



UNIVERSIDADE
FEDERAL DO CEARÁ

LUIZA COSTA MELLO

Avaliação de Danos Ecológicos e à Saúde Humana Causados pelo
Derramamento de Óleo de Origem Desconhecida em Unidades de
Conservação do Litoral Semiárido Brasileiro

Fortaleza

2023



UNIVERSIDADE
FEDERAL DO CEARÁ

LUIZA COSTA MELLO

Avaliação de Danos Ecológicos e à Saúde Humana Causados pelo
Derramamento de Óleo de Origem Desconhecida em Unidades de
Conservação do Litoral Semiárido Brasileiro

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Ciências
Marinhas Tropicais da Universidade
Federal do Ceará como requisito
parcial para obtenção do título de
Mestra.

Orientador: Prof. Dr. Denis Moledo
de Souza Abessa

Coorientador: Rivelino Martins
Cavalcante

Fortaleza

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

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

M479a Mello, Luiza.
Avaliação de Danos Ecológicos e à Saúde Humana Causados pelo Derramamento de Óleo de Origem Desconhecida em Unidades de Conservação do Litoral Semiárido Brasileiro / Luiza Mello. – 2023.
134 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Denis Moledo de Souza Abessa.

Coorientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

1. Hidrocarbonetos. 2. Populações Tradicionais. 3. Mapeamento. 4. Risco à Saúde. 5. Contaminação. I. Título.

CDD 551.46

Agradecimentos

Agradeço à CAPES pelo financiamento desta pesquisa de mestrado.

Agradeço ao meu orientador, Denis, por todo suporte e apoio ao longo da minha trajetória na pesquisa científica. Não só pelo profissional, mas pelo pessoal, agregando importância àquilo que deve ser valorizado. Também ao meu coorientador, professor Rivelino, que me acolheu em seu laboratório aqui em Fortaleza, por todos os ensinamentos em relação às técnicas e conhecimentos, obrigada também por todas as oportunidades, além da troca fora de contextos profissionais.

Aos colegas de laboratório, tanto do NEPEA, na UNESP, quanto do LACOR, no LABOMAR, por toda ajuda com os testes e análises químicas que foram realizados neste trabalho. Além das conversas, desabafos e suporte. Obrigada Rafa, Caio e Gua, o trabalho não seria o mesmo sem vocês. Um agradecimento especial ao meu amigo Guilherme Flores, que me ajudou com design gráfico.

À minha família, que sempre me apoiou em todas as minhas decisões de vida, e que mostram esse suporte tanto emocionalmente, quanto na prática, me auxiliando fisicamente sempre que possível, inclusive para coleta de amostras desta pesquisa. Isso faz muita diferença e sinto que estou no caminho certo graças a vocês.

Ao meu companheiro de vida, Lucas, por estar sempre ao meu lado, inclusive em outro estado, estando comigo nos melhores e piores momentos, por todo apoio emocional e por sempre me lembrar do que é importante nessa vida.

E também aos meus amigos, os de vida, que têm estado comigo há anos, e aqueles novos feitos em novas etapas da minha vida, que me apoiam e estão ao meu lado mesmo de longe.

Resumo

Desastres ambientais derivados de derramamento de petróleo são comuns; Nestas áreas, foram identificados e mapeados os alvos (recursos ecológicos e socioeconômicos) potencialmente susceptíveis ao óleo, usando a abordagem proposta pela NOAA em mapas de sensibilidade ao óleo. Também foram realizadas coletas de sedimento e de organismos marinhos usados na alimentação humana, sendo estes o bivalve sururu (*Mytella charruana*), o caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) e bagres (*Sciades herzbergii*). Análises químicas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) nos sedimentos e nos organismos (organismos inteiros no caso dos bivalves, músculo e fígado/hepatopâncreas no caso dos peixes e caranguejos) foram realizadas para calcular a concentração e bioacumulação dos HPA. Com estes dados também foi calculado o risco toxicológico à saúde das populações tradicionais pelo consumo dos organismos. Nos tecidos dos organismos também foram analisados biomarcadores de efeito, como liperoxidação (LPO) e danos no DNA, visando determinar sinais de intoxicação. A análise dos resultados foi realizada a partir do teste t'student, comparando as duas áreas de coleta. A bioacumulação apresentou maiores valores nas amostras de peixe e sururu coletadas no Delta do Parnaíba, enquanto para os caranguejos o maior impacto foi em Canoa Quebrada. Já em relação ao risco à saúde, as amostras de caranguejo e peixes de Canoa Quebrada indicam maiores valores, ao passo que para os sururus o risco à saúde é maior para a população tradicional do Delta do Parnaíba. O mesmo padrão foi encontrado para os biomarcadores, em que sururus e peixes tiveram maior impacto no Delta do Parnaíba, enquanto caranguejos não apresentaram diferenças significativas. Espera-se que este estudo forneça informações para fundamentar a elaboração de planejamento espacial marinho, auxiliando também na identificação dos impactos e na definição de medidas mitigatórias e de recuperação dos impactos causados pelo óleo.

Palavras-Chave: Hidrocarbonetos; Populações Tradicionais; Mapeamento; Risco à Saúde; Contaminação.

Abstract

Environmental disasters from oil spills are common; in 2019, more than 3 thousand kilometers of the Brazilian coast were affected by oil. Several studies show the persistence of hydrocarbons from oil spills in coastal environments, such as rocky shores, mangroves, sandy beaches and coral reefs. However, few of them have evaluated, in a standardized way, the impacts caused to the marine biota and the human population that consumes these organisms. The objective of this study is to evaluate ecological damage and toxicological risks to the health of traditional populations from two coastal and marine protected areas affected by oil on the coast of Ceará: Canoa Quebrada Environmental Protection Area and Delta do Parnaíba Environmental Protection Area. In these areas, targets (ecological and socioeconomic resources) potentially susceptible to oil were identified and mapped, using the approach proposed by NOAA for the environmental sensitivity index (ESI) maps. Sediment and marine organisms used as human food were also collected, including the bivalve sururu (*Mytella charruana*), the uçá crab (*Ucides cordatus*) and catfish (*Sciades herzbergii*). Chemical analyzes of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and organisms (whole organisms in the case of bivalves, muscle and liver/hepatopancreas in the case of fish and crabs) were performed to calculate the concentration and bioaccumulation of PAHs. These data was used to calculate the toxicological risks to the health of traditional populations by the consumption of organisms. In the tissues of the organisms, biomarkers of effect were also analyzed, such as liperoxidation (LPO) and DNA damage. The results were compared using the student's t-test. Bioaccumulation showed higher hydrocarbon concentrations in fish and sururu samples collected in the Parnaíba Delta, while for crabs the greatest impact was in Canoa Quebrada. Regarding the health risk, crab and fish samples from Canoa Quebrada presented higher values, while for the sururus the health risk was greater for the traditional population of the Parnaíba Delta. In the biomarkers analyzes sururus and fish from Parnaíba Delta were more affected, while crabs from both sites did not show significant differences.

Keywords: Hydrocarbons; Traditional Populations; Mapping; Health Risk; Contamination.

Lista de Figuras

Figura 1: Mapa de localização da Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada.

Figura 2: Mapa de localização da Reserva Extrativista Marinha do Delta do Parnaíba.

Figura 3: Pontos de Amostragem de Sedimento na APA de Canoa Quebrada.

Figura 4: Pontos de Amostragem de Sedimento na APA de Canoa Quebrada. Figura A corresponde ao Ponto 6, Figura B ao ponto 7 e Figura C ao Ponto 4.

Figura 5: Pontos de Amostragem de Sedimento na APA do Delta do Parnaíba.

Figura 6: Pontos de Amostragem de Sedimento na APA do Delta do Parnaíba. Figura A corresponde ao Ponto 5, Figura B ao Ponto 6, Figura C ao Ponto 2, e Figura D ao Ponto 10.

Figura 7: Razões diagnósticas para hidrocarbonetos alifáticos, nos pontos amostrais do Delta do Parnaíba. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

Figura 8: Razões diagnósticas para hidrocarbonetos alifáticos, nos pontos amostrais de Canoa Quebrada. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

Figura 9: Razões diagnósticas para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos para os pontos do Delta do Parnaíba. (-) indica valores iguais a zero ou abaixo do limite de detecção.

Figura 10: Razões diagnósticas para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos para os pontos de Canoa Quebrada. (-) indica valores iguais a zero ou abaixo do limite de detecção.

Figura 11: Análise de Cluster das amostras de Canoa Quebrada em relação ao somatório de compostos quantificados (ie. \sum HA; \sum HPA)

Figura 12: Análise de Cluster das amostras do Delta do Parnaíba em relação ao somatório de compostos quantificados (ie. \sum HA; \sum HPA)

Figura 13: Análise de Componente Principal das amostras do Delta do Parnaíba em relação ao somatório de compostos quantificados (ie. HMW e LWM para HPA e HA).

Figura 14: Análise de Componente Principal das amostras de Canoa Quebrada em relação ao somatório de compostos quantificados (ie. HMW e LWM para HPA e HA).

Figura 15: Recursos Biológicos da região da APA Canoa Quebrada.

Figura 16: Recursos de Uso Humano na região da APA Canoa Quebrada

Figura 17: Recursos Biológicos da região da RESEX Delta do Parnaíba.

Figura 18: Recursos de Uso Humano da região da RESEX Delta do Parnaíba.

Figura 19: Localização da Comunidade Quilombola do Cumbe, inserida na Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada.

Figura 20: Localização da comunidade tradicional das Canárias, inserida na Reserva Extrativista Marinha do Delta do Parnaíba.

Figura 21: Pontos de Amostragem de Organismos na APA de Canoa Quebrada.

Figura 22: Pontos de Amostragem de Organismos na APA do Delta do Parnaíba.

Figura 23: Gráfico indicando a bioacumulação (ng/g) em sururus (*Mytella charruana*) para diferentes HPAs

Figura 24: Gráfico indicando a bioacumulação (ng/g) em caranguejos (*Ucides cordatus*) para diferentes HPAs

Figura 25: Gráfico indicando a bioacumulação (ng/g) em bagres (*Sciades herzbergii*) para diferentes HPAs

Figura 26: Boxplots dos valores de LPO e dano em DNA obtidos para os órgãos hepatopâncreas e brânquias de caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*). Não houve diferença significativa entre as áreas de estudo ($p > 0,05$).

Figura 27: Boxplots dos valores de LPO e dano em DNA obtidos para os órgãos glândula digestiva e brânquias de sururu (*Mytella charruana*). Houve diferença significativa entre as áreas de estudo ($p > 0,05$) em todos os órgãos e biomarcadores analisados.

Figura 28: Boxplots dos valores de LPO e dano em DNA obtidos para os órgãos fígado e brânquias de bagres (*Sciades herzbergii*). Houve diferença significativa entre as áreas de estudo ($p > 0,05$) em todos os órgãos e biomarcadores analisados.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação granulométrica em porcentagem por peso de amostra da Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada. Os valores em negrito representam as classes mais representativas de cada amostra.

Tabela 2: Classificação granulométrica em porcentagem por peso de amostra da Área de Proteção Ambiental do Delta do Parnaíba. Os valores em negrito representam as classes mais representativas de cada amostra.

Tabela 3: Concentração (ng/g) de cada composto de hidrocarbonetos alifáticos por amostra de sedimento coletada na APA do Delta do Parnaíba. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

Tabela 4: Concentração (ng/g) de cada composto de hidrocarbonetos alifáticos por amostra de sedimento coletada na APA de Canoa Quebrada. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

Tabela 5: Concentração (ng/g) de cada composto de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por amostra de sedimento coletada na APA do Delta do Parnaíba. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção

Tabela 6: Concentração (ng/g) de cada composto de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por amostra de sedimento coletada na APA Canoa Quebrada. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

Tabela 7: Dados referentes ao teste de esfericidade de Bartlett e teste de KMO para as amostras do Delta do Parnaíba. Valores em negrito indicam a qual variável pertence cada componente.

