n-C19	32	0,5 - 20	0.99	n-C33	53,76	0,5 - 20	0.99
n-C20	33,72	0,5 - 20	0.99	n-C34	56,48	0,5 - 20	0.99

Fonte: Autor

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

O limite de detecção variou de 0,001 – 0,046 ng.g⁻¹ e para o limite de quantificação variaram de 0,002 – 0,1032 ng.g⁻¹. Esses dados se mostraram inferiores aos estudos realizados por (FERNANDES, 2016) com LD (2,155 – 6,147) ng.g⁻¹ e LQ (1,631 – 25,997) ng.g⁻¹. Para se obter um método mais sensível, valores de limite de detecção mais baixos possíveis são os mais almejados. Dessa forma, os resultados obtidos neste estudo demonstra ser satisfatórios.

Tabela 7– Limite de Detecção e Quantificação dos n-alcenos.

Compostos	LD (ng.g⁻¹)	LQ (ng.g⁻¹)	Compostos	LD (ng.g⁻¹)	LQ (ng.g⁻¹)
n-C9	0,011	0,0345	n-C21	0,011	0,0022
n-C10	0,01	0,0019	n-C22	0,003	0,0006
n-C11	0,01	0,0305	n-C23	0,01	0,002
n-C12	0,007	0,0221	n-C24	0,019	<LD
n-C13	0,003	0,0091	n-C25	0,013	0,0025
n-C14	0,001	0,0035	n-C26	0,003	0,0006
n-C15	0,009	0,0273	n-C27	0,012	0,0024
Hexadecane	0,034	0,1032	n-C28	<LD	<LD
n-C16	0,004	0,0124	n-C29	0,024	0,0049
n-C17	0,001	0,0039	n-C30	0,035	0,007
Pristano	0,002	0,0053	n-C31	0,026	0,0052
n-C18	0,001	0,0016	n-C32	0,046	0,0092
Fitano	0,001	0,0031	n-C33	0,07	0,0141
n-C19	<LD	0,0007	n-C34	0,111	0,0225
n-C20	0,002	0,0003			

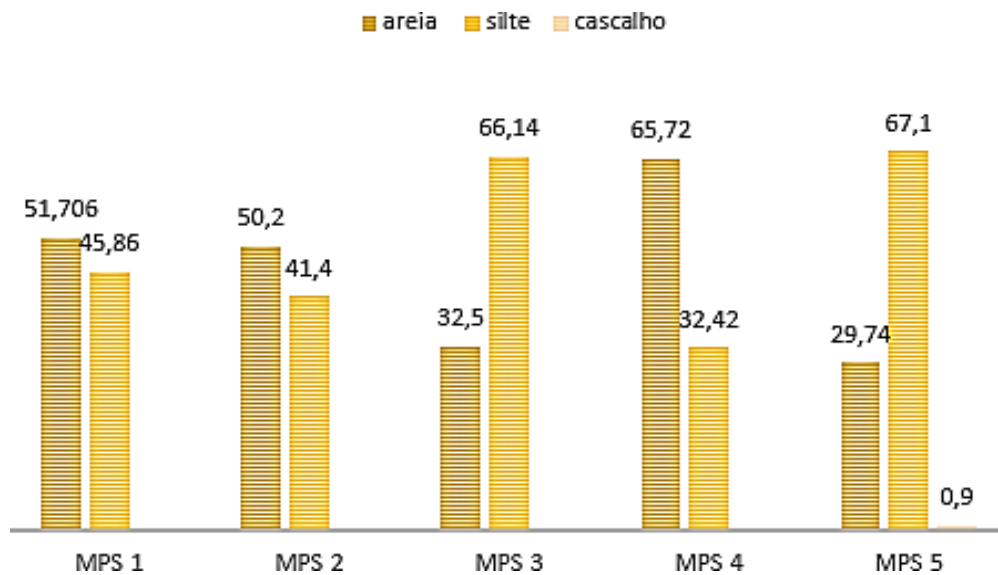
Fonte: Autor

5.1 Granulometria

A determinação granulométrica dos sedimentos fornece informações sobre as fontes, a dispersão do tamanho do grão, pois é neles que as substâncias orgânicas possuem facilidade de serem adsorvidos. Em zonas praieiras, onde se encontram partículas mais finas, que possuem uma maior área de superfície, portanto, a presença de vários compostos, principalmente contaminantes podem ser elevados (Zannardi, 1999).

Os pontos foram analisados com base nas seguintes frações: cascalho, areia, e lama (silte + argila). Os resultados variaram entre 29,74%(MPS 5) e 51,71 % (MPS 1) para a fração de areia; 32,42 %(MPS 4) e 67,10 % (MPS 5) para a fração de silte argila e apenas 0,90% (MPS 5) apontou a porção de cascalho. Ao longo de faixa litorânea, foi constatado um maior domínio de fração arenosa em comparação com a porção lamosa, indicando serem sedimentos de alta energia e bem selecionados (Oliveira, 2016).

Figura 13 - Frações granulométricas dos sedimentos.



Fonte : Autor

Tabela 8 - Distribuição granulométrica em relação à localidade.

