



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS**

**GABRIELLE MELO FERNANDES**

**Caracterização de fontes de contaminação no semi-árido cearense, utilizando  
hidrocarbonetos de petróleo (Rio Acaraú – Ceará)**

**FORTALEZA**

**2016**

**GABRIELLE MELO FERNANDES**

**Caracterização de fontes de contaminação no semi-árido cearense, utilizando hidrocarbonetos de petróleo (Rio Acaraú – Ceará)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos Tropicais.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino M. Cavalcante

**FORTALEZA**

**2016**

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

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

---

F399c Fernandes, Gabrielle Melo.  
Caracterização de fontes de contaminação no semi-árido cearense, utilizando hidrocarbonetos de petróleo (Rio Acaraú – Ceará) / Gabrielle Melo Fernandes. – 2016.  
97 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2016.  
Orientação: Prof. Dr. Rivelino M. Cavalcante.

1. Sedimentos. 2. HPAs. 3. Alcanos. 4. Biomarcadores do petróleo. I. Título.

CDD 551.46

---

**GABRIELLE MELO FERNANDES**

**Caracterização de fontes de contaminação no semi-árido cearense, utilizando hidrocarbonetos de petróleo (Rio Acaraú – Ceará)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos Tropicais.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Profª. Dr. Lidriana de Souza Pinheiro  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira  
Instituto Federal do Sertão Pernambucano (IF Sertão Pernambucano)

A Maris;  
E, principalmente, a todas as mães que  
estudam.

## AGRADECIMENTOS

É importante destacar que esse trabalho é o resultado de muitas mãos, de muito apoio e de muita compreensão por parte de todos que fizeram parte desses dois anos de mestrado.

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Irismar e Alber, que sempre foram a base de tudo. Deles, eu sempre tive apoio, incentivo, compreensão e a torcida mais fiel, que sempre acredita e acompanha. Não existem palavras para expressar minha gratidão. Então, meu sincero muito obrigada! Agradeço também as minhas irmãs lindas, Danielle e Giselle, pelo companheirismo, presença e apoio nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao Lucas por estar sempre do meu lado, me incentivando e acreditando em mim, até mesmo mais do que eu. Entramos nessa jornada juntos e estamos nos desafiando e buscando o nosso melhor sempre. Obrigada por desempenhar seu papel de pai tão maravilhosamente e, dessa forma, permitir que eu desempenhe meu lado profissional. Te amo!

Agradeço ao Prof. Dr. Rivelino Cavalcante pela compreensão e confiança durante esse trabalho, principalmente na reta final. Um obrigada especial as suas palavras de incentivo e ânimo bem no comecinho do mestrado. Elas continuam a ter um grande efeito na minha forma de encarar os fatos.

Agradeço a Teté, minha sogra mais que especial. Você possibilitou um tempo que eu não tinha e uma tranquilidade que eu precisava. Graças aos seus passeios e vários almoços, eu pude escrever e estudar em intervalos preciosos. Fica aqui também meu agradecimento a família Soares que me recebeu tão bem e com tanto carinho, além da compreensão nos meus momentos de ausência.

Esses momentos de ausência também foram frequentes na família Fernandes que tanto escutaram sobre essa dissertação. Obrigada por sempre me apoiarem a não desistir.

Agradeço aos queridos integrantes do Laboratório de Análise de Contaminantes Orgânicos (LACOr), que de alguma maneira ajudaram na realização desse trabalho. À Polly e à Marci, pelo companheirismo, risadas e muito trabalho de equipe dedicado às inúmeras bateladas. Ao Davi, Carlos, Felipe, Tanara e Tamires pelo apoio e trabalho braçal das várias colunas de clean-up e titulações. Ao André, pela injeção e análise das amostras durante o seu doutorado-sanduiche nos EUA. A Wersângela, Allyne e Ligia agradeço pela presença e conversas descontraídas. Muito Obrigada!

Agradeço aos técnicos e profissionais dos laboratórios parceiros pela disponibilidade em ajudar e esclarecer qualquer dúvida. Obrigada à Prof. Lidriana Pibheiro e à Cida do Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG), à Profa. Oscarina Viana, à Prof. Regine Vieira e à Cris do Laboratório de Microbiologia Ambiental e do Pescado (LAMAP) e ao Prof. Ronaldo Nascimento e ao Vitor do Laboratório de Análise de Traços (LAT).

Meus agradecimentos à banca examinadora, Prof. Rivelino, Profa. Lidriana e ao Prof. André, pelos seus comentários, atenção e disponibilidade para a melhora desse trabalho.

A CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro tão importante nesta jornada pela vida acadêmica.

## RESUMO

A distribuição, a composição, as fontes e os fatores que controlam a acumulação e distribuição dos HPAs, alcanos, isoprenóides (pristano e fitano) e biomarcadores do petróleo (hopanos e esteranos) foram investigados nos sedimentos superficiais e em um perfil sedimentar no rio Acaraú, que representa a segunda maior bacia do Ceará. Nos sedimentos superficiais, o somatório da concentração da série de n-alcenos C<sub>10</sub>-C<sub>38</sub> variou de aproximadamente 3.000 ng.g<sup>-1</sup> a 8.000 ng.g<sup>-1</sup>, com uma média de 5.405,77 ng.g<sup>-1</sup>; já o somatório dos 16 HPAs prioritários da USEPA variou de 141,43 ng.g<sup>-1</sup> (ACR3) a 2077,20 ng.g<sup>-1</sup> (ACR5). Por sua vez, os hopanos variaram de <LD (ACR3) a 67,87 µg.g<sup>-1</sup> (ACR6), com destaque para o C29-hopano (NH) e os esteranos apresentaram valores variando de <LD a 23,27 µg.g<sup>-1</sup> (ACR4), com destaque para o C28αββ (S/R). Para a caracterização das fontes primárias na bacia do Acaraú foram utilizadas várias razões diagnósticas como  $\sum$  HPAs (4-6 anéis)/ $\sum$  HPAs16, BaA/(BaA +Cri), IP/(IP+BghiP), Fen/Ant, Fltr/Pir, % Per/5 anéis, CPI (15-19), CPI (25-33), nC17/Pr, nC18/Fit e Pr/Fit. De acordo com os índices preferenciais de carbono, a maioria das estações apresentou IPC ~ 1, o que caracteriza possível fonte de derivados do petróleo, o que foi confirmado pela presença de hopanos e esteranos na maioria das estações. Por outro lado, a análise dos HPAs retornou fontes primárias pirolíticas que podem ser relacionadas com as queimadas na região, utilização de lenha como fonte de energia e emissões veiculares. No que diz respeito a avaliação do risco potencial para o ecossistema, a maioria das estações ficou abaixo do menor nível (TEL) estabelecido pela agência ambiental canadense com baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. Somente na estação ACR8, os compostos fluoreno e dibenzo(a,h)antraceno apresentaram possíveis efeitos adversos na biota. O registro histórico no estuário do rio Acaraú revelou a predominância de fontes pirolíticas em camadas mais profundas, provavelmente relacionadas ao incentivo da utilização de lenha como fonte de energia na década de 70, devido a crise do petróleo. Além disso, a deposição dos HPAs foi determinada pelo tamanho do grão e o pelo teor de carbono orgânico, com provável relação com a matéria orgânica adsorvida nos argilo-minerais.

**Palavras-chave:** Sedimentos. HPAs. Alcanos. Biomarcadores do petróleo.



## ABSTRACT

Distribution, composition, sources and factors controlling accumulation and distribution of PAHs, alkanes, isoprenoids (pristane and phytane) and oil biomarkers (hopanes and steranes) were investigated in surface sediments and in a sedimentary profile at Acaraú river which is the second largest drainage basin of Ceará. In surface sediments, the sum of the concentration of the series of C10 -C38 n-alkanes ranged from approximately 3,000 ng.g<sup>-1</sup>-8000 ng.g<sup>-1</sup>, averaging 5405.77 ng.g<sup>-1</sup>; since the sum of the 16 priority PAHs USEPA ranged from 141.43 ng.g<sup>-1</sup> (ACR3) to 2077.20 ng.g<sup>-1</sup> (ACR5). On the other hand, the hopanes ranged from <LOD (ACR3) to 67.87 µg.g<sup>-1</sup> (ACR6), especially the C29-hopano (NH) and steranes presented values ranging from <LOD to 23.27 ug .g<sup>-1</sup> (ACR4), highlighting the C28αββ (S / R). For the characterization of the primary sources in the basin of Acaraú were used various diagnostic ratios as  $\Sigma$  PAHs (4-6 rings) /  $\Sigma$  HPAs16, BaA / (BaA + Cri), IP / (IP + BghiP), Phe / Ant, Fltr / Pir% Per / 5 rings, CPI (15-19), CPI (25-33), nC17/Pr, nC18/Fit and Pr/Fit. According to the Carbon Preference Index, most stations showed CPI ~ 1, which features possible source of oil derivatives, which was confirmed by the presence of hopanes and steranes at most stations. Moreover, analysis of PAH returned pyrolytic primary sources that can be related to the burning activities in the region, as the use of wood for cooking and energy source and vehicle emissions. Regarding the assessment of the potential risk to the ecosystem, most stations were below the lower level (TEL) established by the Canadian Environmental Agency with low probability of adverse effects to biota. Only at ACR8 site, the compounds fluorene and dibenzo(a,h)anthracene had possible adverse effects on biota. The historical record in the estuary of the River Acaraú revealed the predominance of pyrolytic sources in deeper layers, probably related to encouraging the use of wood as an energy source in the seventies due to the oil crisis. Furthermore, the deposition of PAHs was determined by the grain size and the organic carbon content, with a probable relationship with the organic matter adsorbed in the clay minerals.

Keywords: Sediment. PAHs. Alkanes. Petroleum Biomarkers.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura básica dos n-alcenos.....	17
Figura 2. Degradação do fitol e os isoprenóides formados (pristano e fitano).....	18
Figura 3 - Estrutura química dos hopanos e esteranos. ....	20
Figura 4 - Principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos alquilados. ....	22
Figura 5 - Principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais. ....	23
Figura 6 - Série histórica da população absoluta dos municípios estudados.....	30
Figura 7 - Série histórica do percentual da população urbana nos municípios estudados.....	31
Figura 8 - Evolução da frota veicular nos municípios estudados. ....	32
Figura 9 - Olaria artesanal no município de Cruz. ....	33
Figura 10 - Mapa de localização das estações de coleta de sedimento superficial e do perfil sedimentar.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 11 - Abertura do testemunho e divisão em seções. ....	35
Figura 12 - Análise granulométrica. a. sedimentos para a estufa; b. pipetagem. ....	36
Figura 13 - Etapas do clean-up. a.Rota-evaporador FISATOM 801; b. extratos reduzidos a 1 mL; c. Coluna de clean-up e d. eluato pronto para a injeção no CG.....	40
Figura 14 - Etapas da análise de hidrocarbonetos no sedimento do rio Acaraú.....	42
Figura 15 - Análise granulométrica dos sedimentos superficiais. ....	46
Figura 16 - Análise granulométrica do perfil sedimentar.....	47
Figura 17 - Porcentagem de carbono orgânico (CO) e carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> ) no testemunho. ....	48
Figura 18 - Perfis de n-alcenos e isoprenóides (fitano e pristano) das amostras de sedimentos superficiais. ....	51
Figura 19 - Perfis de distribuição dos HPAs nas amostras de sedimento superficial do rio Acaraú.....	57
Figura 20 - Variações ao longo do tempo da concentração de HPAs no estuário do rio Acaraú. ....	59
Figura 21 - Índice Preferencial de Carbono (IPC) para os sedimentos superficiais.....	62
Figura 22 - Razão diagnóstica do perileno nos sedimentos superficiais. ....	63
Figura 23 - Razões entre os compostos isoprenóides e os n-alcenos n-C17 e n-C18.....	64
Figura 24- Distribuição do somatório das concentrações de hopanos ( $\Sigma$ Hop) e esteranos ( $\Sigma$ Ester) nos sedimentos superficiais.....	66
Figura 25 - Índice Preferencial de Carbono (IPC) para o testemunho sedimentar.....	67
Figura 26 - Razões dos isoprenóides pristano e fitano no perfil sedimentar. ....	68

Figura 27 - Perfil dos biomarcadores de petróleo (hopanos e esteranos) no testemunho. ....	68
Figura 28 - Gráfico de dispersão das razões Fltr/Pir e Fen/Ant para os sedimentos superficiais. .....	71
Figura 29 - Gráfico de dispersão das razões IP/(IP+BghiP) e BaA/(BaA+Cri) para os sedimentos superficiais. ....	72
Figura 30 - Razões diagnósticas utilizadas para identificar as fontes dos HPAs para o estuário do rio Acaraú. ....	74
Figura 31 - Perfil vertical das concentrações normalizadas de CO, alcanos, HPAs, biomarcadores e fração granulométrica dos finos do testemunho do estuário do rio Acaraú.....	76

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomes dos hopanos e esteranos estudados nesse trabalho.....	19
Tabela 2 - Identificação dos pontos de amostragem.....	34
Tabela 3 - Condições de operação do CG-EM. ....	41
Tabela 4 - Recuperação dos padrões surrogate .....	44
Tabela 5 - Granulometria da fração dos finos (silte e argila) das estações ACR8, ACR9 e ACR10 (porcentagem).....	46
Tabela 6 - Parâmetros característicos do testemunho.....	48
Tabela 7 - Concentração dos n-alcanos individuais, em $\text{ng.g}^{-1}$ , em sedimentos superficiais do Rio Acaraú. ....	50
Tabela 8 - Concentração dos n-alcanos individuais do testemunho no estuário do Rio Acaraú, em $\text{ng.g}^{-1}$ .....	52
Tabela 9 - Concentrações dos biomarcadores hopanos e esteranos dos sedimentos superficiais, em $\mu\text{g.g}^{-1}$ .....	53
Tabela 10 - Concentrações individuais dos biomarcadores hopanos e esteranos no testemunho ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ). ....	54
Tabela 11 - Concentração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dos sedimentos superficiais do rio Acaraú ( $\text{ng.g}^{-1}$ ). ....	55
Tabela 12 - Concentrações de $\Sigma\text{HPAs}$ em sedimentos superficiais ao redor do mundo nos últimos cinco anos. ....	56
Tabela 13- Razões utilizadas na determinações de fontes de hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais do rio Acaraú.....	60
Tabela 14 - Razões utilizadas na determinações de fontes de hidrocarbonetos para o rio Acaraú.....	60
Tabela 15- Coeficientes linear de Pearson ( $p < 0,05$ ) para as seções do testemunho. ....	75
Tabela 16 - Valores para PEL (nível provável de efeito) e TEL (nível limite de efeito) para HPAs ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , peso seco), segundo o CCME (1999). ....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ace	Acenafteno
Ace-d10	Acenafteno – Deuterado
Aci	Acenaftileno
AFs	Ácidos Fúlvicos
AHs	Ácidos Húmicos
AMM	HPAs de alta massa molar
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benza(a)Pireno
BbF	Benzo(b)Fluoranteno
BeP	Benzo(e)Pireno
BghiP	Benzo[ghi]Perileno
BkF	Benzo(k)Fluoranteno
BMM	HPAs de baixa massa molar
CCME	Canadian Council of ministers of the Environment
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do meio ambiente
Cri	Criseno
Cri-d12	Criseno – Deuterado
CV	Coefficiente de variação
DCM	Dicloro-metano
DhaA	Dibenzo[a,h]Antraceno
DP	Desvio padrão
ERL	Effect range- low (Faixa de efeitos- baixa)
ERM	Effects range-median (Faixa de efeitos- média)
Fen	Fenantreno
Fen-d10	Fenantreno – Deuterado
Fl	Fluoreno
Flu	Fluoranteno
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
IARC	Agência Nacional para Pesquisa de Câncer
IncdP	Indeno[1,2,3-cd]Pireno
Koc	Constante de partição com carbono
Kow	Coefficiente de Partição octanol-água
KPa	Quiilopascal
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m/z	Razão massa/carga
MO	Matéria Orgânica
Naf	Naftaleno
Naf-d8	Naftaleno – deuterado
NOAA	National Oceanographic and Atmospheric Administration (Administração Nacional Oceanográfica e Atmosférica)
PEL	Probable effect level (Nível de efeitos prováveis)
PER	Perileno
PER-d10	Perileno – deuterado
pH	Potencial hidrogeniônico
Pir	Pireno

POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
TEL	Threshold effect level (Limiar de efeitos)
TOC	Carbono orgânico total
TR	Tempo de retenção
USEPA	Agência Norte Americana de Proteção Ambiental
µg	Micrograma
Σ16 HPAs	Somatório dos 16 HPAs prioritários segundo USEPA

*Não faz mal que seja pouco,  
o que importa é que o avanço de hoje  
seja maior que o de ontem.  
Que nossos passos de amanhã  
sejam mais largos que os de hoje.”*

DAISAKU IKEDA

## SUMÁRIO

1...INTRODUÇÃO.....	16
2.. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos .....	17
2.1.1 <i>n</i> -alcanos.....	17
2.1.2 <i>Isoprenóides</i> .....	18
2.1.3 <i>Biomarcadores</i> .....	19
2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	21
2.3 Perigo ao ambiente aquático dos hidrocarbonetos.....	25
3OBJETIVOS.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Processos metodológicos .....	28
4.2 Área de Estudo.....	28
4.3 Localização dos pontos de coleta.....	34
4.4 Amostragem superficial e do perfil sedimentar.....	35
4.5 Análises para caracterização dos sedimentos .....	36
4.5.1 <i>Granulometria</i> .....	36
4.5.2 <i>Carbonato de Cálcio</i> .....	36
4.5.3 <i>Teor de Carbono Orgânico</i> .....	37
4.5.4 <i>Ácidos Húmicos e Fúlvicos</i> .....	38
4.6 Análise de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos... ..	39
4.6.1 <i>Reagentes e material</i> .....	39
4.6.2 <i>Extração, clean-up e análise instrumental</i> .....	39
4.6.3 <i>Controle de Qualidade</i> .....	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Caracterização sedimentológica.....	45
5.1.1 <i>Sedimentos Superficiais</i> .....	45
5.1.2 <i>Sedimentos do testemunho</i> .....	46
5.2 Hidrocarbonetos Alifáticos .....	49



5.2.1	<i>n</i> -alcanos nos sedimentos superficiais.....	49
5.2.2	<i>n</i> -alcanos no testemunho sedimentar .....	53
5.2.3	<b>Biomarcadores do petróleo</b> .....	53
5.2.3.1	<i>Sedimentos superficiais</i> .....	53
5.2.3.2	<i>Testemunho</i> .....	53
5.3	<b>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos</b> .....	54
5.3.1	<i>Concentração de HPAs em sedimentos superficiais</i> .....	54
5.3.2	<i>Concentração de HPAs no testemunho</i> .....	58
5.4	<b>Determinação de fontes de hidrocarbonetos para o rio Acaraú</b> .....	60
5.4.1	<i>Diferenciando o aporte de fontes biogênicas das fontes petrogênicas</i> .....	60
5.4.1.1	<i>Sedimentos superficiais</i> .....	61
5.4.1.2	<i>Testemunho</i> .....	66
5.4.2	<i>Distinguindo fontes pirolíticas de fontes petrogênicas</i> .....	69
5.4.2.1	<i>Sedimentos superficiais</i> .....	69
5.4.2.2	<i>Testemunho</i> .....	73
5.5	<b>Dependência dos hidrocarbonetos de petróleo nos parâmetros físico-químicos do sedimento</b> .....	74
5.5.1	<i>Avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico de HPAs nos sedimentos superficiais</i> .....	77
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	78
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	80
	<b>APÊNDICE A -PARÂMETROS ANALÍTICOS DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA OS HPAS</b> .....	90
	<b>APÊNDICE B -PARÂMETROS ANALÍTICOS DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA OS BIOMARCADORES</b> .....	91
	<b>APÊNDICE C - PARÂMETROS ANALÍTICOS DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA OS N-ALCANOS</b> .....	92
	<b>APÊNDICE D - CONCENTRAÇÃO DOS HPAS INDIVIDUAIS NO PERFIL SEDIMENTAR DO ESTUÁRIO DO RIO ACARAU</b> . .....	93
	<b>APÊNDICE E - GRANULOMETRIA DA FRAÇÃO DOS FINOS (SILTE E ARGILA) DO TESTEMUNHO</b> .....	94

## 1 INTRODUÇÃO

A disponibilidade hídrica desempenha um papel fundamental no desenvolvimento das aglomerações humanas. Com isso, o processo de ocupação do espaço ocorre próximo aos cursos d'água, fato confirmado historicamente com o desenvolvimento das grandes civilizações nas mediações dos rios. Dessa forma, o desenvolvimento rápido das sociedades necessita da compreensão e da avaliação das características do ambiente em que vivemos.

Atualmente, sobretudo próximo à zona costeira, esses ambientes são altamente explorados e utilizados. Segundo Tundisi (2003), a maioria da população brasileira está em bacias costeiras ou está no máximo a 100 km da costa. Vale ressaltar que essas áreas litorâneas foram marco inicial de alguns núcleos urbanos e concentram elevadas densidades demográficas que acabam atraindo investimentos econômicos (ALVES, 2008).

Nesse âmbito, é possível perceber o impacto da urbanização, levando-nos a reflexão sobre algumas medidas que devem ser tomadas, sobretudo no que se refere aos resíduos gerados em grande ou pequena escala decorrente do aumento da população nas cidades. Uma demanda maior de energia e matéria prima é necessária diante desse crescente aumento populacional. Além disso, como resultado temos a poluição oriunda de processos industriais, que ocasiona uma serie de desequilíbrios ambientais e acabam prejudicando a vida do homem e a saúde de inúmeros ecossistemas (UNEP, 2002; FRONZA, 2006).

Os ambientes aquáticos tem funcionado como áreas receptoras dos mais variados tipos de efluentes, despejos e derrames. Por isso, diversos contaminantes continuamente alcançam os ecossistemas por meio das atividades antrópicas, e essas substancias em sua maioria acabam permanecendo acumuladas nos sedimentos (OCKENDER *et al.*, 2003). Entre as diversas substancias contaminantes existentes destacam-se os poluentes orgânicos, que compreendem uma classe de substancias cuja origem se da a partir de fontes difusas e pontuais, aportando no meio ambiente pelas contribuições de processos como a drenagem urbana provocada pelas águas da chuva, atividades agrícolas e por meio de lançamentos de efluentes domésticos e industriais (BAIRD, 2002).

Os hidrocarbonetos são componentes abundantes do material orgânico nos sedimentos e uma das maiores classes de compostos orgânicos. Entre os contaminantes orgânicos, os hidrocarbonetos alifáticos (HA) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) têm recebido muita atenção ultimamente devido a sua ampla distribuição nos sedimentos lacustres e marinhos (LEITE *et al.*, 2011; DE ABREU-MOTA *et al.*, 2014; VENTURINI *et al.*, 2015; MACHADO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014; KANZARI *et al.*, 2015). Esses contaminantes estão associados com os sedimentos devido a sua baixa solubilidade em água e, conseqüente, natureza hidrofóbica (VOLKMAN *et al.*, 1992; GUO *et al.*, 2007).

A bacia do rio Acaraú é a segunda maior bacia hidrográfica do Ceará e vêm passando por diversas alterações do ambiente. Aumento populacional, aumento do tráfico de veículos e atividade de agricultura com o perímetro irrigado do Baixo Acaraú são alguns dos exemplos dessas mudanças. Dessa forma, a investigação das possíveis fontes de hidrocarbonetos para essa região é de suma importância. Esse é o primeiro estudo que avalia a distribuição, a composição, as fontes e os fatores que controlam a acumulação e distribuição dos hidrocarbonetos na região. Com ele, visamos fornecer dados e subsídios para o monitoramento, políticas públicas e preservação deste importante ecossistema costeiro.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A qualidade dos sedimentos pode ser avaliada pelo conteúdo dos HA e HPAs, que são as duas maiores classes de compostos encontrados no petróleo. Os hidrocarbonetos nos sedimentos provêm de diversas fontes e atingem o ambiente aquático através do escoamento superficial, do lançamento de efluentes domésticos e industriais, da drenagem de água da chuva, das atividades de navegação e dos afloramentos naturais de petróleo (PAGE *et al.*, 1996; READMAN *et al.*, 2002; PEREIRA-NETTO *et al.*, 2004; COLOMBO *et al.*, 2007; CAVALCANTE *et al.*, 2008). O destino e o transporte dos contaminantes orgânicos nos ambientes aquáticos é dependente da partição dos mesmos entre as fases particulada e dissolvida (MECHLINSKA *et al.*, 2009; CHEN, WONG e TAM, 2011). Os componentes hidrofílicos acumulam-se predominantemente na fase aquosa e são consequentemente transportados na fração móvel. Por outro lado, os contaminantes mais hidrofóbicos tendem a acumular-se na fase sólida por interações de sorção com as superfícies do material particulado (KOWALSKA, GULER E COCKE, 1994; TREMBLAY *et al.*, 2005). O material particulado é então depositado de acordo com as condições hidrológicas e sedimentológicas e é transferido para o sedimento associado aos compostos hidrofóbicos, tornando-os parte da fração imóvel. Dessa forma, eles podem ser encontrados em altas concentrações em sedimentos contaminados (KARICKHOFF, BROWN E SCOTT, 1979). Qualquer distúrbio nos sedimentos contaminados pode remobilizar os contaminantes para a coluna d'água, aumentando sua biodisponibilidade e, assim, os riscos para saúde da biota (READMAN *et al.*, 2002; GROSSI *et al.*, 2002).

Vários trabalhos têm utilizado os sedimentos superficiais para avaliar a qualidade do ambiente aquático em relação a contaminação de hidrocarbonetos e na identificação de fontes desses contaminantes (READMAN *et al.*, 2002; MAI *et al.*, 2002; SAHA *et al.*, 2009; FERNANDES, 2013; OLIVEIRA, 2016). Além dessa ferramenta, os hidrocarbonetos em testemunhos sedimentares podem ser utilizados na reconstrução do registro histórico das entradas desses contaminantes em estudos de impacto ambiental, mostrando a mudança no uso dos hidrocarbonetos ao longo do tempo (MACHADO *et al.*, 2014; CAVALCANTE *et al.*, 2008; BOONYATUMANOND *et al.*, 2007; LORGEUX *et al.*, 2016)

## 2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

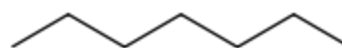
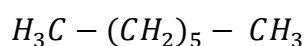
Os hidrocarbonetos alifáticos (HA) correspondem a uma importante fração dos lipídios e compreendem uma vasta classe de compostos orgânicos. Entre essas classes de compostos estão os n-alcenos, os isoprenóides, os terpanos e os esteranos, entre muitos outros.

As fontes desses compostos podem ser tanto naturais através da fotossíntese por organismos marinhos e terrestres, sendo as principais fontes biogênicas representadas pelas plantas terrestres, o fitoplâncton e as bactérias (VOLKMAN et al., 1992; ABOUL-KASSIM E SIMONEIT, 1996); quanto antropogênicas provenientes do escoamento superficial, deposição atmosférica e entrada por processos industriais (ABOUL-KASSIM E SIMONEIT, 1996).

### 2.1.1 *n*-alcenos

Os n-alcenos são compostos orgânicos de cadeia aberta formados por carbono e hidrogênio, que formam uma série homologa sem ramificações onde cada membro difere do anterior por um grupo CH<sub>2</sub>.

Figura 1 - Estrutura básica dos n-alcenos.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os n-alcenos com cadeias de tamanho C<sub>15</sub> – C<sub>35</sub> estão presentes em quase todos os sedimentos (VOLKMAN *et al.*, 1992). As fontes de n-alcenos podem ser os fitoplanctons (VOLKMAN *et al.*, 1992), as plantas superiores (EGLINTON E HAMILTON, 1967), um afloramento natural de petróleo, derramamentos acidentais e escoamento superficial. O fitoplâncton sintetiza prioritariamente n-alcenos de cadeias mais curtas com número ímpar de carbonos (n-C<sub>15</sub> a n-C<sub>21</sub>). Alguns compostos de cadeias mais longas, independente do número de átomos de carbono ser ímpar ou par, são sintetizados por diversos organismos marinhos, porém em menores quantidades que a fonte fitoplanctônica (VOLKMAN *et al.*, 1992). Por outro lado, as plantas superiores terrestres, como os mangues, produzem n-alcenos de cadeias longas (C<sub>25</sub>-C<sub>35</sub>) como

principal componente das suas ceras cuticulares, com uma preferência de produção de n-alcenos com um número ímpar de carbonos em relação ao número par (EGLINTON E HAMILTON, 1967).

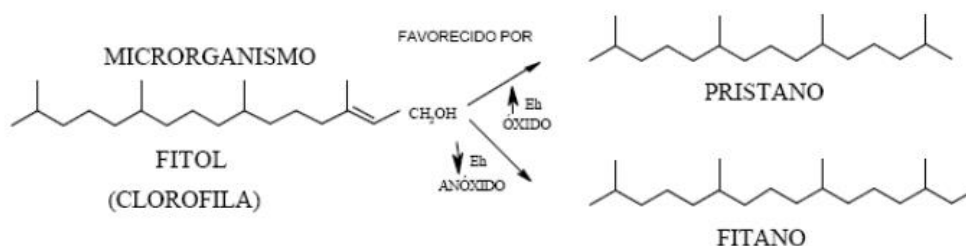
Os n-alcenos de origem petrogênica podem ser derivados do petróleo bruto ou de seus derivados. Na composição destes produtos podem existir n-alcenos com 1 a 40 átomos de carbono, ocorrendo a ausência da predominância de cadeias com um número par ou ímpar de carbonos (VOLKMAN *et al.*, 1992; SIMONEIT, 1991).

### 2.1.2 Isoprenóides

Os alcenos isoprenóides são HA de cadeia ramificada com estrutura derivada do isopreno, um dos blocos constituinte das estruturas básicas da natureza.

Os isoprenóides mais utilizados para estudos ambientais de contaminação são representados pelo pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) que são produtos da alteração geológica do fitol e não são constituintes primários da maioria da biota terrestre (Figura 2) (GUO *et al.* 2007; HARJI *et al.* 2008). Eles são comumente considerados como bons indicadores de contaminação por petróleo (VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002). Como regra geral, valores altos da razão Pristano/Fitano indicam fonte biogênica, sob condições oxidantes (BETCHEL *et al.*, 2007).

Figura 2. Degradação do fitol e os isoprenóides formados (pristano e fitano).



Fonte: PETERS E MOLDOWAN, 1993

Alguns autores também utilizam a relação entre os isoprenóides para obter informações a respeito do ambiente deposicional da matéria orgânica geradora do petróleo (READMAN *et al.*, 2002; TOLOSA *et al.*, 2009). As fontes biogênicas desses compostos são importantes já que eles derivam do fitol tanto sob condições redutoras

(fitano) quanto oxidantes (pristano). Risatti e colaboradores (1984) estabeleceram que o fitano é sintetizado pelas bactérias metanogênicas, presentes em condições anóxicas.