Tabela 8: Dados referentes ao teste de esfericidade de Bartlett e teste de KMO para as amostras de Canoa Quebrada. Valores em negrito indicam a qual variável pertence cada componente.

Tabela 9: Taxas de ingestão de alimento por pessoa nas populações tradicionais (adultos) das áreas de estudo.

Tabela 10: Valores de Dose Referência, Ingresso, Risco (Quociente de Perigo – *Hazard Quocient*) e Risco Carcinogênico para consumo de Bagre (*Sciades herzbergii*).

Tabela 11: Valores de Dose Referência, Ingresso, Risco (Quociente de Perigo – *Hazard Quocient*) e Risco Carcinogênico para consumo de Caranguejo (*Ucides cordatus*).

Tabela 12: Valores de Dose Referência, Ingresso, Risco (Quociente de Perigo – *Hazard Quocient*) e Risco Carcinogênico para consumo de Sururus (*Mytella charruana*).

Sumário

Capítulo 1

1. Revisão da Literatura	12
2. Introdução	18
2.1 Unidades de Conservação	23
3. Objetivo.....	28
4. Materiais e Métodos	29
4.1 Sedimento.....	29
4.1.1 Amostragem	29
4.1.2 Análises Químicas.....	32
4.1.3 Análise Granulométrica.....	34
4.2 Mapas de Sensibilidade.....	35
5. Resultados	37
5.1 Sedimento.....	37
5.1.1 Granulometria	37
5.1.2 Análises químicas.....	40
5.2 Mapeamento de Alvos Ecológicos e Socioeconômicos	54
5.2.1 Área de Proteção Ambiental Canoa Quebrada.....	55
5.2.2 Reserva Extrativista Delta do Parnaíba.....	60
6. Discussão.....	64

Capítulo 2

1. Introdução	73
1.1 Comunidades Tradicionais.....	76
2. Objetivo.....	79
3. Materiais e Métodos	80
3.1 Organismos Utilizados	80
3.1.1. Caranguejo-uçá (<i>Ucides cordatus</i>).....	80
3.1.2 Bagre (<i>Sciades herzbergii</i>).....	81
3.1.3 Sururu (<i>Mytella charruana</i>)	82
3.2 Amostragem	83
3.3 Análises Químicas.....	85
3.3.1 Níveis de HPAs (QUECHERS)	85
3.3.2 Biomarcadores.....	86
3.4 Risco à saúde humana	87
4. Resultados	89

4.1 Níveis de HPAs (QUECHERS)	89
4.2 Biomarcadores.....	92
4.3 Risco à Saúde	96
5. Discussão.....	99
6. Conclusão.....	101
7. Referências.....	106
ANEXO I.....	127
ANEXO II.....	128

Capítulo 1

1. Revisão da Literatura

O petróleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos, como parafinas, naftenos e, principalmente, hidrocarbonetos, compostos formados por cadeias de carbono e hidrogênio. Estes hidrocarbonetos podem ser classificados como alcanos, cicloalcanos e aromáticos, dependendo da forma como os átomos de carbono estão organizados. Os n-alcanos compõem grande parte dos óleos crus, e são caracterizados pela presença de hidrogênio e carbono organizados de forma linear ou ramificada. Por outro lado, os cicloalcanos são hidrocarbonetos em uma estrutura de anel com ligações simples; já os aromáticos possuem estruturas contendo ligações duplas nos anéis, como benzeno e naftaleno (Eneh, 2011). Além disso, o petróleo em sua forma crua pode apresentar outros compostos químicos, como, por exemplo, fenóis, os quais possuem um grupo hidroxila (-OH) ligado a um anel de benzeno; alguns apresentam ácidos orgânicos, caracterizados pela presença do grupo carbonila (-COOH) (Eneh, 2011), além de metais e outras substâncias.

As características químicas e físicas do petróleo podem variar de acordo com os compostos que o formam e as condições da formação (Magalhães et al., 2022). O petróleo é derivado da decomposição de matéria orgânica, marinha ou não marinha, que sob condições de alta pressão e temperatura, após o soterramento por rochas, foram transformados em óleo cru, majoritariamente composto de uma mistura de hidrocarbonetos em forma sólida, líquida e gasosa (Tissot e Welte, 1984; Eneh, 2011; Gúzman-Osorio et al., 2021). O petróleo possui inúmeros usos, sendo os principais os diferentes tipos de combustível, como gasolina, óleo diesel, querosene e gás liquefeito de petróleo (GLP), e constituir matéria-prima para produção de plásticos, tintas, borrachas, asfalto e muitos outros materiais (Eneh, 2011).

Dessa maneira, os óleos podem ser classificados como leves e pesados, de acordo com a sua concentração de hidrocarbonetos, os primeiros apresentam uma maior quantidade de hidrocarbonetos alifáticos, enquanto os últimos são caracterizados por maiores concentrações de hidrocarbonetos aromáticos. Os óleos leves, formados com uma maior concentração de compostos de baixo peso molecular, como os n-alcanos, são menos viscosos em comparação com os óleos mais pesados e possuem melhor valor no mercado,

por serem utilizados na produção de gasolina, por exemplo, necessitando de menos etapas de refino (Rakhmatullin et al., 2018).

Os hidrocarbonetos alifáticos são compostos por cadeias lineares ou ramificadas de 25 a 34 carbonos, incluindo os alcanos, alcenos, alcinos e alcadienos, e a presença destes compostos no sedimento pode ser um indicativo de toxicidade (Wang et al., 2015), embora muitos hidrocarbonetos alifáticos sejam produzidos naturalmente (biogênicos), especialmente por algas e plantas superiores. O estudo de Wang et al (2015) constatou em amostras de sedimento da baía de Bohai, China, a concentração da soma de n-alcanos (nC_{12-34}) de $994.62 \pm 537.63 \text{ ng g}^{-1}$. A química destes compostos pode auxiliar na identificação da origem de óleos derramados, fundamentando o estudo dos impactos no ecossistema e das metodologias de resposta (Maioli, 2010). Entretanto, o número de pesquisas com estes compostos é escasso em relação a estudos com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), principalmente devido a sua rápida degradação por processos intempéricos após o derramamento, uma vez que apresentam menor complexidade em suas estruturas moleculares (Martins, et al., 2019).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são substâncias químicas, formadas por dois ou mais anéis de benzeno fundidos e podem ser fruto de processos naturais, como por exemplo, erupções vulcânicas, incêndios naturais em florestas (origem pirogênica), áreas de infiltração natural de óleo, por aberturas no assoalho oceânico, podem ainda serem produzidos por plantas, em forma de cera, ou ainda por algas e plâncton (origem biogênica); mas também podem ter origem antropogênica, por meio de efluentes industriais e domésticos, combustão de combustíveis fósseis e do próprio derramamento de óleo no ambiente (Allen et al., 1970; Philips, 1985; Kennicutt et al, 1994; Kenicutt., 1995; Zychowski e Godard-Codding, 2016; Maioli, 2010). Estas substâncias apresentam maior concentração em zonas costeiras, pela proximidade com aglomerados urbanos, e diferentes fontes de contaminação, porém podem também estar presentes em mar aberto, nas zonas de exploração de petróleo ou associados a navios.

Ao longo dos anos ocorrem inúmeros vazamentos de óleo ao redor do mundo, o potencial impactante dos acidentes não deve ser somente mensurado pela quantidade de óleo derramado, uma vez que a presença dessa substância no ambiente marinho, mesmo em pequenas quantidades, provoca alterações ecológicas, biológicas e químicas tanto no habitat quanto na biota. De acordo com o relatório do ITOPIF (*International Tanker Owners Pollution Federation*) em 2021, 6 derramamentos de óleo por navios tanque

foram reportados, sendo um de grande escala e os outros cinco de média escala, estes derramamentos ocorreram na Ásia, África e América do Norte, com total de 10 mil toneladas de óleo despejados no ambiente. Desde a década de 1970 mais de 5,8 milhões de toneladas de óleo foram derramados, entretanto houve uma redução do número de acidentes ao longo dos anos, e isto se dá pelo desenvolvimento tecnológico, aprimoramento de normas de segurança e maior fiscalização (ITOPF, 2022).

Além disso, a resposta ao acidente, a presença ou ausência de um plano emergencial para derramamentos, o local do acidente, o tipo de ambiente e a prioridade de conservação do local são fatores que influenciam e agravam o potencial impactante do derramamento (Yaghmour et al., 2022). A persistência do óleo no ambiente pode ser descrita por meio da sua meia vida, isto é, o tempo necessário para degradação de 50% do óleo, e esta varia de acordo com as propriedades físico-químicas do óleo somadas com as condições ambientais (CETESB, 1999). A presença de HPAs no ambiente pode provocar impactos para a biota e para a saúde humana, como toxicidade por bioacumulação, câncer, genotoxicidade, imunossupressão, problemas respiratórios e reprodutivos (Zychowski e Godard-Codding, 2016; Maioli, 2010).

O contato com o óleo por inalação, que ocorre principalmente nos primeiros momentos de retirada do contaminante do ambiente por voluntários e/ou equipe treinada, pode gerar problemas respiratórios como, por exemplo, a sinusite crônica e asma, observada em estudos realizados após o acidente na plataforma *DeepWater Horizon* (Rusiecki et al., 2022). Além disso, os HPA são compostos que possuem potencial para causar desregulação endócrina, além disso, entre seus muitos efeitos tóxicos, também são capazes de desencadear doenças como o câncer. Nesse sentido, o trabalho de Lee et al (2017) mostrou os efeitos de diferentes HPAs em culturas de células, os quais causaram desregulação da produção de hormônios sexuais.

No contexto ecológico, os acidentes de óleo provocam desde morte imediata de organismos, como aves, peixes, crustáceos e répteis, assim como efeitos crônicos, em que impactos negativos são notados por um longo período após o derramamento (Yaghmour et al., 2022). Os organismos afetados pelo óleo podem apresentar anemia, uma vez que o óleo em sua forma crua causa danos oxidativos às membranas plasmáticas dos eritrócitos e à hemoglobina, o que provoca deformações nas células e agregados de hemoglobina danificada (Harr et al., 2017).

No ano de 2000, em julho, houve um derramamento de 4000m³ de óleo cru em uma refinaria de petróleo da Petrobrás, localizada no Paraná. O acidente se deu devido a ruptura de um encanamento da refinaria, 30% deste óleo derramado atingiu os rios Iguassu e Barigui (Meniconi, et al., 2002). Já em novembro, houve outro derramamento, entretanto este ocorreu em São Sebastião (SP), onde foram derramados 86m³ de óleo, o qual foi transportado pela maré até algumas praias da região, a mancha de óleo se espalhou por 40km². Neste derramamento, costões rochosos, praias arenosas e manguezais foram atingidos. As concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de sedimento da região variaram de 3,25-191,94ng/g (Meniconi, et al., 2002). Pouco depois, em 2002, ocorreu um derramamento na Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, onde 1300m³ de petróleo foram despejados devido a ruptura de um duto na refinaria de Duque de Caxias, da Petrobrás. Neste acidente, a coluna d'água, assim como a porção costeira e ilhas foram atingidas, contaminando ambientes praias e de manguezais (Meniconi, et al., 2002). O óleo apresentava alta densidade, e causou aumento da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na água, que variou de 0,04 a 11,56ug/L, além de efeitos agudos medidos em laboratório em espécies indicadoras, como *Artemia sp.* e *Vibrio fisheri*, e bioacumulação de HPA em peixes (15,8 a 76,3ug/kg) (Meniconi, et al., 2002).

Em novembro de 2011, na Bacia de Campos, localizada no estado do Rio de Janeiro, ocorreu um derramamento de óleo sob responsabilidade da concessionária Chevron. O acidente ocorreu durante a perfuração da camada de Pré-Sal, foi estimado o vazamento de mais de 4500 barris, dos quais 3700 atingiram o ambiente marinho por exsudação. Após 5 dias do início do vazamento, a mancha de óleo já atingia mais de 160km². As respostas, por parte da empresa, frente ao desastre ambiental, foram inadequadas, uma vez que a regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) não foi seguida (Oliveira, 2016).