Localização	Pontos	Classificação do sedimento	Grau de seleção	Assimetria
Ícarai	1	Areia média	Bem selecionado	Negativo
	2	Areia média	Moderadamente selecionado	Positivo
Tabuba	3	Areia fina	Bem selecionado	Negativo
	4	Areia média	Bem selecionado	Negativo
Cumbuco	5	Areia Fina	Moderadamente selecionado	Positivo

Fonte : Autor

Observa-se que o grau de seleção nas regiões analisadas, foi classificado como moderadamente selecionados e bem selecionados que é característico de sedimentos de praias. A influência das ondas, marés e ventos contribui para a constante transportação das partículas e naturalmente são selecionadas por tamanho. Areias de dunas e praias são selecionados,

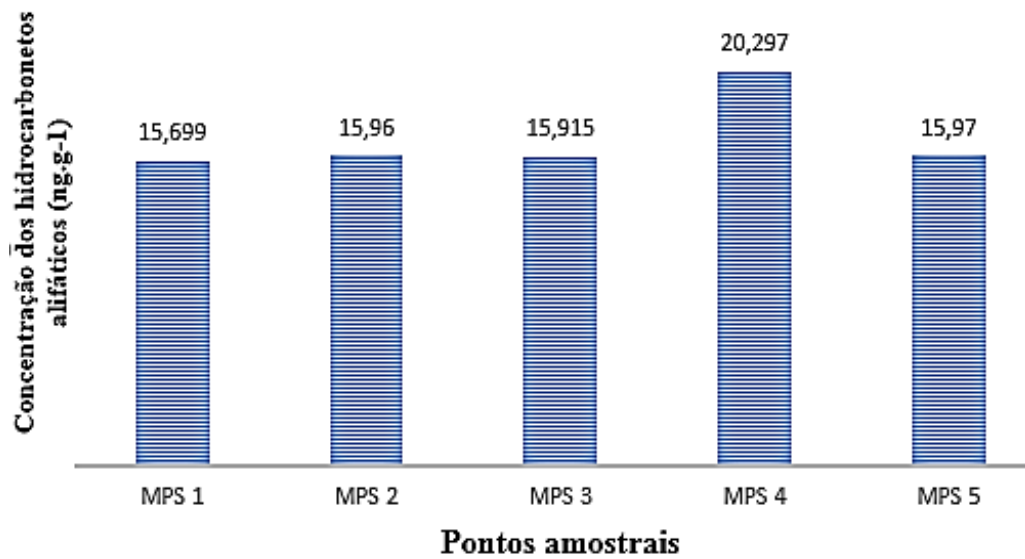
enquanto em rios apresenta alta dispersão de granulometria, isso ocorre devido a fenômenos costeiros que são bem mais impactantes (MARTINS, 1965).

Os valores da curva granulométrica apresentaram distribuições com assimetria positiva MPS (2 e 5) e assimetria negativa para o MPS (1,3,e 4). Assimetria negativa indica que o local de Tabuba e a área do Ícarai, na sua matriz sedimentar estava isento de compostos interferentes causados por agentes costeiros. Em contrapartida, a assimetria positiva apresentada no Cumbuco é explicada pela proximidade da área com o Complexo Industrial do Porto do Pecém, onde ocorre o descarte de resíduos, assim, transportando sedimentos fluviais para a praia (FRIEDMAN, 1961).

5.2 Distribuição de hidrocarbonetos Alifáticos

Os n-alcenos e isoprenóides foram determinados quantitativamente pelo CG-FID do n-C9 ao n-C34 e suas concentrações totais variaram entre 15,699 - 20,297 ng.g⁻¹ (Figura 14). Em todas as amostras analisadas, detectaram-se os níveis da série n-C14 até n-C18, tendo ressalto maior de concentração nas amostras do MPS 4 (20,297 ng.g⁻¹) e os outros pontos apresentaram concentrações parecidas na faixa de 15,699 - 15,960 ng.g⁻¹ e da série do n-C20 até n-C29, com exceção dos níveis nC30 - nC34 e nC9 - nC11 que não foram revelados. Amostras que apresentam concentrações de 100 ng.g⁻¹, indica contaminação ambiental e <10 ng.g⁻¹ pouca ou nenhuma contaminação (READMAN et al., 2002). Dessa forma, considera-se que as amostras estão levemente constituídas por algum aporte.

Figura 14 - Somatório das concentrações.



Fonte : Autor

Observou-se que em todos os pontos houve domínio das séries do n-C15, n-C16 e n-C17 e em todos as regiões do MPS 1, MPS 2, MPS3, MPS 4 e 5. O MPS 2 e o MPS 4 apresentaram os maiores níveis de cadeia curta com n-C12, n-C15, n-C16, n-C17, consecutivamente.

Tabela 9 - Distribuição dos n-alcenos em relação à localidade.

Localidade	Pontos	Σ n-alcenos (ng.g ⁻¹)	Série dominante	MH
Icaraí	1	15,699	n-C12, n-C15, n-C16 e n-C17	25
	2	15,960	n-C12, nC15, n-C16 e n-C17 e n-C22.	32
Tabuba	3	15,915	n-C12, n-C15, n-C16 e n-C17	32
	4	20,297	n-C12, nC15, n-C16 e n-C17 e n-C22	22
Cumbuco	5	15,970	n-C12, nC15, n-C16, n-C17, n-C18 e n-C22	29

Fonte : Autor

MH = Maior série dominante.