### 2.1.3 Biomarcadores

Durante os processos de maturação geológica das rochas-geradoras de petróleo e do petróleo bruto, a matéria orgânica originalmente proveniente de plantas e animais é transformada diagenética e catagenicamente durante milhões de anos.

Para o entendimento do grau de maturação térmica, bem como dos processos de migração do óleo e para a correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora, os indicadores geoquímicos moleculares ou biomarcadores são largamente utilizados. Na avaliação de amostras ambientais, os biomarcadores são utilizados para o diagnóstico da presença de petróleo e possível identificação do tipo de petróleo na contaminação.

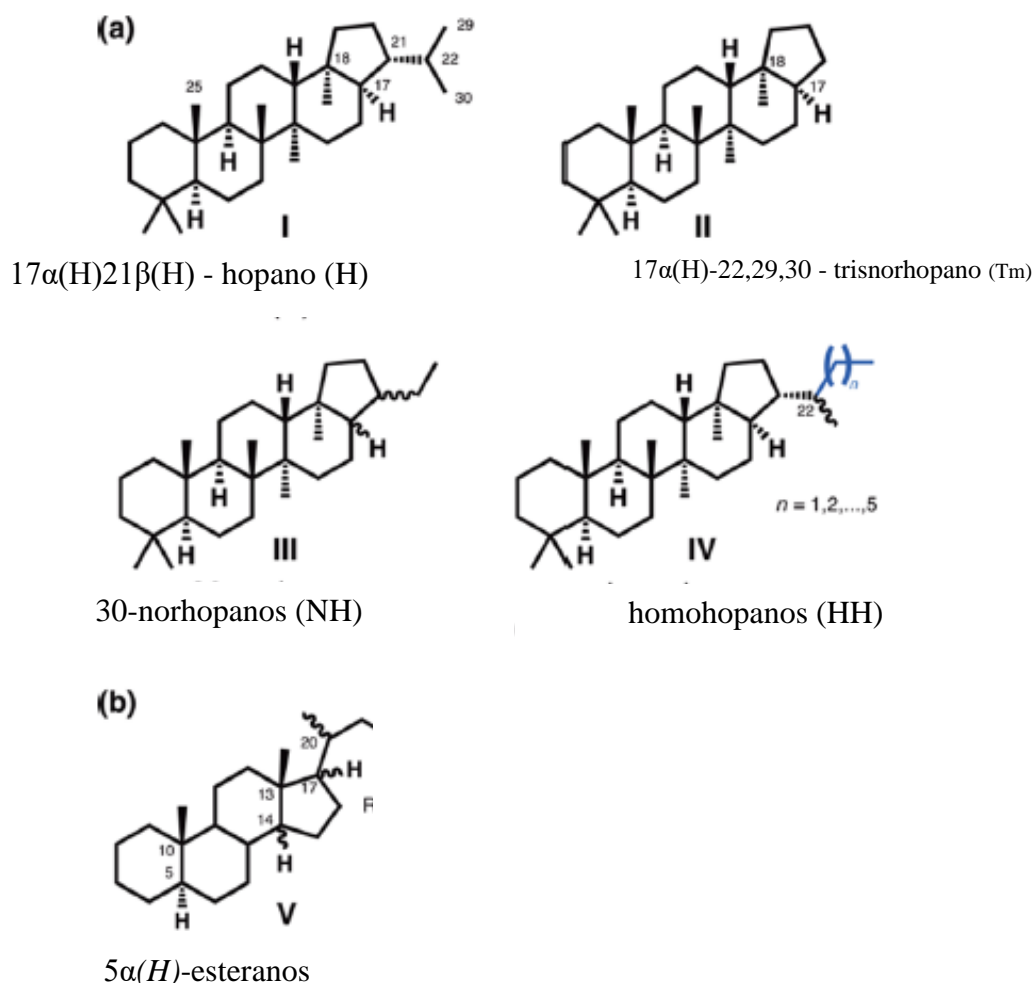
Os biomarcadores são correspondentes aos compostos esteranos e triterpanos. Os esteranos são compostos derivados dos esteróis, presente na maioria dos organismos vivos. Os esteróis sofrem modificações na sua estrutura durante o processo de maturação da matéria orgânica, dando origem aos esteranos. Entre os triterpanos (tri-, tetra- e pentacíclicos), foram estudados os triterpanos pentacíclicos, mais conhecidos como hopanos. Os hopanos são fósseis moleculares dos hopanóides das bactérias, que desempenham o mesmo papel de tornar a membrana celular mais fluida que os esteróis nas células eucarióticas (PRINCE *et al.*, 1994). Diante do grande espectro desses compostos presentes no petróleo, somente os principais foram estudados nesse trabalho (Tabela 1 e Figura 3).

Tabela 1 - Nomes dos hopanos e esteranos estudados nesse trabalho.

Abrev.	Nome	Estrutura	Fórmula
<b>Hopanóides</b>			
Tm	17 $\alpha$ (H)-22,29,30 - trisnorhopano	II	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub>
NH	17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)-30-norhopano	III	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub>
H	17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) - hopano	I	C <sub>30</sub> H <sub>52</sub>
HH(R <sup>n</sup> )	17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) - 22R - homohopano	IV, n = 1	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
HH(S)	17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) - 22S - homohopano	IV, n = 1	C <sub>31</sub> H <sub>54</sub>
<b>Esteranos</b>			
C27 $\alpha\alpha\alpha$ (S/R)	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20S/R-colestano	V, R = H	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
C27 $\alpha\beta\beta$ (S/R)	5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-20S/R-colestano	V, R = H	C <sub>27</sub> H <sub>48</sub>
C28 $\alpha\beta\beta$ (S/R)	24-metil-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-20S/R-colestano	V, R = Me	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub>
C29 $\alpha\alpha\alpha$ (S/R)	24-etil-5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20S/R-colestano	V, R = Et	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>
C29 $\alpha\beta\beta$ (S/R)	24-etil-5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-20S/R-colestano	V, R = Et	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub>

Fonte: Elaborada pela autora. \*Estrutura refere-se a estrutura química dos compostos apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura química dos hopanos e esteranos.



Fonte: Adaptado de AEPLI *et al.*, 2014.

Vários estudos comprovaram que os hopanos e os esteranos são muito resistentes a degradação no meio ambiente e podem ser usados com marcadores moleculares para traçar e caracterizar a contaminação por petróleo (ROGGE *et al.*, 1993; PRINCE *et al.*, 1994; WANG, FINGAS E PAGE, 1999a; AEPLI *et al.*, 2014). Devido aos seus altos pontos de ebulição, eles não estão presentes nos combustíveis gasolina e diesel, mas são encontrados nos óleos lubrificantes, asfaltos e resíduos pesados do petróleo (SAHA *et al.*, 2009). Portanto, baseado na análise das concentrações dos biomarcadores e no perfil de distribuição dos mesmos, é possível validar a presença e o tipo de fonte petrogênica nos sedimentos.

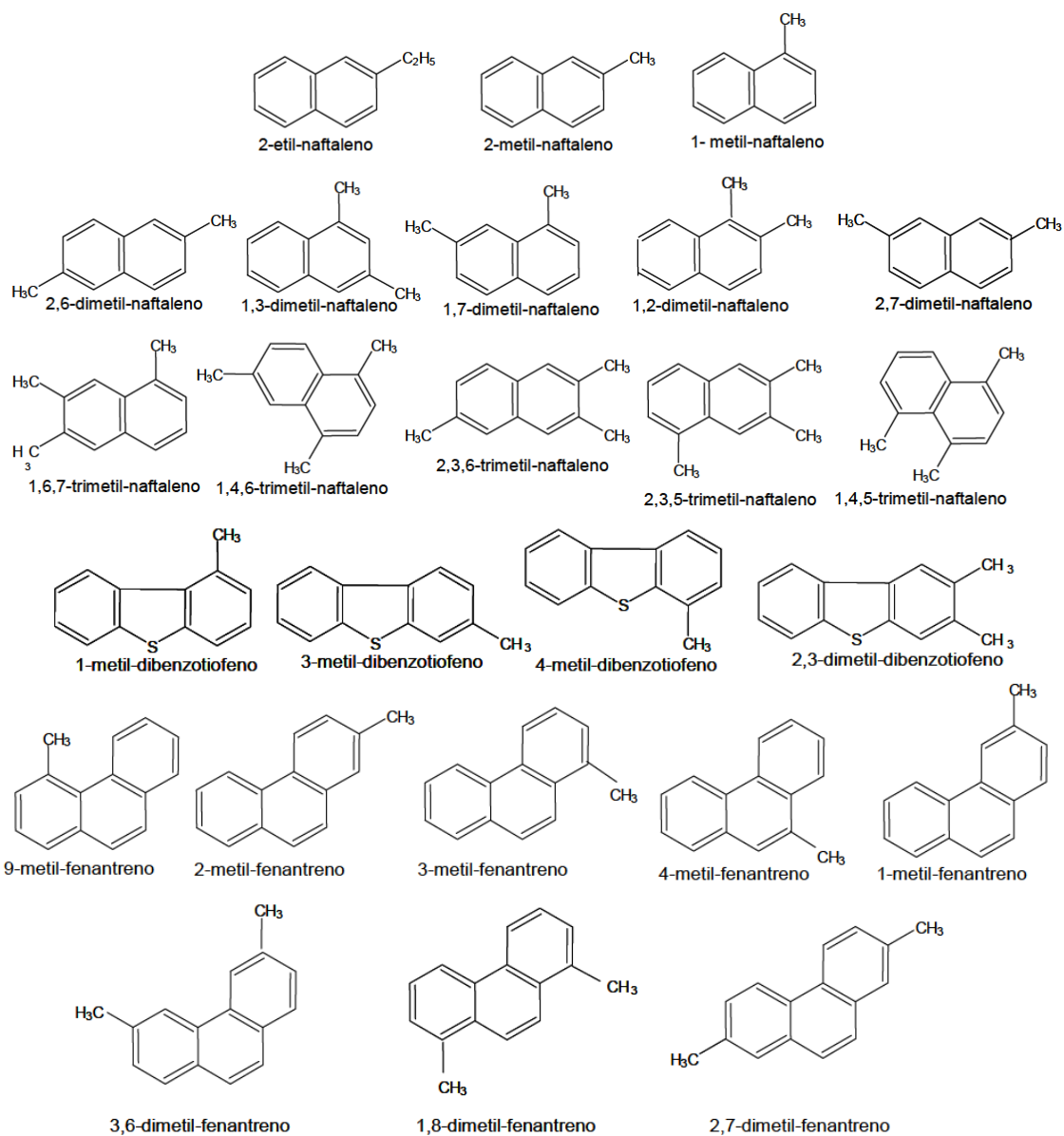


## 2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe de contaminantes orgânicos que contem dois ou mais anéis benzênicos fundidos e que podem ser tóxicos a biota em elevadas concentrações. Alguns podem conter estruturas dos anéis com menos do que 6 átomos de carbono (p.e. acenaftileno, acenafteno e fluoreno) (Figura 5). Em outros, um átomo de carbono do anel de benzeno pode ser substituído por um nitrogênio, enxofre ou oxigênio resultando na formação de compostos aromáticos heterocíclicos (p.e. dibenzotiofeno) (Figura 5). Além disso, átomos de hidrogênio nos HPAs parentais podem ser substituídos por grupos alquil (p.e. 2-metilnaftaleno) (Figura 4). Os HPAs com menos de 4 anéis são chamados de HPAs de baixo peso molecular (BPM), enquanto que os que possuem 4 anéis ou mais são chamados de HPAs de alto peso molecular (APM).

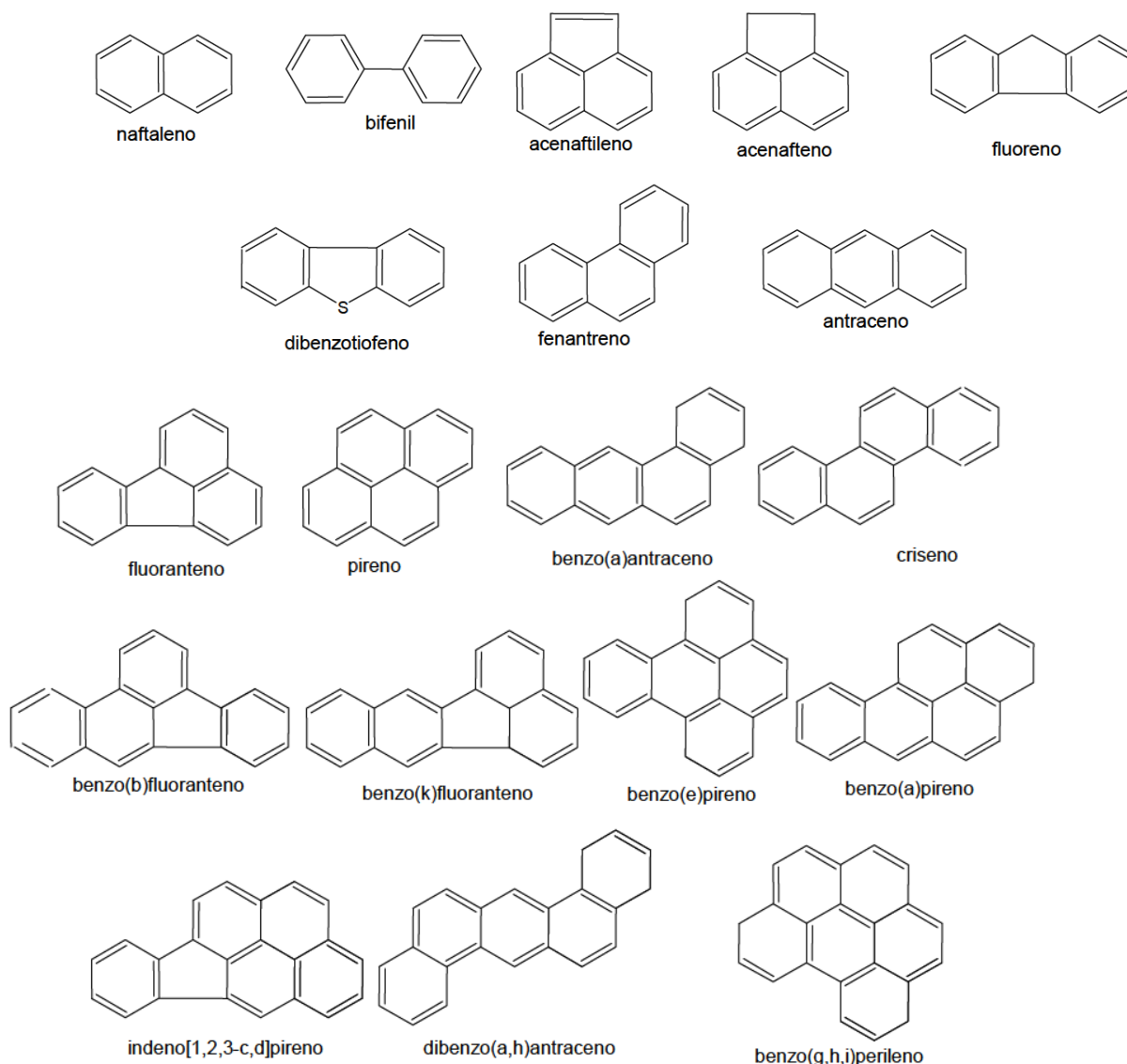
Os HPAs são contaminantes orgânicos presentes desde ambientes com intensa atividade humana até ambientes isolados (PEREIRA NETTO *et al.*, 2002; MAI *et al.*, 2002; TOLOSA *et al.*, 2009; MARTINS *et al.*, 2012; MEIRE *et al.*, 2008). As fontes e o destino dos HPAs no meio ambiente tem sido objeto de estudos extensivos devido as propriedades mutagênicas e/ou carcinogênicas de alguns dos seus isômeros (p.e. benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno); portanto as concentrações e fontes destes compostos têm sido monitoradas constantemente.

Figura 4 - Principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos alquilados.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 5 - Principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais.



Fonte: Elaborada pela autora.

Alguns HPAs são formados através da combustão incompleta de compostos orgânicos e subsequente recombinação com outras partículas orgânicas, constituindo uma fonte pirolítica destes compostos (LIMA, FARRINGTON E REDDY, 2005). Esses HPAs podem ser introduzidos naturalmente no ambiente através de queimadas de florestas, pastagens e atividades vulcânicas (MASCLET *et al.*, 1995). Fontes antropogênicas de HPAs pirolíticos podem ser a incineração de lixo e madeira, emissões veiculares e preparação da terra para a agricultura (ROGGE *et al.*, 1993; KALILI *et al.*, 1995; RAVINDRA, SOKHI E GRIEKEN, 2008; SILVA *et al.*, 2010; DE ANDRADE *et al.*, 2010). Outra fonte de HPAs é a descarga de material relacionado

ao petróleo que caracterizam fontes petrogênicas, como descargas e derramamentos de petróleo, lançamentos de esgotos urbanos e industriais e escoamento superficial das áreas adjacentes aos corpos d'água (WANG, FINGAS E PAGE, 1999). Uma terceira fonte de HPAs seria por processos biológicos ou nos estágios iniciais da diagênese dos sedimentos (VENKATESAN, 1988).

A principal forma de relacionar as concentrações dos HPAs às fontes emitidas é através das razões diagnóstico específica para cada fonte. Essas razões são baseadas nas concentrações de HPAs selecionados que de alguma forma caracterizam as diferentes fontes. A utilização dessa razões para a determinação de fontes nos sedimentos requer o entendimento da estabilidade termodinâmica relativa dos HPAs selecionados. Para os HPAs parentais, na combustão ocorre o aumento da concentração do isômero menos estável termodinamicamente em detrimento do mais estável (YUNKER *et al.*, 2002). Além disso, cada fonte tem uma emissão específica de HPAs, o que permite uma correlação (ROGGE *et al.*, 1993; KALILI *et al.*, 1995). Os compostos alquilados estão presentes em concentrações elevadas no petróleo e seus derivados, e relativamente pequena ou, até mesmo ausentes, nas emissões derivadas da combustão (queimadas, caldeiras, termoelétricas, veículos automotores, etc.). Os HPAs alquilados são termodinamicamente mais instáveis do que os correspondentes HPAs parentais e, portanto, a razão dos HPAs alquilados em relação aos HPAs parentais tem sido usado para diferenciar os HPAs (SAHA *et al.*, 2009).

É interessante observar que uma certa dificuldade na identificação da origem dos HPAs em amostras sedimentares é frequente, devido, em geral, à presença de várias fontes de contaminantes e de diversos processos de transformação dos compostos no sedimento e, antes disto, no próprio transporte ao longo da coluna d'água.

Entre os HPAs, os 16 compostos listados pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana e os seus homólogos alquilados possibilitam diagnosticar com maior facilidade a origem da contaminação por hidrocarbonetos que pode ser pirolítica (oriunda da combustão incompleta de combustíveis e biomassa) ou petrogênica (SOCLO *et al.*, 2000; NEFF *et al.*, 2005; PERÉZ-FERNANDEZ *et al.*, 2015). Esses 16 compostos foram escolhidos para essa lista de prioridade porque (1) eles reúnem o maior número de informações sobre sua estrutura, efeitos toxicológicos e fontes emissoras; (2) eles são suspeitos de causar maiores danos do que outros e exibem efeitos que são representativos da classe de HPAs como um todo; (3) existe uma maior

chance de exposição a esses HPAs do que aos outros; e (4) de todos os HPAs analisados, estes exibem as maiores concentrações (RAVINDRA *et al.*, 2008).

### 2.3 Perigo ao ambiente aquático dos hidrocarbonetos

Segundo Irwin e colaboradores (1997), os alcanos como um grupo tem toxicidade aquática baixa a moderada. Esse mesmo estudo mostra que a toxicidade dos alcanos estudados decresceu na seguinte ordem: decano, octano, hexano e pentano. Esse mesmo resultado foi encontrado pelo Bureau of Reclamation (2002). Dessa forma, podemos inferir que a toxicidade dos alcanos tende a aumentar com o aumento do tamanho da molécula (DONLAN, DOUGLAS E MACDONALD, 2005).

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

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

Segundo a CCME (1999), a avaliação da porcentagem de efeitos observados para as concentrações de HPAs define três classes: as concentrações que estão abaixo do TEL (nível limite de efeito) que são raramente associadas com efeitos biológicos adversos, as concentrações entre o TEL e o PEL (nível provável de efeito) que são ocasionalmente associadas com efeitos biológicos adversos e as concentrações acima do PEL que são frequentemente associadas com efeitos biológicos adversos.

### 3 OBJETIVOS

Os principais objetivos desse trabalho são avaliar a distribuição, a composição, as fontes e os fatores que controlam a acumulação e distribuição dos hidrocarbonetos ao longo do curso do rio Acaraú e analisar o registro histórico das atividades antropogênicas no estuário, usando hidrocarbonetos de petróleo como marcadores moleculares orgânicos. Para tal serão necessários os seguintes objetivos específicos:

- 1) Determinação da classe de hidrocarbonetos alifáticos em sedimento superficial e testemunho;
- 2) Determinação da classe de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento superficial e testemunho;
- 3) Determinação da classe de biomarcadores de petróleo em sedimento superficial e testemunho;
- 4) Diagnóstico das fontes de hidrocarbonetos no ambiente através de razões diagnósticas
- 5) Avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico de HPAs nos sedimentos superficiais.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Processos metodológicos

As atividades desenvolvidas para a caracterização da atividade antrópica na bacia do rio Acaraú foram divididas em laboratório, levantamento bibliográfico e análise e integração dos dados.

As atividades de laboratório foram realizadas no Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr), Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG) e Laboratório de Microbiologia do Pescado e Ambiental (LAMAP), os quais são todos vinculados ao Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) e no Laboratório de Análise de Traços (LAT), na Universidade Federal do Ceará e no Laboratório de Geoquímica e Química Marinha vinculado ao Woods Hole Oceanographic Institution, EUA.

### 4.2 Área de Estudo

A área de estudo está localizada no litoral oeste do estado do Ceará. O bacia do rio Acaraú ocupa uma área equivalente a 14.442,49km<sup>2</sup> (IPECE, 2014), compreendendo cerca de 10% do Ceará e tem como curso d'água principal, o rio Acaraú (EMBRAPA, 2005).

Existem vários outros cursos d'água que o interceptam nos seus 352 km de extensão que vão desde as nascentes do rio Acaraú até a sua desembocadura no município de Acaraú. Dessa forma, várias sub-bacias são facilmente delimitadas, com ênfase maior para as formadas pelos afluentes da margem direita, com destaque para as sub-bacias dos rios Groaíras, Macacos, Jacurutu e Madeira. Pela margem esquerda, o rio Jaibaras destaca-se pela sua delimitação espacial.

O vale do rio Acaraú é delimitado por 30 municípios (IPECE, 2014). No entanto, a área de estudo abrange a área a partir do açude de Araras, no município de Varjota, até a foz do rio no município de Acaraú, perpassando os 12 municípios a seguir: Acaraú, Bela Cruz, Cariré, Cruz, Forquilha, Groaíras, Marco, Morrinhos, Massapê, Santana do Acaraú, Sobral e Varjota.

A maior parte da Bacia do Acaraú tem o seu regime de chuvas caracterizado pela concentração das precipitações em poucos meses, o que torna a estação chuvosa bem definida. Isso acontece porque as variações das chuvas durante as estações no setor



norte do Nordeste brasileiro parecem estar intimamente ligadas às movimentações de latitude da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) sobre o Atlântico, sendo a posição mais ao sul da ZCIT coincidente com a estação chuvosa durante os meses de março a abril (COGERH, 2010).

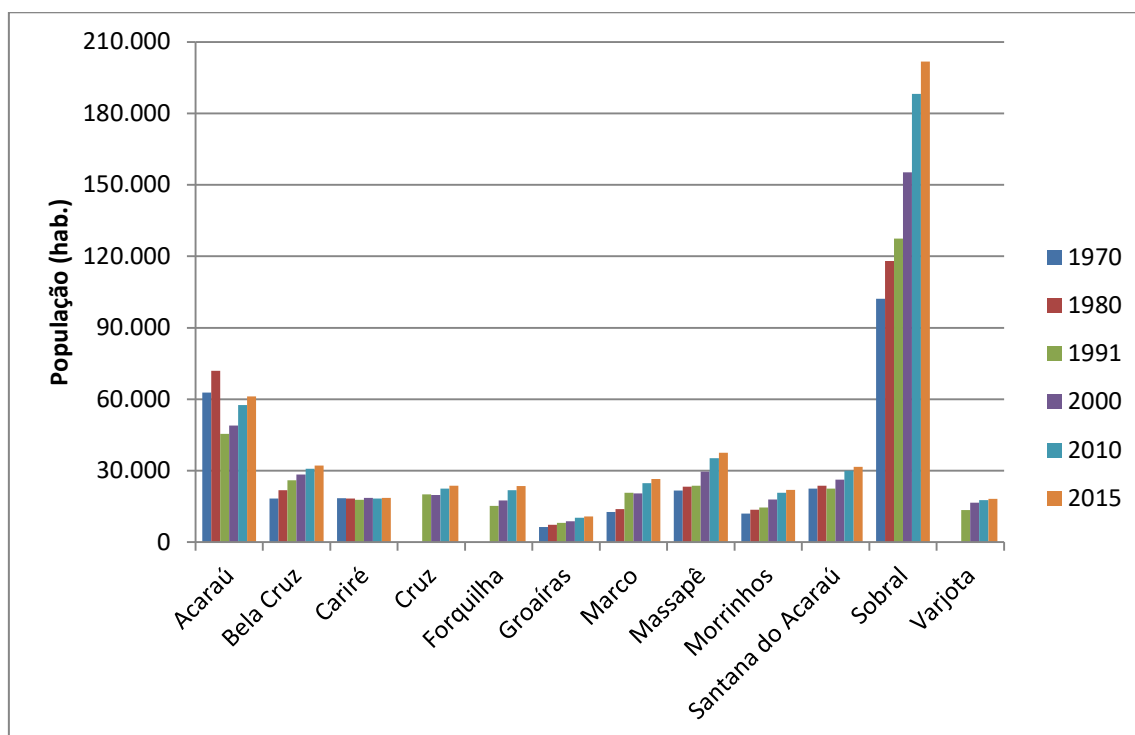
Além disso, a Bacia do Acaraú recebe, em alguns anos, chuvas de junho a agosto, ocasionadas por um sistema atmosférico denominado Ondas de Leste (COGERH, 2010). Além desse comportamento sazonal, as precipitações diferenciam-se ao longo da Bacia do rio Acaraú. Uma alta incidência de chuvas é observada na região leste e na faixa litorânea, sendo a região sul caracterizada por uma pluviometria bem deficiente.

A temperatura média mensal é de 25 a 28°C e as temperaturas mínimas anuais ocorrendo entre 20 e 24°C. Já as temperaturas máximas anuais são da ordem de 30 a 36°C, onde as mais elevadas se dão no final do segundo semestre e nas regiões mais secas (SILVA, 2003).

Um estudo feito pela COGERH (2010) mostrou que as séries de vazão para o rio Acaraú podem ser caracterizadas por vazões bastante elevadas entre os meses de março e maio de cada ano, com o desaparecimento parcial ou total do escoamento superficial entre junho e dezembro decorrente da estiagem. Por fim, em janeiro e fevereiro com o início das precipitações na região, ocorre uma pequena recuperação das vazões (COGERH, 2010).

Analisando a população absoluta desses locais (Figura 6), vemos que a população cresceu em torno de 70% de 1970 até 2010 (IBGEa, 2010). Segundo o censo do IBGE de 2010, a população cresceu de uma cota de 276.964 hab. em 1970 para 507.463hab. em 2015 (estimada). É interessante observar que o município de Sobral apresenta a maior população na bacia com 201.756 em 2015 (estimada), seguido pelo município de Acaraú com 61.210 hab. (IBGEb, 2015). Em relação ao maior crescimento populacional, a população do município de Marco cresceu 110% em relação a 1970, passando de 12.631 hab. (1970) para 26.484 hab. (2015), seguido por Sobral com um aumento de 97% que passou de 102.197hab. em 1970 para 201.756 em 2015 (IBGEa, 2010; IBGEb, 2015).

Figura 6 - Série histórica da população absoluta dos municípios estudados.

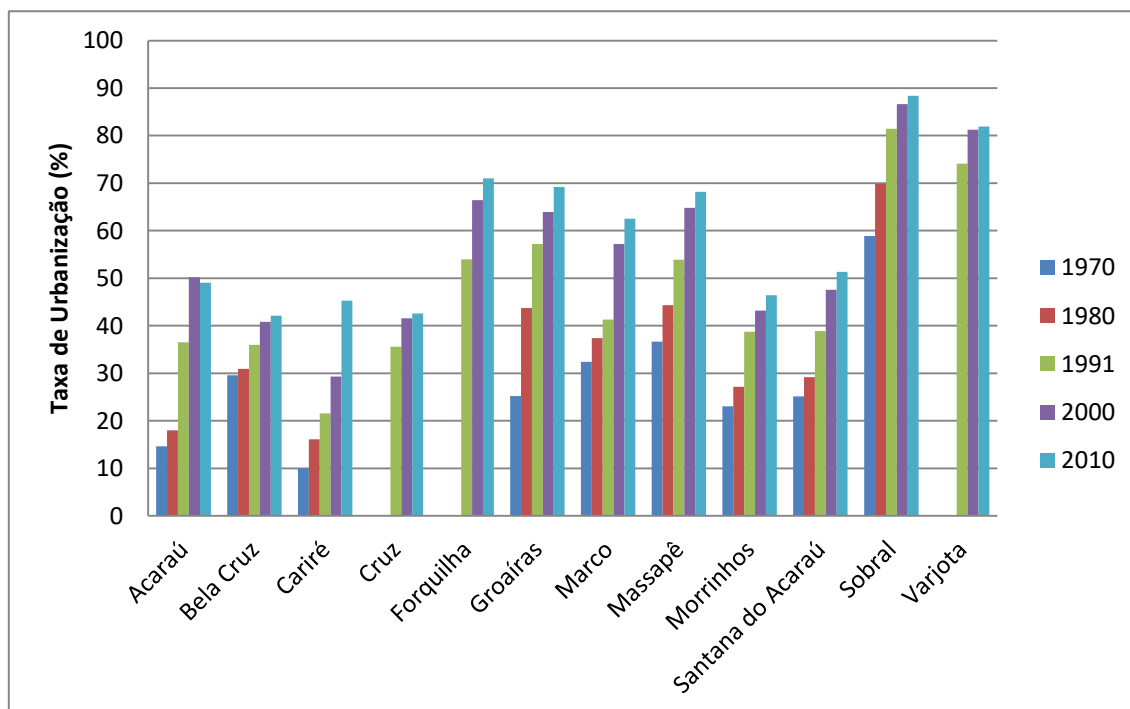


Fonte: Elaborado pela autora com base em: IBGEa,2010; IBGEb, 2015.