Acidentes de óleo podem atingir o ambiente marinho por diferentes vias, em 2012, houve o tombamento de uma carreta que carregava óleo diesel, na rodovia Doutor Manuel Hipólito Rego (SP-55), em São Sebastião, litoral norte de São Paulo. Mais de 15 mil litros de óleo foram derramados, atingindo o ambiente praias e contaminando corpos hídricos, fazendo com que uma faixa de 800m da praia de Maresias fosse interditada para a remoção do óleo. A empresa Petrobras e a Cooperativa de Transportes foram multadas (R\$92.218,44 cada) em decorrência do dano causado (Portal G1, 2012).

Na China, em 2010, houve um derramamento de óleo cru devido a uma explosão em um duto, e mais de 1500 toneladas de óleo foram despejadas no ambiente marinho (Gu et al., 2021). Após este acidente, a Administração Estatal Oceânica (do inglês ‘*State Oceanic Administration*’) do governo chinês, realizou um biomonitoramento durante 7 anos para verificar a contaminação da água, sedimento e da comunidade macrobentônica, e foi verificada alta taxa de contaminação no sedimento pelos três primeiros anos após o acidente. Já o biomonitoramento pela utilização de macroinvertebrados bentônicos mostrou áreas mais impactadas em relação à área controle ao longo dos anos, além da presença de hidrocarbonetos de petróleo nos organismos (Gu et al., 2021).

No golfo do México, também em 2010, ocorreu o maior derramamento de óleo no ambiente marinho dos Estados Unidos, devido a explosão da plataforma de extração de óleo *Deepwater Horizon*, a qual afundou dois dias após o acidente (McNutt et al., 2012). Neste acidente foram derramados cerca de 785 milhões de litros de petróleo em sua forma crua e, como medida de resposta, foram despejados dispersantes na superfície e na coluna d’água (Clement e John, 2022; Rusiecki et al., 2022). O derramamento provocou inúmeros impactos, causando a mortalidade de diversas espécies da ictiofauna pelágica, uma vez que o óleo atingiu áreas de berçário de peixes, além disso, foram constatados impactos no comportamento natatório e obstrução de vias em organismos filtradores. Estes fatores desencadeiam outras complicações, afetando a capacidade de ingestão, a busca de alimentos e a esquiva de predadores (Rom-Curiel et al., 2022). Outros grupos de organismos também foram afetados pelo óleo cru, como por exemplo tartarugas marinhas (Mitchellmore e Colier, 2017). O estudo de Boulais et al (2018) avaliou os impactos subletais do óleo do *DeepWater Horizon* em gametas, embriões e larvas de ostras, e os resultados mostraram a inibição da fertilização devido aos sedimentos contaminados, além de alterações morfológicas no desenvolvimento dos embriões e redução da taxa de crescimento. Outras pesquisas também mostram efeitos de bradicardia, apoptose celular, redução de conexão neural em peixes (Xu et al. 2017; Magnuson et al 2020).

No episódio da *Deepwater Horizon*, além de impactos na biota, danos na saúde humana também foram verificados, principalmente nas pessoas que participaram ativamente da resposta contra o acidente, quando inalaram os vapores do petróleo cru, o que causou diferentes anormalidades respiratórias como asma e sinusite crônica, mesmo após 5 anos do derramamento (Rusiecki et al., 2022). A presença do óleo em sua forma

crua nas praias arenosas dos estados da Flórida, Texas, Alabama, Mississippi e Louisiana, além de contaminar o sedimento e a biota do local, também ocasionou impactos na economia, em que o valor dos condomínios da região decaiu devido a perda da qualidade ambiental do local (Clement e John, 2022).

Em junho de 2011, houve dois derramamentos de óleo no mar de Bohai, na China, onde foram derramados cerca de 723 barris de petróleo. Os acidentes ocorreram no campo de extração de petróleo chamado Penglai 19-13, e ambos os derramamentos se deram durante operações de injeção de água para extração do petróleo. A região é caracterizada por apresentar águas rasas, assim como as reservas de petróleo, estas últimas variando de 700 a 1700 metros de profundidade. A concentração de óleo na água do mar foi 40 vezes acima do valor permitido e diversos impactos ambientais foram observados, como a alteração na distribuição de marés vermelhas, impactos na estrutura da comunidade macrobentônica, danos nos estoques pesqueiros, e outros (Lei et al, 2015; Zhou et al., 2016; Pan et al., 2015; Wang et al., 2020).

No Canadá, em 2016, houve o rompimento de um oleoduto da empresa Husky, o qual ocorreu em terra, derramando mais de 225 mil litros de óleo, entretanto, a proximidade com o rio Saskatchewan, fez com que 40% do óleo derramado fosse para o ambiente fluvial (Yang et al., 2020). O óleo deste derramamento possuía alta concentração de hidrocarbonetos pesados, sendo caracterizado como uma mistura de óleo cru com diluente, e apresentava comportamento de sedimentação, contaminando amostras de sedimento do rio. Além disso, a hidrodinâmica do rio promoveu a ocorrência de diferentes fenômenos relacionados ao intemperismo, como por exemplo a evaporação, fotooxidação, biodegradação e sedimentação, o que altera a composição química do petróleo, podendo torná-lo mais persistente no ambiente (Yang et al., 2020).

Em novembro de 2021 houve um derramamento de óleo em sua forma crua no Golfo de Oman, próximo ao Mar da Arábia e o Oceano Índico; uma região repleta de portos, e foi observada a presença de óleo tanto na água, a 5km da costa, quanto nas praias nos dois dias seguintes ao acidente. A biota também foi afetada, e organismos pertencentes a diferentes grupos, como aves, crustáceos e répteis, foram oleados. As cobras marinhas apresentaram impacto por contato e por ingestão (Yaghmour et al., 2022).

Os processos intempéricos podem promover tanto a remoção dos contaminantes do ambiente, enquanto outros provocam sua persistência. Fatores ambientais como os raios

ultravioleta, ventos, ondas e correntes podem ocasionar mudanças por meio da emulsificação, por exemplo, em que há a ligação de moléculas de água com o óleo, isto causa o aumento do volume do óleo e da sua persistência (IPIECA, 2013). O óleo que permanece na superfície d'água pode passar por processos de evaporação, onde os compostos mais voláteis migram para atmosfera, e também podem sofrer espalhamento, pela força dos ventos e correntes, aumentando sua área de ocorrência, além da oxidação pelos raios ultravioleta, que pode ocasionar no aumento de sua toxicidade devido à fotoativação dos HPA (Lee, 2003; Vo, et al., 2004; IPIECA, 2013; Shemer e Linden, 2013). No caso dos óleos pesados, que possuem uma densidade maior que a da água, a sedimentação é um evento em que o óleo decanta e se mistura com sedimento e matéria orgânica do local, que em conjunto com a emulsificação geram o óleo com aspecto físico-químico chamado de 'mousse' (Rusiecki et al., 2022).

As reações naturais causadas pelo ambiente, geralmente, ocasionam em um óleo mais viscoso, o que aumenta a sua persistência e dificulta a sua remoção e a mitigação dos impactos (IPIECA, 2013). Dessa maneira, o óleo denso, na forma de mousse, afunda e pode ser soterrado, dificultando sua localização e remoção (Clement e John, 2022). A movimentação de correntes e ondas pode liberar o óleo antes soterrado, e assim, este é deslocado para as praias, mesmo após um longo período do derramamento; este comportamento e esta estrutura físico-química se assemelha ao óleo encontrado nas praias nordestinas em 2019 (Clement e John, 2022).

Diante do exposto, pode se afirmar que o petróleo, assim como seus produtos derivados, apresenta compostos tóxicos que afetam a qualidade da água, solo, biota e causam risco à saúde humana (Soares et al., 2020). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são contaminantes persistentes devido às suas características físico-químicas, fazendo com que sejam mais facilmente acumulados em sedimento e em tecidos musculares e adiposos de organismos. Dessa maneira, acidentes com petróleo causam diferentes efeitos adversos, potencializados pela dimensão do derramamento, como ocorrido em 2019 na costa nordestina do Brasil. Assim, ambientes praias, manguezais, estuários, populações tradicionais, pescadores e até mesmo o turismo foram afetados negativamente pelo petróleo (Soares et al., 2020).

2. Introdução

Em agosto de 2019 houve um derramamento de óleo, de origem misteriosa, que atingiu mais de 3000km da linha de costa brasileira, caracterizando um acidente de nível

³¹, uma vez que se estima que ao menos 2,5 milhões de toneladas de óleo foram derramadas (Soares et al., 2020). A dispersão do óleo ao longo dos 9 estados nordestinos, além do Espírito Santo e Rio de Janeiro, foi propiciada pela ação das correntes Sul Equatorial e do Brasil, somada aos movimentos causados por ondas e marés. Nenhum vazamento de óleo foi notificado pelas companhias de óleo brasileiras (Lourenço et al., 2020). Desse modo, a Polícia Federal Brasileira desempenhou uma investigação por meio de três etapas, a primeira sendo a caracterização química da substância, a segunda pelo local exato do derramamento, utilizando técnicas de geointeligência e a terceira foi baseada em banco de dados nacionais e internacionais. Assim, após dois anos de investigação há a suposição de que a origem do derramamento possivelmente foi um navio petroleiro de bandeira grega (Polícia Federal, 2021). Entretanto, durante a investigação amostras de outra embarcação foram perdidas, o que impede a determinação da fonte deste óleo caracterizado como combustível pesado (UOL, 2022). Além disso, um estudo recente apontou que a provável fonte do óleo seria um navio nazista naufragado ao largo da costa do NE (Reddy et al., 2022). Portanto, a origem do óleo permanece desconhecida até o momento.

Mais de 5000 toneladas de resíduos de óleo foram retiradas das praias, mangues, recifes de corais e costões rochosos brasileiros de agosto de 2019 a janeiro de 2020 (Brum et al., 2020). O óleo encontrado nas diversas praias do nordeste brasileiro estava presente em forma de combustível muito degradado, com configuração sólida e densidade maior que a da água, o que promove o seu afundamento, dificultando a sua localização, assim como a adoção de medidas de mitigação e controle do derramamento (Soares et al., 2020). Como o óleo não ficou presente na superfície da água, reduziu-se a possibilidade de evaporação dos hidrocarbonetos leves assim como reduziram-se, de certo modo, as reações de fotodegradação. Nessa condição, óleos presentes no substrato marinho tendem a ser degradados mais lentamente e possuir maior toxicidade (Clement e John, 2022).

Estudos encaminhados pelo Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo demonstraram que de fato houve pouca perda de hidrocarbonetos leves, o que pode indicar que o óleo não sofreu muitas reações de biodegradação, dissolução e evaporação (Lourenço et al., 2020). Com isso, haveria possibilidade de solubilização dessas frações leves, que apresentam maior toxicidade e biodisponibilidade (Allford et al., 2015). No

¹ Acidente Nível 3: acidentes graves (por exemplo, colisões ou explosões) causando derramamentos de milhares de toneladas e com potencial para causar danos ambientais numa vasta área.

entanto, a permanência de HPA de alto peso molecular, foto-oxidados ou não, também pode contribuir para geração de efeitos adversos à biota. O estudo de Lourenço et al. (2020) propuseram o conceito de que os cristais de cera presentes no óleo podem ter precipitado devido à perda inicial e superficial de compostos mais leves, somada à turbulência no ambiente marinho, promovendo a redistribuição dos hidrocarbonetos alifáticos, o que aumenta a densidade, causando a sedimentação e evitando a ação da fotooxidação, assim, o óleo cria um aspecto sólido, como as amostras encontradas na costa brasileira.

Por outro lado, as características da plataforma continental da região agravam o quadro do derramamento, pois os sedimentos são formados de um sistema carbonático e siliciclástico que possui curta extensão e profundidade, propiciando a alocação do óleo. Nesse contexto, o óleo se agrega com sedimento e matéria orgânica, podendo ser enterrado, dificultando o seu transporte por ações de correntes, ondas e ventos (Vital et al., 2010; Lourenço et al., 2020). Estes fatores, somados com as características físico-químicas do óleo, corroboram para a ideia de que o derramamento ocorreu em um período anterior à data de aparecimento nas praias (Polícia Federal, 2021).