Tabela 10 - Concentrações individuais dos n-alcenos e isoprenóides.

Compostos	MPS 1 (ng.g⁻¹)	MPS 2 (ng.g⁻¹)	MPS 3 (ng.g⁻¹)	MPS 4 (ng.g⁻¹)	MPS 5 (ng.g⁻¹)
n-C9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C10	<LD	<LD	0,145	<LD	<LD
n-C11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-C12	3,193	3,197	3,198	3,197	3,195
n-C13	<LD	<LD	<LD	2,354	<LD
n-C14	0,321	0,328	0,314	2,366	0,328
n-C15	2,678	2,679	2,678	2,679	2,679
n-C16	2,915	<LD	2,916	2,915	0,103
n-C17	2,937	2,915	2,935	2,937	2,925
Pristano	1,087	2,94	1,088	1,087	1,087
n-C18	0,165	1,087	0,165	0,164	0,165
Fitano	0,08	0,165	0,08	0,08	0,8
n-C19	0,115	0,08	0,115	0,115	0,115
n-C20	0,149	0,115	0,148	0,148	0,149
n-C21	0,152	0,148	0,152	0,152	0,152
n-C22	1,504	0,152	1,504	1,505	1,504
n-C23	0,156	1,506	0,156	0,156	0,156
n-C24	0,152	0,156	0,152	0,152	0,152
n-C25	0,0076	0,152	0,008	0,008	0,008
n-C26	<LD	0,008	0,072	0,072	0,073
n-C27	<LD	0,073	0,061	0,062	0,062
n-C28	<LD	0,063	0,02	0,021	0,022
n-C29	<LD	0,022	0,077	0,076	0,083
n-C30	<LD	0,076	<LD	<LD	<LD
n-C31	<LD	<LD	0,125	<LD	<LD
n-C32	<LD	0,126	0,049	<LD	<LD
n-C33	<LD	0,126	<LD	<LD	<LD
n-C34	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Σ n-alcenos	15,699	15,960	15,915	20,297	15,970

Fonte : Autor

Ao analisar os pontos de Icaraí, Tabuba e Cumbuco, conclui-se que em todas as amostras foram evidenciados domínio de cadeias de n-alcenos curtos. Hidrocarbonetos de cadeias curtas (n-C15 a n-C19) são derivados de plantas aquáticas, como microalgas. O fitoplâncton é muito utilizado em impressões digitais como um indicador de fonte e caracteriza pela predominância do n-C17 (PHILP, 1985).

A presença do n-C15, n-C17 e n-C19 em microalgas e sedimentos marinhos, designa fontes biogênicas (VOLKMAN et al., 1997). Mas, ao estudar a variação dos n-alcenos individuais, inferiu-se que também os n-alcenos sem predominância de carbono, estavam presentes em grandes quantidades em sedimentos. Ou seja, esses n-alcenos originaram de microalgas (BIEGER et al., 1997).

O número par de átomos de carbonos n-C22 ao n-C30 é originado de ceras epicuticulares de plantas terrestres. A maior concentração do homólogo n-C24 encontrou-se na região de Tabuba que supostamente foi acumulado sobre condições climáticas mais secas. Esse alcano registra o surgimento de cianobactérias, conhecidos por serem principais produtores de matéria orgânica (MEYERS, 2003).

Em resumo, as concentrações de n-alcenos trazem várias informações, tais como a composição do material vegetal que permitem identificar as fontes terrestres, marinhas ou aquáticas e petrogênicas ao longo da zona litorânea. Além disso, observa-se que as concentrações predominantes nas amostras de sedimento foram de cadeia curta com números ímpares (n-C15 e n-C17) em relação aos pares. Estudos realizados por (JANSEN et al., 2008) deduziram que as plantas não são os principais produtores de n-alcenos de cadeia curta nos solos, mas sim dos principais produtores de nutrientes (microrganismos) ou de fontes de contaminação e mineralogia (KUHN et al., 2010).

Em princípio, as concentrações de hidrocarbonetos determinadas neste estudo foram comparadas com a literatura de outras faixas litorâneas em ponto regional, nacional e internacional (Tabela 11). Esses valores mostram-se próximos as concentrações de alcenos do estuário de Amazonas com 22,2 a 258,9 ng.g⁻¹ e próximos ao estuário do Rio Itajaí-Açu com 0,5 - 69,7 ng.g⁻¹. Mas encontram-se inferiores aos registrados na zona costeira de Fortaleza 1141,39 - 287642,37 ng.g⁻¹, isso deve-se ao aporte n-alcenos trazidos pelo rio Ceará e pelo rio Cocó que possuem altos níveis de poluição.

Tabela 11– Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos ao redor do mundo.