Além disso, a taxa de urbanização aumentou nesses municípios (Figura 7) . Por exemplo, os municípios de Groaíras, Cariré e Acaraú tiveram o maior crescimento da população na área urbana com valores de 44%, 35,27% e 34,46%, respectivamente (IBGEa, 2010). Destaque também para Sobral, um dos três pólos econômicos mais importantes do Ceará, com uma taxa de urbanização de aproximadamente 90%.

No referente a infra-estrutura da região, primeiro temos o saneamento. Segundo o IPECEa (2014), a média da taxa de cobertura da rede de abastecimento de água na área urbana foi de 97,27% em 2013, variando de 85,64% em Cruz a 99,93% em Groaíras. Na área rural, em média 41,69% dos domicílios é abastecido com água, variando de 8,93% em Santana do Acaraú a 81,90% em Marco. Por outro lado, a rede de esgotamento sanitário não atende a todos os municípios. Dos 12 municípios estudados na área urbana, 7 não dispõem de nenhum tipo de rede de esgoto. A média da taxa de cobertura para os 5 municípios restantes foi de 49,12%, com destaque para Sobral com 70% de cobertura (IPECEa, 2014). Na área rural, a situação é ainda mais alarmante. Somente 4 municípios possuem rede de esgoto, com apenas 3,37 % dos domicílios atendidos (IPECEa, 2014).

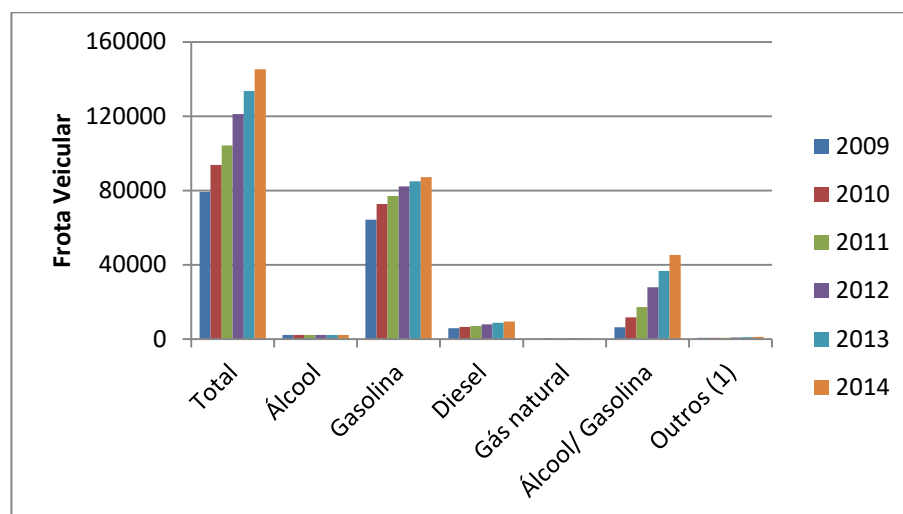
Figura 7 - Série histórica do percentual da população urbana nos municípios estudados.



Fonte: Elaborado pela autora com base em: IBGEa,2010; IBGEb, 2015.

A Bacia do Acaraú possui três variedades de transportes: rodoviário, ferroviário e aéreo. O transporte hidroviário possui pequena expressão e restringe-se a região litorânea. O transporte ferroviário refere-se ao trecho da REFESA (Rede Ferroviária Federal), que liga Fortaleza a Sobral (COGERH, 2010) (Figura 10) . Em relação ao transporte rodoviário, as rodovias federais e estaduais prevalecem, sendo esta a principal forma de transporte entre os diversos municípios da bacia (COGERH, 2010) (Figura 10). No que diz respeito aos tipos da frota veicular, os veículos movidos a gasolina prevalecem em todos municípios estudados. Nos últimos anos, houve um aumento na frota que funciona com flexibilidade no tipo de combustível (veículos "flex"), utilizando uma mistura de álcool e gasolina. Em 2014, haviam 26.404 veículos flex comparados a 6.355 veículos registrados desse tipo em 2009 (IPECE, 2013; IPECEb,2014). Outro aumento significativo pode ser observado na frota total dos 12 municípios que em 2009 contabilizava 79.285 veículos e aumentou para um contingente de 145.246 em 2014, totalizando um aumento de aproximadamente 83% nos últimos 6 anos (IPECE, 2013; IPECEb, 2014)(Figura 8).

Figura 8 - Evolução da frota veicular nos municípios estudados.



Fonte: Elaborado pela autora com base em (IPECE, 2013; IPECEb, 2014).

A região estuarina do rio Acaraú se estende da ponte no município de Cruz até a foz do rio Acaraú (ALVES, 2010). Nessa região, o processo de uso e ocupação do solo ocorre mediante da atuação do Estado, dos empresários industriais e comerciais, dos pequenos e grandes proprietários agrícolas, das comunidades de pescadores e dos carcinicultores; ALVES, 2010). Das atividades econômicas desenvolvidas na região, destacam-se pesca, maricultura, turismo e lazer, navegação, agroextrativismo, agricultura, indústria e agroindústria (NASCIMENTO *et al.*, 2008).

A agricultura é o centro da economia. No entanto, na zona litorânea observa-se a presença de área irrigáveis, como o Perímetro Irrigado do Baixo Acaraú, devido as precipitações mais elevadas, ocorrendo nesses locais o cultivo de arroz, feijão, cana-de-açúcar, milho, mandioca, caju e banana (SUCUPIRA, 2006). No entanto, nos sertões predominam as culturas de subsistência e algodão, devido aos baixos índices pluviométricos (SUCUPIRA, 2006). A pesca artesanal e industrial também desempenha um papel forte na economia, principalmente nos municípios costeiros, Cruz e Acaraú (SUCUPIRA, 2006).

Uma prática agrícola largamente disseminada na área do estudo é a queimada. Esta é utilizada para a limpeza dos terrenos e resulta em alterações nas propriedades físico-químicas e biológicas dos solos, deixando-os expostos à ação dos agentes erosivos, além de afetarem significativamente a flora e fauna da região (COGERH, 2010).

O desmatamento é outra prática comum na região, além do preparo do solo para o plantio; outra finalidade é a extração da lenha para fabricação de carvão, que será usada em larga escala como combustível por padarias e cerâmicas da região (COGERH, 2010).

Por sua vez, a pecuária extensiva provoca a compactação do solo pelo pisoteio excessivo, o desmatamento de áreas extensas para formação de pastos, além de ser freqüente o uso de queimadas nesta atividade, visando o controle de ervas daninhas prejudiciais ao gado.

Outra atividade econômica na região é a mineração. Esta é feita praticamente de forma artesanal, uma vez que a população de baixa renda durante o período de seca cava enormes buracos para extrair material argiloso a fim de produzir telhas e tijolos nas olarias estabelecidas nas margens dos rios (ALVES, 2010; COGERH, 2010) (Figura 9). Essa prática degrada o ambiente de diversas formas: erradica a mata ciliar dos cursos d'água, remove a camada fértil dos solos e propicia o desencandeamento de processos erosivos. São constatadas na área do estudo degradações impostas pela lavra de argila nos municípios de Sobral, Groaíras e Cariré, perfazendo ao todo seis empresas em operação (COGERH, 2010).

Outra atividade de mineração que traz impactos é a exploração de calcário encontrada nos municípios de Sobral e Forquilha, que por sua vez, além dos desmatamentos necessários, do uso de explosivos e da produção em larga escala de material particulado, contribui para a poluição e assoreamento de cursos d'água (COGERH, 2010). Além disso, quando o objetivo é a produção de cal, ocorre a queima de lenha em fornalhas (caieiras) primitivas.

Figura 9 - Olaria artesanal no município de Cruz.



Fonte: ALVES, 2010.

### 4.3 Localização dos pontos de coleta

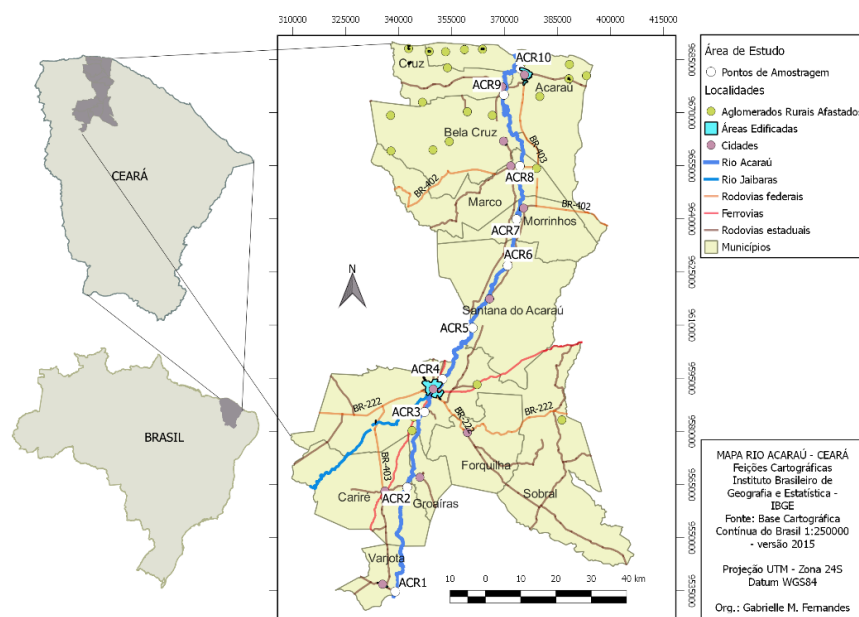
As amostragens dos sedimentos foram feitas em Março de 2014. Para a caracterização ao longo do curso do rio foram coletados 10 amostras de sedimento superficial, com a primeira amostra coletada logo depois do açude Araras e a última amostra coletada na foz do estuário do rio Acaraú (Figura 10). Nesse último ponto, foram coletados dois testemunhos, objetivando uma caracterização do ambiente estuarino. As localizações dos pontos amostrados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Identificação dos pontos de amostragem.

Pontos	Identificação dos pontos	Coordenadas	
		Latitude	Longitude
ACR 1	Após o açude Araras	04°12'27.11"S	40°27'0.12"O
ACR 2	No município de Cariré	03°56'28.9" S	40°25'09.2" O
ACR 3	Antes do município de Sobral	03°44'56.9" S	40°22'28.4" O
ACR 4	Depois do município de Sobral	03°39'54.7" S	40°19'43.1" O
ACR 5	Antes de Santana do Acaraú	03°32'04.4" S	40°15'05.1" O
ACR 6	Distrito de Sapó (depois do centro de Santana do Acaraú)	03°22'32.3" S	40°09'44.1" O
ACR 7	Município de Morrinhos	03°15'26.2" S	40°08'22.5" O
ACR 8	Município de Marco	03°07'16.1" S	40°07'51.5" O
ACR 9	Antes do município de Cruz	02°56'20.9" S	40°10'16.0" O
ACR 10	Município de Acaraú (foz)	02°52'21.1" S	40°07'45.56" O
Testemunho	Foz do estuário do rio Acaraú	02°52'21.1" S	40°07'37" O

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10 - Mapa de localização das estações de coleta de sedimento superficial e do perfil sedimentar.



Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.4 Amostragem superficial e do perfil sedimentar

As amostras superficiais (0-2 cm) foram coletadas com pá de alumínio e acondicionadas em marmitas previamente limpas com acetona. Todas foram adequadamente etiquetadas e mantidas refrigeradas até a chegada no laboratório. Ao chegar no laboratório, a fração da amostra destinada a análise de hidrocarbonetos foi guardada em potes de vidro no freezer e o restante em marmitas de alumínio na geladeira..

Os perfis sedimentares foram coletados a partir da inserção do cano de alumínio na margem do rio, de forma manual. Em seguida, os canos foram etiquetados e levados ao laboratório. No laboratório, os canos de alumínio foram abertos com o auxílio de uma maquina, fotografados e seccionados de 5 em 5 cm, totalizando 12 sub-amostras em um comprimento de 60 cm (Figura 11). A fração da amostra destinada a análise de hidrocarbonetos foi guardada em potes de vidro no freezer e o restante em marmitas na geladeira.

Figura 11 - Abertura do testemunho e divisão em seções.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 4.5 Análises para caracterização dos sedimentos

As secções do testemunho sedimentar e as amostras superficiais foram submetidas a análises de propriedades do sedimento: granulometria, teor de carbonato de cálcio; e análise de propriedades da matéria orgânica: teor de carbono orgânico, hidrocarbonetos e ácidos húmicos e fúlvicos.

### 4.5.1 *Granulometria*

Para a análise granulométrica, foram pesadas 100g ou 50g de sedimento, dependendo da disponibilidade de amostra, com o uso de uma balança digital. As amostras foram submetidas a análises sedimentológicas, tais como peneiramento a úmido, para separar a fração areia ( $>0,062$  mm) das frações silte/argila ( $<0,062$  mm), e pipetagem. A fração areia passou pelo processo de peneiramento a seco em intervalos de meio fi. Cada fração dos intervalos foi pesada depois de seca. Para a pipetagem, foi utilizada a fração silte/argila suspensa em água na proveta com retirada de alíquotas de 20 ml em determinados intervalos de tempo, baseado na metodologia descrita por Suguio (1973) (Figura 12). As amostras foram classificadas granulometricamente no programa ANASED<sup>®</sup> de acordo com a classificação proposta por Sheppard e Larssoneur (LIMA *et al.*, 2001).

Figura 12 - Análise granulométrica. a. sedimentos para a estufa; b. pipetagem.

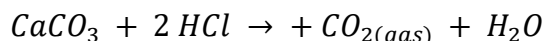


Fonte: Elaborado pela autora.

### 4.5.2 *Carbonato de Cálcio*

Para a quantificação dos teores de carbonato de cálcio utilizou-se o método do calcímetro de Bernard modificado (LAMAS *et al.*, 2005), através do ataque das amostras com ácido clorídrico (HCl) diluído em 10% em um sistema de vasos comunicantes, de acordo com a reação:





Dessa forma, o teor de  $\text{CaCO}_3$  é medido indiretamente, através do volume de água deslocado pelo  $\text{CO}_2$  (resultante da reação com o HCl) no vaso comunicante.

#### 4.5.3 Teor de Carbono Orgânico

O método utilizado foi o de Walkley-Black modificado (CAMARGO *et al.*, 2009). O princípio deste método consiste na oxidação da matéria orgânica por um agente oxidante forte, constituído por uma solução de dicromato de potássio 1N ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) na presença de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado, utilizando como catalisador da oxirredução o calor desprendido na diluição do ácido sulfúrico. O excesso de dicromato de potássio é titulado com sulfato ferroso amoniacal (SFA -  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e assim determinada a quantidade de MO.

Em triplicata, foram adicionadas a um grama da amostra liofilizada, 10 ml da solução de dicromato de potássio e 20 ml do ácido sulfúrico concentrado em um tubo de ensaio. A alíquota foi aquecida a  $50^\circ\text{C}$  por 5 minutos, em seguida colocada em repouso por 30 minutos. Após este tempo, a solução foi transferida para um erlenmeyer e, então, foi adicionada 200 ml de água destilada, 10 ml de ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e 1 ml de difenilamina 1% (indicador). A solução de SFA 0,25 M foi usada como titulante para a mistura e o ponto de viragem da reação foi representado pela mudança de cor do verde para o azul. O mesmo procedimento foi feito sem a utilização da amostra para a determinação do branco, também em triplicata. O cálculo da quantidade de carbono orgânico foi feito pela seguinte equação:

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

$V_1$ : volume de SFA gasto na titulação da amostra em branco em ml;

$V_2$ : volume de SFA gasto na titulação da amostra em ml;

P: peso da amostra em g.

A quantidade de matéria orgânica foi calculada pela seguinte equação:

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

onde:

$\%MO$  = porcentagem de matéria orgânica

$\%CO$  = porcentagem de carbono orgânico

#### 4.5.4 Ácidos Húmicos e Fúlvicos

As substâncias húmicas podem ser definidas como polímeros amorfos de coloração amarelo-marrom a preta, de peso molecular relativamente alto e formado por reações de síntese secundárias, bióticas e abióticas (BENITES, MADARI E MACHADO, 2003). As substâncias húmicas podem ser classificadas em três frações dependendo da sua solubilidade: ácidos húmicos (AH) que são solúveis em soluções alcalinas, mas precipitam em soluções ácidas; ácidos fúlvicos (AF), que são solúveis em ambas soluções alcalinas e ácidas e a humina que é insolúvel nas duas soluções (BENITES, MADARI E MACHADO, 2003; BALDOTTO E BALDOTTO, 2014). As substâncias húmicas do solo possuem tamanho que permite incluí-las na faixa dos colóides, ou seja, maiores do que 250  $\mu\text{m}$ , exibindo características próprias, destacando-se sua elevada superfície, a qual lhe confere alta reatividade. Esta característica faz com que a fração orgânica do solo, mesmo em baixos conteúdos, seja responsável por elevada porcentagem da capacidade de troca catiônica do mesmo.

Neste trabalho foram determinados os AH e AF dos sedimentos superficiais e das seções do testemunho. O método utilizado foi o proposto por Benites, Madarie Machado (2003) e visa a quantificação das frações húmicas por meio de procedimento simplificado e de fácil execução.

Primeiramente, uma amostra de sedimento é pesada com conteúdo aproximado de 30 mg de carbono orgânico, então uma solução diluída de NaOH é adicionada e deixada em repouso por 24 h. No outro dia, após a centrifugação dessa solução, o sobrenadante é recolhido em um copo descartável. Então, com a adição de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 20% (v/v) o pH é ajustado a 1,0 e reservado em repouso por 18 h. Após esse período, essa solução é filtrada em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  sob vácuo. O filtrado (AF) é recolhido e aferido para 50 mL, enquanto que os filtros são lavados com a solução de NaOH e essa solução (AH) também é aferida para o volume de 50 mL. Uma alíquota de 5 mL de cada solução é colocada em um tubo de digestão, a qual são adicionados 1 mL de dicromato de potássio ( $0,042 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , esses tubos são levados ao bloco digestor pré-aquecido a  $150^\circ\text{C}$  e deixar por 30min, dentro de capela. Os conteúdos dos tubos são transferidos para frascos erlenmeyer e 3 gotas de indicador FERROIN são adicionadas. Por fim, as soluções são tituladas com sulfato ferroso amoniacal ( $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ) sob agitação. A quantificação dos ácidos húmicos e fúlvicos é feita através da seguinte fórmula:

$$X = (V_{baq} - V_{am})NSFA_{corr} \times 12/4 \times 50 / \text{aliquota (mL)} \times 1 / \text{pesoda amostra (g)}$$

onde:

X - mg C na forma de ácido húmico (ou fúlvico) por grama de sedimento

V<sub>baq</sub> - Volume (mL) de SFA consumido na titulação do branco aquecido

V<sub>am</sub> - Volume (mL) de SFA consumido na titulação da amostra

NSFA<sub>corr</sub> - Normalidade do SFA corrigida pela equação:

$$NSFA_{corr} = \frac{\text{Volume de dicromato} \times \text{Normalidade do dicromato}}{\text{Volume de SFA consumido na titulação do branco sem aquecimento}}$$

## 4.6 Análise de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

### 4.6.1 Reagentes e material

Os solventes hexano, acetona e diclorometano foram adquiridos da Tedia. Os padrões utilizados para a construção da curva de calibração foram uma solução mix de HPAs, uma solução mix de biomarcadores SRM 2266 e uma solução mix de alcanos (série homóloga n-C10 a n-C38, incluindo os alcanos isoprenóides pristano e fitano). Os padrões surrogates dos HAs e biomarcadores (triacotano-d<sub>62</sub>) e dos HPAs (naftaleno-d<sub>8</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, perileno-d<sub>12</sub> e criseno-d<sub>12</sub>) possuem pureza de 98,8% 98,9%, respectivamente, e são da AccuStandard. A sílica (70-230 mesh) e o sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) são da VETEC<sup>®</sup>, enquanto que a alumina e o cobre utilizados são da MERCK<sup>®</sup> e da SYNTH<sup>®</sup>, respectivamente. Tanto os adsorventes (sílica e alumina) quanto o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram ativados em estufa por 24 h, à 250°C. Por sua vez, o cobre em pó foi ativado mediante a lavagem sucessiva em solução de 0.1 M HCl, acetona e hexano, sendo mantido sob refrigeração no último.

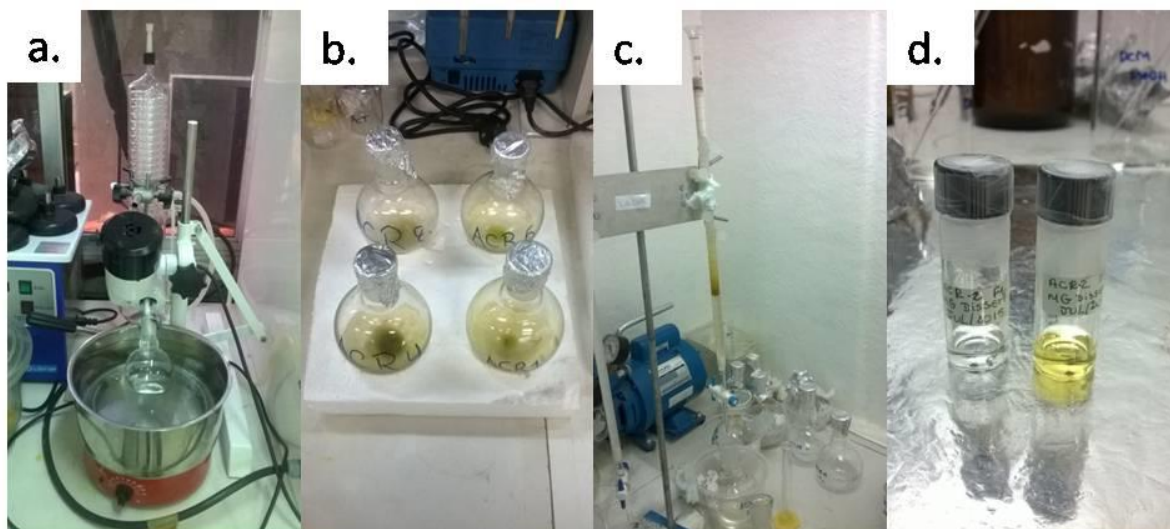
### 4.6.2 Extração, *clean-up* e análise instrumental

O sedimento liofilizado foi peneirado (abertura de 2mm) para a retirada de material grosseiro como folhas e cascalhos. O procedimento descrito a seguir foi baseado em Cavalcante e colaboradores (2008), com pequenas modificações (Figura 14). Adicionou-se 50µL de padrão *surrogate* (solução trabalho de 100 ppm) a 20g de sedimento peneirado que então foi submetido ao processo de extração sólido-líquido assistida por sonicação em uma série de soluções extratoras, com decrescente constante

eluotrópica. O volume de cada solução extratora foi de 30 mL e a série de soluções utilizadas foi acetona, acetona/DCM (1:1), DCM, DCM/HEX (1:1) e, finalmente, HEX. O extrato foi transferido para tubos de Falcon e levado a centrífuga a 4000 RPM por 30 min. (centrífuga HermLee Z 360K). As partículas de sedimento decantam no fundo restando a fase líquida sobrenadante, sendo esta recolhida em um balão de fundo redondo de 250 mL e rotaevaporado (Rotaevaporador FISATOM 801) até atingir 1 mL (Figura 13).

Então, os extratos foram purificados por cromatografia líquido-sólida, usando-se uma coluna (1 x 50 cm) preenchida com 8 g de sílica e 4 g de alumina, que são adsorventes polares; 2 g de Cu, que remove compostos sulfurados (interferentes comuns na determinação de hidrocarbonetos) (CRITERIA WORKING GROUP, 1998) e 1 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , que elimina possíveis moléculas de água.

Figura 13 - Etapas do clean-up. a. Rota-evaporador FISATOM 801; b. extratos reduzidos a 1 mL; c. Coluna de clean-up e d. eluato pronto para a injeção no CG.



Fonte: Elaborado pela autora.

Essa purificação (*clean-up*) foi obtida através da eluição sucessiva por 40 mL de HEX que resultou na fase 1 (F1) e 24 mL HEX/DCM (3:1) ( $\epsilon^\circ=0,08$ ), 30 mL de HEX/DCM ( $\epsilon^\circ=0,6$ ) e 15 mL de HEX/DCM (1:2) ( $\epsilon^\circ=0,21$ ) que resultaram na fase 2 (F2). A F1 corresponde aos hidrocarbonetos alifáticos (HA) e a F2 corresponde aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Esse eluato foi rotaevaporado até a redução do seu volume para ~1 mL (Figura 13). Então, esse volume foi transferido para vials de 4 mL através de criteriosa limpeza

do balão original com uma mistura de solvente HEX:DCM (1:1). As amostras foram então reduzidas para 1ml, usando-se nitrogênio gasoso. Com o auxílio de uma pipeta automática, 0,5 mL do eluato foi transferido para vials de 2 mL e então foram secas por nitrogênio, a fim de enviar essa alíquota para análise no Organic Geochemistry Laboratory (Woods Hole, MA, EUA). As alíquotas foram acondicionadas em caixas térmicas e enviadas para o exterior.

A etapa de identificação e quantificação dos hidrocarbonetos foi baseado no método de Oliveira (2016).

A fração F1 (HA) contendo *n*-alcanos, isoprenóides e biomarcadores foi analisada no cromatógrafo gasoso (modelo *Agilent 7890A*) acoplado a detector por ionização por chama (CG-DIC), sendo os níveis quantificados através de um CG acoplado a um espectrômetro de massa (CG-EM). A fração F2 (HPAs) foi analisada no CG-EM; as condições de análise do equipamento podem ser visualizadas na Tabela 3.

O gás hélio foi utilizado como a fase móvel com o fluxo na coluna de 1,3 mL/min. A temperatura do injetor foi 300°C e o volume injetado foi de 2µL no modo *splitless*. A temperatura da interface (EM) foi 300°C.

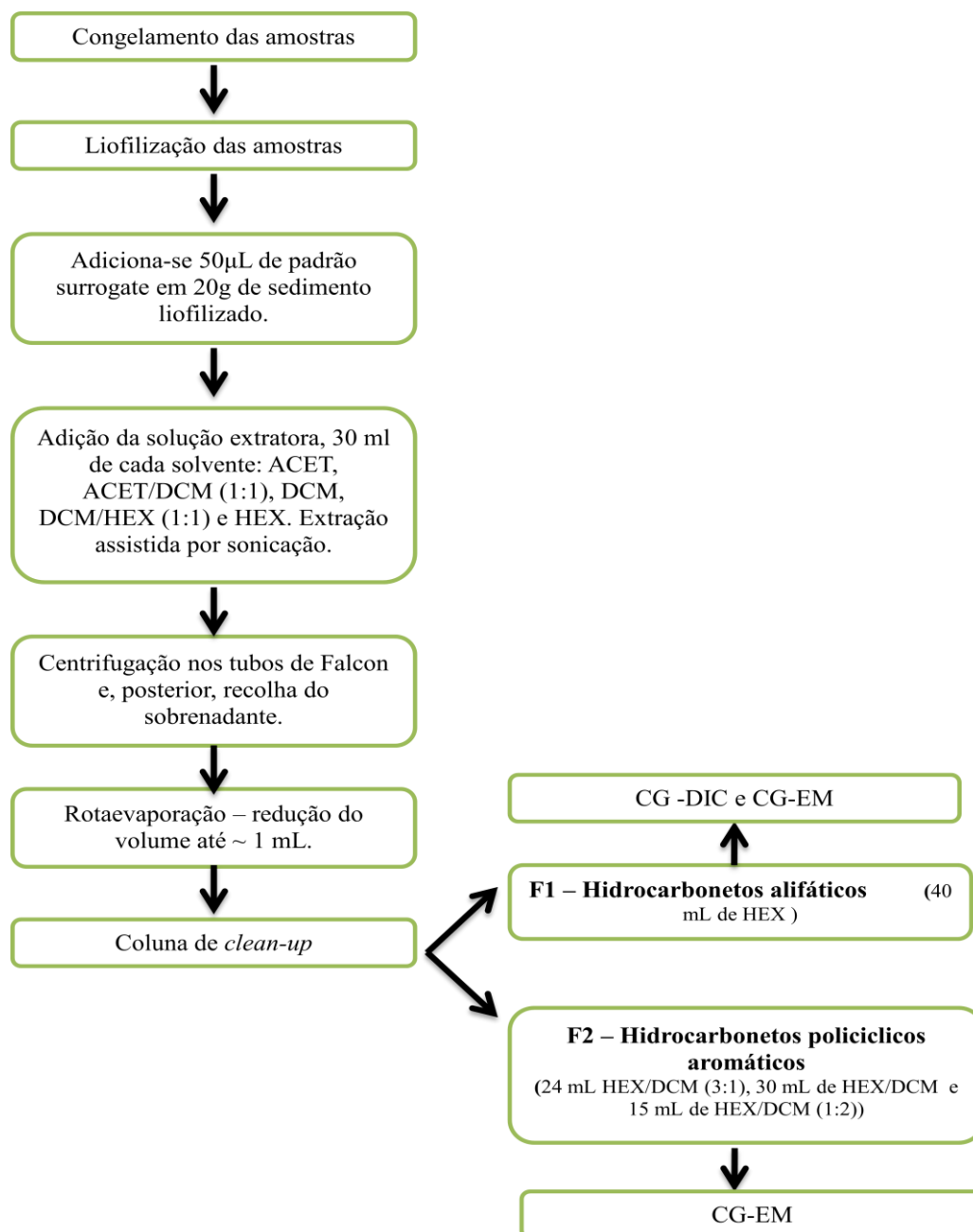
Tabela 3 - Condições de operação do CG-EM.

<b>Fase Móvel (Gás de arraste)</b>	Hélio
<b>Vazão na coluna</b>	1,3 mL/min
<b>Temperatura do injetor</b>	300 °C
<b>Detector</b>	EM
<b>Temperatura do detector</b>	300 °C
<b>Temperatura da interface</b>	300 °C
<b>Temperatura inicial</b>	50 °C
<b>Volume de injeção</b>	2 µL
<b>Modo de injeção</b>	Splitless
<b>Modo de detecção (EM)</b>	SIM

Fonte: Elaborada pela autora.

Os marcadores moleculares de interesse foram identificados com base no tempo de retenção e na razão carga/massa do íon monitorado (Apêndice A, B e C). Além disso, as identidades dos compostos foram confirmadas pelo uso da biblioteca *National Institute of Standards and Technology 05 (NIST05)*.

Figura 14 - Etapas da análise de hidrocarbonetos no sedimento do rio Acaraú.



Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.6.3 Controle de Qualidade

Todas as etapas realizadas em laboratório foram acompanhadas por procedimentos criteriosos de controle de qualidade. A fim de eliminar problemas de contaminação, foram analisados brancos da coluna e dos solventes usados na etapa de extração. A limpeza de vidrarias foi um dos focos na preparação do material usado em

todas as etapas de determinação dos analitos de interesse. Primeiramente, as vidrarias foram deixadas em banho de detergente (extran a 20% v/v) por pelo menos 12 horas, sendo em seguida abundantemente enxaguada em água corrente, água destilada, e então colocada em banho de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  a 5% v/v) por 12 horas. Em seguida, as vidrarias foram novamente enxaguadas em água corrente, água destilada e por fim mantidas em estufa a  $200^\circ\text{C}$  por um período de no mínimo 12 horas.