A avaliação da contaminação de sedimentos é um fator de suma importância para análise dos impactos causados nos ecossistemas, considerando que os sedimentos acumulam elementos traços e contaminantes orgânicos, e assim são possíveis transportadores e fontes secundárias de contaminantes (Martins, 2017). Ademais, óleos e graxas são contaminantes persistentes nos sedimentos, o que agrava o potencial de contaminação, uma vez que os sedimentos são habitats de inúmeras espécies, e participam do equilíbrio ecológico de diversos ecossistemas, como os manguezais (Martins, 2017). No acidente de 2019 os ecossistemas mais atingidos foram os estuários, manguezais, prados de gramíneas marinhas, praias e recifes de corais, respectivamente (Magris e Giarrizzo, 2020). A presença do óleo em regiões costeiras pode afetar diferentes fatores de caráter biológico e socioeconômico, e pesquisas já demonstraram que este contaminante impacta a dinâmica e a estrutura de comunidades bentônicas, planctônicas e nectônicas (Soares et al., 2020).

Nesse contexto, estudos devem ser conduzidos a fim de determinar as possíveis consequências do derramamento de óleo nas regiões costeiras e marinhas, uma vez que o óleo pode causar impactos por diferentes vias, como, por exemplo, a contaminação da biota por meio da ingestão, filtração e ou contato dérmico. Esses efeitos podem

desencadear na bioacumulação de hidrocarbonetos nos organismos, levando a sua intoxicação; ademais, a dinâmica das comunidades também é afetada por meio da transferência de compostos tóxicos ao longo da cadeia alimentar, caracterizando processos de bioconcentração e biomagnificação. A biomagnificação consiste na transferência de xenobióticos por meio de alimento para um organismo, provocando uma concentração crescente nos tecidos dos organismos, na direção do maior nível trófico (Rand et al., 1995; Gray, 2002). Considerando a participação dos seres humanos nas teias tróficas, há a possibilidade de haver sua contaminação após o consumo de organismos potencialmente contaminados (Costa et al., 2013; Lacerda et al., 2004; Marins et al., 2011; Santana et al., 2015).

O potencial impactante de retirada de recursos petrolíferos é reconhecido pelos *stakeholders* (i.e. grupos de interesse) que desempenham esta atividade, portanto, são desenvolvidos planejamentos com objetivo de evitar acidentes, mas também planos de treinamento, medidas mitigatórias e respostas frente aos derramamentos – as chamadas ações de prevenção e resposta aos vazamentos de óleo. Os planos de contingência para derramamentos de petróleo consistem no desenvolvimento de diretrizes para respostas adequadas, capazes de reagir de forma eficaz a um derramamento, por meio de estratégias, equipes de logística treinadas e recursos suficientes (IPIECA, 2015). Nesse contexto, o grau de complexidade do processo do plano depende dos tipos de operações, condições locais, sensibilidade ambiental e socioeconômica (IPIECA, 2015).

As ações a serem tomadas frente a um derramamento de óleo devem ser bem estruturadas, planejadas e rápidas, entretanto, não é a realidade de muitos países em desenvolvimento (Albert et al., 2018). No Brasil, a negligência recente com a área ambiental levou a extinção de dois comitês do Plano Nacional de Contingência para Incidentes de Poluição por Óleo em Água (PNC) (Brum et al., 2020; Soares et al., 2020a; Soares et al., 2020b). O Comitê Executivo era responsável pelos recursos para respostas a emergências, treinamento de pessoal e elaboração do manual de respostas a acidentes. Por outro lado, o Comitê de Suporte, também removido do PNC, era responsável pela indicação de recursos humanos e materiais para as ações de resposta (Soares et al., 2020b). Nesse contexto, as ações de resposta do governo frente ao derramamento de óleo ocorrido foram mal implementadas, apresentando atraso e falta de coordenação e comunicação com as entidades ambientais, organizações não-governamentais e governo dos locais atingidos pelo óleo (Brum et al., 2020; Soares et al., 2020a; Soares et al., 2020b). A maior

parcela do óleo retirado do ambiente na costa brasileira foi realizada por voluntários civis e por organizações não-governamentais, muitas vezes sem o equipamento de proteção pessoal necessário ou apoio governamental (Lourenço et al., 2020; Pena et al., 2020). Dessa forma, o atraso na resposta, uma vez que o PNC foi formalizado somente 41 dias depois do desastre, somado com a falta de organização e manejo dos recursos humanos para ações de resposta, corroboram para a intensificação dos impactos ambientais, sociais e econômicos causados pelo derramamento (Estado de S. Paulo, 2019; Soares et al., 2020b).

Ao longo da costa dos estados que foram afetados pelo óleo, desde o Maranhão até o Rio de Janeiro, ocorrem diversas atividades econômicas relacionadas aos recursos naturais, como por exemplo a aquicultura, pesca artesanal, carcinicultura, extração de sal, turismo, esportes aquáticos (Soares et al., 2020), além das atividades normais presentes em zonas urbanas e periurbanas. Pesquisas estimam que mais de 159 mil pescadores foram afetados pelo derramamento de óleo no ambiente, valendo ressaltar que este tipo de contaminante pode causar tanto efeitos imediatos quanto a longo-prazo (Ministério da Agricultura, 2019). Ademais, as atividades antrópicas, como a reestruturação de orlas, assim como eventos climáticos, como tempestades, podem provocar a realocação do óleo combustível degradado na coluna d'água, aumentando os riscos de contaminação no meio ambiente (Magris e Giarrizzo, 2020).

O trecho norte do litoral nordeste brasileiro é caracterizado pelo clima semiárido: a estação de maior precipitação tem menor duração, geralmente entre fevereiro e maio, em seguida ocorre um período de estiagem que dura praticamente o restante do ano, influenciado pela migração da Zona de Convergência Intertropical e pela ação dos ventos alísios no Oceano Atlântico (Santana et al., 2015). Assim, a má distribuição das chuvas, ou seja, a alternância de períodos de estiagem com períodos chuvosos, influencia a qualidade dos recursos hídricos da região, aumentando a concentração de contaminantes durante a seca (Santana et al., 2015).

No estado do Ceará, a média anual de precipitação é de 1300 mm, com médias mensais variando desde 5,5 mm em agosto e setembro, até 315 mm em março e abril (Nascimento e Sassi, 2001). Construções de barragens ao longo dos rios são estratégicas, considerando o longo período de estiagem e a redução da vazão dos rios, com isso, a presença dessas estruturas pode influenciar a dinâmica natural dos estuários, impedindo o total alcance da amplitude de maré (Dias, 2005). Dessa forma, o padrão de precipitação

e obras estruturais voltadas a esta questão também possuem influência sobre o óleo, podendo afetar o transporte e remoção do óleo presente no acidente. A ocorrência de chuvas provoca uma redução na biodegradação de óleos derramados, pois grande parte desse processo de decomposição é realizado por bactérias e outros microrganismos que possuem seu habitat afetado por chuvas (Rowland et al., 2000). A presença de molhes, píeres e emissários é frequente na zona costeira, e estas estruturas podem alterar a hidrodinâmica local, provocando, por exemplo, a diminuição dos fluxos d'água, podendo assim causar uma maior retenção de manchas de óleo nas áreas próximas a estas estruturas (Xiong et al., 2021).

2.1 Unidades de Conservação

A criação e o manejo de Unidades de Conservação (UC) têm sido feitos com objetivo de proteção dos diferentes ecossistemas, e assim suprir as necessidades das populações e manter a integridade do meio ambiente (Stolton e Dudley, 2003). De acordo com o Sistema Nacional de Unidades de Conservação – SNUC, estabelecido pela Lei Federal nº 9.985, de 18 de julho de 2000 (Brasil, 2000), uma UC pode ser definida como *“espaço territorial e seus recursos ambientais, incluindo as águas jurisdicionais, com características naturais relevantes, legalmente instituído pelo Poder Público, com objetivo de conservação e limites definidos, sob regime especial de administração, ao qual se aplicam garantias adequadas de proteção”*. O crescente estabelecimento de UC ao redor do mundo, muitas vezes é impulsionado pela necessidade de proteção de habitats e/ou espécies que se encontram em situação crítica (Borrini-Feyerabend et al., 2017). Assim, a proteção contra ações antrópicas é almejada para manter a qualidade dos serviços ecossistêmicos, como provisão de alimentos, ciclagem de nutrientes, áreas de reprodução e berçário, além do uso para recreação.

Dentre seus diversos objetivos, as UC possuem como papel a garantia de que as comunidades tradicionais utilizem os recursos naturais de boa qualidade e de forma racional e sustentável (Martins, 2017). Para delimitação de restrições e classificação de níveis de conservação, as UC podem ser classificadas como de proteção integral ou uso sustentável (Brasil, 2000). As unidades de conservação de uso sustentável permitem a conciliação da conservação dos recursos naturais atrelada com a exploração sustentável de parte desses recursos. Já as UC de proteção integral são mais restritivas, e somente usos indiretos dos recursos ambientais são permitidos (Brasil, 2000).

A costa brasileira possui 27,8% de sua área protegida por unidades de conservação, sendo 190 unidades de conservação marinha e 723 na porção terrestre da costa. As unidades de conservação marinhas e costeiras são de administração municipal, estadual e federal e possuem diferentes categorias e metas de proteção (MMA, 2021). Apesar do Brasil apresentar mais de 20% do mar territorial protegido, a representatividade de ecossistemas marinhos e costeiros protegidos ainda é baixa, considerando a área de estuários, manguezais e recifes (Soares & Lucas, 2018; Endo, et al., 2019).

As UC marinhas e costeiras são essenciais para a preservação da biodiversidade além da manutenção da produtividade dos oceanos, por meio da proteção dos estoques pesqueiros, promovendo o aumento das populações e o tamanho dos indivíduos (Kelleher, 1999). Ecossistemas costeiros, tais como estuários são vitais para o ciclo reprodutivo de diferentes espécies migratórias e ameaçadas de extinção (Crespo et al., 2021). Apesar do Brasil apresentar mais de 20% do mar territorial protegido, a representatividade de ecossistemas marinhos e costeiros protegidos ainda é baixa, considerando a área de estuários, manguezais e recifes, atualmente, a Convenção de Diversidade Biológica, estipula como meta para 2030 a proteção de 30% do território (Soares & Lucas, 2018; Endo, et al., 2019; COP15, 2022). Dessa maneira, a elaboração de mosaicos de unidades de conservação é um método de se integralizar e expandir a ação de proteção da biodiversidade, por meio de um manejo integrado, uma vez que o mosaico permite a conectividade entre diferentes habitats, promovendo uma maior riqueza de espécies protegidas (Brasil, 2000).

Diversas unidades de conservação marinhas e costeiras foram afetadas pelo derramamento de óleo ocorrido em 2019, como, por exemplo, o Parque Nacional de Abrolhos, que abriga o maior complexo coralíneo do Atlântico Sul, protegendo uma riqueza de espécies endêmicas de corais e peixes de recife (Magris e Giarrizzo, 2020). Estudos mostraram que pelo menos 7 categorias diferentes de UC foram afetadas neste derramamento, sendo estas, área de proteção ambiental, reserva extrativista, parque nacional, áreas de relevante interesse ecológico, reserva de fauna, reserva particular do patrimônio natural e refúgio da vida silvestre; dentro destas, as mais afetadas foram as áreas de proteção ambiental e as reservas extrativistas (Soares et al., 2020; Soares et al., 2022).