Área de estudo	Concentração n-alcenos (ng.g ⁻¹)	Referências
Zona litorânea de Icarai, Tabuba e Cumbuco	15,70-20,30	Neste estudo
Nacional		
Porto do Mucuripe, Fortaleza	1141,39 - 287642,37	(OLIVEIRA, 2016)
Estuário do Amazonas	22,2-258,9	(CARNEIRO et al.,2018)
Estuário do Rio Itajaí-Açu	0,5-69,7	(FRENA et al.,2016)
Internacional		
Praia de Bahregan, Irã	405-220.626	(DASHTBOZORG et al.,2019)
Estuário do Rio Amarelo,China	321,14±122,86	(WANG et al., 2017)
Mar vermelho, Egito	33,97 -553,48	(ALY SALEM et al., 2014)

Fonte: Autor

5.3 Estimativas de fontes

A finalidade de determinar a composição dos hidrocarbonetos alifáticos é distinguir e obter informações sobre as diferentes fontes, sejam terrestres, marinhas ou aquáticas e petrogênicas, logo, as razões de diagnóstico foram calculadas de modo a fornecer uma visão geral do ambiente de estudo, bem como a influência de atividades antropogênicas ou biogênicas.

Neste estudo, para analisar a estimativa de fontes dos n-alcenos e isoprenóides foram utilizadas razões apropriadas para identificar os aportes dos hidrocarbonetos apresentados na tabela 12.

Tabela 12 -Razões de diagnóstico utilizadas neste estudo.

Alifáticos	Razão	Fontes
Pristano/Fitano	~1	Óleo <i>in natura</i>
Pristano/n-C17	>1	Óleo recente
Fitano/n-C18	>1	Óleo recente
RTA	>1	Terrígenas
	<1	Marinhas
IPC	>1	Natural
	<1	Antrópico

Fonte: Autor

Tabela 13 -Razões de diagnóstico para os hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides.

Alifáticos	MPS 1	MPS 2	MPS 3	MPS 4	MPS 5
Pri/Fit	13,562	13,5616	13,5839	13,5716	13,578
Pri/n-C17	0,37	0,3698	0,3706	0,3701	0,3705
Fit/n-C18	<LD	0,4872	0,4863	0,4865	0,6489
BMM/AMM	6,9626	6,3512	6,1323	8,2107	6,2248
RTA	6,6797	0,0463	0,0459	0,024	0,051

Fonte: Autor

As razões pristano/fitano apresentaram em todas as amostras valores maiores 1, na faixa de 13,562 a 13,578 ng.g^{-1} indicando contribuição de hidrocarbonetos biogênicos. As razões Pri/ n-C17 e Fit/n-C18 foram usadas para avaliar a presença do óleo e degradação microbiana. A cinética de biodegradação dos n-alcanos é mais rápida que as dos isoprenoides (pristano e fitano), valores baixos para esses índices indicam presença de óleo degradado e valores > 1 , entrada de óleo recente e ~ 1 apontam fonte biogênica aquática e terrestre (COMMENDATORE et al., 2012). No entanto, em sedimentos não contaminados a razão está entre 3 e 5 (STEINHAUER et al., 1992). Em todas as regiões apresentou razões Pri /n-C17 e Fit / n-C18 valores abaixo de 1, ou seja, 0,371 a 0,649 ng.g^{-1} sinalizando a presença de óleo degradado, que possivelmente advém do transporte marítimo do Porto do Pecém.

A razão terrígeno/aquático (RTA) é a medida das quantidades relativas das fontes da matéria orgânica terrígena e aquática que exerce influência sobre o sedimento. Portanto, é calculado a razão das somas das concentrações de n-alcanos de cadeia longa (n- C27 + n-C29 + n-C31), usado como uma medida de entrada de n-alcanos de plantas terrestres e a soma dos n-alcanos curtos (n-C15 + n-C17+ n-C19), indicando alcanos aquáticos (CRANWELL; EGLINTON; ROBINSON, 1987). O RTA variou de 0,0241- 6,6796 ng.g^{-1} .

Somente o MPS 1 (Ícarai) apresentou maiores valores de RTA, então os alcanos desta área são nativos de fontes terrígenas. Entretanto, o restante das amostras exibiu baixas concentrações de RTA. No estudo realizado no estuário de Fortaleza por (OLIVEIRA, 2016), quando essas razões se encontram baixas apontam indícios de fontes marítimas.

Outro índice utilizado para identificar se os compostos são de origem aquática ou terrestre é BMM/AMM. É avaliado através da razão entre os n-alcanos que possuem baixo peso molecular (\leq n-C20) e alto peso molecular (\geq n-C21) (COMMENDATORE et al., 2012). Valores menores que 1 indica contaminação de origem pirolítica (SOCLO et al., 2000). As amostras dos sedimentos apresentaram valores maior que 1, variaram de 6,132 – 8,211 indicando aporte aquático além de apontar para a presença de óleo recente (WANG et al., 2006).

O Índice de preferência de carbono (IPC) têm sido amplamente utilizado para evidenciar as diferentes fontes de hidrocarbonetos alifáticos. O IPC é calculado por meio da razão de n-alcanos ímpares de n-C25 a n-C33 dividido pela série de n-alcanos pares de n-C26 a n-C34. As plantas superiores terrestres e sedimentos não contaminados apresentam valores de IPC > 1 entre 3 e 6, enquanto que valores de IPC maior que 1 ou próximo a 1 indica a presença de n-alcanos do petróleo e atividades antropogênicas (SIMONEIT, 1996;

COLOMBO et al., 1989). Os valores de IPC variaram entre 0,032 ng.g⁻¹ para o MPS 1 e 1,426 ng.g⁻¹ para o MPS 3. Em todas as amostras de sedimento foram identificados valores baixos de ICP, indicando contribuição relativa tanto da poluição de petróleo, quanto de bactérias.