A quantificação dos analitos foi realizada usando uma curva de calibração de cinco pontos pelo método do padrão interno. Baseado na curva de calibração, a faixa de trabalho variou de 0-5000 ppb para os HPAs e os HAs, e de 0-13.24 ppm para os biomarcadores, com  $R^2$  de 0,9783 a 0,9999 para os HPAs (APÊNDICE A), 0,9351 a 0,9941 para os biomarcadores (APÊNDICE B) e 0,9873 a 0,9999 para os alcanos (APÊNDICE C). O limite de detecção variou de  $0,538 - 8,579 \text{ ng.g}^{-1}$  para os biomarcadores;  $2,155 - 6,147 \text{ ng.g}^{-1}$  para os n-alcanos e  $7,214 - 9,597 \text{ ng.g}^{-1}$  para os HPAs. Os limites de quantificação variaram de  $1,631 - 25,997 \text{ ng.g}^{-1}$  para os biomarcadores;  $6,531 - 18,628 \text{ ng.g}^{-1}$  para os n-alcanos e  $21,860 - 29,082 \text{ ng.g}^{-1}$ . Esses parâmetros foram calculados pela análise da injeção do branco de coluna ( $n=9$ ) que dá origem a razão de sinal-ruído (S/N) de 3 e 10.

A eficiência do método de extração dos compostos do sedimento foi avaliada através do estudo de recuperação de padrões *surrogates*, relacionando-se a quantidade de padrão adicionado no início do procedimento com a quantidade extraída e quantificada ao término do processo (IUPAC, 2002).

Os padrões *surrogates* são substâncias que possuem natureza semelhante ao do analito de interesse (especialmente  $K_{ow}$  e  $K_{oc}$ ), de modo que apresentam tempo de retenção diferente do analito investigado (RIBANI *et al.*, 2004). Neste trabalho, foram utilizados versões dos compostos modificados isotopicamente e a adição à amostra e aos brancos foi feita no início da etapa de extração. As concentrações foram corrigidas de acordo com a recuperação dos padrões *surrogates*.

Para Ribani *et al.* (2004), os limites inferiores e superiores para recuperação, sugerida pela literatura e aceita internacionalmente, compreende o intervalo entre 70 a 120%. Para Denoux e Wang (1998), este intervalo é bem aceito entre 40 a 120%, enquanto que USEPA (1994) admite valores entre 30 a 115%. Para este trabalho, os intervalos satisfazem as faixas sugeridas pela literatura (Tabela 4).

Tabela 4 - Recuperação dos padrões surrogate

<b>Padrões <i>Surrogate</i></b>	<b>Média de Recuperação</b>
Naftaleno-d8	58,09
Fenantreno - d10	115,76
Criseno-d12	119,71
Perileno-d12	42,45
Triacontane-d62	83,80

Fonte: Elaborada pela autora.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização sedimentológica

#### 5.1.1 Sedimentos Superficiais

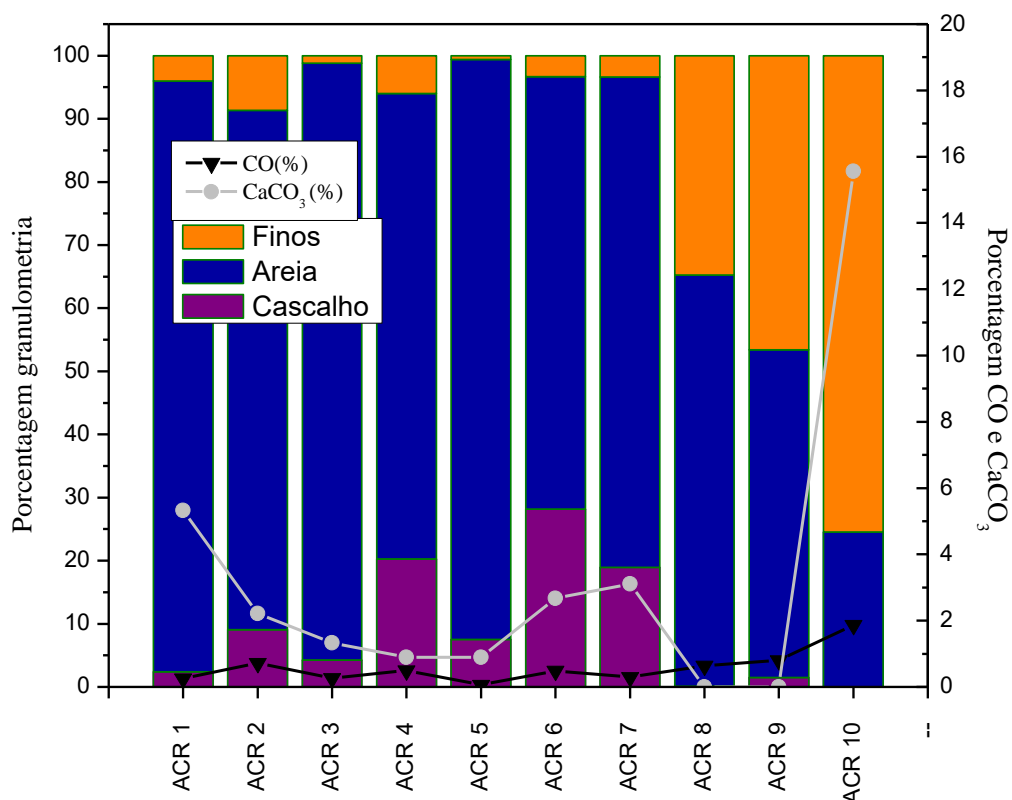
A análise granulométrica dos sedimentos superficiais está demonstrada na

Figura 15. A granulometria foi dividida em três frações: cascalho, areia e finos (lama). Os sedimentos superficiais apresentaram predominância na fração areia da estação ACR1 mais a montante até a estação ACR9, com média de  $77,69 \pm 14,48\%$ . Vale ressaltar que nas estações ACR 8 e ACR9 a fração dos finos apresentou um destaque maior, com valores de 34,76% e 46,58%, respectivamente. Somente na estação ACR10, a fração dos finos ultrapassou a fração areia, correspondendo a 75% da granulometria. O teor de carbono orgânico (%CO) apresentou-se inferior a 1% na maioria das estações, com média de  $0,44 \pm 0,25\%$ . Somente a estação ACR10 obteve o conteúdo de CO% maior que 1%, com valor de 1,87%.

Com relação ao potencial de acumulação da matéria orgânica nos sedimentos, aqueles com material mais fino em sua composição (silte e argila) apresentam maior superfície de contato, permitindo um maior acúmulo de matéria orgânica, o qual pode ter relação, dependendo da concentração, com fontes antrópicas (KARICKHOFF *et al.*, 1979; TREMBLAY *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2011). Já sedimentos com predominância de material arenoso em sua composição tendem a apresentar uma redução no potencial de adsorção de carbono orgânico, dificultando o acúmulo de compostos orgânicos persistentes. Nas amostras superficiais do rio Acaraú, a %CO teve uma alta correlação com a fração dos finos, com um coeficiente de Spearman ( $p < 0,05$ ) igual a 0,903.

O conteúdo de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) variou bastante ao longo do rio, com média de  $3,20 \pm 4,63\%$ , não observando-se um padrão de variação. O maior valor de  $\text{CaCO}_3$  foi relativo a estação ACR10 que localiza-se no estuário do rio Acaraú com 15,56% e foi relacionado com a presença de carapaças de organismos que sintetizam  $\text{CaCO}_3$ .

Figura 15 - Análise granulométrica dos sedimentos superficiais.



Fonte: Elaborado pela autora.\*CO= carbono orgânico; CaCO<sub>3</sub>=carbonato de cálcio; finos = grãos < 0,062 mm; areia=0,062 mm<grãos< 2mm; cascalho=grãos>2mm.

Como estudo complementar foi feita a análise granulométrica dos finos (silte+argila) das amostras ACR8, ACR9 e ACR10. A fração de silte grosso predominou entre as frações finas nas três estações, como pode ser observado na .

Tabela 5.

Tabela 5 - Granulometria da fração dos finos (silte e argila) das estações ACR8, ACR9 e ACR10 (porcentagem).

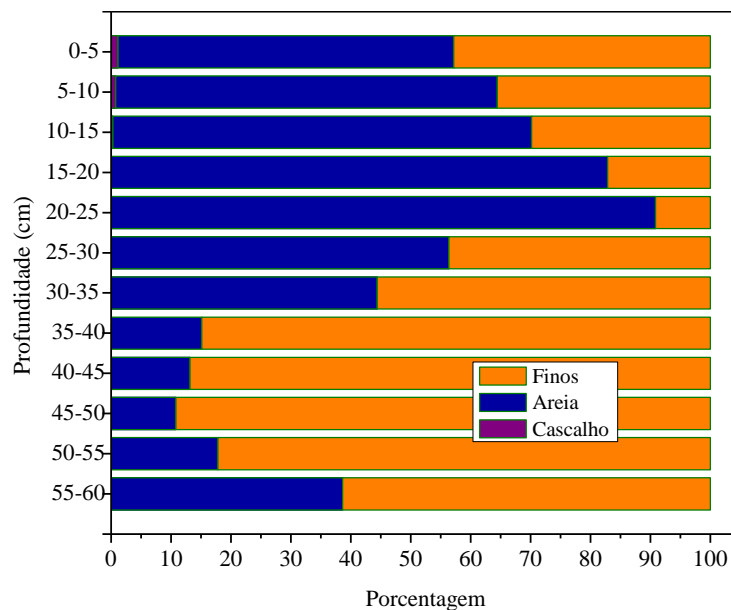
Estações	Argila	SF*+SMF**	SM***	SG****	>63 µm
ACR8	2,79	1,49	0,53	29,95	65,24
ACR9	4,90	4,93	2,52	34,24	53,42
ACR10	4,94	3,13	1,54	65,85	24,54

Fonte: Elaborado pela autora. \*SF=silte fino; \*\*SMF=silte muito fino; \*\*\*SM=silte médio; \*\*\*\*SG=silte grosso.

### 5.1.2 Sedimentos do testemunho

O resultado da análise granulométrica do testemunho pode ser observado na Figura 16 e Tabela 6. Nota-se que do topo até 30cm temos a predominância da fração areia com porcentagem média de  $69,93 \pm 14,29\%$ , após essa camada a fração dos finos (silte e argila) predomina com porcentagem média de  $76,75 \pm 14,42\%$ .

Figura 16 - Análise granulométrica do perfil sedimentar.



Fonte: Elaborada pelo autora. \*finos = grãos < 0,062 mm; areia=0,062 mm<grãos< 2mm; cascalho=grãos>2mm.

Alterações na dinâmica deposicional dos sedimentos do rio Acaraú ao longo do tempo podem explicar a mudança no tamanho do grão depositado observada na distribuição granulométrica. Isso pode ser explicado pela mudança da hidrodinâmica do estuário ou pela entrada de material terrígeno com um maior teor de finos. Em relação a hidrodinâmica, a alternância entre camadas de sedimento mais finos e camadas de sedimento mais grossos podem ser relacionados com períodos de baixa energia e períodos de alta energia, respectivamente. Durante eventos de alta energia, como por exemplo nas cheias do rio, o sedimento depositado no registro histórico é caracterizado por material mais grosseiro transportado como carga de fundo e depositado no local (MITRA *et al*, 1999; BÁBEK *et al.*, 2011). Por outro lado, uma possível fonte de sedimentos finos para o local pode ser relacionada com a construção de barragens e passagens secas. Uma importante barragem construída recentemente (1980-2000) é a barragem de Santa Rosa, da qual o processo de construção pode ter sido uma fonte de sedimentos finos para este local.

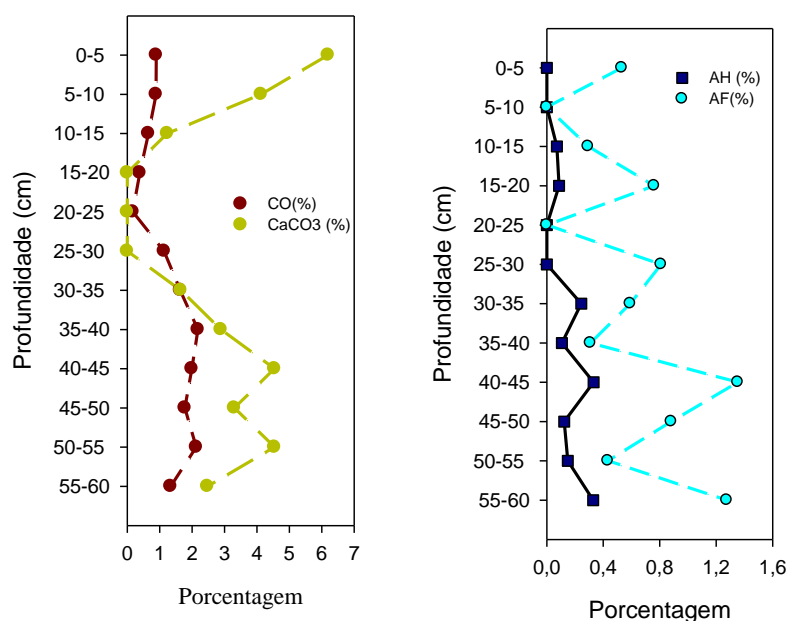
Tabela 6 - Parâmetros característicos do testemunho.

AMOSTRAS	Tipo de sedimento
0-5 cm	Areia Lamosa
5-10 cm	Areia Lamosa
10-15 cm	Areia Lamosa
15-20 cm	Areia
20-25 cm	Areia
25-30 cm	Areia Lamosa
30-35 cm	Lama Arenosa
35-40 cm	Lama
40-45 cm	Lama
45-50 cm	Lama
50-55 cm	Lama
55-60 cm	Lama Arenosa

Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação ao teor de carbono orgânico, temos que do topo até a profundidade de 25 cm, a CO% foi inferior a 1%, com média de  $0,60 \pm 0,3\%$ , com valor mínimo de 0,17% no intervalo de 20-25 cm (Figura 17). A partir de 25 cm, houve um aumento da %CO em relação as camadas superiores, com média de  $1,74 \pm 0,4\%$ , atingindo o valor máximo de 2,18% no intervalo de 35-40 cm, o que está de acordo com o máximo da fração granulométrica dos finos.

Figura 17 - Porcentagem de carbono orgânico (CO) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) no testemunho.



Fonte: Elaborada pela autora.

O teor de carbonato de cálcio apresentou um declínio do topo até a profundidade de 20 cm, com média de  $3,86 \pm 2,5$  (Figura 17). No intervalo de 15-30 cm foi verificada a ausência do  $\text{CaCO}_3$ . Nas camadas seguintes, o conteúdo de carbonato voltou a aumentar, com média de  $3,5 \pm 1,08$ .

No testemunho, os ácidos húmicos (AH) variaram de n.d. a 0,09 mg/g de sedimento, enquanto que os ácidos fúlvicos (AF) variaram de n.d. a 0,36 mg/g de sedimento. O perfil de *zig-zag* dos AF representa as épocas de cheias e estiagem as quais o rio Acaraú foi submetido. Os ácidos húmicos possuem maior conteúdo de C e menor de O, e conseqüentemente, uma massa maior que os ácidos fúlvicos (HUR E SCLAUTMAN, 2004) e constituem os domínios hidrofílicos-hidrofóbicos das substâncias húmicas (BALDOTTO E BALDOTTO, 2014). Com o grau de polimerização relativamente maior dos ácidos húmicos, é possível constatar um estágio mais avançado de humificação. Entretanto, os ácidos fúlvicos contém mais agrupamentos – COOH por unidade de massa em relação aos ácidos húmicos e, juntamente com a soma dos grupamentos fenólicos, caracterizam maior acidez total, apresentando maior capacidade de troca catiônica (CTC) que os ácidos húmicos e por sua vez, contendo domínios predominantemente hidrofílicos (BALDOTTO E BALDOTTO, 2014).

## 5.2 Hidrocarbonetos Alifáticos

A avaliação dos HA tanto nos sedimentos superficiais do rio Acaraú como no perfil sedimentar do estuário fornece informações sobre o registro das entradas de contaminação por efluentes domésticos ou indústria ou até mesmo da entrada natural por plantas terrestres, além da variação na predominância de certas fontes ou emissões localizadas irregularmente.

### 5.2.1 *n*-alcanos nos sedimentos superficiais

A maioria dos hidrocarbonetos alifáticos resolvidos consistiram na série de *n*-alcanos *n*-C<sub>10</sub> - *n*-C<sub>38</sub>. O somatório da concentração da série de *n*-alcanos C<sub>10</sub>-C<sub>38</sub> variou de aproximadamente 3.000 ng.g<sup>-1</sup> a 8.000 ng.g<sup>-1</sup> nos sedimentos superficiais ao longo do curso do rio Acaraú, com uma média de 5.405,77 ng.g<sup>-1</sup> (Tabela 7). A concentração máxima de *n*-alcanos (8.432,46ng.g<sup>-1</sup>) foi observada na estação ACR10, enquanto que a mínima foi na estação ACR7 (2.654,74 ng.g<sup>-1</sup>).

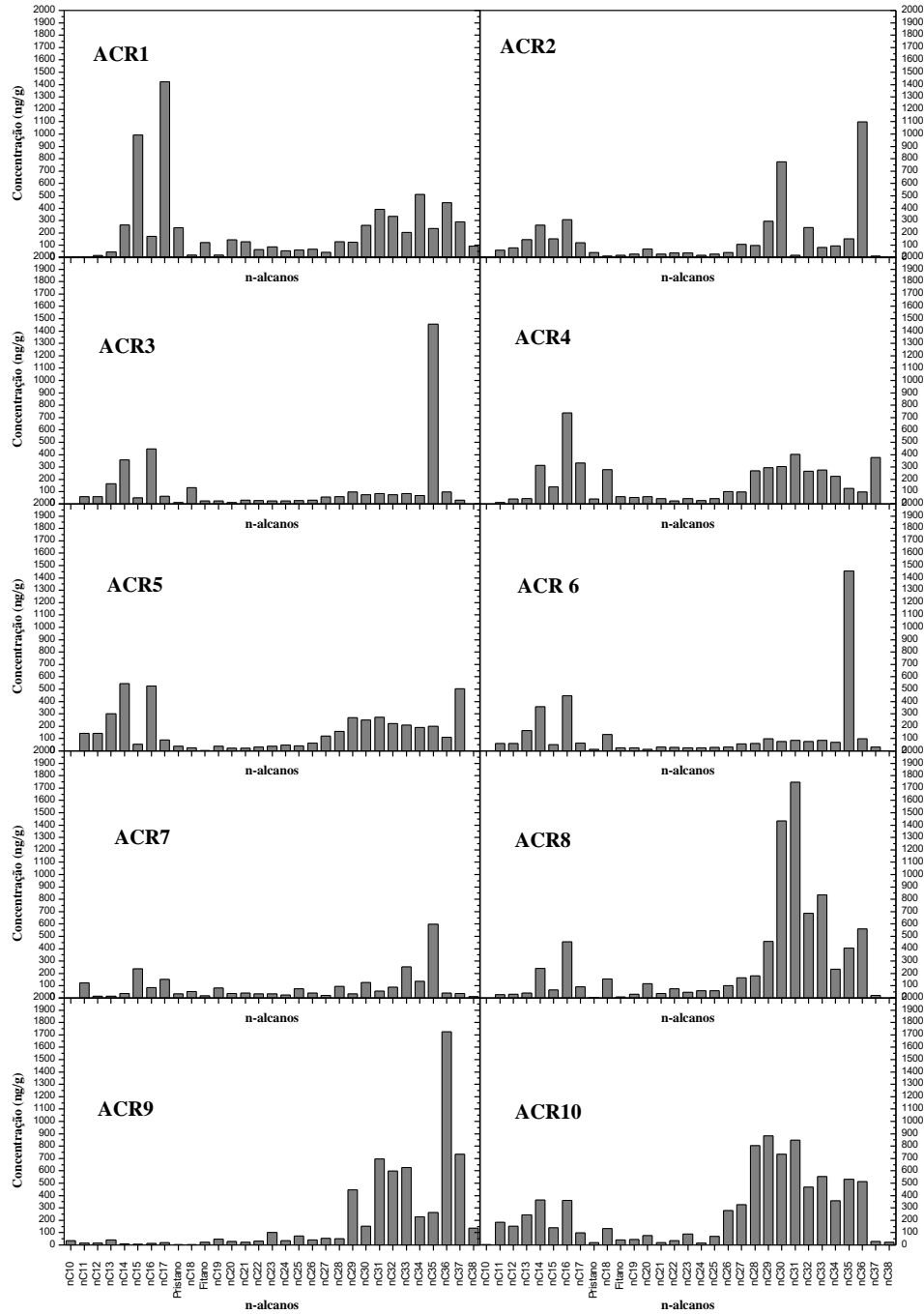
Tabela 7 - Concentração dos n-alcenos individuais, em  $\text{ng.g}^{-1}$ , em sedimentos superficiais do Rio Acaraú.

n-alcenos ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	ACR1	ACR2	ACR3	ACR4	ACR5	ACR6	ACR7	ACR8	ACR9	ACR10
nC10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	34.24	3.07
nC11	<LD	58.90	60.64	12.18	143.09	76.45	122.37	26.94	15.26	184.34
nC12	19.51	77.81	58.94	41.41	141.20	121.70	17.18	32.12	17.23	151.23
nC13	48.86	144.68	165.56	43.57	300.59	157.21	15.80	41.42	41.92	245.23
nC14	265.65	262.33	358.04	314.02	543.07	28.96	38.08	240.86	8.44	363.34
nC15	993.94	150.93	51.98	139.74	53.52	64.92	235.87	64.99	7.55	138.16
nC16	174.27	305.98	444.96	736.37	526.51	517.00	84.90	455.61	11.48	360.96
nC17	1424.38	119.73	61.96	333.61	88.79	135.77	152.88	91.06	17.41	98.91
pristano	245.10	41.06	13.98	41.76	36.50	14.13	35.60	7.80	2.82	18.91
nC18	23.40	13.71	133.61	279.80	23.94	11.80	53.39	154.57	2.07	134.19
fitano	124.02	19.23	24.85	60.67	4.44	6.94	20.53	8.66	22.80	40.55
nC19	23.10	28.60	26.81	52.96	36.95	54.89	81.22	32.20	47.02	43.47
nC20	146.36	68.05	11.50	60.36	21.51	10.16	38.99	117.09	29.54	76.42
nC21	130.08	28.59	30.73	45.13	22.90	69.76	39.98	38.18	21.87	19.89
nC22	65.69	37.83	27.47	25.60	30.58	27.76	35.67	75.47	30.98	35.83
nC23	88.81	36.67	25.73	45.78	38.98	97.60	35.65	47.18	99.75	88.02
nC24	56.82	19.06	24.75	29.26	46.85	90.71	24.70	59.61	35.45	14.70
nC25	64.69	27.18	28.05	44.72	42.07	95.92	74.49	60.51	73.51	68.69
nC26	70.09	42.12	33.10	99.97	64.40	126.89	41.66	101.71	41.54	277.75
nC27	42.79	106.01	55.73	99.28	120.71	44.08	22.78	165.68	53.90	324.50
nC28	128.84	97.24	59.93	269.68	158.52	202.95	93.97	180.32	49.41	803.34
nC29	127.85	295.06	96.74	294.32	269.32	275.29	35.27	460.14	447.05	882.87
nC30	261.61	776.86	75.27	304.07	251.14	193.31	128.01	1432.88	152.49	733.60
nC31	393.29	20.19	86.67	403.20	273.57	233.02	57.87	1745.33	696.00	848.58
nC32	334.18	244.79	74.88	265.86	220.70	156.43	90.06	687.69	596.56	469.16
nC33	207.22	83.18	85.76	273.95	208.80	26.79	251.67	835.97	627.14	554.89
nC34	512.34	95.63	71.15	224.67	191.16	51.17	136.80	235.57	228.93	356.72
nC35	236.85	152.28	1455.41	126.88	199.27	113.49	598.84	406.44	263.72	532.32
nC36	445.87	1097.80	97.87	97.55	111.69	75.34	39.56	560.01	1724.91	511.81
nC37	290.61	13.15	30.67	376.30	504.13	12.52	38.32	22.65	733.85	27.66
nC38	95.67	<LD	<LD	<LD	<LD	135.27	12.63	<LD	134.52	23.33
$\Sigma$ Alcanos ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	7041.90	4464.65	3772.74	5142.69	4674.91	3228.22	2654.74	8388.66	6269.35	8432.46

Fonte: Elaborado pela autora. \*<LD= menor que o limite de detecção;

Os perfis de n-alcenos das amostras superficiais podem ser observados na Figura 18. Na amostra ACR1 predominaram os homólogos n-C15 e n-C17. Na estação ACR2 predominaram os alcanos n-C30 e n-C36. Na ACR3, ACR6 e ACR7 predominou o alcano n-C35. Nas estações ACR4 e ACR5 predominou o homólogo n-C16. Na ACR9, houve a presença de n-alcenos com peso molecular maior, com destaque para a alta concentração de n-C36. Nas estações ACR8 e ACR10 houve uma maior concentração dos n-alcenos com peso molecular maior, sem predominância de ímpares ou pares.

Figura 18 - Perfis de n-alcenos e isoprenóides (fitano e pristano) das amostras de sedimentos superficiais.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8 - Concentração dos n-alcenos individuais do testemunho no estuário do Rio Acaraú, em  $\text{ng.g}^{-1}$ .

n-alcenos ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm	20-25 cm	25-30 cm	30-35 cm	35-40 cm	40-45 cm	45-50 cm	50-55 cm	55-60 cm
nC10	<LD	4.05	6.78	0.63	5.48	25.14	11.56	14.64	6.23	5.49	0.69	2.43
nC11	<LD	27.05	131.91	3.19	4.70	283,98	97.05	197.12	<LD	24.78	67.81	14.22
nC12	<LD	28.23	25.13	8.61	31.39	45.83	11.87	3.65	27.99	<LD	27.01	8.54
nC13	<LD	6.25	12.45	7.93	19.61	17.93	12.15	17.42	11.03	19.04	19.76	12.72
nC14	14.34	11.21	40.93	10.77	20.19	22.24	7.34	18.80	18.17	249.24	25.58	7.92
nC15	26.58	32.86	84.52	43.83	125.33	127.17	32.52	90.60	77.36	42.38	103.33	92.28
nC16	49.29	233.97	121.56	37.09	59.82	53.89	29.24	45.53	54.64	44.54	115.91	105.48
nC17	18.37	65.83	57.35	60.10	136.41	118.57	19.90	59.84	95.30	27.41	69.46	118.37
pristano	25.59	26.94	38.37	9.61	27.82	18.89	16.38	23.46	14.66	4.80	28.40	13.50
nC18	6.99	193.12	13.52	6.78	10.12	12.18	8.26	12.47	4.60	5.54	16.68	14.17
fitano	6.58	17.44	11.97	2.46	56.02	13.24	3.78	11.73	4.79	7.01	16.24	15.76
nC19	37.49	10.43	81.35	32.08	70.58	67.71	24.16	58.73	37.01	16.75	62.31	72.28
nC20	12.26	20.61	16.54	14.11	21.38	27.06	4.62	128.19	8.68	9.08	20.68	38.89
nC21	22.91	37.02	36.91	16.21	21.28	25.80	20.22	24.11	20.32	11.65	37.46	23.52
nC22	16.77	23.26	36.38	19.14	32.19	20.61	12.31	24.16	22.26	10.34	14.19	50.59
nC23	14.14	24.69	71.73	9.43	35.05	25.84	11.70	30.14	42.34	14.53	35.98	38.48
nC24	10.88	31.64	23.41	7.61	29.27	8.70	13.70	6.97	17.13	8.32	15.74	46.33
nC25	7.86	60.04	39.79	18.96	45.59	43.33	6.35	24.39	27.10	6.20	19.80	46.28
nC26	19.13	62.77	31.19	15.52	25.23	23.64	14.08	21.48	11.21	9.94	23.83	34.87
nC27	16.34	124.08	14.38	10.85	22.84	16.77	11.79	36.44	19.49	26.26	18.39	57.40
nC28	14.62	117.90	13.22	8.32	25.67	29.32	12.60	15.79	26.26	10.87	8.97	72.36
nC29	16.99	264.04	230.58	13.53	23.72	44.27	16.10	19.61	16.18	14.40	22.45	108.50
nC30	7.50	149.93	16.47	11.01	32.43	31.06	36.93	72.61	17.94	40.19	12.99	10.17
nC31	33.41	269.52	84.81	16.35	17.98	30.38	30.15	70.02	38.57	42.42	50.05	60.71
nC32	29.79	127.23	153.80	8.69	16.56	27.02	26.91	24.04	59.16	14.44	9.19	21.17
nC33	10.57	187.36	381.15	13.39	37.52	30.29	9.77	42.88	9.54	24.45	43.71	19.47
nC34	19.83	449.12	92.30	9.32	10.88	25.15	112.65	139.22	12.39	6.87	54.77	29.57
nC35	17.98	182.22	29.55	4.04	2.22	<LD	2.15	1.39	16.29	7.03	14.74	6.36
nC36	7.20	585.93	3.02	<LD	1.62	4.58	54.91	14.27	13.91	<LD	44.62	148.08
nC37	19.87	402.45	6.73	11.65	13.45	5.40	7.47	24.66	41.68	19.81	16.50	91.81
nC38	25.04	484.47	<LD	46.00	30.80	<LD	7.23	4.21	6.16	<LD	24.32	201.03
$\Sigma$ Alcanos ( $\text{ng.g}^{-1}$ )	508.30	4261.67	1907.78	477.20	1013.16	1226,00	685.85	1278.55	778.42	723.80	1041.55	1583.27

Fonte: Elaborado pela autora.



### 5.2.2 *n*-alcanos no testemunho sedimentar

O somatório da concentração da série de *n*-alcanos C<sub>10</sub> - C<sub>38</sub> variou de 477,20 ng.g<sup>-1</sup> (15-20 cm) a 4.261,67 ng.g<sup>-1</sup> (5-10 cm) nos sedimentos das seções do testemunho, com uma média de 1.290,46 ng.g<sup>-1</sup> (Tabela 8). A concentração de *n*-alcanos totais foi aumentando em direção ao topo, com um pico na profundidade 5-10 cm.

### 5.2.3 Biomarcadores do petróleo

#### 5.2.3.1 Sedimentos superficiais

A maioria das estações apresentou a presença da série de hopanos e esteranos. As concentrações dos 5 hopanos e 5 esteranos identificados e quantificados nas amostras de sedimento superficial estão na Tabela 9.

Nas amostras de sedimento superficial, a concentração dos hopanos variou de <LD (ACR3) a 67,87 µg.g<sup>-1</sup> (ACR6), com destaque para o C29-hopano (NH) (Tabela 9). As estações ACR1, ACR4 e ACR6 tiveram os maiores valores de ΣHop. Por outro lado, os esteranos apresentaram valores variando de <LD a 23,27 µg.g<sup>-1</sup> (ACR4), com destaque para o C28αββ (S/R) (Tabela 9). A estação ACR4 apresentou o maior valor para ΣEster, com predominância dos compostos C28αββ (S/R) e C29αββ (S/R).