A quantidade de óleo coletado ao longo dos estados brasileiros mostrou que o estado de Alagoas foi o mais afetado (+2,4mil tons), enquanto Ceará (39,76 tons),

Maranhão (13,69 tons) e Piauí (10,46 tons) ficaram em 5º, 7º e 8º lugar respectivamente (IBAMA, 2019). O estado do Ceará possui em seu território 27 unidades de conservação, em que 16 estão localizadas na zona costeira e marinha, abrangendo Áreas de Proteção Ambiental, Parques Estaduais, Monumentos Naturais, Áreas de Relevante Interesse Ecológico e Refúgio da Vida Silvestre, entretanto apenas uma apresenta plano de manejo já elaborado (Silveira et al., 2018; Arruda e Fedel, 2020). O Ceará possui aproximadamente 600km de costa, e abriga diversos habitats com uma alta biodiversidade, como estuários, manguezais e recifes de corais, o que torna importante a sua conservação (Silveira et al., 2018). Unidades de Conservação com áreas 250.000 ha são almejadas para aumentar a representatividade de UC, focando na conectividade e proteção dos habitats, como por exemplo a Área de Proteção Ambiental do Delta do Parnaíba (313.800 ha) abrangendo os estados do Ceará, Piauí e Maranhão (Tabarelli et al., 2003).

Nesse contexto, é de extrema relevância estudos em relação aos impactos causados pelo derramamento de óleo de 2019 em Unidades de Conservação do nordeste brasileiro, uma vez que estes ambientes possuem importância tanto na esfera ambiental, quanto social, cultural e econômica. Dessa forma, o monitoramento e avaliação da qualidade ambiental e a atenção sob a saúde de comunidades tradicionais inseridas nas áreas protegidas são meios para contribuir com dados para elaboração de políticas públicas e base para tomadas de decisão frente ao derramamento de 2019. Além de levar, por meio da divulgação científica, os resultados à comunidade científica internacional, com objetivo de fornecer informações acerca de desastres ambientais e medidas preventivas e mitigatórias.

Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada

A APA da Canoa Quebrada, inserida no município de Aracati, Ceará, é uma UC de uso sustentável, instituída no ano 1998 pela lei nº40/98. A unidade se estende desde o Porto Canoa, a leste, até a foz do Rio Jaguaribe a oeste.

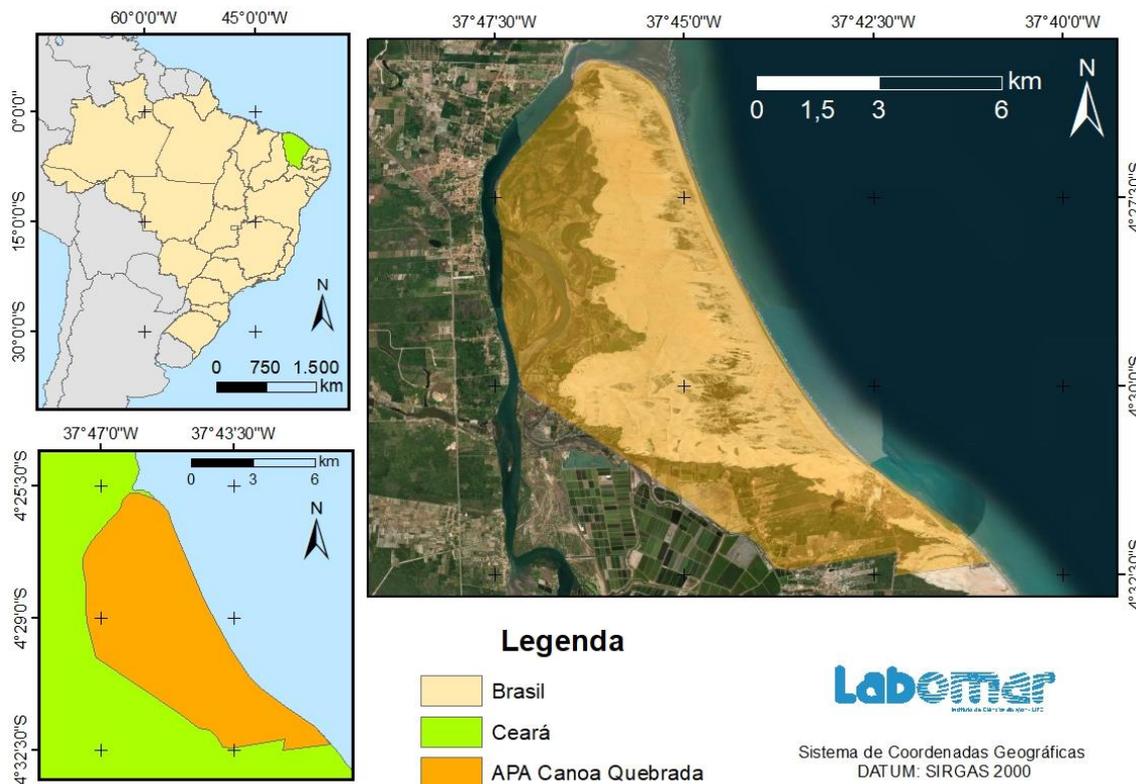


Figura 1: Mapa de localização da Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada.

A Lei municipal s/n de 2002² determina a proibição de atividades que causem degradação ambiental do manguezal, entretanto, na região pode-se observar a presença de fazendas de carcinicultura e usinas eólicas. Porém, após a aprovação do novo Código Florestal (2012), determinados empreendimentos receberam permissão para continuar operando no local.

O zoneamento ecológico econômico da APA Canoa Quebrada classificou 12 zonas que englobam áreas de praia, dunas, falésias, planícies fluviais, planície fluviomarina, comunidades tradicionais. Nas zonas existem usos permitidos, usos tolerados e usos proibidos, estes últimos são aqueles que causam degradação ambiental, prejuízos socioeconômicos e ecológicos. Alguns dos usos permitidos são a pesca artesanal de peixes, caranguejos e mariscos, processamento artesanal dos pescados, criação de ostras, viveiros, apicultura, passeios de barco e trilhas ecológicas, além de obras de contenção (Lei municipal s/n de 2002).

O ambiente da APA Canoa Quebrada é caracterizado pela presença de dunas fixas e dunas móveis, estas que estão em processo de migração em direção ao continente e à

²Lei Municipal s/ de 2002, disponível em: <http://oads.org.br/leis/1953.pdf>

margem do Rio Jaguaribe. O Rio Jaguaribe está presente na maior bacia hidrográfica do estado do Ceará, possui 610km de extensão e sua foz está localizada na divisa entre os municípios de Fortim e Aracati (Santana, *et al*, 2020) Além disso, existe uma alta diversidade florística e faunística, em que os principais grupos de animais são aves, mamíferos, moluscos, peixes e artrópodes. O sedimento é caracterizado pela alta presença de quartzo e pela fina camada de humus, ou seja, matéria orgânica em decomposição (Lei municipal s/n de 2002).

Área de Proteção Ambiental e Reserva Extrativista Marinha do Delta do Parnaíba

A Área de Proteção Ambiental do Delta do Parnaíba foi criada pelo decreto s/n de 28 de agosto de 1996, e é categorizada como unidade de conservação de uso sustentável, abrangendo os estados do Maranhão, Ceará e todo o litoral do Piauí. Esta UC engloba a área de um dos maiores deltas de mar aberto do mundo, além de outros complexos estuarinos.



Figura 2: Mapa de localização da Reserva Extrativista Marinha do Delta do Parnaíba.

Na APA do Delta do Parnaíba a vegetação é caracterizada por mata ciliar, restinga, vegetação sobre dunas e manguezais, os quais são banhados por um grande aporte de água doce proveniente do Rio Parnaíba e seus afluentes e igarapés. Os ambientes estuarinos presentes na região promovem uma maior biodiversidade no local, conferindo zonas de alimentação, reprodução e berçário para inúmeras espécies, favorecendo também a coleta de organismos pelas populações tradicionais (ICMBio, 2020).

A APA do Delta do Parnaíba possui sobreposição com outras unidades de conservação, como a APA da Foz do Rio Preguiças - Pequenos Lençóis, a Reserva Particular do Patrimônio Natural da Ilha do Caju e a Reserva Extrativista (RESEX) Marinha Delta do Parnaíba (ICMBio, 2020). A RESEX Marinha Delta do Parnaíba foi criada pelo Decreto de 16 de novembro de 2000, e engloba os municípios de Araiões e Água Doce, do estado do Maranhão e o município de Ilha Grande de Santa Isabel, no estado do Piauí. Essa reserva tem por objetivo assegurar a exploração sustentável e a conservação dos recursos naturais renováveis utilizados pelas populações tradicionais, tanto pescadores, quanto coletores de caranguejo, masriqueiras e pequenos agricultores (Decreto de 16 de novembro de 2000³; ICMBio, 2020).

Como mencionado, a RESEX Marinha Delta do Parnaíba é uma sobreposição da APA Delta do Parnaíba e apresenta permissão para atividades de pesquisa, monitoramento e recuperação ambiental, visitação e atividades inerentes à dinâmica social e econômica das populações tradicionais, incluindo a exploração de recursos naturais (ICMBio, 2020). A RESEX contém em seu território a ilha das Canárias, presente na divisa entre os estados do Piauí e do Maranhão, a qual é a segunda maior ilha do Delta. O acesso à ilha é realizado por meio de embarcação coletiva a motor em horários determinados.

3. Objetivo

O objetivo deste estudo é avaliar e analisar os potenciais alvos ecológicos e socioeconômicos das Áreas de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada e do Delta do Parnaíba, em relação ao aparecimento de óleo de origem misteriosa ocorrido em 2019 no

³Decreto de 16 de novembro de 2000 disponível em:
http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/dnn/dnn9084.htm#:~:text=DECRETO%20DE%2016%20DE%20NOVEMBRO,Maranh%C3%A3o%2C%20e%20d%C3%A1%20outras%20provid%C3%A2ncias.

litoral do nordeste brasileiro. Além disso, tem como objetivo correlacionar os dados levantados com análises químicas de amostras de sedimento destas unidades de conservação, englobando desde a costa leste do estado do Ceará e a divisa entre os estados de Piauí e Maranhão.

4. Materiais e Métodos

4.1 Sedimento

4.1.1 Amostragem

Foram realizadas coletas de sedimento em duas UC do litoral semi-árido do NE brasileiro: Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada e Reserva Extrativista Marinha do Delta do Parnaíba, nos meses em junho e julho de 2022, respectivamente, para caracterização sedimentológica e análise química da presença de hidrocarbonetos. De acordo com o IBAMA (2020), tanto a região de Canoa Quebrada, no Ceará, quanto a Ilha das Canárias, inserida na RESEX Marinha Delta do Parnaíba, foram afetadas pelo derramamento de óleo ocorrido no nordeste brasileiro.

A coleta de sedimento foi feita com auxílio de equipamento metálico previamente rinsado com acetona, retirando amostras dos primeiros centímetros do assoalho do Rio Jaguaribe, em dez pontos, indicados nas Figuras 3 e 4. Já os pontos de coleta no estuário do Delta do Parnaíba estão indicados nas Figuras 5 e 6. O sedimento foi colocado em recipientes de alumínio rinsados com acetona, e armazenado em isopor com gelo para transporte. Posteriormente, as amostras de sedimento foram colocadas em ultrafreezer (-80°C) para posterior caracterização e análise de contaminação por hidrocarbonetos.