5.4.1 Análise qualitativa de fontes de contaminação pela Mistura complexa não resolvida (UCM)

A mistura complexa não resolvida (UCM) é a mistura de diversos hidrocarbonetos de cadeia ramificada e cíclica incapazes de ser separados pela técnica de cromatografia unidimensional. Estes compostos são identificados quando a linha de base está elevada no cromatograma (ABOUL-KASSIM, 1996).

A presença de UCM em cromatogramas de óleos biodegradados é uma característica comum, logo este é um forte indicativo concludente de contaminação por petróleo em amostras de águas ou sedimentos. A elevação da linha de base ainda pode ser provida por derramamento de óleos agudos e crônicos, escoamento urbano, deposição atmosférica e efluentes industriais (FRYSENGER et al., 2003).

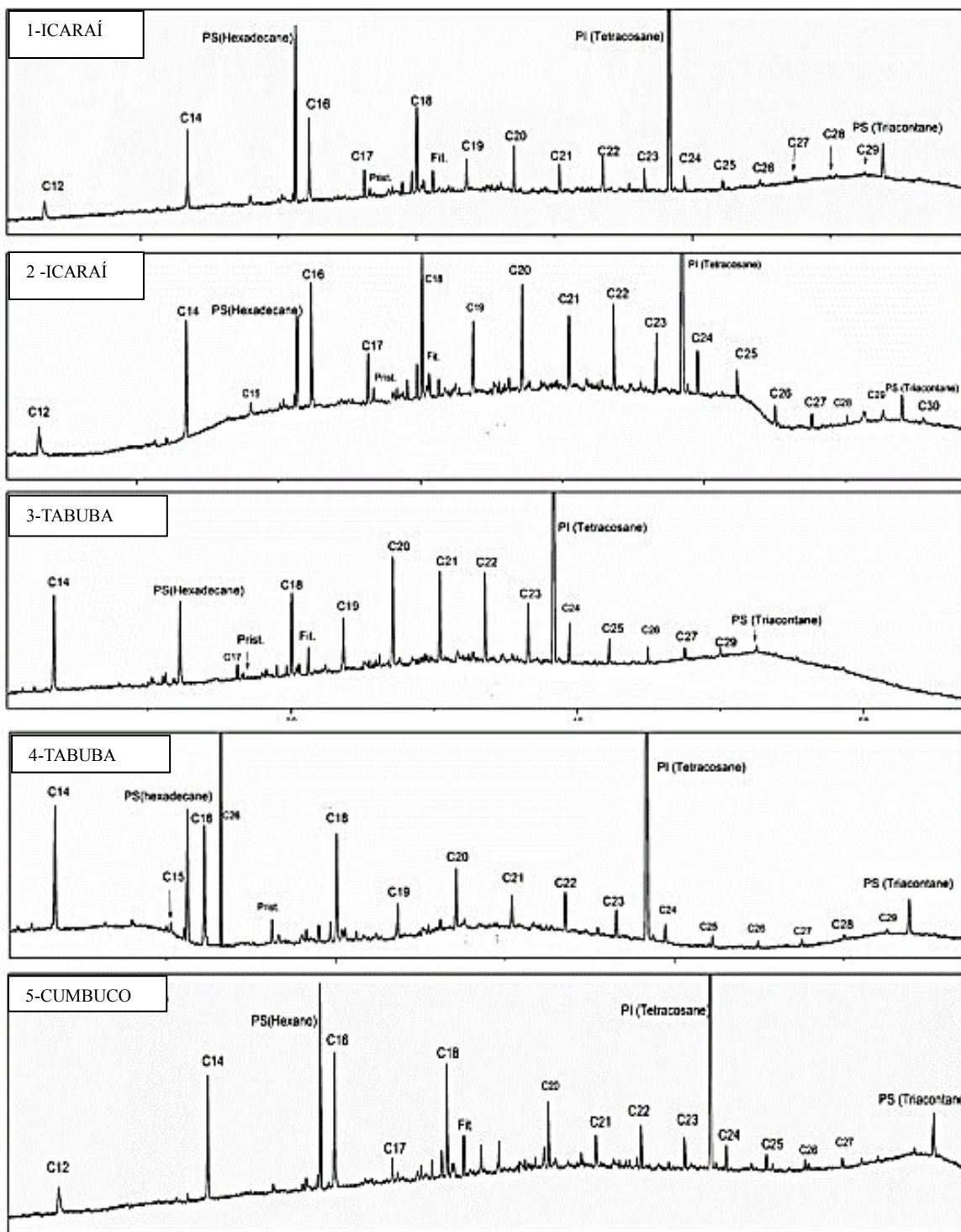
Em amostras contaminadas por óleo leve, torna-se difícil discernir se os cromatogramas estão condensados ou advém de substâncias derivadas do petróleo, portanto, a escala vertical do pico de n-alcano são expandidas. Outro fator que exerce forte influência na visualização da UCM, está na degradação bacterianas dos n-alcenos, seguida pelo alcanos ramificados. Isso faz com que os picos não resolvidos pelo CG sejam aprimorados (NATIONS & PROGRAMME, 1992).