Tabela 9 - Concentrações dos biomarcadores hopanos e esteranos dos sedimentos superficiais, em µg.g<sup>-1</sup>.

BIOMARCADORES	ACR1	ACR2	ACR3	ACR4	ACR5	ACR6	ACR7	ACR8	ACR9	ACR10
17α(H)-22,29,30 - trisnorhopano	0,51	<LD	0,40	5,76	5,19	3,10	4,11	3,73	2,52	1,06
17α(H)21β(H)-30-norhopano	54,70	12,14	<LD	38,60	26,10	67,87	5,69	39,85	23,87	1,16
17α(H)21β(H) - hopano	24,20	<LD	5,48	5,10	<LD	28,67	3,89	6,00	5,53	4,12
17α(H)21β(H) - 22R - homohopano	13,56	19,28	<LD	20,62	6,90	26,05	<LD	5,27	10,66	15,41
17α(H)21β(H) - 22S - homohopano	11,09	2,50	10,10	23,08	20,49	19,21	13,58	3,07	17,92	23,48
ααα - colestano	0,44	<LD	<LD	<LD	0,31	0,23	<LD	<LD	1,43	0,2
αββ - colestano	0,61	0,94	<LD	1,58	6,64	2,91	<LD	<LD	2,84	<LD
αββ - 20R, 24S - metilcolestano	<LD	<LD	<LD	23,27	<LD	14,79	<LD	<LD	<LD	2,58
ααα - 20R, 24R - etilcolestano	4,49	0,64	<LD	6,34	1,04	3,71	<LD	0,72	6,50	<LD
αββ - 20R, 24R - etilcolestano	1,25	1,52	11,56	16,43	<LD	0,36	<LD	2,62	0,60	5,34
<b>ΣBiomarcadores</b>	<b>110,85</b>	<b>37,48</b>	<b>27,57</b>	<b>140,89</b>	<b>66,66</b>	<b>166,90</b>	<b>27,37</b>	<b>61,27</b>	<b>71,88</b>	<b>53,38</b>
<b>ΣHop</b>	<b>104,06</b>	<b>34,29</b>	<b>15,98</b>	<b>93,16</b>	<b>58,67</b>	<b>144,90</b>	<b>27,27</b>	<b>57,93</b>	<b>60,50</b>	<b>45,22</b>
<b>ΣEster</b>	<b>6,79</b>	<b>3,19</b>	<b>11,59</b>	<b>47,72</b>	<b>7,99</b>	<b>22,00</b>	<b>&lt;LD</b>	<b>3,34</b>	<b>11,38</b>	<b>8,16</b>

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 5.2.3.2 Testemunho

No testemunho, o somatório dos biomarcadores (ΣBiomarcadores) estudados variou de 32,86 µg.g<sup>-1</sup> (45-50 cm) a 100,71 µg.g<sup>-1</sup> (40-45 cm) (

Tabela 10). A concentração dos hopanos variou de <LD a 36,62  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (30-35 cm), com destaque similar aos sedimentos superficiais para o C29-hopano (NH). No perfil de concentração, podemos observar dois picos de concentração máxima em 10-15 cm e 40-45 cm de profundidade. Por outro lado, os esteranos apresentaram valores variando de <LD a 6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (55-60 cm), com destaque para o C29 $\alpha\beta\beta$  (S/R). O  $\Sigma$ Ester teve um máximo em 10-15 cm e um mínimo em 15-20 cm.

Tabela 10 - Concentrações individuais dos biomarcadores hopanos e esteranos no testemunho ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

BIOMARCADORES	0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm	20-25 cm	25-30 cm	30-35 cm	35-40 cm	40-45 cm	45-50 cm	50-55 cm	55-60 cm
17 $\alpha$ (H)-22,29,30 - trisnorhopano	4,61	2,65	1,55	2,54	1,35	0,99	1,98	2,28	4,18	<LD	3,16	2,12
17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)-30-norhopano	22,70	27,07	24,04	19,50	14,74	8,39	36,62	15,02	21,64	7,41	26,87	26,51
17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) - hopano	12,38	0,67	11,63	1,88	3,20	6,88	2,57	7,71	14,69	4,09	0,96	10,04
17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) - 22R - homohopano	21,35	2,86	19,34	8,68	4,60	6,74	<LD	12,74	24,54	17,69	9,99	<LD
17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H) - 22S - homohopano	5,00	1,04	26,38	3,20	7,91	15,57	19,08	15,05	28,78	0,37	17,97	8,64
$\alpha\alpha\alpha$ - colestano	<LD	<LD	0,50	<LD	<LD	<LD	0,95	1,14	0,45	0,50	<LD	0,21
$\alpha\beta\beta$ - colestano	3,34	4,15	2,07	0,41	<LD	<LD	2,84	1,48	0,39	<LD	3,71	<LD
$\alpha\beta\beta$ - 20R, 24S - metilcolestano	<LD	<LD	3,26	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
$\alpha\alpha\alpha$ - 20R, 24R - etilcolestano	<LD	<LD	0,44	1,20	<LD	1,21	<LD	0,34	<LD	<LD	1,13	0,56
$\alpha\beta\beta$ - 20R, 24R - etilcolestano	4,33	2,25	2,43	<LD	2,20	1,76	2,05	1,03	5,96	2,80	2,42	6,03
$\Sigma$ Biomarcadores	73,85	40,68	91,64	37,90	34,19	41,72	66,10	56,79	100,71	32,86	66,25	54,28
$\Sigma$ Hop	66,04	34,28	82,94	35,80	31,79	38,56	60,25	52,80	93,83	29,56	58,95	47,47
$\Sigma$ Ester	7,80	6,40	8,70	2,10	2,40	3,16	5,84	3,99	6,88	3,30	7,31	6,81

Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

As concentrações individuais dos 56HPAs identificados e quantificados nos sedimentos superficiais e no testemunho assim como as razões diagnósticas usadas nesse estudo para a identificação das possíveis fontes estão na Tabela 11 e no Apêndice A, respectivamente.

#### 5.3.1 Concentração de HPAs em sedimentos superficiais

As concentrações totais dos 56 HPAs ( $\Sigma\text{HPA}_{56}$ ) analisados variaram de 427,40  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (ACR3) a 5.150,73  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (ACR8) (Tabela 11) nos sedimentos superficiais. O somatório dos 16 HPAs prioritários da USEPA foi expresso como  $\Sigma\text{HPA}_{16}$  e variou de 141,43  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (ACR3) a 2.077,20  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (ACR5). Em geral, as concentrações de HPAs dependem da localização das fontes em relação as estações como proximidade de um porto, uma região densamente habitada ou uma região industrial. As maiores concentrações foram observadas em ACR4, ACR5, ACR7, ACR8 e ACR9. E as menores concentrações foram observadas em ACR1, ACR3 e ACR6.

Essas concentrações elevadas tiveram dois principais compostos responsáveis: a série de naftalenos e o dibenzo(a)antraceno.

Tabela 11 - Concentração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dos sedimentos superficiais do rio Acaraú ( $\text{ng.g}^{-1}$ ).

	ACR1	ACR2	ACR3	ACR4	ACR5	ACR6	ACR7	ACR8	ACR9	ACR10	
<b>HPAs</b>											
2 anéis	Naftaleno*	30,89	4,17	15,37	329,92	<LD	44,60	<LD	540,58	<LD	25,73
	2-metilnaftaleno	<LD	<LD	6,46	72,08	<LD	11,77	<LD	86,31	<LD	7,80
	1-metilnaftaleno	<LD	<LD	1,00	44,68	<LD	<LD	<LD	70,21	<LD	4,64
	1,6-dimetilnaftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	19,83
	1,2-dimetilnaftaleno	9,58	10,46	41,77	124,20	68,80	9,92	<LD	122,57	<LD	22,37
	2,3,5-trimetilnaftaleno	61,78	<LD	<LD	878,21	<LD	59,36	<LD	1293,16	109,08	14,01
3 anéis	Bifenil	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,76	<LD	1,80	<LD	4,92
	Acenaftileno*	<LD	1,41	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Acenafteno*	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Fluoreno*	9,10	<LD	<LD	15,56	<LD	11,10	<LD	22,02	16,38	3,36
	1-metilfluoreno	2,81	1,88	0,78	0,57	0,84	0,66	0,77	2,86	1,08	0,66
	Fenantreno*	14,60	14,63	17,39	18,17	14,62	14,98	2,00	14,07	21,27	12,41
	Antraceno*	5,40	4,64	5,43	5,02	4,56	14,74	11,12	3,30	5,03	8,30
	Carbazole	51,76	16,32	22,75	50,96	19,20	44,56	16,31	41,90	49,62	31,12
	9-etil-10-metilfenantreno	0,46	0,60	2,00	0,46	7,85	0,37	0,18	0,13	1,58	0,55
	Fluoranteno*	7,58	1,55	3,06	7,68	2,24	5,47	1,50	5,77	8,03	8,71
4 anéis	Pireno*	10,51	6,12	8,85	12,14	3,31	8,46	2,22	11,70	13,43	12,13
	1-metilpireno	7,40	2,31	2,40	2,40	5,39	2,05	2,21	3,03	2,20	2,68
	Benz(a)antraceno*	5,61	3,54	5,69	14,52	7,49	4,24	3,91	2,82	3,61	6,00
	Trifenileno	37,65	1,33	1,40	10,33	3,72	2,08	1,79	1,09	1,49	18,48
	Criseno*	<LD	<LD	0,70	14,01	1,11	1,69	4,63	<LD	0,99	7,84
	6-metilcriseno	17,64	2,86	2,94	3,23	8,47	2,51	6,28	2,22	4,94	5,66
	6-etilcriseno	41,88	2,57	4,31	3,71	4,93	2,32	2,17	7,41	1,97	3,41
	Benz(b)fluoranteno*	37,23	9,35	8,50	13,35	11,03	9,01	5,42	5,62	8,25	53,56
5 anéis	Benzo(k)fluoranteno*	21,98	13,14	16,00	12,14	18,91	16,26	12,89	10,39	14,13	43,02
	Benzo(e)pireno	24,02	15,76	14,51	12,59	17,20	12,34	14,42	8,63	12,85	158,25
	Benzo(a)pireno*	25,69	19,42	12,28	17,06	17,89	18,25	12,24	11,55	16,93	25,81
	Perileno	8,66	10,68	27,51	12,34	7,68	4,33	4,97	6,75	13,29	167,84
	Dibenzo(a,h)antraceno*	<LD	978,58	<LD	<LD	1903,87	<LD	1814,47	301,11	<LD	<LD
	Indeno(1,2,3-cd)pireno*	29,92	21,37	23,73	43,30	74,59	37,94	50,25	10,46	15,75	163,85
6 anéis	Benzo(g,h,i)perileno*	20,44	30,49	24,44	27,10	17,59	16,65	12,20	35,70	139,69	23,08
<b>HPAs alquilados</b>											
$\Sigma$ C1-C4 naftalenos	<LD	46,92	61,53	1374,53	52,02	86,16	<LD	2430,20	3219,27	93,78	
$\Sigma$ C1-C3 fluorenos	<LD	11,30	14,36	8,33	1,33	7,49	<LD	11,04	37,70	87,58	
$\Sigma$ C1-C4 fenantrenos	<LD	7,79	10,14	<LD	15,78	<LD	4,18	8,74	17,88	54,29	
$\Sigma$ C1-C4 pirenos	31,16	9,44	45,95	18,63	46,19	13,79	19,13	26,35	35,15	90,68	
$\Sigma$ C1-C3 crisenos	23,56	<LD	16,27	4,90	21,57	<LD	6,25	39,37	22,83	68,62	
<b>HPAs sulfurados</b>											
Dibenzotiofeno	3,66	8,23	9,68	7,30	<LD	9,26	<LD	8,86	3,05	3,96	
4,6-dimetildibenzotiofeno	1,63	0,57	<LD	1,93	0,54	<LD	<LD	0,69	7,90	3,38	
Dibenzofurano	1,08	2,59	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,99	<LD	<LD	
$\Sigma$ C1-C4 dibenzotiofenos	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	21,96	19,97	
<b>Parâmetros</b>											
$\Sigma$ HPA <sub>16</sub>	219,29	1108,78	141,43	529,98	2077,20	203,39	1932,85	975,42	263,49	393,81	
$\Sigma$ HPA <sub>56</sub>	544,02	1260,39	427,40	3161,36	2358,71	479,37	2011,61	5150,73	3827,32	1278,28	
$\Sigma$ HPA <sub>s</sub> alquilados	54,72	75,45	148,25	1406,39	136,89	107,44	29,57	2515,70	3354,79	414,91	
$\Sigma$ HPA <sub>s</sub> (2-3 anéis)	59,99	24,86	38,19	368,68	19,17	85,42	13,11	579,97	42,68	49,80	
$\Sigma$ HPA <sub>s</sub> (4-6 anéis)	159,30	1083,92	103,24	161,30	2058,03	117,96	1919,74	395,45	220,81	344,01	

Fonte: Elaborada pela autora.

Apesar do  $\Sigma$ HPA<sub>16</sub> ( $141,43 - 2077,20 \text{ ng.g}^{-1}$ ) no rio Acaraú está abaixo dos níveis encontrados em regiões com intensa atividade urbana ou até mesmo atividade portuária, como as cidades de Montevideo e Xinxiang, os níveis encontrados estão próximos de áreas urbanas e rurais como o Rio Durance (França) e a região metropolitana de Curitiba (

Tabela 12). Segundo Benlahcer e colaboradores (1997), os sedimentos com  $\Sigma$ HPAs até 250 ng.g<sup>-1</sup> são considerados como levemente poluídos, entre 250 e 2000 ng.g<sup>-1</sup> são considerados moderadamente poluídos e acima de 2000 ng.g<sup>-1</sup> são considerados altamente poluídos. Desta forma, podemos classificar os sedimentos das estações ACR1, ACR3 e ACR6 como levemente poluídas e a estação ACR 5 como altamente poluída, ficando o restante classificado como moderadamente poluído.

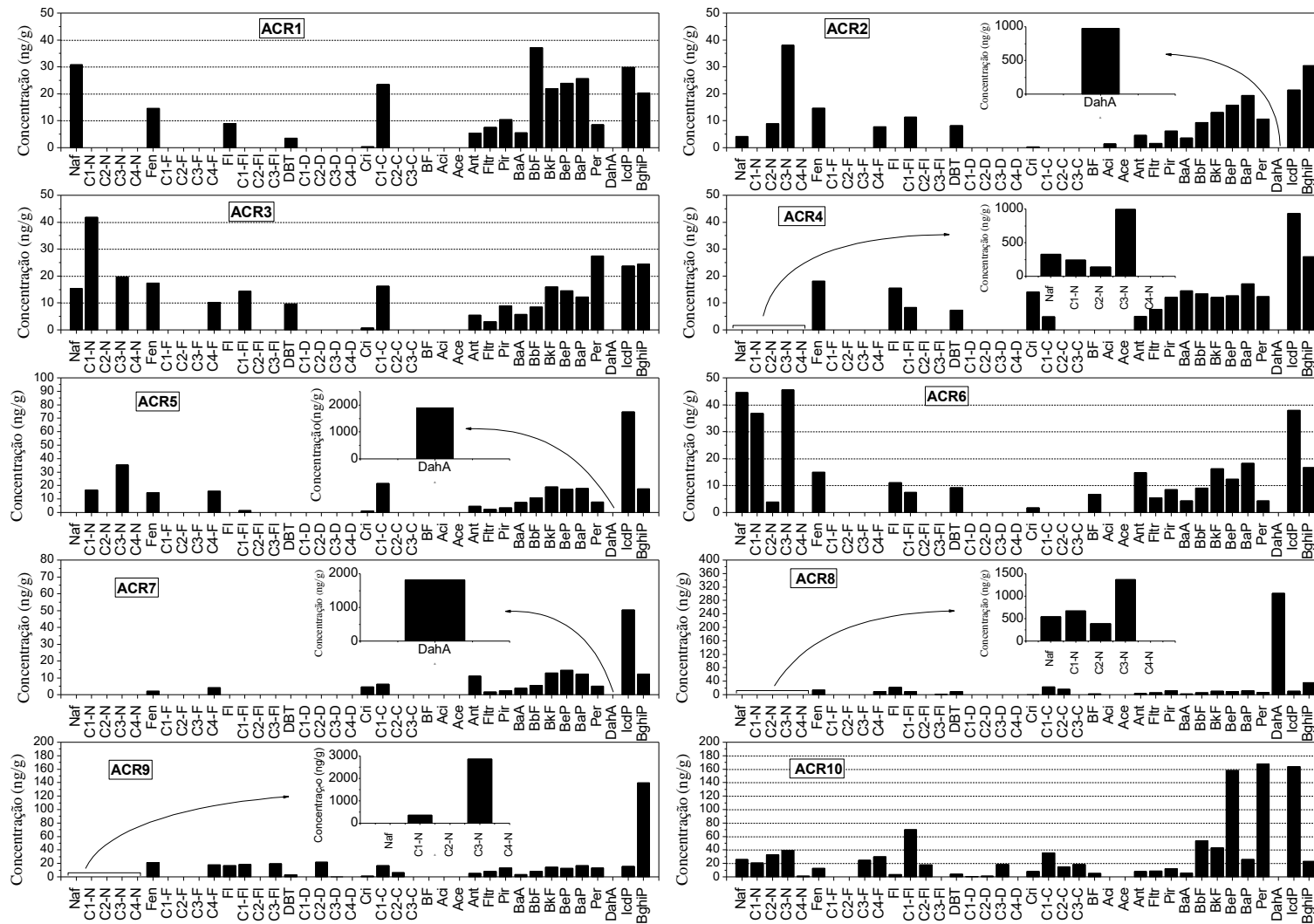
Tabela 12 - Concentrações de  $\Sigma$ HPAs em sedimentos superficiais ao redor do mundo nos últimos cinco anos.

Local	Atividade	Varição de $\Sigma$ HPAs (ng/g)	n° de HPAs estudados	Referência
Rio Iguazu, Curitiba, Brasil	Área urbana e industrial	131 - 1713	16	LEITE <i>et al.</i> , 2011
Mar Egeu, Mediterrâneo	Área urbana e industrial	<4.15 - 405	14	KUCUKSEZGIN <i>et al.</i> , 2012
Delta do Rio Amarelo, China	Exploração de petróleo, agricultura e pesca	27-753	16	YUAN <i>et al.</i> , 2014
Estuário do Rio da Prata, Uruguai	Área urbana e industrial	196-65,501	16	VENTURINI <i>et al.</i> , 2015
Xinxiang, China	Área industrial	4450 - 29000	15	FENG <i>et al.</i> , 2016
Rio Cocó e Ceará, Fortaleza, Brasil	Área urbana	34,88 – 3017,16	54	OLIVEIRA, 2016
Porto do Mucuripe, Fortaleza, Ceará	Área portuária	65,27 - 68.333,54	54	OLIVEIRA, 2016
Baía de Paranaguá	Área urbana e portuária	<LD - 57.2	16	DE ABREU-MOTA <i>et al.</i> , 2014
Baía de Laranjeiras, Brasil	Área de conservação e recreação	3,85 - 89,2	-	MARTINS <i>et al.</i> , 2012
Rio Durance, França	Agricultura	57-1528	16	KANZARI <i>et al.</i> , 2015
Rio Jaguaribe	Agricultura, carcinicultura	0,69 a 3752,02	16	ANDRADE, 2012
Rio Pacoti	Carcinicultura, área de conservação, área urbana	1195,12 - 2906,25	16	FERNANDES, 2013
Rio Acaraú	Agricultura, carcinicultura	141,43 - 2077,20	16	Presente estudo

Fonte: Elaborada pela autora.

Em contrapartida, podemos observar na Figura 19 que os níveis gerais de HPAs são relativamente baixos, dentro da faixa de 50-200 ng.g<sup>-1</sup> (sedimento seco). No entanto, as concentrações de DahA e  $\Sigma$ Naf-Alquil podem corresponder a 90% (ACR7) e 84 % (ACR9) do  $\Sigma$ HPA<sub>56</sub>, respectivamente. Dessa forma, esses compostos são os maiores responsáveis pelo nível de contaminação na região.

Figura 19 - Perfis de distribuição dos HPAs nas amostras de sedimento superficial do rio Acaraú.



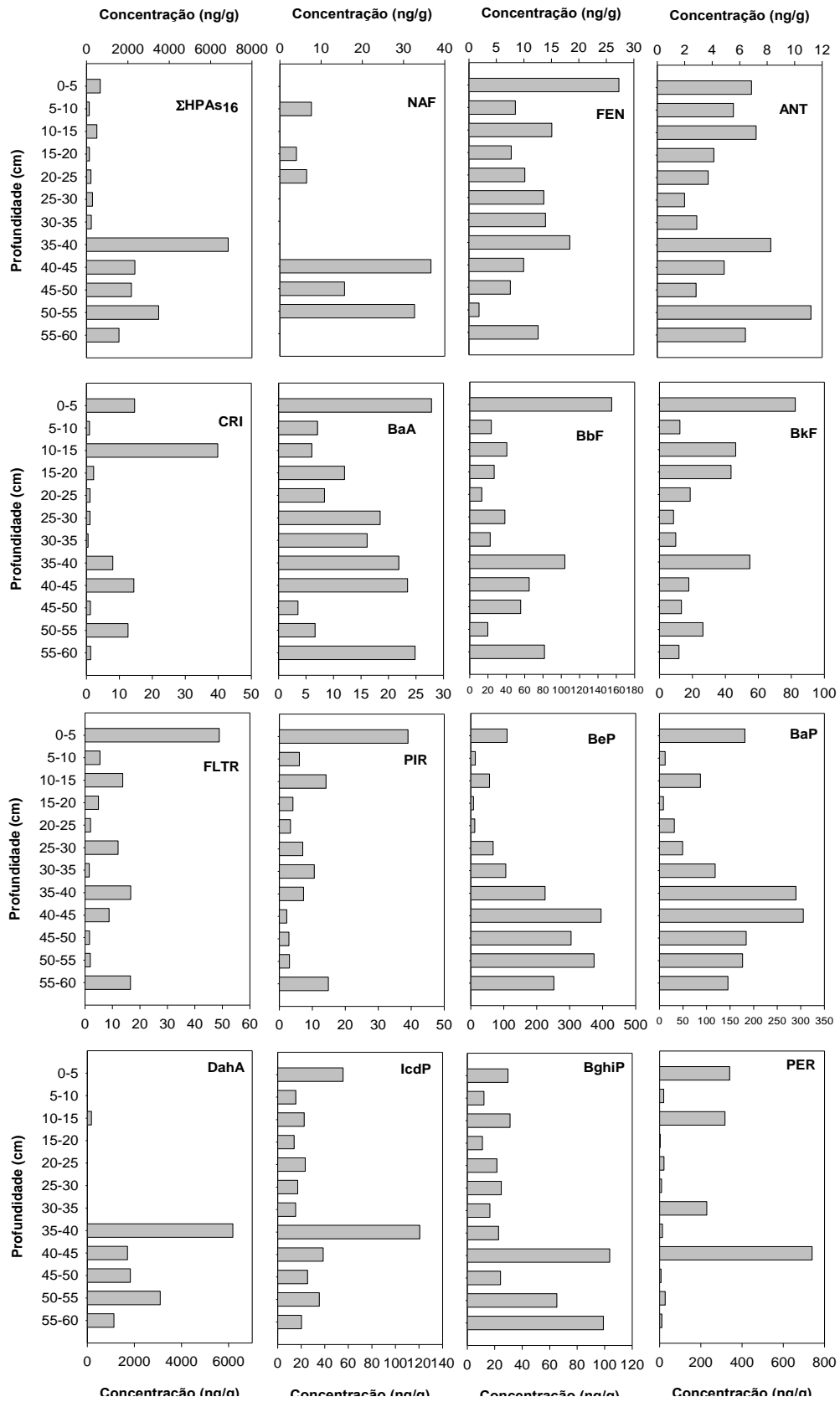
Fonte: Elaborada pela autora, baseado em LIMA *et al.*, 2005.\*N, F, FI, D e C correspondem a naftaleno, fenantreno, fluoreno, dibenzotiofeno e criseno, respectivamente; \*\*0-4 representam o número do carbono dos grupos alquilados nas séries homologas de HPAs alquilados; \*\*\*BF a BghiP correspondem aos outros 15 HPAs prioritários pela USEPA; \*\*\*\*Atenção para as diferentes escalas do eixo Y.

### 5.3.2 Concentração de HPAs no testemunho

As concentrações individuais dos HPAs variaram de <LD a 6181 ng.g<sup>-1</sup>, enquanto que o  $\sum\text{HPAs}_{16}$  variou de 131,97 ng.g<sup>-1</sup> (5-10 cm) a 6854,19 ng.g<sup>-1</sup> (35-40 cm) (Figura 20 e Apêndice A). A distribuição dos HPAs foi dominada pelo dibenzo(a,h) antraceno e pela série de naftalenos alquilados, com esses compostos correspondendo de 10-75% e 2-77% do total de HPAs, respectivamente. Esse mesmo domínio foi observado nos sedimentos superficiais ao longo do curso do rio Acaraú.

Podemos observar que a concentração de HPAs cresce nas camadas mais profundas do testemunho, contrariando a tendência observada em outros trabalhos de uma maior concentração dos HPAs nos sedimentos superficiais que correlaciona-se com o aumento da taxa de ocupação da região (MACHADO *et al.*, 2014). Esse padrão de variação com um pico de HPAs em seções mais profundas foi observado em vários trabalhos (SUN E ZHANG, 2012; DUAN *et al.*, 2015) e foi atribuído a mudança na fonte de energia utilizada pela população do local. Na bacia do rio Acaraú, o uso de carvão vegetal pelas indústrias de cimento foi estimulado pelo Governo Federal por causa da crise internacional do petróleo na década de 70 (SEMACE, 1998). Durante vinte anos, essa prática foi uma prática comum que devastou a caatinga na região e que teve seu registro nos sedimentos do estuário do Acaraú.

Figura 20 - Variações ao longo do tempo da concentração de HPAs no estuário do rio Acaraú.



Fonte: Elaborado pela autora.

#### 5.4 Determinação de fontes de hidrocarbonetos para o rio Acaraú

Para a determinação de fontes dos hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais do rio Acaraú foram utilizadas as razões diagnósticas na Tabela 13.

Tabela 13- Razões utilizadas na determinações de fontes de hidrocarbonetos nos sedimentos superficiais do rio Acaraú.

Hidrocarbonetos	Razões diagnósticas	ACR1	ACR2	ACR3	ACR4	ACR5	ACR6	ACR7	ACR8	ACR9	ACR10
HPAS	$\sum$ HPAs (4-6 anéis)/ $\sum$ HPAs16	0,73	0,98	0,73	0,30	0,99	0,58	0,99	0,41	0,84	0,87
	BaA/(BaA +Cri)	0,94	0,91	0,89	0,51	0,87	0,71	0,46	0,89	0,78	0,43
	IP/(IP+BghiP)	0,59	0,41	0,49	0,62	0,81	0,69	0,80	0,23	0,10	0,88
	Fen/Ant	2,70	3,15	3,20	3,62	3,21	1,02	0,18	4,26	4,23	1,50
	Fltr/Pir	0,72	0,25	0,35	0,63	0,68	0,65	0,67	0,49	0,60	0,72
Alcanos	%Per/5 anéis	7,95	1,03	53,64	22,38	0,39	7,74	0,27	2,00	25,48	59,81
	CPI (15-19)	12,37	1,29	0,39	0,88	0,48	0,93	5,32	0,48	4,94	0,82
	CPI (25-33)	0,81	0,44	1,22	1,05	1,13	0,90	1,03	1,28	1,97	1,09
Isoprenóides	n-C27+ n-C29+n-C31	563,93	421,27	239,14	796,80	663,60	552,39	115,92	2371,16	1196,95	2055,95
	nC17/Pr	5,81	2,92	4,43	7,99	2,43	9,61	4,29	11,68	6,18	5,23
	nC18/Fit	0,19	0,71	5,38	4,61	5,39	1,70	2,60	17,85	0,09	3,31
Biomarcadores	Pr/Fit	1,98	2,14	0,56	0,69	8,22	2,03	1,73	0,90	0,12	0,47
	$\sum$ Hop	104,06	34,29	15,98	93,16	58,67	144,90	27,27	57,93	60,50	45,22
	$\sum$ Ester	6,79	3,19	11,59	47,72	7,99	22,00	0,10	3,34	11,38	8,16

Fonte: Elaborada pela autora.

Já para a caracterização de fontes de hidrocarbonetos no testemunho sedimentar do estuário do rio Acaraú foram utilizadas as razões apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 - Razões utilizadas na determinações de fontes de hidrocarbonetos para o rio Acaraú.

Razões diagnósticas	0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm	20-25 cm	25-30 cm	30-35 cm	35-40 cm	40-45 cm	45-50 cm	50-55 cm	55-60 cm
$\sum$ HPAs (4-6 anéis) / $\sum$ HPAs16	0,95	0,72	0,96	0,89	0,57	0,61	0,90	1,00	0,98	0,99	0,99	0,99
%Per/5 anéis	64,26	32,65	77,52	4,15	28,83	5,83	89,20	0,21	29,70	0,31	0,73	0,69
BaA/(BaA+Cri)	0,66	0,88	0,13	0,85	0,88	0,94	0,97	0,73	0,62	0,74	0,34	0,95
IP/(IP+BghiP)	0,65	0,56	0,42	0,56	0,52	0,41	0,48	0,84	0,27	0,51	0,35	0,17
Fen/Ant	3,98	1,53	2,09	1,87	2,74	6,85	4,84	2,22	2,04	2,67	0,17	1,96
Fltr/Pir	1,25	0,90	0,97	1,19	0,61	1,70	0,15	2,27	3,91	0,58	0,63	1,11
CPI (15-19)	2,37	0,49	2,74	4,83	7,33	6,91	3,53	3,85	5,80	1,75	3,02	4,00
CPI (25-33)	1,14	1,20	2,54	1,46	1,35	1,21	0,38	0,71	1,00	1,47	1,54	1,78
n-C27+ n-C29+n-C31	66,73	657,65	329,77	40,74	64,55	91,42	58,05	126,06	74,24	83,08	90,89	226,61
nC17/Pr	0,72	2,44	1,49	6,25	4,90	6,28	1,21	2,55	6,50	5,71	2,45	8,77
nC18/Fit	1,06	11,07	1,13	2,76	0,18	0,92	2,18	1,06	0,96	0,79	1,03	0,90
Pr/Fit	3,89	1,54	3,21	3,91	0,50	1,43	4,33	2,00	3,06	0,68	1,75	0,86
$\sum$ Hop	66,04	34,28	82,94	35,80	31,79	38,56	60,25	52,80	93,83	29,56	58,95	47,47
$\sum$ Ester	7,80	6,40	8,70	2,10	2,40	3,16	5,84	3,99	6,88	3,30	7,31	6,81

Fonte: Elaborada pela autora.