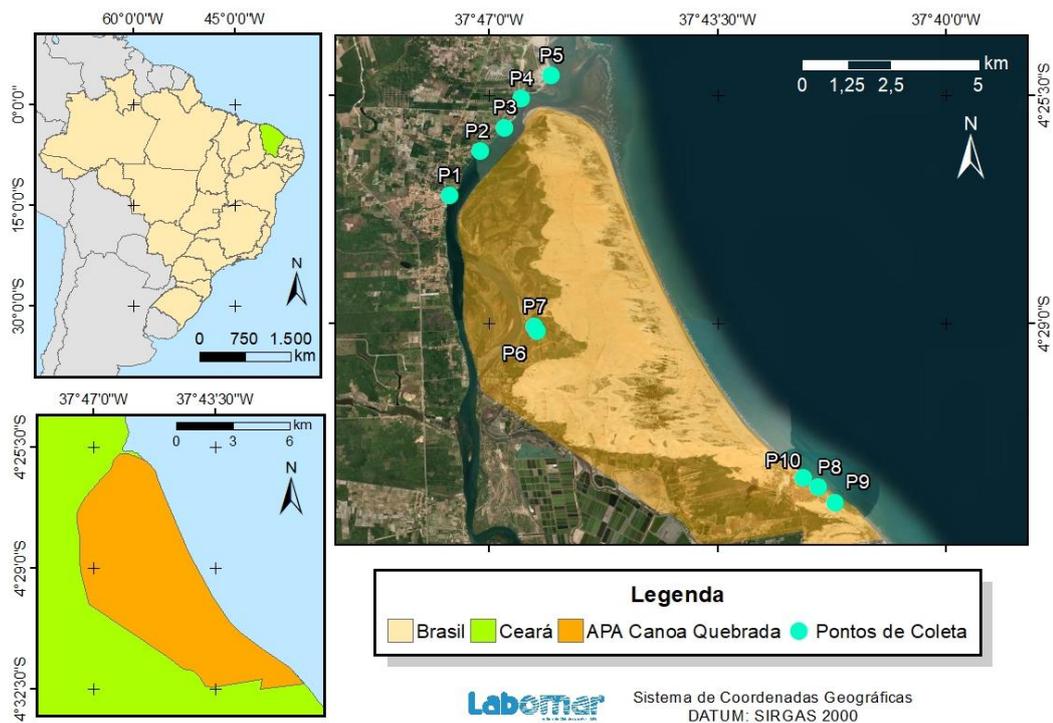


Figura 3: Pontos de Amostragem de Sedimento na APA de Canoa Quebrada.

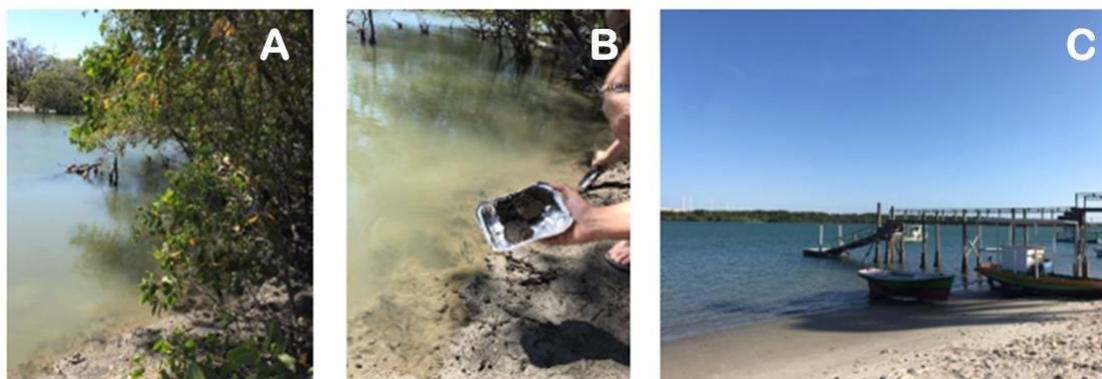


Figura 4: Pontos de Amostragem de Sedimento na APA de Canoa Quebrada. Figura A corresponde ao Ponto 6, Figura B ao ponto 7 e Figura C ao Ponto 4.

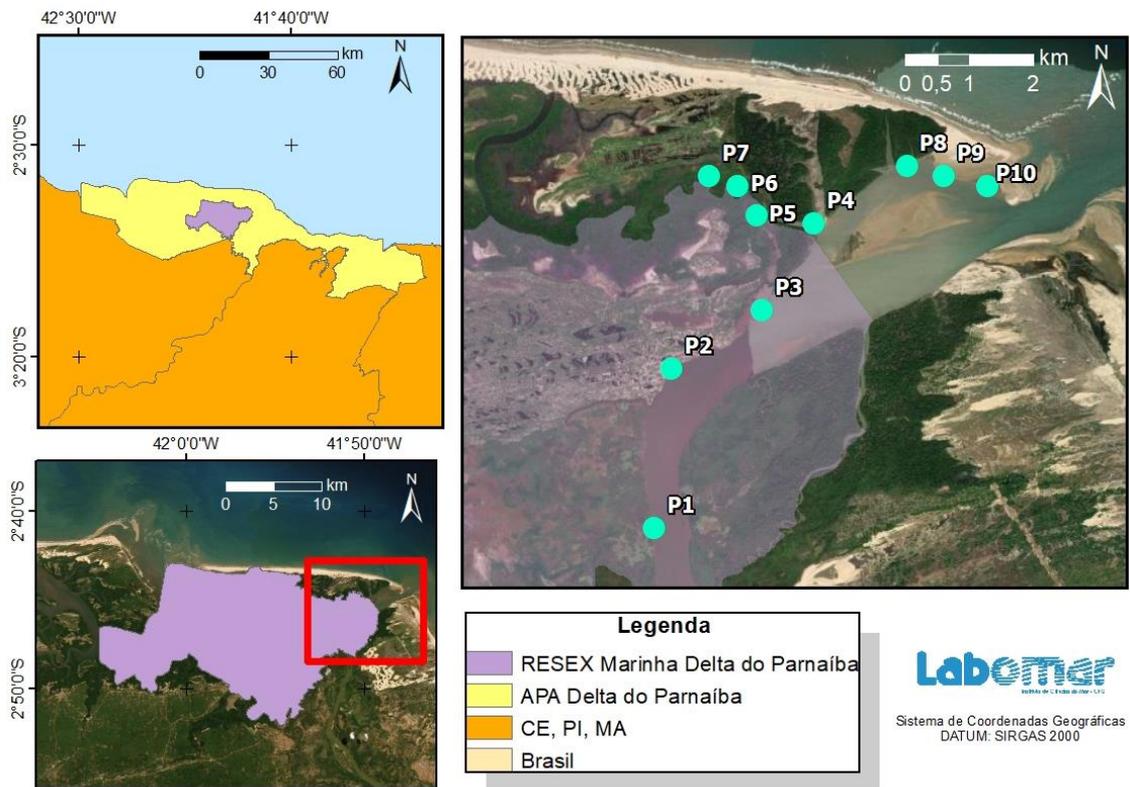


Figura 5: Pontos de Amostragem de Sedimento na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba.



Figura 6: Pontos de Amostragem de Sedimento na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba. Figura A corresponde ao Ponto 5, Figura B ao Ponto 6, Figura C ao Ponto 2, e Figura D ao Ponto 10.

4.1.2 Análises Químicas

As análises químicas com sedimento foram realizadas a partir do Protocolo de Extração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Alifáticos elaborado pelo grupo de pesquisa do LACOR (Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos) da Universidade Federal do Ceará (Morais et al., 2018).

As amostras de sedimento armazenadas em ultrafreezer (-80°C) foram liofilizadas, maceradas com auxílio de pistilo e almofariz, e em seguida passadas na peneira de 2mm para retirada de materiais grosseiros. Então, 15g da amostra foram pesados e os padrões *surrogates* foram adicionados nas amostras. O padrão *surrogate* para extração de alifáticos consistiu em 50ul de triacotane a 100ppm em cada amostra. Já o padrão para os HPA foi adicionado 50ul do Mix (CRM46955 – EPA 8270 Semivolatile Internal Standard Mix) a 10 ppm. Em seguida, foram adicionados os solventes Acetona (20ml), Acetato de Etila (20ml), Diclorometano (20ml), Hexano (20ml) e uma mistura de todos os solventes citados em proporções iguais (20ml). Cada etapa permaneceu em ultrassom por 20 minutos seguido por centrifugação (15min à 5000rpm). Logo após, a mistura extratora foi colocada no rotaevaporador.

Assim, passada a extração, iniciou-se o processo de *clean up*, para retirada de possíveis interferentes no extrato (Morais et al., 2018). Neste procedimento as amostras foram então administradas em uma coluna, a qual é formada por camadas de lã de vidro, sílica (8g), alumina (4g) e sulfato de sódio anidro (1ml). A fração 1 (F1) continha Hexano (40 ml) e tinha objetivo de obter os hidrocarbonetos alifáticos; a fração 2 (F2) continha a solução de Hexano : Diclorometano : Etil Acetato (3:3:1)(60ml) para separação dos HPA e alguns pesticidas; já a fração 3 (F3)⁴ promove a retirada de pesticidas e agrotóxicos por meio da adição de 50 de solução Diclorometano : Metanol (9:1). As frações recolhidas foram colocadas no rotaevaporador e o 1ml restante foi transferido para um vial que foi posteriormente injetado no cromatógrafo. O vial contendo as frações 2 e 3 passou por uma mudança de solvente com a adição de acetona HPLC após a passagem no rotaevaporador.

As amostras foram injetadas em cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massas, a programação da rampa de temperatura inicia-se a 60°C por 3

⁴ A fração F3 foi analisada para uso em outro estudo distinto desta dissertação, e os dados gerados não serão trabalhados no presente trabalho.

minutos, em seguida há um aumento de 15°C por minuto até atingir 200°C, então é aquecida a uma taxa de 6°C por minuto até 300°C, mantendo esta temperatura por 8 minutos. O gás carreador é o Hélio e o fluxo é constante de 1.23mL por minuto e o volume de injeção é de 2ul, além disso, a temperatura no injetor é de 260°C (Morais et al, 2018). Foram feitas análises em *fullscan* seguida da análise SIM (*Single Ion Monitoring*) para análise de hidrocarbonetos, terpanos e esteranos (íons fragmentados m/z 128, 152, 165, 178, 191, 202, 217, 228, 252, 276, 278). A identificação dos compostos foi feita com base na literatura e comparação com amostras referência e pelo espectro de massas (Morais et al, 2018; Martins et al., 2019).

Este método possui sensibilidade estimada pelo limite de detecção (LOD) para HPA variando de 0.10 a 0.98 ng g⁻¹, e limite de quantificação (LOQ) com intervalo de 0.30-3.06 ng g⁻¹. A precisão do método cromatográfico foi determinada pelo desvio padrão relativo, calculado pelo tempo de retenção (0.01%-0.30%) e pela área do pico (0.01%-4.14%), considerado satisfatório. A taxa de recuperação dos HPA ficou entre 52.5%-93.7%, o valor mínimo do range é aceitável devido à complexidade das amostras de sedimento (Morais et al., 2018).

Após a identificação dos compostos, é feita a análise das áreas dos picos do cromatograma, então são subtraídos os valores da média dos brancos. Dessa maneira, com estes valores é possível realizar a análise dos dados por meio do cálculo de razões diagnósticas, feito com o valor das áreas dos picos. Para os hidrocarbonetos alifáticos foram calculados: CPI (*Carbon Preference Index*) a partir da equação [$CPI = (n-C 11 \text{ to } n-C 27) / (n-C 10 \text{ to } n-C 26)$]; TAR (*Terrigenous/Aquatic Ratio*) é calculado por meio da equação [$(n-C27+n-C29+n-C31) / (n-C15+n-C17+n-C19)$]; além das razões Pri/n-C17, Phy/n-C18 e Pri/Phy, as quais indicam a caracterização da fonte, podendo ser marinha, terrígena, biogênica ou petrogênica. A concentração do composto por amostra é calculada a partir da curva, e então dividido pela massa da amostra, os resultados são dados em ng/g.

Em relação aos HPAs também foi feito o cálculo de razões diagnósticas, sendo essas [1]Antraceno/Antraceno+Fenantreno; [2] Fluoranteno/Fluoranteno+Pireno; [3] HMW/LMW. A razão [1] indica a fonte dos HPAs, podendo ser pirogênica ($\geq 0,1$) ou petrogênica ($<0,1$), já a razão [2] valores $\geq 0,4$ indicam fonte petrogênica enquanto $<0,4$ corresponde à fonte pirogênica. Por outro lado, a razão [3] de compostos de baixo peso molecular (ie. Fenantreno, Antraceno, Pireno, Fluoranteno) dividido por compostos de alto peso molecular (ie. Benzo-a-Antraceno, Criseno, Benzo-b-fluoranteno, Benzo-k-

fluoranteno, Benzo-a-pireno, Benzo-e-pireno, Perileno, Dibenzo-a,h-antraceno e Benzo-g,h,i-perileno), indicam fonte petrogênica quando $<1,0$ e pirogênica quando $\geq 1,0$ (Yunker et al., 2002; Yunker et al., 2014; Stogiannidis and Laane, 2015).