Na tabela seguinte, os cromatogramas das 5 amostras de sedimentos foram obtidos. Observa-se que o MPS 2 (Icaraí) apresentou uma maior elevação de pico base inesperada do n-C14 até ao n-C25, ou seja, indicando uma mistura complexa não resolvida. Esse fato é explicado devido ao respectivo ponto de coleta ser próximo ao canal de esgotamento sanitário, em que são introduzidos vários tipos de efluentes tanto doméstico, quanto industriais.

Cada sedimento tem diferentes fontes e tipos de contaminação, o MPS 4 tem uma saliência distinta de UCM. O sedimento de Tabuba apresentou um abaixamento da linha base a partir do n-C15 e em diante se elevou dos n-alcenos de cadeias curtas. O ponto de coleta se encontra próximo a uma ponte de concreto. Os pontos MPS 1 (Icaraí) e MPS 5 (Cumbuco) tiveram a distribuição de n-alcenos parecidos. O MPS 1 foi coletado próximo a uma área de descarte de lixo e o MPS 5 próximo a barraca de praias. Essas estimativas

de fontes de contaminação por UCM fornece poucas informações sobre suas composições, sendo impossível a avaliação da biodegradação e intemperismo (FRYNSGER, 2003).

Figura 15 – Cromatogramas obtidos das amostras de sedimento.



Fonte : Autor

6 CONCLUSÃO

Os métodos utilizados nesse estudo se mostraram ser eficientes, permitindo fornecer os primeiros dados sobre as concentrações, distribuição e fontes de hidrocarbonetos alifáticos na zona litorânea de Icarai, Tabuba e Cumbuco.

Através da técnica cromatográfica foi possível qualificar e quantificar a presença e as concentrações de hidrocarbonetos totais além das razões de diagnóstico dos n-alcenos e isoprenóides. A assinatura desses n-alcenos permitiu definir o Índice de preferência de carbono (IPC), sinalizando que a extensão das três praias possui fonte mista de origens bacterianas, planctônicas e contribuições de petróleo. A avaliação das outras razões Pri/n-C17 e Fit/n-C18 apontaram a entrada de óleo recente que foi confirmado com a realização do índice de BMM/AMM.

Os níveis de concentração dos alifáticos totais mais altos foi observado no MPS4, Praia de Tabuba, com isso cogita-se que as principais fontes de contaminação devem-se ao acúmulo de resíduos sólidos e erosão ao longo da linha de praia.

A análise granulométrica dos sedimentos denota que as amostras são de granulometria de areia média a finos. A maior diferença de domínio encontra-se no MPS 4 com 65,72% de areia e 32,42 % de finos, apresentando maior concentração de n-alcenos. Os dados estatísticos informaram que o grau de seleção dos sedimentos variaram de moderadamente a bem selecionados, característico de areias de dunas e praias.

Em todas as amostras de sedimentos analisadas, apresentou-se o predomínio de n-alcenos ímpares de cadeia curta, respectivamente n-C15 e n-C17, indicando a contribuição de n-alcenos de plantas terrestres e fontes de contaminação.

A mistura complexa não resolvida (UCM) foi observada em todas as amostras, o que indica a presença de aporte petrogênico. Esse método visual revela poucas informações sobre a composição da UCM, com isso torna-se não conclusivo esses tipos de indícios. Em conclusão, a determinação dos hidrocarbonetos alifáticos no sedimento da zona litorânea de Taíba, Cumbuco e Icarai, apresentou características de ambiente levemente contaminado com presença de aporte tanto biogênico quanto petrogênico, uma região com presença de esgoto sanitário. Estudos posteriores serão realizados para avaliar a fonte de contaminação de UCM com mais detalhes utilizando a obtenção de caracterizações bidimensionais (CG x CG).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.

ALY SALEM, D. M. S., MORSY, F. A. E. M., EL NEMR, A., EL-SIKAILY, A., & KHALED, A. (2014). The monitoring and risk assessment of aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Red Sea, Egypt. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40(4), 333–348. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2014.11.003>.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/RE_899_2003.pdf/10773d22-ab7f473c-ab4e-6827dd5f4d42. Acesso em :12 jan.2021.

BIANCHI, T. S.; CANUEL, E. A. Chemical biomarkers in aquatic ecosystems. New Jersey: Princeton University Press, 2011.

BIEGER, T., ABRAJANO, T. A., HELLOU, J. 1997. Generation of biogenic hydrocarbons during a spring bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters. *Organic Geochemistry*. 26(3/4): 207-218.

BÍCEGO, M. C. et al. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and Sao Vicente Estuary System, Sao Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, n. 12, p. 1804-1816, 2006.

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.

CAVALCANTE, RIVELINO MARTINS (Org.). Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/55985>. Acesso em: 12 jan de 2021.

CAVALCANTE, E. O. Modernização seletiva do litoral: conflitos, mudanças e permanências da localidade do Cumbuco (CE). 2012.138 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará.

CAVALCANTE, R. M., SOUSA, F. W., NASCIMENTO, R. F., SILVEIRA, E. R., & FREIRE, G. S. S.(2009). The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. *Journal of Environmental Management*, 91(2), 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.020>Fortaleza, 2012.