##### 5.4.1 Diferenciando o aporte de fontes biogênicas das fontes petrogênicas

Os hidrocarbonetos de origem antropogênica no meio ambiente acabam misturando-se com outras fontes de *background* presentes na área impactada.



Os hidrocarbonetos biogênicos são originados por processos biológicos ou na diagênese primária em sedimentos marinhos recentes. As fontes biogênicas incluem plantas terrestres, fitoplâncton, animais, bactérias e macroalgas. Uma forma de medir a contribuição biogênica na síntese dos alcanos é o índice preferencial do carbono (IPC (25-33)) que indica a contribuição relativa das fontes naturais ( $IPC > 1$ ; biogênico/terrestre) comparada com as fontes antropogênicas ( $IPC < 1$ ; contaminação por petróleo) (EGLINTON E HAMILTON, 1967; ABOUL-KASSIM E SIMONEIT, 1995; VOLKMAN *et al.*, 1992).

Outra característica das fontes biogênicas é relacionada com os hidrocarbonetos isoprenóides, onde a concentração de pristano é maior do que a de fitano, sugerindo a entrada de matéria orgânica fitoplantônica e a razão Pri/Fit  $> 1$  (tipicamente entre 3 e 5); enquanto que a razão de Pri/Fit  $< 1$  indica contaminação por petróleo (WANG E FINGAS, 2003; HU *et al.*, 2011). Em sedimentos recentes, as razões de Pri/n-C<sub>17</sub> e Fit/n-C<sub>18</sub>  $< 1$  indicam entrada relativamente recente de óleo, enquanto que valores maiores que 1 juntamente com concentrações altas de hidrocarbonetos sugerem a presença de óleo degradado (COMMENDATORE *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2015).

Além disso, o perileno, um HPA de 5 anéis, apresenta a razão  $\% \text{Perileno} / \sum \text{HPAs}(5\text{anéis})$  com um valor maior que 10% para fontes diagenéticas (natural, biogênica) desse composto (SOCLO *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 2014).

Por outro lado, a presença de biomarcadores de petróleo (hopanos e esteranos) sugere contaminação petrogênica, pois eles são constituintes comuns do petróleo e seus derivados (WANG E FINGAS, 2003).

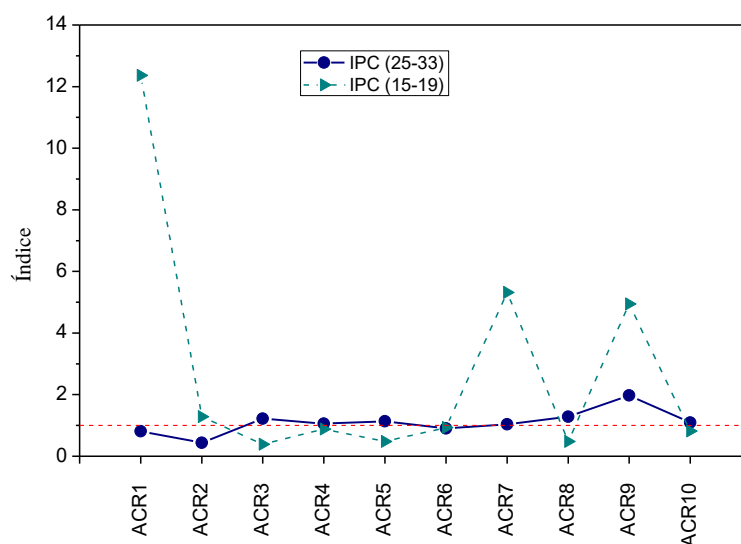
Dessa forma, essas características podem ser usadas para identificação e diferenciação das fontes de hidrocarbonetos nos sedimentos.

#### 5.4.1.1 Sedimentos superficiais

O valor do IPC (15-19) variou de 0,39 (ACR3) a 12,37 (ACR1) (Tabela 13). De acordo com esses valores, nas estações ACR1 (12,27), ACR7 (5,32) e ACR9 (4,94) as cadeias curtas de n-alcanos apresentaram uma forte predominância de cadeias com um número ímpar de carbono em relação as com número par. Em ACR1, o alto valor dá-se devido as altas concentrações de n-C<sub>15</sub> e n-C<sub>17</sub> que indicam uma possível produção autóctone da matéria orgânica, pois tais alcanos estão relacionados com a atividade planctônica; o mesmo ocorre em ACR7, só que em menor proporção. Apesar de possuir um alto valor de IPC (15-19), a estação ACR 9 não apresenta valores significativos dos compostos n-C<sub>15</sub> e n-C<sub>17</sub>. Esse alto valor do IPC em ACR1 pode ser relacionado com a proximidade do açude Araras que é o

quarto maior açude do Ceará e fica a montante desta estação. A construção de reservatórios altera a circulação do sistema fluvial que antes era lótico e passa para uma ambiente intermediário entre lótico e lêntico, devido a circulação vertical e horizontal originada pela operação da barragem (MARGALEF, 1983). Esses reservatórios recebem o aporte do escoamento superficial periférico, lançamento de efluentes das comunidades circunvizinhas, além das atividades desenvolvidas no seu interior como a piscicultura (MARGALEF, 1983). Essas atividades fornecem nutrientes para o desenvolvimento fitoplantônico, o que explica os altos valores dos n-alcenos característicos da comunidade fitoplantônica.

Figura 21 - Índice Preferencial de Carbono (IPC) para os sedimentos superficiais.



Fonte: Elaborado pela autora.

O valor do IPC (25-33) variou de 0,44 (ACR2) a 1,97 (ACR9) (Figura 21). Isso demonstra que a maioria das estações não apresentou perfis com predominância de cadeias longas com número de carbono ímpar ou par, o que resulta na possível fonte de derivados do petróleo. A estação ACR9 apresentou o maior valor de IPC, indicando uma maior contribuição das plantas terrestres superiores (EGLINTON E HAMILTON, 1967), o que é plausível visto a proximidade com o estuário.

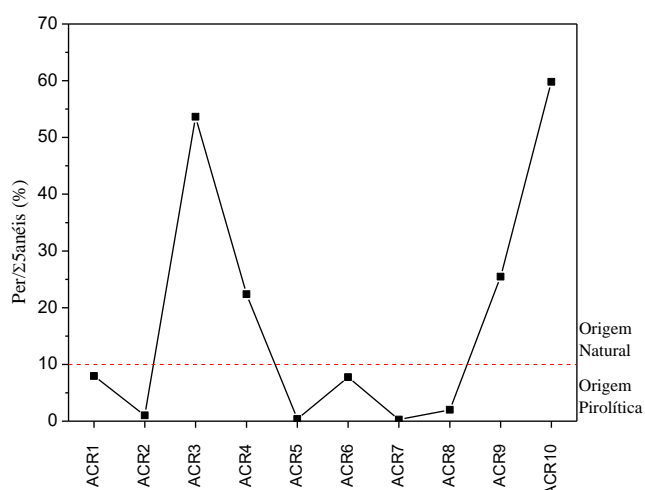
A origem do perileno, um HPA de 5 anéis, é bastante controversa. Em muitos trabalhos, a origem do perileno foi encontrada como diferente dos outros HPAs (BUDZINSKY, 1997; SOCLO *et al.*, 2000; CAVALCANTE *et al.*, 2008). O perileno pode ser introduzido no ecossistema aquático por vários processos, sendo a degradação de precursores biogênicos a fonte predominante (GSCHWEND E HITES, 1981). Segundo Venkatesan (1988), um sistema favorável para a formação e preservação do perileno é

encontrado em regiões aquáticas com alta produção biológica como estuários e lagos. Além disso, o perileno pode ter uma origem terrestre, mas a fonte terrígena desse composto permanece desconhecida. O perileno também pode ser derivado de material autóctone, como as diatomáceas (VENKATESAN, 1988). No entanto, no escopo desse trabalho não foi possível determinar a origem terrestre ou autóctone do perileno encontrado.

No entanto, alguns estudos têm-se desenvolvido em direção à determinação do caráter antrópico ou natural das fontes de HPAs, comparando-se as concentrações de perileno com os demais HPAs (BAUMARD *et al.*, 1988; BUDZINSKY *et al.*, 1997; SOCLO *et al.*, 2000; WANG *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2014). Em relação ao caráter antrópico do perileno, estudos mostraram que esse composto pode ser produzido em processos de combustão de biomassa e combustíveis fósseis (PAGE *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 1999).

Na Figura 22, podemos observar que apenas as razões em ACR3 (53,64%), ACR4 (22,38%), ACR9 (25,47%) e ACR10 (59,80%) apresentaram a razão  $\% \text{Perileno} / \sum \text{HPAs}(5\text{anáis}) > 10\%$ , indicando assim a origem natural do perileno. Esse resultado na estação ACR9 e ACR10 já era esperado, uma vez que apresentam maior produtividade biológica devido as suas localizações no estuário. As estações ACR3 e ACR4 localizam-se antes e depois do município de Sobral, respectivamente. As outras estações apresentaram valores menores que 10%, o que indica a fonte pirolítica desse HPA (PAGE *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 1999).

Figura 22 - Razão diagnóstica do perileno nos sedimentos superficiais.

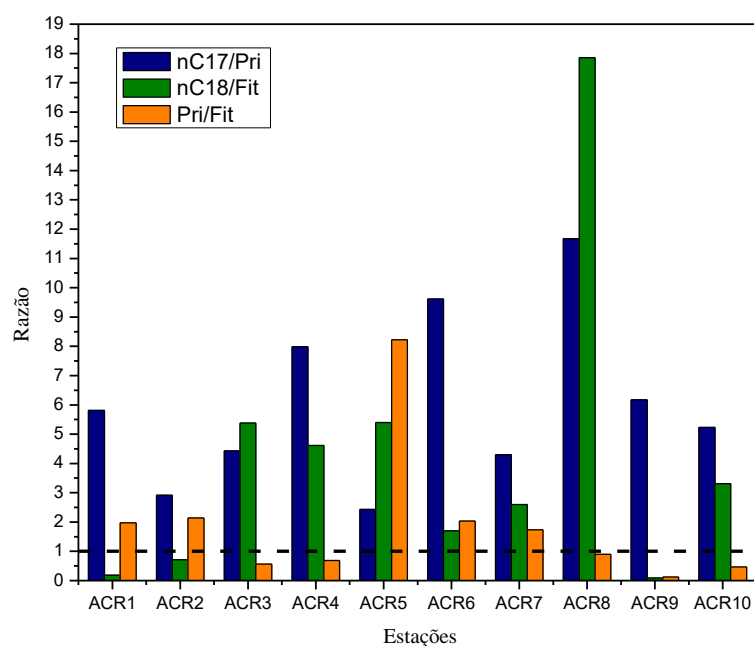


Fonte: Elaborado pela autora.

Os alcanos pristano e fitano são os constituintes mais comuns dos isoprenóides nos sedimentos, mas as suas abundâncias relativas variam bastante. A razão de pristano em relação ao fitano (Pri/Fit) (Figura 23) nos sedimentos superficiais variou de 0,12 (ACR9) a

8,22 (ACR5). Em sedimentos não-contaminados, a razão Pri/Fit é maior do que 1, normalmente entre 3 e 5 (STEINHAUER E BOEHM, 1992). A maioria das estações apresentou a a razão Pri/Fit menor ou próximo a 1, indicando os derivados de petróleo como fonte de hidrocarbonetos principal. Um valor alto para a razão Pri/Fit foi observado na estação ACR5, localizada antes de Santana do Acaraú e relativamente distante dos centros urbanos.

Figura 23 - Razões entre os compostos isoprenóides e os n-alcenos n-C17 e n-C18.



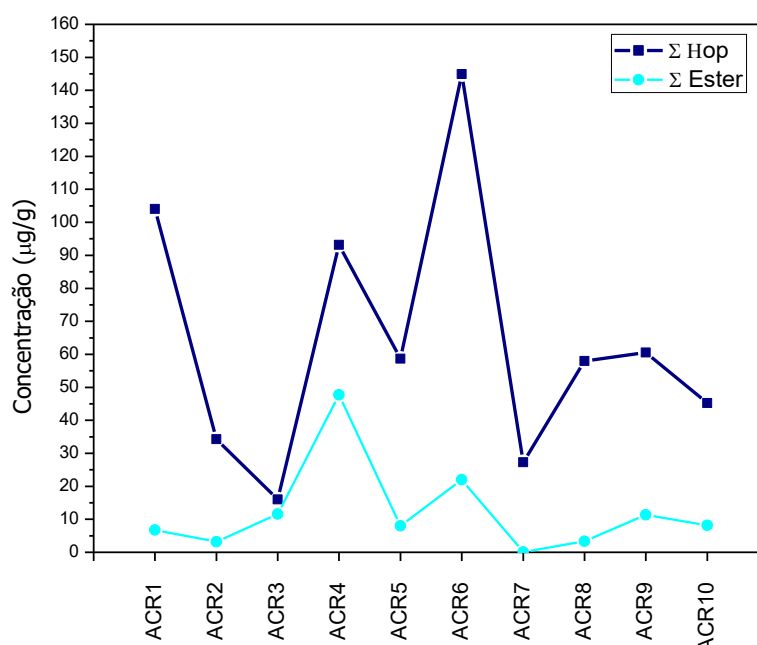
Fonte: Elaborado pela autora

No que diz respeito as razões n-C17/Pri e n-C18/Fit, ambos os isoprenóides são degradados mais lentamente do que o seu alceno associado devido as preferências microbianas (COLOMBO *et al.*, 1989). Dessa forma, razões menores do que 2 indicam contribuição recente de óleo, enquanto que valores maiores indicam resíduos de óleo degradado (COLOMBO *et al.*, 1989). A razão do n-C17 em relação ao pristano (n-C17/Pri) variou de 2,43 (ACR5) a 11,68 (ACR8) (Tabela 13). Em todas as estações foi observado que o n-C17 predominou sobre o pristano (Figura 23), indicando contribuição planctônica para a matéria orgânica (READMAN *et al.*, 2002). A razão do n-C18 em relação ao fitano (n-C18/Fit) variou de 0,09 (ACR9) a 17,85 (ACR8) (Tabela 13). Essa razão atualmente indica a degradação microbiana inicial em resíduos de óleo (DIEZ *et al.*, 2007). As estações ACR1, ACR2, ACR6 e ACR9 apresentaram as menores razões, o que é indicativo da presença de resíduos de petróleo degradado (DIEZ *et al.*, 2007). Isso acontece pois o n-C18 tende a ser

degradado preferencialmente em relação ao fitano na degradação microbiana. Por sua vez, as outras estações, com destaque para a estação ACR8, demonstraram uma maior contribuição da produtividade primária na sua matéria orgânica.

A distribuição dos biomarcadores do  $\Sigma$ Hop e  $\Sigma$ Ester nos sedimentos superficiais está demonstrada na Figura 24. Em estudos anteriores, a presença de hopanos e esteranos foi relacionada com o material particulado proveniente da exaustão do motor de caminhões (ROGGE *et al.*, 1993; SCHAUER *et al.*, 2002; KLEEMAN *et al.*, 2008). Esses biomarcadores pertencem a fração de alta ebulição do óleo cru, devido a isso não são encontrados nem na gasolina nem no diesel. Ao invés disso, eles vão ser originados do óleo lubrificante (ROGGE *et al.*, 1993). Além disso, Kleeman e colaboradores (2008) analisando material particulado oriundo das emissões de carros movidos a diesel utilizaram o 17 $\alpha$ (H)21 $\beta$ (H)-30-norhopano (NH) como um indicador de óleos lubrificantes. Por outro lado, Bieger e colaboradores (1996) compararam óleos lubrificantes novos e usados, fuligem da descarga, poeira de estradas e sedimentos da Baía de Conception - Canadá e correlacionaram a impressão digital dos hidrocarbonetos no sedimento com os biomarcadores presentes em óleo lubrificantes utilizados em automoveis e barcos da região. Já Boonyatumanond e colaboradores (2006) encontraram uma predominância do hopano C29 sobre o hopano C30 e atribuíram essa característica a poeira de estrada que apresentava mesma impressão digital de hopanos. Essa poeira de estrada consiste de asfalto, partículas de pneus, solo, partículas de exaustão, vazamentos de óleo e combustível e deposição atmosférica e está diretamente associada com o tráfego nas rodovias (BOONYATUMANOND *et al.*, 2006). Dessa forma, como a região do rio Acaraú não foi um local de derramamento de petróleo nem é uma região perto de refinarias ou indústria petroquímica, podemos inferir que essas moderadas concentrações de hopano e esteranos são derivadas da utilização de óleos lubrificantes nos automóveis e nos barcos a motores da região que chegam ao rio por meio do escoamento superficial ou mesmo das poeiras das rodovias que constituem as principais vias de acesso da região. O que ratifica essa fonte é a predominância do hopano C29 sobre o hopano C30 em todas as estações como foi citado anteriormente. Podemos observar que as estações ACR1, ACR4 e ACR6 apresentaram as maiores concentrações desses marcadores moleculares, especialmente os hopanos. A estação ACR1 fica logo após o açude Araras que é utilizado como uma área de lazer com a presença de *jet-skis* e barcos a motores, que representam fontes potenciais dos hopanos e esteranos. Por sua vez, a estação ACR4 e ACR6 ficam a montante das cidades de Sobral e Santana do Acaraú, respectivamente.

Figura 24- Distribuição do somatório das concentrações de hopanos ( $\Sigma$ Hop) e esteranos ( $\Sigma$ Ester) nos sedimentos superficiais.



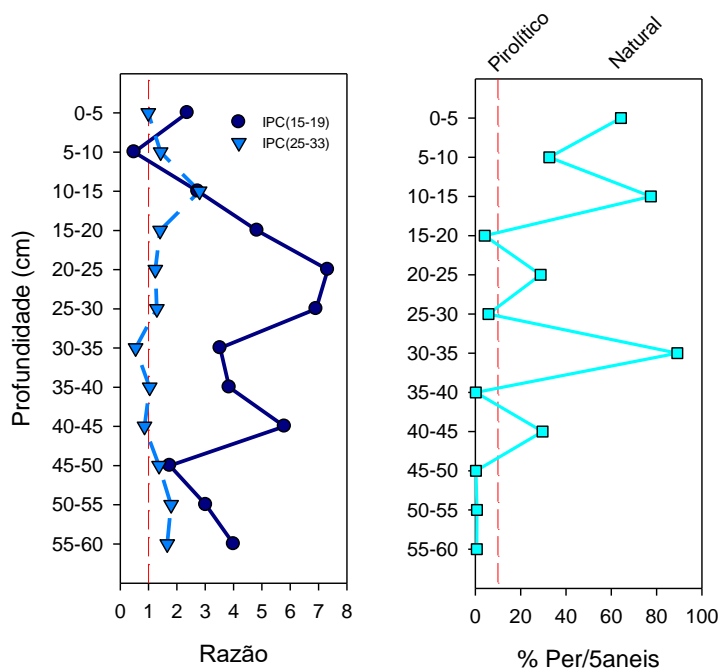
Fonte: Elaborado pela autora.

#### 5.4.1.2 Testemunho

No testemunho, a maioria das amostras apresentaram valores do IPC (25-33) próximos a 1, o que sugere a contaminação petrogênica (Tabela 14; Figura 25). Apenas a camada 10-15 cm apresentou um valor alto de IPC que significa a predominância dos homólogos com carbonos ímpares, sugerindo uma fonte de plantas terrestres superiores.

Já os valores do IPC (15-19) variaram de 0,49 (5-10 cm) a 7,33 (20-25 cm) (Tabela 14). Observou-se uma variação do IPC (15-19) ao longo do tempo no estuário do rio Acaraú, com picos nas profundidades de 20-25 cm e 45-50 cm. Isso sugere uma variação na origem da matéria orgânica, com uma diminuição da produção autóctone em relação ao topo.

Figura 25 - Índice Preferencial de Carbono (IPC) para o testemunho sedimentar.



Fonte: Elaborado pela autora.

Por outro lado, a razão %Per/5 anéis nos mostra que a maioria das seções possuem um caráter natural da matéria orgânica (Figura 25), o que é indicado pela porcentagem maior do que 10% na razão %Per/5 anéis, com possível fonte diagenética do Per. As altas concentrações de perileno tem sido relacionados com sedimentos anóxicos com alta produtividade biológica (MEIRE *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2014).

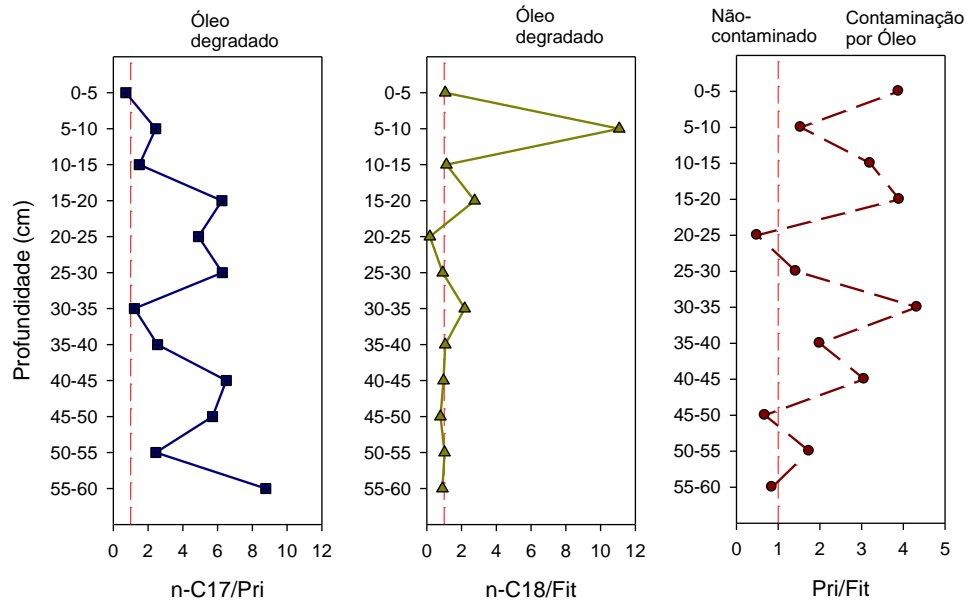
A razão de pristano em relação ao fitano (Pri/Fit) variou de 0,50 (20-25 cm) a 4,33 (30-35 cm) (Tabela 14). O pristano é encontrado em maiores proporções que o fitano em sedimentos marinhos não contaminados por petróleo (Pri/Fit >1). No testemunho analisado, podemos observar uma tendência de aumento na entrada de sedimentos contaminados por hidrocarbonetos antropogênicos (Figura 26).

A razão do n-C17 em relação ao pristano (n-C17/Pri) variou de 0,72 (topo) a 8,77 (base) e a razão do n-C18 em relação ao fitano (n-C18/Fit) variou de 0,18 (20-25 cm) a 11,07 (5-10 cm) (Tabela 14). Os valores dessas razões sugerem tanto a presença de hidrocarbonetos degradados (n-C18/Fit) como a contribuição da produção fitoplanctônica (n-C17/Pri) ao longo do tempo no estuário do rio Acaraú. No entanto, as duas razões sugerem a presença de resíduos de petróleo degradados nos sedimentos recentes (DIEZ *et al.*, 2007).

Em relação aos biomarcadores hopanos e esteranos, podemos observar na Figura 27 o perfil desses compostos no testemunho em estudo. Assim como nos sedimentos superficiais,

as concentrações do  $\Sigma$ Biomarcadores está diretamente influenciada pela  $\Sigma$ Hop, uma vez que este representa cerca de 84,2 a 93,2% do total quantificado.

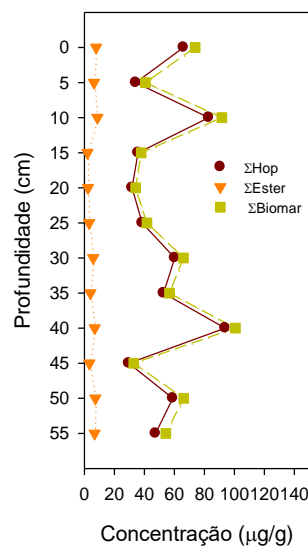
Figura 26 - Razões dos isoprenóides pristano e fitano no perfil sedimentar.



Fonte: Elaborado pela autora.

Outra característica que assemelha-se aos sedimentos superficiais é a predominância do C29-hopano (NH) (Tabela 10) que pode ser utilizado para indicar atividades relacionadas com o tráfego de veículos na região (KLEEMAN *et al.*, 2007; BOONYATUMANOND *et al.*, 2006).

Figura 27 - Perfil dos biomarcadores de petróleo (hopanos e esteranos) no testemunho.



Fonte: Elaborado pela autora.



#### 5.4.2 Distinguindo fontes pirolíticas de fontes petrogênicas

As distribuições de HPAs são as ferramentas mais úteis para a distinção entre fontes pirolíticas e petrogênicas de hidrocarbonetos. Os HPAs petrogênicos exibem um padrão de distribuição em forma de sino (*'bell shaped'*) (WANG *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2015). Por outro lado, os HPAs pirolíticos geralmente apresentam a distribuição dos HPAs alquilados homólogos com os HPAs não-substituídos mais abundantes (com o perfil de distribuição de  $C_0 \gg C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ , chamada de distribuição inclinada).

Além disso, entre os HPAs prioritários, a predominância dos HPAs de alto peso molecular ( $\sum$  HPAs (4-6 anéis = Fltr, Pir, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IcdP, DahA, and BghiP) sobre os HPAs de baixo peso (2-3 anéis) nos processos pirolíticos é evidente em vários trabalhos (PRAHL E CARPENTER, 1983; WANG *et al.*, 1999; CAVALCANTE *et al.*, 2012; ANDRADE, 2012; FERNANDES, 2013; FENG *et al.*, 2016).

Outras razões também são utilizadas para a caracterização de fontes de HPAs nos sedimentos como Fenantreno/Antraceno, Fluoranteno/Pireno, Benzo(a)Antraceno/(Benzo(a)Antraceno + Criseno) e Indeno(cd)Pireno/(Indeno(cd)Pireno + Benzo(ghi)Perileno) (YUNKER *et al.*, 2002; STOGIANNIDIS E LAANE, 2015).

##### 5.4.2.1 Sedimentos superficiais

Nos sedimentos superficiais foi observado a predominância dos composto DahA e da série de naftalenos alquilados. Podemos observar na Figura 19 que os níveis gerais de HPAs são relativamente baixos, dentro da faixa de 50-200 ng.g<sup>-1</sup>(sedimento seco). No entanto, as concentrações de DahA e  $\sum$ Naf-Alquil podem corresponder a 90% (ACR7) e 84 % (ACR9) do  $\sum$ HPA<sub>56</sub>, respectivamente. O DahA é um HPA de alto peso molecular, produto da queima incompleta de matéria orgânica e cuja degradação é demorada, sendo considerado um poluente prioritário para a USEPA. Segundo Levengood *et al.* (2015), altas concentrações de DahA em sedimento podem ser associadas às estradas e ao tráfico ferroviário. Wang e colaboradores (1999) observaram a formação de DahA após a combustão de diesel, juntamente com BghiP e IcdP. É interessante notar que a fumaça e as partículas de fuligem podem ser transportadas por longas distâncias através da atmosfera e depositadas longe do local de origem (CRUTZEN E ANDREAE, 1990). Dessa forma, fica evidente na região o impacto causado pelas rodovias e pelo tráfico de veículos na região estudada.

Por sua vez, o metilnaftaleno foi predominante dentre os HPAs substituídos do efluente proveniente de tratamento de esgoto na cidade Beijing, China (QUIAO *et al.*, 2014).

Já Wang e colaboradores (1999) encontraram os naftalenos alquilados como os principais constituintes de diesel antes da combustão. Ambos relacionam a presença desse HPA de baixo peso molecular com contaminação por derivados do petróleo. Na região podemos relacionar a presença desse composto com o esgotamento sanitário deficiente em toda bacia do Acaraú e também com o escoamento superficial que carrega hidrocarbonetos provenientes de atividades relacionadas a frota veicular. Nos últimos anos, a frota veicular aumentou, fazendo com que os serviços relacionados a manutenção (como oficinas, postos de gasolina) acompanhassem a demanda.

Na Figura 19, os perfis dos HPAs encontrados nos sedimentos superficiais são mostrados. Na maioria das estações, os HPAs parentais com alto peso molecular, incluindo o IcdP, o DahA e o BghiP, predominaram sobre os HPAs de dois e três anéis como bifenil, acenaftileno e acenafteno. Isso indica que a principal fonte de HPAs para essa região são processos pirolíticos, mesmo que em alguns casos o valor absoluto das concentrações seja pequeno (WANG *et al.*, 1999).

Nas regiões costeiras urbanizadas, as emissões de motores de automóveis e barcos são fontes principais de produtos de queima (BENNER *et al.*, 1989; MIGUEL *et al.*, 1998; YUNKER *et al.*, 2002), liberando uma mistura de HPAs para diversos compartimentos: (i) HPAs inicialmente presentes no combustível (pré-combustão), (ii) HPAs formados durante a combustão, (iii) HPAs acumulados nos óleos lubrificantes, e (iv) HPAs acumulados no sistema de exaustão (LIMA *et al.*, 2005).

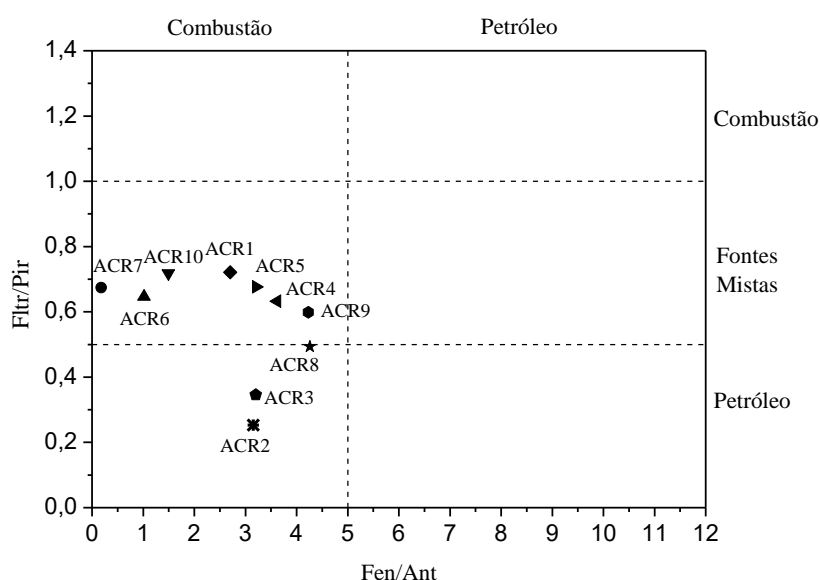
Além disso, a prática de queimada para o preparo da terra e a utilização de lenha como fonte de energia em olarias, caieiras e uso doméstico constituem importantes fontes pirolíticas de HPAs. No sudeste da Ásia, Oanh e colaboradores (1999) compararam a utilização de madeira, carvão mineral e carvão vegetal em sistemas de aquecimento residencial e observaram que o fator de emissão de material particulado em miligramas por quilograma de combustível é de 51, 36 e 7,0 para queima da madeira, carvão vegetal e carvão mineral, respectivamente. Além disso, o MP que apresentou maior concentração de HPAs foi o oriundo da madeira (OANH *et al.*, 1999).