Em seguida testes estatísticos foram realizados para verificar possíveis diferenças significativas entre os somatórios dos compostos quantificados, por meio da análise de variância (ANOVA). Além disso, análise de agrupamento de Cluster também foi realizada para avaliar de forma gráfica a similaridade entre os pontos de coleta em relação aos compostos quantificados.

Ademais, a análise de componente principal (PCA) também foi desenvolvida para verificar qual grupo de compostos influenciou mais cada amostra analisada. Foram usadas 4 variáveis numéricas (escalares) correspondentes as concentrações em ng/g de 4 classes de contaminantes orgânicos em sedimentos superficiais de 10 pontos de amostragem no Delta do Parnaíba ($n = 10$) e em Canoa Quebrada ($n=10$). As classes de contaminantes utilizadas foram os compostos de alto peso molecular, do inglês *High Molecular Weight* (HMW), e de baixo peso molecular, *Low Molecular Weight* (LMW), tanto dos hidrocarbonetos alifáticos (HA) quanto dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Para análise do PCA também foram realizados testes de esfericidade de Bartlett para verificar a correlação das variáveis, além do teste de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) para avaliar a adequação do modelo de análise fatorial.

4.1.3 Análise Granulométrica

As amostras de sedimento foram analisadas para auxiliar na caracterização da linha de costa das áreas estudadas, cada amostra foi dividida em 3 para as análises de granulometria, quantificação de matéria orgânica e carbonato de cálcio. respectivamente. A quantificação da matéria orgânica foi feita pela separação de 10g da amostra, as quais foram colocadas em um béquer de 250ml e cobertas por peróxido de hidrogênio. A análise foi feita sob uma placa aquecedora, de 60° - 70° C com agitação magnética, até ser observada o fim da reação, sendo então obtido o peso final do material seco para obtenção da massa de matéria orgânica presente. O cálculo do conteúdo de carbonato de cálcio foi realizado a partir de gravimetria pelo uso de ácido clorídrico (HCl), o qual ao reagir com CaCO_3 libera um volume de gás carbônico e Ca solubilizado no ácido, acarretando a perda de peso da amostra (Gross, 1971; Loring & Rentala, 1992). Já a granulometria do material foi realizada a partir da passagem em peneiras, em que no topo encontram-se as malhas de maior diâmetro (2,8mm), e na base malhas mais finas (0,062mm). Basicamente, o

peneiramento se iniciou pela adição de 60g de sedimento seco no topo da peneira, e agitação mecânica por 15 minutos; posteriormente a quantidade presente em cada malha foi pesada em balança de alta precisão para determinar a classe granulométrica da amostra. O método de classificação granulométrica foi baseado na escala de Wentworth (1922, 1933) (mm) e Krumbein (1934) (Fi).

4.2 Mapas de Sensibilidade

O mapeamento de alvos potenciais em derramamentos de óleo é importante para fundamentar as respostas frente ao desastre ambiental, considerando zonas de prioridade para a tomada de decisão acerca das medidas de mitigação do impacto. Também serve para auxiliar na determinação dos impactos sócio-ambientais, ao identificar os alvos sensíveis ao óleo. A padronização dos métodos de análise dos alvos possui potencial de acelerar o desenvolvimento de respostas nacionais e de organizações frente aos derramamentos, além de facilitar a troca de dados e atualizações nos protocolos (NOAA, 2002).

O Índice de Sensibilidade Ambiental (do inglês *Environmental Sensitivity Index*), consiste em um sistema de diretrizes frente a derramamentos de óleo, utilizado principalmente nos Estados Unidos, pela NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) (Gundlach e Hayes, 1978). Estes mapas de sensibilidade são compostos por três classificações: sensibilidade da linha de costa, presença de recursos biológicos e presença de recursos de uso humano. Além disso ícones são utilizados para a categorização dos recursos de forma padronizada, conforme indicado no Anexo I (NOAA, 2002; MMA, 2004).

A classificação de linha de costa se dá pela análise da sua geomorfologia, para verificação da sensibilidade, persistência de óleo e facilidade para limpeza. Os efeitos do óleo podem variar de acordo com o tipo de linha de costa, se é mais abrigada ou não, por exemplo, além de apresentarem diferentes métodos de limpeza adequados a cada classificação. Os ambientes costeiros são categorizados pelo Índice de Sensibilidade do Litoral (ISL), que varia de 1 a 10. As regiões costeiras das Unidades de Conservação desta pesquisa serão classificadas de acordo pela sensibilidade ambiental de acordo com o critério estabelecido pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2004).

A escala de classificação de sensibilidade da linha de costa ao óleo leva em consideração primeiramente a persistência e retenção do óleo ao longo dos ambientes.

Assim, esta escala considera processos integrados, como grau de exposição da costa às ondas e correntes, que por sua vez influenciam no tamanho dos grãos de sedimento, o que influencia tanto na persistência e retenção do óleo como na exposição das comunidades biológicas ali presentes. Além disso, a escala também considera, de forma secundária, o levantamento da diversidade e produtividade dos ambientes, como por exemplo manguezais e recifes de coral, os quais apresentam sensibilidade máxima. A exposição da área possui relação com os organismos presentes na região entre marés, influenciada pela força das ondas, medida pela média das alturas de onda do local ao longo do ano, e pelo fluxo de maré (NOAA, 2002).

Por sua vez, os recursos biológicos são categorizados em sete elementos baseados em dados de taxonomia, os quais são também divididos em sub-elementos com semelhanças de morfologia, taxonomia, vulnerabilidade ao derramamento de óleo por conta de seu comportamento, e por fim sensibilidade. Os organismos são indicados por grupos nos mapas, uma vez que dados demonstrando cada espécie podem não ser tão eficientes para direcionar respostas frente aos derramamentos (NOAA, 2002; MMA, 2004). Os grupos de classificação são aves, mamíferos marinhos, mamíferos terrestres, répteis e anfíbios, peixes, invertebrados, habitats e plantas. Estes por sua vez podem ser divididos em plantas terrestres, algas, corais, camarões, lagostas, insetos, equinodermos, gastrópodes, caranguejos, cefalópodes, bivalves, peixes marinhos pelágicos e bentônicos, peixes de água doce, peixes estuarinos, tartarugas, cobras, lagartos, jacarés, aves costeiras, aves mergulhantes, aves pelágicas, pássaros, caninos, felinos, pequenos mamíferos, morcegos, ursos, pinípedes, baleias, golfinhos, peixes boi e lontras (NOAA, 2002). Dados de identificação de espécies, grau de vulnerabilidade das espécies, abundância, presença em momentos específicos do ciclo de vida e presença mensal ou por temporada desses organismos podem conferir uma maior base de comparação e análise para com os dados geográficos de localização das espécies, apesar de não serem representados por ícones na metodologia do NOAA, estudos propõe símbolos para indicar os graus de vulnerabilidade (NOAA, 2002; Romero et al., 2018).

Os recursos de uso humano podem ser divididos em quatro maiores categorias, sendo estas: grande uso recreacional e acesso à linha de costa; áreas de manejo; locais de extração de recursos; recursos histórico-culturais e arqueológicos. As áreas de recreação estão sujeitas aos impactos do óleo na medida em que pessoas fazem uso do local que pode ser potencialmente impactado, como praias e as rampas para embarcações,

entretanto estas últimas são também classificadas como pontos de resposta para as ações mitigatórias (NOAA, 2002).

A extração de recursos engloba atividades como aquicultura, carcinicultura, coleta de caranguejos e mariscos, pesca comercial e de subsistência. Os locais de extração de espécies economicamente importantes devem receber um alto valor de sensibilidade nos mapas, como pescarias em estuários, coleta de mariscos e caranguejos. Ademais, quando há a coleta de organismos não comerciais, destinados somente para a subsistência é atrelado um valor cultural, uma vez que as populações tradicionais das áreas sobrevivem desta extração tanto para alimentação quanto para comércio local (NOAA, 2002).

Neste estudo, os dados de recursos biológicos e recursos de uso humano foram obtidos por meio de pesquisas na literatura, englobando planos de manejo, dissertações, teses e artigos com a área de estudo sendo as Unidades de Conservação aqui estudadas, com objetivo de determinar os alvos potenciais ao óleo.

5. Resultados

5.1 Sedimento

5.1.1 Granulometria

Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada

As análises granulométricas (Tabela 13) desta região indicam que as áreas presentes no estuário possuem grãos mais finos, em relação aos presentes na porção exposta da APA, que inclui praias e dunas. Dessa maneira, pode se observar que os pontos P8, P9 e P10, correspondentes a zona praial, apresentam maiores quantidades de areia média, e também porcentagens relevantes de areia grossa, obtendo porcentagens muito baixas, se não nulas, para lama. Já os pontos P1, P2 e P5, têm uma predominância de areia fina e muito fina, isto porque são áreas localizadas na margem do rio Jaguaribe. Por outro lado, os pontos P3, P6 e P7 possuem uma maior concentração de área média, além de valores similares entre as quantidades de areia fina e grossa; P4 apresentou sedimentos dominados por areias grossas e médias. Os pontos P2 e P6 apresentaram uma maior quantidade de lama (silte e argila). Porém, em geral, os sedimentos tiveram características arenosas, com teores em geral baixos de lama.

Tabela 1: Classificação granulométrica em porcentagem por peso de amostra da Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada. Os valores em negrito representam as classes mais representativas de cada amostra.

	P1 CQ	P2 CQ	P3 CQ	P4 CQ	P5 CQ	P6 CQ	P7 CQ	P8 CQ	P9 CQ	P10 CQ
Grânulo	0,780	2,103	0,518	0,331	0,115	0,410	0,000	0,329	0,145	0,000
Areia muito grossa	0,881	1,372	1,561	2,567	0,236	0,903	1,917	4,086	3,548	0,604
Areia grossa	3,720	1,985	20,989	52,362	0,476	5,910	12,802	10,925	23,678	15,831
Areia média	23,606	22,741	33,770	25,238	12,593	38,602	47,953	55,420	41,660	41,000
Areia fina	22,368	22,646	5,255	1,308	55,903	16,171	14,122	9,680	10,418	21,375
Areia muito fina	24,757	23,647	13,495	0,098	2,500	6,457	3,386	0,054	0,060	0,177
Lama (silte e argila)	2,314	6,793	1,356	0,000	0,115	6,322	0,739	0,000	0,000	0,201
Matéria Orgânica (%)	2,3	5,27	0,89	1,51	2,06	9,17	5,59	0,79	1,08	1,11
Carbonato de Cálcio (%)	7,41	13,43	0,79	2,14	4,64	15,64	0,00	6,03	4,62	4,60

Em relação à quantidade de matéria orgânica e carbonato de cálcio nas amostras de sedimento, pode-se notar que em pontos de coleta na praia de Canoa Quebrada, a quantidade de matéria orgânica é reduzida em relação aos pontos coletados na área de manguezal, na porção mais interior do rio. Assim, uma maior concentração de carbonato de cálcio é indicativo de presença de espécies como bivalves e fragmentos de esqueleto calcário de recifes, organismos mais encontrados em região praial. Por outro lado, em alguns pontos de coleta (P1, P2, P6) foi observada a presença de pequenos gastrópodes, que promovem um aumento da taxa de carbonato de cálcio na amostra, mesmo contendo maiores porcentagens de matéria orgânica, por estarem localizados em regiões com presença de manguezais, o que pode ser notado pela presença de lama nas amostras.