CARNEIRO, C., GOMES, L., VIEIRA, G., SANTOS, E., CARDOSO, F., AUGUSTO, J., & CORRÊA, M.(2018). Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk. *Marine Pollution Bulletin*, 135(August), 769–775. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.053>.

COLOMBO, J. C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALLI, M., & CATOGGLO, J. A. (1989). Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23(7), 888–894. <https://doi.org/10.1021/es00065a019>.

COMMENDATORE, M. G., & ESTEVES, J. L. (2004). Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin*, 48(9–10), 910–918. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.11.015>.

COMMENDATORE, M. G., NIEVAS, M. L., AMIN, O., & ESTEVES, J. L. (2012). 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.

CRANWELL, P. A.; EGLINTON, G.; ROBINSON, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments – II. *Organic Geochemistry*, v. 11, n. 6, p. 513-527, 1987.

DA SILVA, MARIANA SOSA KANAAN. Determinação e otimização do clean up de n-alcanos em água, solo e sedimento por cromatografia gasosa: validação de metodologia.

2016. 52 p. Trabalho de conclusão de curso (Químico Industrial) - Universidade Federal Do Ceará, 2016.

DASHTBOZORG, M. *et al.* Quantitative evaluation of n-alkanes, PAHs, and petroleum biomarker accumulation in beach-stranded tar balls and coastal surface sediments in the shehr Province, Persian Gulf (Iran). v. 146, n. June, p. 801 – 815, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.023>.

DE LUCA REBELLO WAGENER, A., DE OLIVEIRA FARIAS, C., MOLINA, F. F., & DE LEMOS SCOFIELD, A. (2017). Hidrocarbonetos em sedimentos da bacia de campos **Wagener, A.L.R., Farias, C.O., Molina, F.F., Mauad, C.R., Scofield, A.L.

DE LIRA, C. W. P., FREIRE, G. S. S., SOARES JUNIOR, C. F. DE A., & MANSO, V. do A. V. (2015). Determinação da vulnerabilidade e da zona não edificante para as praias de Tabuba e Cumbuco município de Caucaia, Ceará, ne do Brasil. *Geociencias*, 34(2), 302–311.

DE PAULA, DAVIS PEREIRA; LEISNER, MELVIN MOURA; VASCONCELOS, Yan Gurgel; DE SOUSA, Francisco Rodrigo Cunha. Respostas morfológicas do sistema praia-duna a eventos de ressaca do mar. *REVISTA ELETRÔNICA DO PRODEMA*, Fortaleza, v. 14, n. 1, p. 165-180, 28 mar. 2021. DOI D.O.I: 1022411/rede2020.1401.11. Disponível em: www.revistarede.ufc.br. Acesso em: 11 mar. 2021.

FATEHIAN, S., JELOKHANI-NIARAKI, M., KAKROODI, A. A., DERO, Q. Y., & SAMANY, N. N. (2018). A volunteered geographic information system for managing environmental pollution of coastal zones: A case study in Nowshahr, Iran. *Ocean and Coastal Management*, 163(March), 54–65. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2018.06.008>.

FERNANDES, G. M. Caracterização de fontes de contaminação no semi-árido cearense, utilizando hidrocarbonetos de petróleo (Rio Acaraú – Ceará). 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

FRIEDMAN, G. M. Distinction between dune, beach, and river sands from their textural characteristics: *Journal of Sedimentary Petrology*, 1961, **31**: 514-529

FRENA, MORGANA; BATAGLION, A GIOVANA A.; SANDINI, SARA S.; KUROSHIMA, Katia N.; EBERLIN, Marcos N.; MADUREIRA, Luiz A. S. Distribution and Sources of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Itajaí-Açu Estuarine System in Brazil. *Sociedade Brasileira de Química*, v. 28, n. 4, ano 2017. Madureira, p. 603-614. DOI <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20160205>. Disponível em: Google scholar. Acesso em: 17 mar. 2021.

FRIEDMAN, G. M. Distinction between dune, beach, and river sands from their textural characteristics: *Journal of Sedimentary Petrology*, 1961, **31**: 514-529.

FRENA, M. et al. Assessment of anthropogenic contamination with sterol markers in surface sediments of a tropical estuary (Itajaí-Açu, Brazil). *Science of the Total Environment*, v. 544, p. 432-438, 2016a.

FRYSINGER, G. S. et al. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum- contaminated sediments. *Environmental Science Technology*, v. 37, n. 8, p. 1653-1662, 2003. FRY-SINGER, G. S. et al. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum- contaminated sediments. *Environmental Science Technology*, v. 37, n. 8, p. 1653-1662, 2003.

GOMES, A. D. O., & AZEVEDO, D. D. A. (2003). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *14*(3), 358–368. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000300004>.

GROB, R.L.; BARRY, E.F. *Modern practice of gas chromatography*. 4.ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

HARRIS, D. C. (2005). *Análise Química Quantitativa, 8ª edição - HARRIS, Daniel C..pdf* (p. 934).