Os HPAs alquilados variam entre a distribuição em forma de sino que caracteriza a fonte petrogênica e a distribuição inclinada que caracteriza a fonte pirogênica, evidenciando e confirmando a característica de múltiplas fontes para a bacia do Acaraú (Figura 19).

Em relação as razões diagnósticas, vamos iniciar com a razão do fenantreno sobre o antraceno (Fen/Ant) que tem sido amplamente utilizada para diferenciar fontes pirolíticas de petrogênicas nos sedimentos (GSCHWEND E HITES, 1981; WANG *et al.*, 1999; GUO *et al.*, 2007). O fenantreno é termodinamicamente mais estável do que o antraceno e a sua

prevalência caracteriza a origem petrogênica (BUDZINSKY *et al.*, 1997). Os processos que ocorrem em altas temperaturas (800-1000K) produzem valores baixos para a razão Fen/Ant, normalmente menores do que 5 (BUDZINSKY *et al.*, 1997; NEFF *et al.*, 2005). A maturação lenta da matéria orgânica no petróleo leva a valores bem maiores da razão Fen/Ant (BUDZINSKY *et al.*, 1997, NEFF *et al.*, 2005). A razão Fen/Ant > 15 é relacionada com fontes petrogênicas e Fen/Ant < 15 com fontes predominantemente pirolíticas (< 5 de acordo com Neff *et al.* (2005)) (BUDZINSKY *et al.*, 1997; DE LUCA *et al.*, 2005).

Figura 28 - Gráfico de dispersão das razões Fltr/Pir e Fen/Ant para os sedimentos superficiais.



Fonte: Elaborada pela autora.

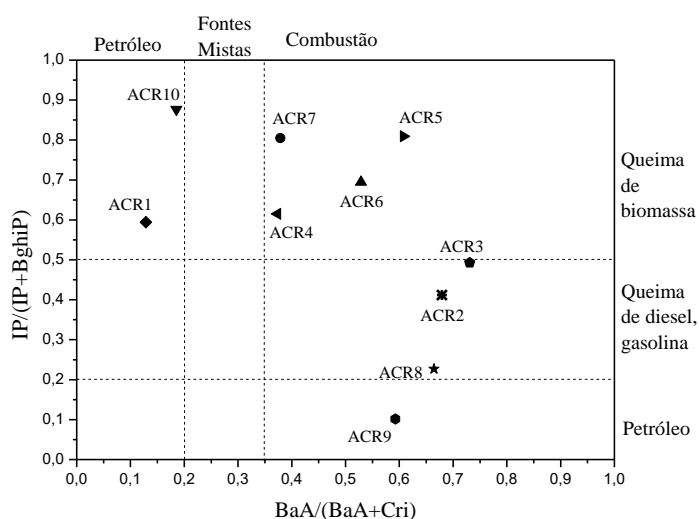
Similarmente a razão Fen/Ant, a razão do fluoranteno sobre o pireno (Fltr/Pir) tem correlação com a temperatura de formação dos compostos (BUDZINSKY *et al.*, 1997). Nesse caso, o isômero mais estável termodinamicamente é o pireno (YAN *et al.*, 2005). O pireno é mais favorecido do que o fluoranteno na formação de combustíveis fósseis. Como resultado, o índice Fltr/Pir < 1 é utilizado para produtos petrogenicos, exceto certos carvões e óleo bruto. A razão Fltr/Pir > 1 é produzida por processos pirolíticos a temperaturas elevadas (COSTA *et al.*, 2004; SABER *et al.*, 2006). No entanto, existem fontes pirolíticas com a razão Fltr/Pir < 1 que são representadas por óleos lubrificantes usados, emissão de automóveis e caminhões a diesel e combustão de gasolina e diesel (YUNKER *et al.*, 2002). Por isso, um limite mais confiável de Fltr/Pir ≤ 0,5 para fontes petrogênicas foi proposto por Stogiannidis e Laane (2015). Dessa

forma, valores entre 0,5 e 1 são representativos de fontes mistas. Se  $Fltr/Pir > 1$ , fontes pirolíticas como queima de carvão e biomassa são provavelmente predominantes (YUNKER *et al.*, 2002; YAN *et al.*, 2005).

Ao analisarmos a Figura 28, observamos que a maioria das estações apresentam-se com influencia de fontes primárias pirolíticas. No entanto, as estações ACR2, ACR3 e ACR8 apresentaram resultados conflitantes quanto as duas razões escolhidas, podendo ser classificadas tanto resultado de processo pirolíticos quanto petrogenicos.

Outras razões foram utilizadas com o objetivo de identificar as fontes de HPAs para a bacia do rio Acaraú com maior clareza. A razão de indeno(c,d)pireno versus somatório do IcdP e BghiP ( $IcdP/(IcdP+BghiP)$ ) tem sido usada para a distinção entre as diversas fontes pirolíticas de contaminação nos sedimentos (YUNKER *et al.*, 2002). A Figura 29 mostra o gráfico dessas razões, no qual podemos observar a predominância da fonte pirolítica em relação a petrogênica. A contaminação por queima de biomassa foi designada para as estações ACR4, ACR5, ACR6 e ACR7. Isso pode ser devido a preparação da agricultura para terra, pela prática de queimar as camadas superficiais do solo a fim de aumentar a quantidade de nutrientes. A queima de gasolina e diesel foi designada para as estações ACR2, ACR3 e ACR8 que provavelmente provêm das emissões veiculares das estradas próximas a esses locais que são a principal via de acesso na região. Por sua vez, as estações ACR1, ACR9 e ACR10 apresentaram uma multiplicidade de fontes.

Figura 29 - Gráfico de dispersão das razões  $IP/(IP+BghiP)$  e  $BaA/(BaA+Cri)$  para os sedimentos superficiais.



Fonte: Elaborado pela autora.

As quatro razões diagnósticas utilizadas nem sempre retornaram as mesmas fontes. Isso pode ser explicado pelas várias maneiras que os HPAs são introduzidos no meio ambiente, de maneira tal que a assinatura característica de uma fonte pode ser obscurecida por outra fonte (s) (WANG *et al.*, 1999; LIMA, FARRINGTON e REDDY, 2005).

#### 5.4.2.2 Testemunho

Podemos observar na Figura 30 que a tendência geral no testemunho é a predominância de fontes pirolíticas como as principais responsáveis pela entrada de HPAs no estuário do rio Acaraú.

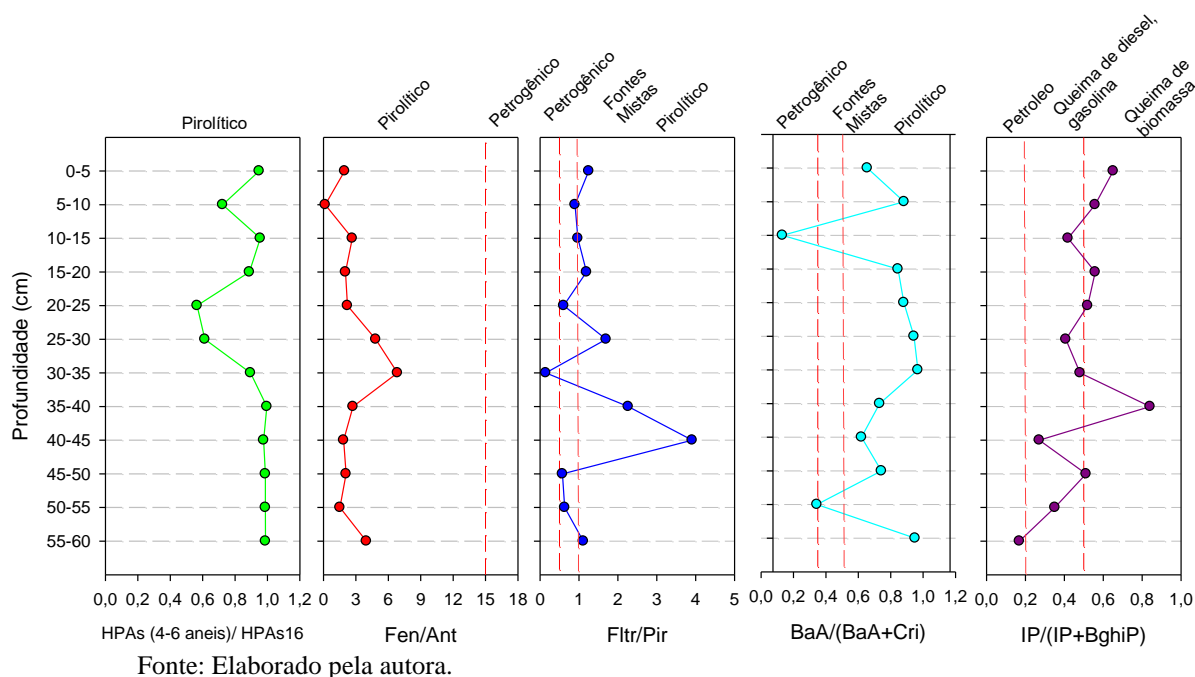
Essa tendência é bem evidente na razão de  $\sum$  HPAs (4-6 anéis)/ $\sum$  HPAs16, na qual os HPAs de 4 a 6 anéis podem corresponder a aproximadamente 100% dos HPAs prioritários pela USEPA, principalmente na base do testemunho. As razões Fen/Ant, Fltr/Pir, BaA/(BaA+Cri) e IP/ (IP+BghiP) também retornam na sua maioria valores que caracterizam como fonte primária para o estuário do rio Acaraú processos de combustão.

De acordo com a interpretação dos valores da razão Fen/Ant, todos os registros no testemunho sedimentar são de fontes de HPAs por processo de combustão, uma vez que essa razão permanece Fen/Ant < 15 da seção mais profunda a superficial.

A razão Fltr/Pir indica a multiplicidade de fontes de HPAs de acordo com a profundidade. Essas fontes são associadas com fontes mistas de 60 a 45 cm e de 25 a 10 cm. Os processos pirolíticos são as principais fontes de 35 a 45 cm, 30 a 25 cm e no sedimento superficial.

Finalmente, outras fontes de HPAs foram identificadas como derivadas de combustão de biomassa e carvão (IP/IP + BghiP). A combustão de biomassa pode ser relacionada com as queimadas para a preparação da terra que ocorrem ao longo das margens dos rios onde acontece o cultivo, enquanto que a combustão de carvão relaciona-se com a utilização do mesmo nas atividades do terceiro setor como churrasarias, padarias e outros estabelecimentos que utilizam essa fonte de energia.

Figura 30 - Razões diagnósticas utilizadas para identificar as fontes dos HPAs para o estuário do rio Acaraú.



## 5.5 Dependência dos hidrocarbonetos de petróleo nos parâmetros físico-químicos do sedimento

A relação dos hidrocarbonetos do petróleo com os sedimentos ainda não está plenamente estabelecida, apesar dos numerosos estudos existentes, principalmente sobre os HPAs (MAYER, 1994; KUKKONEN E LANDRUM, 1996; AHRENS E DEPREE, 2004; TREMBLAY *et al.*, 2005; OPEL *et al.*, 2011). Devido a sua hidrofobicidade e estrutura química estável, os HPAs são insolúveis em água e sorvidos rapidamente pelas partículas (KARICKHOFF *et al.*, 1979). Segundo Opel e colaboradores (2011), baseado nas observações dos sedimentos de quatro rios no norte alemão, a concentração de HPAs varia entre as diferentes classes de granulometria devido a distribuição do teor de carbono orgânico entre os diferentes tamanhos do grão, com uma leve tendência a concentrar-se nas frações mais grosseiras do que os OCPs e PCBs. No porto de Boston e no rio Yangtze, as maiores concentrações de HPAs foram encontradas nas frações mais grosseiras que continham alto teor de carbono orgânico (FENG E NIU, 2007; WANG *et al.*, 2001), enquanto que no lago Michigan as maiores concentrações de HPAs foram encontradas na fração mais fina do sedimento (<63 $\mu$ m) (KUKKONEN E LANDRUM, 1996). Dessa forma, esses estudos apontam para uma relação de dependência entre os HPAs e o teor de carbono orgânico entre

as diferentes frações granulométricas, assim as maiores concentrações de HPAs não serão necessariamente encontradas nas frações mais finas (AHRENS E DEPREE, 2004; OPEL *et al.*, 2011). Uma vez que as frações mais finas do sedimento são constituídas principalmente por silte e argila, a matéria orgânica associada com essa fração é relacionada com as substâncias húmicas adsorvidas sobre as superfícies dos minerais (MAYER, 1994). Já uma maior concentração dos HPAs nas frações mais grosseiras (>250  $\mu\text{m}$ ) do sedimento foi explicada por Wang e colaboradores (2001) como resultado de uma sorção mais efetiva dos HPAs ao material particulado de carvão, detritos vegetais e pelotas fecais nos sedimentos do que a matéria orgânica associada aos argilo-minerais.

Os coeficientes de correlação entre a fração orgânica, a fração inorgânica e as concentrações dos principais marcadores moleculares orgânicos estudados no estuário do rio Acaraú estão na Tabela 15.

Tabela 15- Coeficientes linear de Pearson ( $p < 0,05$ ) para as seções do testemunho.

	Coeficiente linear de Pearson						
	(p<0,05) n=12						
	Fração orgânica			Fração inorgânica			
	AH (%)	AF(%)	CO(%)	CaCO3(%)	% Areia	Argila %	Silte%
Fen							
Ant				0,52			
Fltr							
Pir							
BaA							
Cri							
BbF				0,58			
BKF							
BaP	0,59		0,81	0,60	-0,85		0,89
DahA			0,74		-0,71		0,75
IcdP							
BghiP	0,68	0,63					
Per							
BeP	0,72	0,65	0,85		-0,91		0,93
$\Sigma$ C1-C4 NAF							
$\Sigma$ C1-C3 FL			0,57		-0,59		0,64
$\Sigma$ C1-C4 FEN	0,71	0,72	0,72		-0,80		0,79
$\Sigma$ C1-C4 PIR	0,78	0,64	0,74				0,79
$\Sigma$ C1-C3 CRI	0,67		0,72		-0,79		0,81
$\Sigma$ C1-C4 DBT	0,74						0,61
$\Sigma$ Biomarcadores							
$\Sigma$ Alcanos							
$\Sigma$ Hop							
$\Sigma$ Ster				0,62			

Fonte: Elaborada pela autora.

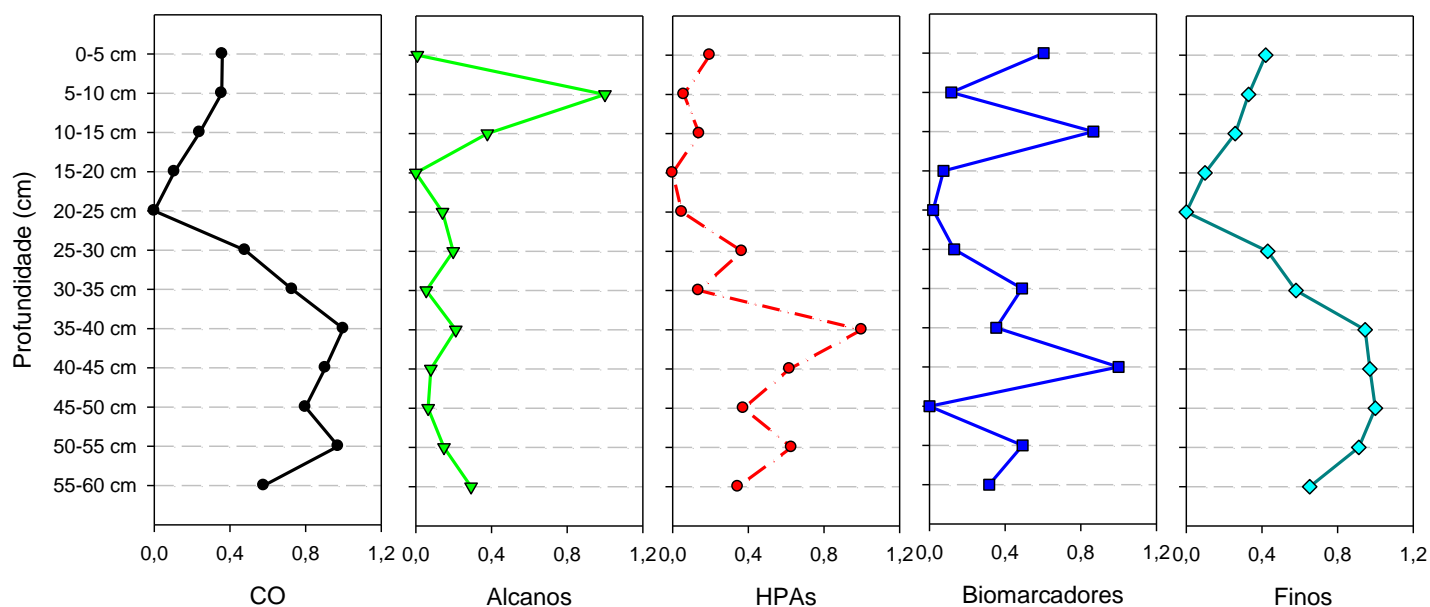
No testemunho, o conteúdo de silte e argila teve correlação alta com o teor de carbono orgânico e teor de ácido húmicos, com coeficientes de Pearson  $r = 1,00$  e  $r = 0,7$ , respectivamente. Além disso, os HPAs de alto peso molecular e a maioria dos HPAs alquilados mostraram correlação positiva com a fração inorgânica dos finos (silte+argila) e com o teor de carbono orgânico dos sedimentos do estuário do rio Acaraú, enquanto que os alcanos e os biomarcadores não apresentaram correlações significativas com essa fração

granulométrica e com o teor de CO (Tabela 15). Isso indica que o tamanho do grão e o conteúdo de carbono orgânico foram determinantes somente na deposição dos HPAs e que como havia sido observado anteriormente (MAYER, 1994), os HPAs estão provavelmente relacionados com a matéria orgânica adsorvida nos argilo-minerais.

Essa baixa correlação dos alcanos e biomarcadores com o teor de carbono orgânico pode ser resultado da presença de outro constituinte da matéria orgânica presente nas águas do rio Acaraú.

Essa relação também foi confirmada por uma relação similar entre as concentrações normalizadas dos compostos analisados e o conteúdo de CO e finos ao longo do perfil sedimentar no estuário (Figura 31). Esses resultados são consistentes com outros estudos de sorção de HPAs na matéria orgânica e substâncias húmicas que demonstram que esses fatores são muito importantes nesse processo, devido a ligações hidrofóbicas e reações na superfície mineral (BOWMAN, ZHOU E READMAN, 2002).

Figura 31 - Perfil vertical das concentrações normalizadas de CO, alcanos, HPAs, biomarcadores e fração granulométrica dos finos do testemunho do estuário do rio Acaraú.



Fonte: Elaborada pela autora, baseado em Staniszewska *et al.* (2011). \* As concentrações normalizadas foram calculadas como  $Y=(X-X_{\min})/(X_{\max}-X_{\min})$ , onde Y= concentração normalizada de CO, alcanos, HPAs, biomarcadores ou finos, X= concentração detectada de CO, alcanos, HPAs, biomarcadores ou finos,  $X_{\min}$ = concentração mínima detectada de CO, alcanos, HPAs, biomarcadores ou finos,  $X_{\max}$ = concentração máxima detectada de CO, alcanos, HPAs, biomarcadores ou finos.



### 5.5.1 Avaliação ambiental e estimativa de risco ecológico de HPAs nos sedimentos superficiais

Abaixo na Tabela 16, podemos observar os valores que correspondem à Diretriz de Qualidade de Sedimento (DQS) utilizada pela agência ambiental do Canadá (*Environment Canada*). Somente os sedimentos superficiais ao longo do rio Acaraú foram comparados com essas diretrizes, uma vez que as mesmas não valem para sedimentos de testemunho, avaliando assim possíveis riscos ecológicos dos HPAs na área de estudo.

Tabela 16 - Valores para PEL (nível provável de efeito) e TEL (nível limite de efeito) para HPAs ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ , peso seco), segundo o CCME (1999).

	Sedimento marinho e estuarino		Sedimento de água doce	
	TEL <sup>3</sup>	PEL <sup>4</sup>	TEL <sup>3</sup>	PEL <sup>4</sup>
Naf	34,6	391	34,6 <sup>1</sup>	391 <sup>2</sup>
2-MNaf	20,2	201	20,2 <sup>1</sup>	201 <sup>2</sup>
Aci	5,87	128	5,87 <sup>1</sup>	128 <sup>2</sup>
Ace	6,71	88,9	6,71 <sup>1</sup>	88,9 <sup>2</sup>
Fl	21,2	144	21,2 <sup>1</sup>	144 <sup>2</sup>
Fen	86,7	544	41,9	515
Ant	46,9	245	46,9 <sup>1</sup>	245 <sup>2</sup>
Fltr	113	1494	111	2355
Pir	153	1398	53	875
BaA	74,8	693	31,7	385
Cri	108	846	57,1	862
BaP	88,8	763	31,9	782
DahA	6,22	135	6,22 <sup>1</sup>	135 <sup>2</sup>

Fonte: CCME, 1999.<sup>1,2</sup> Valores provisórios adotados dos níveis para sedimento marinho, uma vez que não existem dados suficientes para estabelecer esses níveis para água doce; <sup>3</sup>TEL (*threshold effect level*): nível limite de efeito; <sup>4</sup>PEL (*probable effect level*): nível provável de efeito.

Esses valores são úteis na abordagem de questões referentes a qualidade do sedimento bem como no fornecimento de diretrizes qualitativas no que precisa ser feito para proteger os organismos aquáticos efetivamente (KUCUKSEZGIN *et al.*, 2012). Foram considerados dois valores do TEL e PEL: os valores referentes ao sedimento de água doce e os valores referentes ao sedimento marinho e estuarino. Das estações ACR1 a ACR8, os valores foram comparados com sedimento de água doce, já as estações ACR9 e ACR10 foram comparados com os limites para água salobro-salino, já que somente essas duas estações encontram-se no estuário do rio Acaraú. A maioria das estações ficou abaixo do nível TEL estabelecido com baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. No entanto, algumas estações apresentam valores acima dos níveis especificados. A estação ACR4 ficou acima do TEL para o naftaleno e 2-metilnaftaleno e ACR6 ultrapassou o TEL só para o naftaleno. Já as estações ACR2, ACR5 e ACR7 ultrapassaram o PEL para o DahA, com um provável efeito adverso à biota.

Por sua vez, a estação ACR8 ultrapassou o TEL para o fluoreno e DahA e o PEL para o naftaleno e o 2-metilnaftaleno, sendo uma estação com múltiplas fontes de efeitos adversos a biota.

## 6 CONCLUSÃO

As fontes e a distribuição dos hidrocarbonetos no rio Acaraú, a terceira maior bacia hidrográfica do Estado, foram descritas através da análise dos sedimentos superficiais e do perfil sedimentar.

Nos sedimentos superficiais, os padrões de composição dos hopanos e esteranos e das razões Pri/n-C17, Fit/n-C18 e Pri/Fit indicam contaminação por petróleo recente, principalmente por entrada de efluentes domésticos e do escoamento superficial. A predominância do Naf e dos seus alquilados em algumas estações confirma essa possível contaminação petrogênica. No entanto, a maioria das razões de HPAs indicaram que os HPAs nos sedimentos são principalmente de origem pirolítica com predominância dos HPAs de alto peso molecular que na região foram relacionados com as queimadas para a preparação da terra, uso de lenha (biomassa vegetal) e emissões veiculares. Além disso, os sedimentos superficiais do rio Acaraú foram considerados levemente a altamente poluídos (141,43 - 2077,20 ng.g<sup>-1</sup>) com relação aos HPAs.

No que diz respeito a avaliação do risco potencial para o ecossistema, a maioria das estações ficou abaixo do menor nível (TEL) estabelecido pela agência ambiental canadense com baixa probabilidade de efeitos adversos a biota. Somente na estação ACR8, os compostos fluoreno e dibenzo(a,h)antraceno apresentaram possíveis efeitos adversos na biota.

No testemunho, a contribuição da produção fitoplanctônica para a matéria orgânica diminui e aumenta a entrada de derivados do petróleo das seções mais profundas para a superfície, como pode ser visto pelo IPC e pelas razões dos isoprenóides. Em relação aos biomarcadores, o  $\Sigma$ Ester manteve-se constante com baixos níveis, enquanto que o  $\Sigma$ Hop foi responsável pela variação dos biomarcadores ao longo do tempo, marcando a presença dos derivados do petróleo no registro sedimentar. No que diz respeito aos HPAs, predomina os HPAs de alto peso molecular, similarmente aos sedimentos superficiais, indicando a predominância dos processos de combustão na bacia do rio Acaraú. Além disso, um pico de concentração do  $\Sigma$ HPAs na profundidade 35-40 cm caracteriza uma mudança na fonte de energia utilizada e demonstra a interdependência dos HPAs com a fração granulométrica fina do sedimento e com o teor de carbono orgânico.

Esse trabalho forneceu informações inéditas sobre a ocorrência, distribuição e origem dos hidrocarbonetos no sedimento do rio Acaraú, mostrando que alguns locais já apresentam contaminação elevada. Isso é um alerta devido a importância estratégica do rio Acaraú para o desenvolvimento da região noroeste do estado.

## REFERÊNCIAS

- ABOUL-KASSIM, T. A T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt .1. Aliphatic hydrocarbons - Characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, p. 135–158, 1996.
- AEPPLI C, NELSON RK, RADOVIC JR, CARMICHAEL CA, VALENTINE DL, REDDY CM Recalcitrance and degradation of petroleum biomarkers upon abiotic and biotic natural weathering of *Deepwater Horizon* oil. **Environ Sci Technol.** v.48(12),p.6726–6734, 2014.
- ALVES, A. B. **Estuário do rio Acaraú – CE: Impactos ambientais e implicações na qualidade dos recursos hídricos.** 2008. 131p. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Geografia) –Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2008.
- ALVES, A.B.; PINHEIRO,L.S.; ROSA, M. F. **Estuário do rio Acaraú/CE: aspectos ambientais e condições de uso e ocupação.** In: Gestão dos Recursos Hídricos e Planejamento Ambiental. Editora Universitária da UFPB, João Pessoa 2010.
- ANDRADE, M. V. F. **Avaliação do impacto de atividades antrópicas no Rio Jaguaribe – O uso de hidrocarbonetos aromáticos como marcadores de fontes.** 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- AHRENS, M.J., DEPREE, C.V. Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation. **Marine Pollution Bulletin**, 48, 341-350, 2004.
- BÁBEK, O.;FAMERA;M.; *et al.* Geochemical traces of flood layers in the fluvial sedimentary archive; implications for contamination history analyses. **Catena**, v. 87, p.281-290, 2011.
- BALDOTTO, Marihus Altoé; BALDOTTO, Lílian Estrela Borges. Ácidos húmicos. **Rev. Ceres**, Viçosa , v. 61, supl. p. 856-881, Dec. 2014 .
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT ,T.; BELLOCQ, J. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.47, p.77–90, 1998.
- BENNER, B. A. JR., GORDON, G. E., AND WISE, S. A. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: a roadway tunnel study. **Environ. Sci. Technol.**, v.23, p.1269-78, 1989.
- BENITES, V. M.; MADARI; MACHADO. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo:** um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2003. Comunicado Técnico.
- BENLAHCEN, K. T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, P.H. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. **Mar. Pollut. Bull.**, v.34, p.298, 1997.

- BECHTEL, A., M. WIDERA, R. F. SACHSENHOFER, R. GRATZER, A. LUECKE, AND M. WOSZCZYK.. Biomarkers and geochemical indicators of Holocene environmental changes in coastal Lake Sarbsko (Poland). **Organic Geochemistry**, v.38, p.1112–1131, 2007.
- BIEGER, T.; HELLOU, J.; ABRAJANO, T. A. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v. 32, n. 3, p. 270–274, 1996.
- BOONYATUMANOND, R.; Wattayakorn, G.; TOGO, A.; TAKADA, H. Distribution and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in riverine, estuarine, and marine sediments in Thailand. **Marine Pollution Bulletin**, v.52, p.942–956, 2006.
- BOONYATUMANOND, R. et al. Reconstruction of pollution history of organic contaminants in the upper Gulf of Thailand by using sediment cores: First report from Tropical Asia Core (TACO) project. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 5, p. 554–565, 2007.
- BOWMAN, J.C.; ZHOU, J.L.; READMAN, J.W. Sediment–water interactions of natural oestrogens under estuarine conditions. **Marine Chemistry**, Volume 77, Issue 4, Pages 263-276, 2002.
- BUDZINSKI, H. et al. Evaluation of the sediment contamination by PAHs in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 85–97, 1997.
- BUREAU OF RECLAMATION.. Final environmental assessment Animas-La Plata Project, Ridges Basin Dam and Reservoir pre-construction facilities relocation. (Appendix A, Petroleum Products Spill Analysis). United States Department of the Interior Bureau of Reclamation. Upper Colorado Region. 2002.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. Campinas, Instituto Agrônomo, 2009. 77 p.** (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME) Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg. 2002.
- CAVALCANTE, R.M.; LIMA, D.M.; CORREIA, L.M.; NASCIMENTO, R.F. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (hpa) em sedimentos da costa do Ceará. **Química Nova**, V.31, n. 6, p.1371-1377, 2008.
- CHEN, J. L.; WONG, M.H.; TAM, N.F.. Modeling sorption and biodegradation of phenanthrene in mangrove sediment slurry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 409–415, 2011.
- COGERH – COMPANHIA DE GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DO CEARÁ. PLANO DE GERENCIAMENTO DAS ÁGUAS DA BACIA DO ACARAÚ - **Relatório de fase 1 (RF1) - Bacia do Acaraú**. 2010. Disponível em: <<http://portal.cogerh.com.br/component/phocadownload/category/35?tmpl=component&print=1>>. Acesso em: Jan 2016.

COLOMBO, J.C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci. Technol.** v. 23, p. 888–894, 1989.

COLOMBO, J.C.; CAPPELLETI, N.; SPERANZA, E.; MIGOYA, M.C.; LASCI, J.; SHORUPKA, C.N. Vertical fluxes and organic composition of settling material from the sewage impacted Buenos Aires coastal area, Argentina. **Organic Geochemistry**, v.38, p. 1941-1952, 2007.

COMMENDATORE, M.G.; ESTEVES, J.L.; COLOMBO, J.C. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**, v.40, p.989–998, 2000.

COSTA HJ, WHITE KA, RUSPANTINI JJ. Distinguishing PAH background and MGP residues in sediments of a freshwater creek. **Environ Forens**, v.5, p.171–182, 2004.

CRITERIA WORKING GROUP. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series - Volume 1. Amherst, 1998.

CRUTZEN, P.J.; ANDREAE, M.O. Biomass Buriing in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles. **Science**, v.250, p. 1679-1678, dez.1990.