HERRERA-HERRERA, A. V., LEIERER, L., JAMBRINA-ENRÍQUEZ, M., CONNOLLY, R., & MALLOL, C. (2020). Evaluating different methods for calculating the Carbon Preference Index (CPI): Implications for palaeoecological and archaeological research. *Organic Geochemistry*, *146*, 104056. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2020.104056>.

IPECE - Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Perfil Básico Municipal. Caucaia, 2017.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo 2020. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 fev 2021.

INMETRO. (2003). Orientações Sobre Validação De Métodos De Ensaio Químicos - Doq-Cgcre-008. *Instituto Nacional de Metrologia e Normalização e Qualidade Industrial*. http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_01.pdf.

JANSEN, B., HAUSSMANN, N. S., TONNEIJCK, F. H., VERSTRATEN, J. M., & VOOGT, P. De. (2008). Characteristic straight-chain lipid ratios as a quick method to assess past forest – páramo transitions in the Ecuadorian Andes. 262, 129–139. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2008.02.007>.

JAFFÉ, R. et al. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Organic Geochemistry*, v. 32, n. 4, p. 507-526, 2001.

KUHN, T. K., KRULL, E. S., BOWATER, A., GRICE, K., & GLEIXNER, G. (2010). Organic Geochemistry The occurrence of short chain n -alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils. *Organic Geochemistry*, 41(2), 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.08.00>.

MADUREIRA, L. A. S., & PICCININI, A. (1999). Lipids as indicators of paleoclimatic changes, II: terrestrial biomarkers. *Revista Brasileira de Oceanografia*, 47 (2), 115–125. <http://www.frea.com.br>. Frena, M. (n.d.). *Metodologia de Superfície de Resposta. Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de elementos-traço em amostras de sedimento estuarino*.

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.

MARTINS, L.R. Significance of skewness and kurtosis in environmental interpretation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1965, **35** (1): 768-770.

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

MEDEIROS, P. M.; BÍGECO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, n. 11/12, p. 892-899, 2004b.

OLIVEIRA, B. H. A. Diagnóstico da contribuição de fontes de poluição na costa de Fortaleza usando marcadores moleculares de petróleo e cromatografia bidimensional abrangente. 2016. 135 f. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) — Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. New Jersey:Prentice-Hall, 1993.

PFALZ, B. Sc. Gregor. Lateral transport of sediment and organic matter, derived from coastal erosion, into the nearshore zone of the southern Beaufort Sea, Canada. 2017. 87 p. Master's Thesis (Faculty of Environmental Sciences) - TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN, Potsdam, 2017.

RAVICHANDRAN, V. et al. Validation of analytical methods: strategies & importance. *Int. J. Pharmacy and Pharm. Sci.*, v.2, p. 18-22, 2010.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. *Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos*. E-book. Fortaleza. Imprensa universitária, 2018. 344p. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39260>. Acesso em: 22 dez de 2020.

READMAN, JW, FILLMANN, G., TOLOSA, EU., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, JP, CATINNI, C., MEE, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Poluição marinha Boletim*. 44(1): 48-62. [

RIBANI, M., GRESPLAN BOTTOLI, C. B., COLLINS, C. H., FONTES JARDIM, I. C. S., & COSTA MELO, L. F. (2004). Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27 (5), 771–780. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>.

STEINHAUER, M. S., & BOEHM, P. D. (1992). 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(4), 223–253. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(92\)90140-H](https://doi.org/10.1016/0141-1136(92)90140-H).

SAARI, E., PERÄMÄKI, P., & JALONEN, J. (2007). Effect of sample matrix on the determination of total petroleum hydrocarbons (TPH) in soil by gas chromatography-flame ionization detection. *Microchemical Journal*, 87 (2), 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.06.002>.

SIMONEIT, B. R. T. Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: ENGEL, M. H.; MACKO, S. A. *Organic Geochemistry: principles and applications*. New York: Plenum Press, 1993. p. 397-418. (Topics in Geobiology, 11).

SOCLO, H. H., GARRIGUES, P., & EWALD, M. (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40(5), 387–396. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00200-3).

SKOOG, D.A. et al. *Fundamentos de Química Analítica*. São Paulo: Cengage Learning, 2005. 1124 p.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guideline for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure Appl. Chem.*, v.74, n. 5, p.835-855, 2002.

THEVENON, F., ALENCASTRO, L. F. DE, LOIZEAU, J. L., ADATTE, T., GRANDJEAN, D., WILDI, W., & Poté, J. (2013). 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 sources. *Chemosphere*, 90(9), 2444–2452. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.002>.

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.

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, J.K., BARRET, 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(5/7): 1163-11.

WANG, Z., FINGAS, M., BLENKINSOPP, S., SERGY, G., LANDRIAULT, M., SIGOUIN, L., FOGHT, J., SEMPLE, K., & WESTLAKE, D. W. S. (1998). Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. *Journal of Chromatography A*, 809(1–2), 89–107. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00166-5).

WANG, Z., STOUT, S. A., & FINGAS, M. (2006). Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. *Environmental Forensics*, 7 (2), 105–146. <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>.

WANG, M., WANG, C., & LI, Y. (2017). Petroleum hydrocarbons in a water-sediment system from Yellow River estuary and adjacent coastal area, China: Distribution pattern, risk assessment and sources. *Marine Pollution Bulletin*, 122(1–2), 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.03>.