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

DE ANDRADE, S. J. et al. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 24, p. 2913–2919, 2010.

DE LUCA, G. et al. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1223–1232, 2005.

DENOUX, G.; WANG, B. **Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry using the selected ion monitoring mode.** Geochemical and Environmental Research Group, v. 3, p. 2 – 28, 1998.

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

DIEZ, S.; JOVER, E.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. *Prestige Oil Spill. III. Fate of a Heavy Oil in the Marine Environment.* **Environmental Sci. Technol.**, v.41, p.3075-82, 2007.

DONLAN, M.C.; DOUGLAS, G.; MACDONALD, D.D. An Evaluation of the Composition, and Potential Environmental Fate and Toxicity of Heavy Venezuelan Crude Oil Released into the Delaware River During the *M/T ATHOS I* Oil Spill.. Aquatic Technical Work Group for ATHOS I Spill. 2005

DUAN, X.; LIU, J.; ZHANG, D.; YIN, P.; LI, Y.; LI, X. An assessment of human influences on

sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuarine and coastal sediments of China. **Marine Pollution Bulletin**, v.97, p.309–318, 2015.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R. J. Leaf Epicuticular Waxes. **Science**, v. 156, n. 3780, p. 1322–1335, 1967.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISAS AGROPECUÁRIAS – EMBRAPA: Agroindústria Tropical. **Contexto geoambiental das bacias hidrográficas dos rios Acaraú, Curu e baixo Jaguaribe – estado do Ceará**. Fortaleza. 52p. Documentos 101, 2005.

FENG, J.-L., NIU, J.-F., Study on the grain-size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Yangtze river sediment. **Huan Jing Ke Xue** 28 (7), 1573-1577. 2007

FENG, J. et al. Distributions and potential sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an emerging industrial city (Xinxiang). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 1, p. 1–14, 2016.

FERNANDES, G.M. **Avaliação do impacto de atividades antrópicas no estuário do rio Pacoti, através do uso de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como marcadores de fontes**. 2013. Monografia (Curso de Oceanografia), Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

GROSSI, V. et al. Burial, exportation and degradation of acyclic petroleum hydrocarbons following a simulated oil spill in bioturbated Mediterranean coastal sediments. **Chemosphere**, v. 48, n. 9, p. 947–954, 2002.

GSCHWEND, P. M.; HITES, R. A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 2359–2367, 1981.

GUO, W. et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China. **Chemosphere**, v. 68, p. 93–104, 2007.

HARJI, G. YVENAT, A. ; NARAYAN, B. B. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and the Marmugoa harbor, west coast of India. **Environment International**. 34, 2008.

HU, L. et al. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: Evidence from the sedimentary record. **Organic Geochemistry**, v.42, p.1181–1193, 2011.

HUR, J.; SCHLATMAN, M.A. Influence of Humic Substance Adsorptive Fractionation on Pyrene Partitioning to Dissolved and Mineral-Associated Humic Substances. **Environ. Sci. Technol.**, v.38, p.5871-5877, 2004.

IBGEa 2010 – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Séries Estatísticas. Séries Históricas e Estatísticas. Disponível em: [http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/lista\\_tema.aspx?op=1&no=6&nome=municipios](http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/lista_tema.aspx?op=1&no=6&nome=municipios). Acesso em: Jan 2016.

IBGEb 2015– Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades. Disponível em <http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=230020&search=ceara|acarau>  
Acesso em: Jan 2016.

IPECE INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ. **Anuário Estatístico do Ceará 2013**. Aspectos Econômicos - Transporte Rodoviário 2013. Disponível em:  
<<http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/anuario/anuario2013/aspectosEconomicos/transportes/rodoviario.htm>> Acesso em: Fev 2016.

IPECE INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ. **Anuário Estatístico do Ceará 2014**. Recursos Naturais e Meio Ambiente. 2014. Disponível em:  
<<http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/anuario/anuario2014/territorio/recursos.htm>>. Acesso em: Fev 2016.

IPECE INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ. **Anuário Estatístico do Ceará 2014**. Aspectos Econômicos - Transporte Rodoviário.2014. Disponível em:  
<<http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/anuario/anuario2014/aspectosEconomicos/transportes/rodoviario.htm>> Acesso em: Fev 2016.

IPECE INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATÉGIA ECONÔMICA DO CEARÁ. **Anuário Estatístico do Ceará 2015**. 2015. Disponível em:  
<<http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/anuario/anuario2015/aspectosEconomicos/transportes/rodoviario.htm>> Acesso em: Fev 2016.

IRWIN, R.J.; VANMOUWERIK, M.; STEVENS, L.; SEESE, M.D.; BASHAM, W. **Environmental Contaminants Encyclopedia: Alkanes**. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado. Distributed within the Federal Government as an Electronic Document. 1997.

IUPAC. Use of the terms “recovery” and “apparent recovery” in analytical procedures. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 2201 – 2205, 2002.

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

KARICKHOFF, S. W.; BROWN, D. S.; SCOTT, T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. **Water Research**, v. 13, n. 3, p. 241–248, 1979.

KHALILI, N. R., SCHEFF, P. A., HOLSEN, T. M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, **Atmospheric Environment**, v.29, i. 4, , p. 533-542, 1995

KLEEMAN, M.J.; RIDDLE, S.G.; ROBERT, M.A.; JAKOBER, C.A. Lubricating Oil and Fuel Contributions To Particulate Matter Emissions from Light-Duty Gasoline and Heavy-Duty Diesel Vehicles. **Environ. Sci. Technol.**, v.42, p.235–242, 2008.

KOWALSKA, M.; GÜLER, H.; COCKE, D. L. Interactions of clay minerals with organic pollutants. **Science of The Total Environment**, v. 141, n. 1, p. 223–240, 1994.



- KUCUKSEZGIN, F.; PAZI, I.; GONUL, L. T. Marine organic pollutants of the Eastern Aegean: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Candarli Gulf surficial sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 11, p. 2569–2575, 2012.
- KUKKONEN, J., LANDRUM, P.F. Distribution of organic carbon and organic xenobiotics among different particle-size fractions in sediments. **Chemosphere** 32, 1063-1076, 1996
- LAMAS, F.; IRIGARAY, C.; OTEO, C.; CHACON, J. Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls. **Engineer. geol.**, v. 81, p. 32-41, 2005.
- LEITE, N. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; GRASSI, M. T. Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 6, p. 904–911, 2011.
- LEVENGOD, J. M. et al. Polyaromatic hydrocarbons and elements in sediments associated with a suburban railway. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 8, 2015.
- LIMA, S.F.; SILVA FILHO, W.F. ;PINHEIRO, R.D.; FREIRE, G.S.S.; MAIA, L.P; MONTEIRO, L.H.U. – ANASED - Programa de análises, classificação e arquivamento de parâmetros metodológicos. Anais do VIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário (ABEQUA), CD-ROM, p. 458-459. Mariluz, Imbé, RS, Brasil., 2001.
- LIMA, A. L. C.; FARRINGTON, J. W.; REDDY, C. M. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. **Environmental Forensics**, v. 6, n. 2, p. 109–131, 2005.
- LORGEUX, C. et al. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 1355–1363, 2016.
- MACHADO, K. S. et al. Sedimentary record of PAHs in the Barigui River and its relation to the socioeconomic development of Curitiba, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 482-483, n. 1, p. 42–52, 2014.
- MAI, B.-X. et al. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China. **Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)**, v. 117, p. 457–474, 2002.
- MARGALEF R. **Limnologia**. Editora Omega, Barcelona, p 1100, 1983.
- MARTINS, C. C. et al. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 417-418, p. 158–168, 2012.
- MASCLET, P. et al. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons by savanna fires. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 22, n. 1-2, p. 41–54, 1995.
- MAYER, L.M. Relationship between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. **Chemical Geology** 114, 347-363, 1994.
- MECHLIŃSKA, A. et al. Evolution of models for sorption of PAHs and PCBs on geosorbents. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 466–482, 2009.

- MEIRE, R. O. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. **Chemosphere**, v. 73, n. 1 SUPPL., p. 180–185, 2008.
- MIGUEL, A.H.; KIRCHSTETTER, T.W.; HARLEY, R.A. On-Road Emissions of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon from Gasoline and Diesel Vehicles. **Environ. Sci. Technol.**, v.32, p.450-455, 1998.
- MITRA, S.; DICKHUT, R.M.; KUEHL, S.A.; KIMBROUGH, K.L. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) source, sediment deposition patterns, and particle geochemistry as factors influencing PAH distribution coefficients in sediments of the Elizabeth River, VA, USA. **Marine Chemistry**, v.66, p.113–127, 1999.
- NASCIMENTO, F.R.; CUNHA, S.B.; SOUZA, M.J.; CRUZ, M.L.B. Diagnóstico Geoambiental da bacia hidrográfica semi-árida do Rio Acaraú: subsídios aos estudos sobre desertificação. **Boletim Goiano de Geografia**, v. 28, n.1, p.41-62, jan./jun., 2008.
- NEFF, J. M.; STOUT, S. A; GUNSTER, D. G. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: identifying sources and ecological hazard. **Integrated environmental assessment and management**, v. 1, n. 1, p. 22–33, 2005.
- PEREIRA NETTO, A. D.; CUNHA, I. F.; REGO, E. C. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of Niterói City, RJ, Brazil. **Bulletin of Environment Contamination and Toxicology**, v.72, p.829, 2004.
- OANH, N.T.K.; REUTERGARDH, L.B.; DUNG, N.T. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels. **Environmental Science and Technology**, v.33., p.2703–2709, 1999.
- OLIVEIRA, A.H.B. **Diagnóstico da contribuição de fontes de poluição na costa de Fortaleza usando marcadores moleculares de petróleo e cromatografia bidimensional abrangente**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- OPEL, O.; PALM, W.-U., STEFFEN, D.; RUCK, W. K.. Inside-sediment partitioning of PAH, PCB and organochlorine compounds and inferences on sampling and normalization methods. **Environmental Pollution**, v.159, i.4, p. 924–931, 2011.
- PAGE, D. S., BOEHM, P. D., DOUGLAS, G. S., BENCE, A. E. BURNS, W. A. ; MANKIEWICZ, P. J.. The Natural Petroleum Hydrocarbon Background in Subtidal Sediments of Prince William Sound, Alaska. **Environmental Toxicology and Chemistry**.v.15(8), p.1266-1281, 1996.
- PAGE, D.S.; DOUGLAS, G.S.; BENCE; A.E.; BURNS, W.A.; MANKIEWICZET, P.J., Pyrogenic PAHs in sediments record past human activity: a case study in Prince William Sound, Alaska, **Marine Pollution Bulletin**, v.38, p. 247–260, 1999.
- PEREIRA NETTO, A.D.; SISINNO, C.L.; MOREIRA, J.C.; ARBILLA, G.; DUFRAAYER, M.C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in leachate from a municipal solid waste dump of Niterói City, RJ, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.68, pp. 148-154, 2002.

- PEREZ-FERNANDEZ, B.; VIÑAS, L.; ÁNGELES FRANCO, M. ; BARGIELA, J.. PAHs in the Ría de Arousa (NW Spain): A consideration of PAHs sources and abundance. **Marine Pollution Bulletin**, 2015.
- PETERS, K. E.; MOLDOVAN, J. M. **The Biomarker Guide**: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New York, Englewood Cliffs e Prentice Hall, 1993.
- PRAHL, F. G.; CARPENTER, R.. Polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH)-phase associations in Washington coastal sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.47(6), p.1013–1023, 1983.
- PRINCE, R.C.;ELMENDORF, D.L.;LUTE, J.R.. 17. alpha.,H-21.beta.,H-hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. **Environmental Science & Technology**,v.28, (1), pp.142-145, 1994.
- QUIAO, M. et al. Occurrence, behavior and removal of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in a biological wastewater treatmentplant. **Water Research**, v. 52, p. 11–19, 2014.
- RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008.
- READMAN, J. W. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 48–62, 2002.
- RIBANI, M. et al . Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 27, n. 5, p. 771-780, Oct. 2004.
- ROGGE, W. F. et al. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 4, p. 636–651, 1993.
- SABER D, MAURO D, SIRIVEDHIN T Environmental forensic investigation in sediments near a former manufactured gas plant site. **Environ Forens**, v.7, p.65–75, 2006.
- SAHA, M.; TOGO, A.; MIZUKAWA, K.; MURAKAMI, M.; TAKADA, H.; ZAKARIA, M.; H CHIEM, N.; CACH TUYEN, B.; PRUDENTE, M.; BOONYATUMANOND, R.; SARKAR, S.; BHATTACHARYA, B.; MISHRA, P.; SEANG TANA, T. Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 2, p. 189–200, 2009.
- SCHAUER, J.J.; KLEEMAN, M.J.; CASS, G.R.; SIMONEIT, B.R.T. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C-1–C-32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environ Sci Technol.*, v.36, i.6, p.1169–1180, 2002.
- SILVA, F. S.; CRISTALE, J., ANDRÉ, P.A., SALDIVA, P.H.N., MARCHI, M. R.R.. PM2.5 and PM10: The influence of sugarcane burning on potential cancer risk. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 39, p. 5133–5138, 2010.
- SILVA, F.E. Araras é o 28º açude a sangrar no Ceará. *Diário do Nordeste*, Fortaleza, 1º abr. de 2003, Regional.

SIMONEIT, B. R. T. et al. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. **Atmospheric Environment Part A, General Topics**, v. 25, n. 10, p. 2111–2129, 1991.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 387–396, 2000.

STEINHAEUER, M.S.; BOEHM, P.D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Mar Environ Res**, v.33, p.223–53, 1992.

STOGIANNIDIS, E.; LAANE, R. **Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities** D.M. Whitacre (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 234, pp.49-133, 2015.

SUCUPIRA, P. A. P. **Indicadores de degradação ambiental dos recursos hídricos superficiais no médio e baixo vale do rio Acaraú – CE. 2006.** 242 p. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2006.

SUGUIO, K., *Introdução a sedimentologia*. São Paulo. Ed. Edgard Blucher. EDUSP, 317 p, 1973

SUN, L.; ZHANG, S. History of Fuel Consumption Inferred from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the South Lianhuan Lake, Northeast China. **Bull Environ Contam Toxicol**, v.88, p.1027–1032, 2012.

TOLOSA, I.; MESA-ALBERNAS, M.; ALONSO-HERNANDEZ, C. M. Inputs and sources of hydrocarbons in sediments from Cienfuegos bay, Cuba. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 11, p. 1624–1634, 2009.

TREMBLAY, L.; KOHL, S. D., RICE, J. A.; GAGNÉ, J. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. **Marine Chemistry**, V.96, Issues 1–2, P. 21-34, 2005.

VENKATESAN, M.I., The occurrence and possible sources of perylene in marine sediments – a review, **Marine Chemistry**, v.25, p.1–27, 1988.

VENTURINI, N. et al. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, v. 91, n. 2, p. 461–475, 2015.

VOLKMAN, J. K. et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Sci Total Environ**, v. 112, n. 2-3, p. 203–219, 1992.

WANG, MIN; WANG, C.; HU, X.; ZHANG, H.; HE, S.; LV, S. Distributions and sources of petroleum, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river, China. **Marine Pollution Bulletin**, v.90, p.88–94, 2015.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**,

v. 843, n. 1-2, p. 369–411, 1999.

WANG, Z., FINGAS, M.; SHU, Y.Y.; SIGOUIN, L.; LANDRIAULT, M.; LAMBERT, P. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 Mobile Burn Study, **Environmental Science & Technology**, v.33, p. 3100–3109, 1999.

WANG, Z.; FINGAS, M.F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v.47, p.423–452, 2003.

WANG, Z. et al. Forensic source differentiation of petrogenic, pyrogenic, and biogenic hydrocarbons in Canadian oil sands environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 166–177, 2014.

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

YAN, B. et al. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 18, p. 7012–7019, 2005.

YUAN, H.; LI, T.; DING, X.; ZHAO, G.; YE, S. Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China. **Mar Pollut Bull.**,v.83(1), p.258-64, 2014.

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

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

## APÊNDICE A -PARÂMETROS ANALÍTICOS DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA OS HPAS.

HPAs	m/z	Tempo de Retenção (min)	Linearidade		HPAs	m/z	Tempo de Retenção (min)
			Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> )	Faixa de Trabalho			
2 anéis	Naftaleno*	128	16.152	0,9954	C1-naftaleno	142	23.680
	2-metilnaftaleno	142	21.243	0,9987	C2-naftaleno	156	23.473
	1-metilnaftaleno	142	21.839	0,9994	C3-naftaleno	170	26.564
	1,6-dimetilnaftaleno	156	26.057	0,9989	C4-naftaleno	184	35.457
	1,2-dimetilnaftaleno	156	27.016	0,9997	C1-fluoreno	180	33.626
	2,3,5-trimetilnaftaleno	170	30.304	0,9987	C2-fluoreno	194	34.212
	Bifenil	154	24.121	0,9995	C3-fluoreno	208	41.991
3 anéis	Acenaftileno*	152	26.876	0,9998	C1-dibenzotiofeno	198	35.751
	Acenafteno*	154	27.976	0,9996	C2-dibenzotiofeno	212	41.948
	Dibenzofurano	168	28.957	0,9983	C3-dibenzotiofeno	226	42.681
	Fluoreno*	166	30.994	0,9999	C4-dibenzotiofeno	240	49.243
	1-metilfluoreno	180	34.117	0,9994	C1-fenantreno	192	39.406
	Dibenzotiofeno	184	35.457	0,9999	C2-fenantreno	206	39.384
	4,6-dimetildibenzotiofeno	212	39.988	0,9999	C3-fenantreno	220	45.105
	Fenantreno*	178	36.010	0,9998	C4-fenantreno	234	49.263
	Antraceno*	178	36.959	0,9995	C1-pireno	216	44.668
	Carbazole	167	37.584	0,9991	C2-pireno	230	51.176
4 anéis	9-etil-10-metilfenantreno	220	43.867	0,9995	C3-pireno	244	46.679
	Fluoranteno*	202	42.444	0,9996	C4-pireno	258	53.991
	Pireno*	202	43.716	0,9995	C1-criseno	242	49.554
	1-metilpireno	216	46.494	0,9998	C2-criseno	256	56.220
	Benz(a)antraceno*	228	49.651	0,9959	C3-criseno	270	51.662
	Trifenileno	228	49.651	0,9979			
	Criseno*	228	49.943	0,9973	Fluoranteno-d10 (PI)	212	41.948
	6-metilcriseno	242	52.031	0,9940			
	6-etilcriseno	256	52.779	0,9998			
	Benz(b)fluoranteno*	252	54.578	0,9997			
5 anéis	Benzo(k)fluoranteno*	252	55.150	0,9998			
	Benzo(e)pireno	252	55.994	0,9999			
	Benzo(a)pireno*	252	56.446	0,9988			
	Perileno	252	56.688	0,9990			
6 anéis	Dibenzo(a,h)antraceno*	278	62.164	0,9783			
	Indeno(1,2,3-cd)pireno*	276	62.444	0,9843			
	Benzo(g,h,i)perileno*	276	64.164	0,9998			

Fonte: Elaborada pela autora. <sup>1</sup>m/z = razão carga/massa do íon monitorado principal; <sup>2</sup>PI=padrão interno; \*Os compostos simbolizados representam os 16HPAs prioritários pela USEPA.

## APÊNDICE B - PARÂMETROS ANALÍTICOS DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA OS BIOMARCADORES.

BIOMARCADORES	m/z	Tempo de Retenção (min)	Linearidade	
			Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> )	Intervalo de Calibração
ααα - colestano	217	54.804	0,9865	0-13.24 ppm
αββ - colestano	218	53.765	0,9941	0-13.24 ppm
17α (H)21β (H)-30-norhopano	191	57.994	0,9420	0-13.24 ppm
ααα - 20R, 24R - etilcolestano	217	57.317	0,9783	0-13.24 ppm
17α (H)-22,29,30 - trisnorhopano	191	56.059	0,9668	0-13.24 ppm
17α (H)21β (H) - hopano	191	59.429	0,9716	0-13.24 ppm
17α (H)21β (H) - 22R - homohopano	191	61.548	0,9429	0-13.24 ppm
17α (H)21β (H) - 22S - homohopano	191	61.282	0,9351	0-13.24 ppm
αββ - 20R, 24S - metilcolestano	218	56.655	0,9885	0-13.24 ppm
αββ - 20R, 24R - etilcolestano	218	56.333	0,9871	0-13.24 ppm
nC20-d42 (PI)	66	37.077	-	-

Fonte: Elaborada pela autora. <sup>1</sup>m/z = razão carga/massa do íon monitorado principal; <sup>2</sup>PI=padrão interno

## APÊNDICE C - PARÂMETROS ANALÍTICOS DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA OS N-ALCANOS.

ALCANOS	m/z	Tempo de Retenção (min)	Linearidade	
			Coefficiente de correlação (R <sup>2</sup> )	Intervalo de Calibração
nC10	57	8.139	0,9971	0-5000 ppb
nC11	57	10.534	0,9970	0-5000 ppb
nC12	57	14.708	0,9983	0-5000 ppb
nC13	57	19.428	0,9987	0-5000 ppb
nC14	57	23.265	0,9990	0-5000 ppb
nC15	57	26.574	0,9993	0-5000 ppb
nC16	57	29.463	0,9999	0-5000 ppb
nC17	57	31.965	0,9998	0-5000 ppb
pristano	57	32.062	0,9998	0-5000 ppb
nC18	57	34.393	0,9990	0-5000 ppb
fitano	57	34.393	0,9950	0-5000 ppb
nC19	57	36.624	0,9986	0-5000 ppb
nC20	57	38.662	0,9982	0-5000 ppb
nC21	57	40.621	0,9979	0-5000 ppb
nC22	57	42.530	0,9970	0-5000 ppb
nC23	57	44.202	0,9971	0-5000 ppb
nC24	57	45.970	0,9964	0-5000 ppb
nC25	57	47.650	0,9961	0-5000 ppb
nC26	57	49.185	0,9948	0-5000 ppb
nC27	57	50.720	0,9944	0-5000 ppb
nC28	57	52.206	0,9940	0-5000 ppb
nC29	57	53.660	0,9915	0-5000 ppb
nC30	57	54.939	0,9928	0-5000 ppb
nC31	57	56.333	0,9912	0-5000 ppb
nC32	57	57.962	0,9873	0-5000 ppb
nC33	57	59.655	0,9875	0-5000 ppb
nC34	57	61.632	0,9921	0-5000 ppb
nC35	57	63.899	0,9928	0-5000 ppb
nC36	57	66.808	0,9938	0-5000 ppb
nC37	57	70.166	0,9935	0-5000 ppb
nC38	57	74.181	0,9916	0-5000 ppb
nC20-d42 (PI)	66	37.077	-	-

Fonte: Elaborada pela autora. <sup>1</sup>m/z = razão carga/massa do íon monitorado principal; <sup>2</sup>PI=padrão interno



## APÊNDICE D - CONCENTRAÇÃO DOS HPAs INDIVIDUAIS NO PERFIL SEDIMENTAR DO ESTUÁRIO DO RIO ACARAÚ.

	0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm	20-25 cm	25-30 cm	30-35 cm	35-40 cm	40-45 cm	45-50 cm	50-55 cm	55-60 cm	
<b>HPAs parentais</b>													
2 anéis	Naftaleno*	<LD	7,67	<LD	4,01	6,52	<LD	<LD	<LD	36,68	15,69	32,68	<LD
	2-metilnaftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	13,93	<LD	<LD	<LD	8,97	2,70	13,00	<LD
	1-metilnaftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,45	0,60	<LD	<LD
	1,6-dimetilnaftaleno	14,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	1,2-dimetilnaftaleno	18,45	53,11	9,14	25,66	11,86	76,08	28,26	50,71	35,08	20,67	25,41	42,69
	2,3,5-trimetilnaftaleno	6,28	97,17	<LD	<LD	0,31	<LD	<LD	<LD	8,74	<LD	<LD	<LD
	Bifenil	5,81	2,34	<LD	2,43	14,38	8,10	<LD	8,85	9,36	<LD	<LD	<LD
	Acenaftileno*	<LD	<LD	<LD	<LD	3,28	3,85	<LD	<LD	3,06	<LD	<LD	<LD
	Acenafteno*	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Fluoreno*	<LD	14,83	<LD	<LD	71,25	91,71	7,69	<LD	<LD	2,61	0,15	<LD
3 anéis	1-metilfluoreno	24,09	2,52	0,85	0,53	6,48	4,07	1,51	0,57	0,60	0,84	0,68	0,68
	Fenantreno*	27,29	8,46	15,08	7,71	10,16	13,61	13,94	18,34	9,96	7,55	1,85	12,59
	Antraceno*	6,86	5,54	7,20	4,12	3,71	1,99	2,88	8,27	4,88	2,83	11,19	6,42
	Carbazole	21,31	3,57	19,92	10,01	8,20	11,47	9,30	13,29	14,28	15,56	9,11	6,39
	9-etil-10-metilfenantreno	4,12	0,95	2,63	0,30	3,52	4,30	2,85	7,46	1,31	0,81	2,44	0,62
	Fluoranteno*	48,88	5,46	13,78	4,92	2,06	12,07	1,56	16,67	8,79	1,68	1,96	16,58
	Pireno*	39,00	6,07	14,16	4,12	3,39	7,10	10,62	7,35	2,25	2,92	3,09	14,89
	1-metilpireno	19,42	1,82	4,02	2,07	4,22	3,86	11,43	3,65	2,48	4,09	3,60	2,23
	Benz(a)antraceno*	27,84	7,08	6,06	12,00	8,35	18,48	16,12	21,87	23,48	3,53	6,64	24,84
	Trifenileno	40,90	1,46	2,57	0,94	2,27	2,76	1,49	17,43	32,26	1,45	8,10	25,18
4 anéis	Criseno*	14,62	0,94	39,83	2,20	1,13	1,10	0,54	8,02	14,42	1,22	12,63	1,29
	6-metilcriseno	35,93	2,99	8,33	3,12	4,89	3,28	5,05	3,30	3,35	8,47	20,08	2,47
	6-etilcriseno	7,15	3,13	7,48	1,85	4,68	2,91	6,93	2,96	18,29	7,92	14,76	10,31
	Benz(b)fluoranteno*	154,93	23,60	40,53	26,69	13,20	38,49	22,36	103,91	64,97	55,64	19,80	81,60
	Benzo(k)fluoranteno*	82,40	12,39	46,24	43,44	18,71	8,56	9,94	54,83	17,80	13,35	26,38	11,91
	Benzo(e)pireno	110,34	13,78	56,93	8,26	12,32	68,11	106,20	225,48	395,10	304,11	373,97	251,97
	Benzo(a)pireno*	181,57	12,25	87,15	8,70	31,71	49,15	118,26	289,91	305,54	184,33	176,48	145,49
	Perileno	340,08	20,25	317,46	3,61	21,89	9,58	229,03	14,26	740,01	7,51	26,99	11,16
	Dibenzo(a,h)antraceno*	<LD	<LD	178,67	<LD	<LD	<LD	<LD	6181,60	1708,55	1830,85	3098,76	1135,43
	Indeno(1,2,3-cd)pireno*	55,58	15,45	22,53	13,96	23,39	17,07	15,26	120,61	38,64	25,43	35,36	20,21
Benzo(g,h,i)perileno*	29,67	12,21	31,18	11,02	21,57	24,75	16,49	22,82	103,71	24,23	65,20	99,11	
5 anéis	<b>HPAs alquilados</b>												
	∑ C1-C4 naftalenos	359,91	572,76	356,27	222,35	406,23	2605,98	529,05	300,61	807,34	100,25	322,74	242,97
	∑ C1-C3 fluorenos	76,47	44,78	62,21	37,42	96,01	65,19	81,72	90,82	156,16	78,14	102,81	88,68
	∑ C1-C4 fenantrenos	78,78	2,11	47,31	12,31	0,00	45,54	87,82	45,29	168,08	178,08	205,01	162,06
	∑ C1-C4 pirenos	68,32	1,29	53,38	7,94	0,00	32,52	83,90	84,54	109,44	112,39	175,71	178,92
∑ C1-C3 crisenos	154,10	32,51	151,33	44,35	56,92	73,30	96,75	278,38	284,33	346,33	489,85	426,54	
6 anéis	<b>HPAs sulfurados</b>												
	Dibenzofurano	5,81	<LD	<LD	<LD	17,64	2,00	12,61	<LD	<LD	3,19	<LD	0,16
	Dibenzotiofeno	1,53	10,06	2,32	15,86	9,39	14,17	11,42	34,04	27,77	13,51	9,37	13,38
	4,6-dimetildibenzotiofeno	0,62	20,52	2,60	18,12	30,41	0,77	27,97	0,78	1,05	0,14	2,94	13,05
	∑ C1-C4 dibenzotiofenos	3,03	4,12	37,89	13,16	0,00	25,74	42,22	102,86	82,47	29,07	31,98	137,88
<b>Parâmetros</b>													
∑ HPAs16	668,64	131,97	502,41	142,90	218,42	287,93	235,66	6854,19	2342,72	2171,87	3492,14	1570,36	
∑ HPAs 54	2065,12	1023,21	1645,05	573,19	943,98	3347,67	1611,17	8139,46	5257,64	3407,68	5330,68	3187,70	
∑ HPAs alquilados	740,61	657,57	708,39	337,53	559,17	2848,28	921,46	902,49	1607,83	844,26	1328,10	1237,05	
∑ HPAs (2-3 anéis)	34,15	36,51	22,29	15,84	94,92	111,16	24,51	26,60	54,58	28,67	45,87	19,01	
∑ HPAs (4-6 anéis)	634,49	95,46	480,12	127,05	123,51	176,77	211,15	6827,58	2288,14	2143,20	3446,27	1551,36	

**APENDICE E - GRANULOMETRIA DA FRAÇÃO DOS FINOS (SILTE E ARGILA) DO TESTEMUNHO.**

<b>Seções</b>	<b>Argila</b>	<b>SF*+SMF**</b>	<b>SM***</b>	<b>SG****</b>	<b>&gt;63 µm</b>
0-5 cm	1.80	2.40	1.40	37.23	57.17
5-10 cm	4.36	5.41	1.77	24.04	64.42
10-15 cm	4.55	5.05	1.45	18.81	70.14
15-20 cm	2.75	3.20	1.40	9.77	82.88
20-25 cm	1.05	2.15	0.45	5.52	90.83
25-30 cm	7.85	8.15	2.20	25.45	56.35
30-35 cm	8.50	11.70	3.15	32.28	44.37
35-40 cm	6.55	6.85	2.25	69.28	15.07
40-45 cm	6.95	6.70	1.60	71.71	13.04
45-50 cm	18.55	17.40	5.65	47.67	10.73
50-55 cm	6.27	6.42	8.74	60.85	17.72
55-60 cm	3.90	4.65	0.60	52.28	38.57

Fonte: Elaborado pela autora. \*SF=silte fino; \*\*SMF=silte muito fino; \*\*\*SM=silte médio; \*\*\*\*SG=silte grosso.