Área de Proteção Ambiental do Delta do Parnaíba

As amostras de sedimento coletadas na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba apresentam uma relação de granulometria de acordo com o local de amostragem, assim a variação pode ser observada pela presença de sedimentos mais grossos na região praial, enquanto sedimentos mais finos na porção fluvial e de manguezal da área de estudo. As

amostras coletadas mais próximas à foz do rio Parnaíba (P8, P9 e P10) tem uma maior frequência de areia média e com quantidades um pouco menores de areia fina. Já amostras coletadas na área de igarapé (P5, P6 e P7) possuem maiores quantidades de areia fina e muito fina. Por outro lado, as amostras coletadas na margem do rio Parnaíba, na porção mais interior (P1, P2, P3), com ecossistema manguezal marcante, possuem maiores valores de areia fina, muito fina e lama. O ponto 4, localizado próximo a entrada do igarapé, apresenta uma mistura de sedimentos de diferentes tamanhos, com predominância de areia grossa e areia média, mas também com presença de lama e areia fina e muito fina.

Tabela 2: Classificação granulométrica em porcentagem por peso de amostra da Área de Proteção Ambiental do Delta do Parnaíba. Os valores em negrito representam as classes mais representativas de cada amostra.

%	P1 DP	P2 DP	P3 DP	P4 DP	P5 DP	P6 DP	P7 DP	P8 DP	P9 DP	P10 DP
Grânulo	0,035	0,266	0,294	0	0,273	0	0	0	0	0
Areia muito grossa	0,187	0,611	0,510	3,120	2,475	0,066	0,043	0,108	0	0,204
Areia grossa	0,970	1,087	1,693	27,217	5,138	4,390	0,436	2,497	0,190	0,834
Areia Média	4,798	7,867	18,412	22,678	14,729	5,991	6,568	47,525	48,343	44,427
Areia Fina	7,594	18,503	22,542	12,660	21,897	29,317	29,205	22,446	32,326	31,726
Areia muito fina	32,242	22,003	12,741	6,124	13,685	21,828	24,594	0,354	0,179	2,953
Lama (silte e argila)	39,618	29,672	17,404	4,184	10,934	6,966	12,281	0	0	0,588
Matéria Orgânica (%)	2,61	23,07	6,67	3,07	2,53	0,60	2,27	1,34	0,59	1,86
Carbonato de Cálcio (%)	1,55	2,82	5,02	3,23	0,46	2,02	1,97	1,99	0,92	2,32

As análises de matéria orgânica e carbonato de cálcio (CaCO_3) auxiliam na caracterização da amostra, isso pode ser caracterizado pelo ambiente deposicional, ou seja, em locais mais expostos sob maior influência do ambiente marinho, é possível

evidenciar maiores valores de CaCO_3 , como no P10, localizado na foz do rio Parnaíba. Entretanto, outros fatores estão relacionados a quantidade de carbonato de cálcio, não só influência do ambiente marinho, como por exemplo a presença de organismos com concha, como gastrópodes. Já em locais mais abrigados, com maior presença de lama, por ser um ambiente de manguezal, há um maior acúmulo de matéria orgânica entre os grãos, como no caso do P2.

5.1.2. Análises químicas

O cálculo da concentração de cada composto na amostra permite uma visão da contaminação por hidrocarbonetos nos locais amostrados, e pode ser observada nas Tabelas 1 e 2. Nas análises dos hidrocarbonetos alifáticos no Delta do Parnaíba, as concentrações variaram desde não detectadas, para C13, C14, C15, pristano, fitano, em todas as amostras, até a concentração mais alta de 4,08 ng/g para C29 da amostra P2. A amostra com maior concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais também foi P2, com total de 14,82 ng/g, em contrapartida a amostra P10, presente no ambiente praiado, que apresentou as menores concentrações dos compostos alifáticos, com total de 0,74 ng/g.

Por outro lado, as amostras coletadas no Canoa Quebrada apresentaram valores totais menores àqueles relatados para Delta do Parnaíba. Nas amostras de Canoa Quebrada não foram detectados, em nenhuma das amostras, os seguintes hidrocarbonetos alifáticos: C9, C12, C13, C14, C19 e pristano. Além disso, os compostos C10, C11, C16, C19, C20 e fitano foram detectados somente em 1 das 10 amostras coletadas. A maior concentração (1,99 ng/g) se deu para o composto C27 na amostra P10, esta amostra mostrou maiores concentrações para diferentes compostos (C22 ao C37), quando comparada com as demais.

As concentrações mais altas de C-29 e C-31 tanto em Canoa Quebrada quanto no Delta do Parnaíba, indicam uma fonte alóctone, caracterizada pela origem de ceras de folhas de plantas superiores, este padrão também foi encontrado em trabalhos realizados em manguezais no nordeste brasileiro, assim, a predominância do C-29 indica uma caracterização destes ambientes de manguezal (Reddy, et al 2000; Barbosa et al., 2016).

Tabela 3: Concentração (ng/g) de cada composto de hidrocarbonetos alifáticos por amostra de sedimento coletada na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

AMOSTRAS DELTA DO PARNAÍBA - F1 (HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS)									
COMPOSTOS	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P10
C8	-	0,01	-	0,01	0,07	-	-	-	0,08
C9	-	-	-	-	-	-	0,06	-	0,01
C10	-	-	-	-	0,04	-	0,04	-	0,02
C11	-	0,01	-	-	-	-	0,03	-	0,02
C12	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-
C13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C15	0,01	0,02	-	0,04	-	0,04	-	-	-
C16	-	0,16	-	-	-	-	-	-	-
C17	0,45	0,11	0,43	0,20	0,06	0,19	0,18	0,02	
PRISTANO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18	-	-	-	-	0,06	-	0,09	-	-
FITANO	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-
C19	0,03	0,01	0,04	-	-	-	-	-	-
C20	0,01	0,05	-	-	0,01	-	0,02	-	-
C21	0,02	0,06	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,21	0,01
C22	0,01	0,05	0,03	0,08	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02
C23	0,07	0,23	0,14	0,13	0,07	0,07	0,04	0,02	0,02
C24	0,01	0,10	0,11	0,09	0,10	0,06	0,01	0,03	0,04
C25	0,29	3,20	2,36	0,32	0,78	0,12	0,14	0,03	0,03
C26	0,03	0,33	0,24	0,10	0,30	0,05	0,02	0,07	0,07
C27	0,32	2,22	0,90	0,45	0,84	0,54	0,20	0,13	0,18
C28	0,09	0,67	0,43	0,18	0,41	0,07	0,12	0,14	0,03
C29	0,64	4,07	2,12	0,73	1,49	0,17	0,48	0,17	0,02
C30	0,11	0,56	0,44	0,16	0,40	0,01	0,17	0,13	
C31	0,52	1,86	1,37	0,43	1,09	0,15	0,34	0,08	0,04
C32	0,10	0,50	0,50	0,04	0,36	-	0,12	0,01	-
C33	0,18	0,27	0,28	0,16	0,20	-	0,07	-	-
C34	0,02	0,02	0,12	0,05	0,10	-	0,03	0,01	0,04
C35	0,09	0,15	0,29	0,15	0,20	0,20	0,08	0,01	0,04
C36	0,02	0,05	0,05	0,03	0,06	0,01	0,03	0,01	0,03
C37	0,02	0,03	0,07	0,05	0,07	0,01	0,04	0,01	0,01
C38	0,04	0,03	0,05	0,05	0,07	0,02	0,02	0,01	0,01
C39	0,06	0,01	0,08	0,06	0,09	0,04	0,04	0,02	0,01
C40	0,06	0,02	0,02	0,05	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02
ΣC8-C40	3,19	14,82	10,09	3,59	6,91	1,86	2,45	1,15	0,74

Tabela 4: Concentração (ng/g) de cada composto de hidrocarbonetos alifáticos por amostra de sedimento coletada na APA de Canoa Quebrada. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

AMOSTRAS CANOA QUEBRADA - F1 (HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS)										
COMPOSTOS	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
C8	-	0,02	0,02	-	-	-	-	-	0,03	-
C9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C10	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-
C11	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
C12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C15	-	-	-	-	-	0,04	0,03	-	-	-
C16	-	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-
C17	-	0,12	0,02	-	0,01	0,19	0,14	0,02	-	-
PRISTANO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18	-	-	0,03	0,01	0,03	-	-	-	-	-
FITANO	-	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-
C19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C20	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-
C21	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,04	0,03	0,02	0,04	0,03
C22	0,01	0,02	0,04	0,02	-	0,04	0,01	0,05	0,15	0,07
C23	0,02	0,03	0,04	0,01	0,02	0,07	0,05	0,05	0,35	0,08
C24	0,02	0,03	0,03	0,02	0,04	0,06	0,05	0,06	0,76	0,12
C25	0,02	0,03	0,01	0,04	-	0,12	0,12	0,04	1,14	0,12
C26	0,01	0,02	0,04	0,08	0,04	0,05	0,06	0,01	1,66	0,24
C27	-	0,03	0,05	0,23	0,04	0,54	0,31	0,24	1,99	0,55
C28	-	0,01	0,04	0,14	-	0,07	0,08	-	1,69	0,20
C29	-	0,05	0,03	0,18	0,02	0,17	0,06	-	1,48	0,18
C30	-	-	0,03	0,13	0,02	0,01	-	-	1,04	0,15
C31	-	0,01	0,02	0,10	0,02	0,15	-	0,14	0,67	0,31
C32	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32	0,07
C33	-	-	-	-	0,01	-	-	-	0,17	0,06
C34	-	-	0,01	0,02	0,02	-	-	0,13	0,24	0,12
C35	0,01	0,01	0,02	0,01	0,04	0,20	0,03	0,10	0,32	0,22
C36	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,05	0,11	0,05
C37	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,06	0,05
C38	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
C39	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02	0,08	0,03	0,01
C40	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04
ΣC8-C40	0,16	0,45	0,65	1,09	0,43	1,86	1,06	1,03	12,32	2,70

O uso de marcadores moleculares é uma ferramenta útil para entender a contaminação em sedimentos por diferentes fontes antrópicas e também naturais (Lima et al., 2019), e podem ser estudados por razões diagnósticas, estas quais estão representadas nas Tabelas 1 e 5, para hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, respectivamente. Estes marcadores moleculares apresentam uma alta resistência, persistência e especificidade sobre sua origem, como por exemplo os hidrocarbonetos de petróleo, tanto alifáticos, quanto aromáticos (Lima et al., 2019).

O cálculo da CPI (*Carbon Preference Index*) é feito a partir da equação $[CPI = (n-C_{11} \text{ a } n-C_{27}) / (n-C_{10} \text{ a } n-C_{26})]$ e indica a origem biológica do material além da maturidade da matéria orgânica, quando seu resultado é >1 indica fonte natural, enquanto <1 indica fonte petrogênica (Reddy et al., 2000). Dessa maneira, a maioria das amostras indicam matéria orgânica de fonte biológica, exceto pelos pontos P3 e P5 coletados na APA de Canoa Quebrada, que podem ser correspondentes ao derramamento de óleo ou ainda pela presença de combustíveis derramados por embarcações presentes na região, o que é aprofundado e confirmado pelas análises de biomarcadores de petróleo dos HPAs.

As razões diagnósticas Pristano/n-C17 e Fitano/n-C18, quando >1 , indicam que o óleo derramado é mais recente, enquanto valores <1 indicam maior degradação (UNEP, 1992). Assim, as razões de Pri/n-C17 e Phy/n-C18 da maioria das amostras coletadas, indicam uma alta degradação, podendo ser relacionada ao tempo entre o derramamento do óleo e a data de coleta das amostras. Por outro lado, a razão Pri/Phy indica poluição por óleo caso o resultado seja ≤ 1 , e caso seja >1 é indicativo de fonte biogênica, os resultados indicam na maioria dos pontos, valores menores que 1, assim correspondendo à origem petrogênica, também confirmada pelas análises da F2.

TAR (*Terrigenous/Aquatic Ratio*) é calculado por meio da equação $[(n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}) / (n-C_{15}+n-C_{17}+n-C_{19})]$ para indicar a origem marinha ou terrestre (Silliman et al., 1998). Dessa maneira, as amostras coletadas no Delta do Parnaíba possuem origem terrígena, principalmente pela grande área de manguezais na região e alto fluxo fluvial, enquanto as amostras da APA de Canoa Quebrada possuem origem marinha, pela maior influência da maré sobre o estuário.

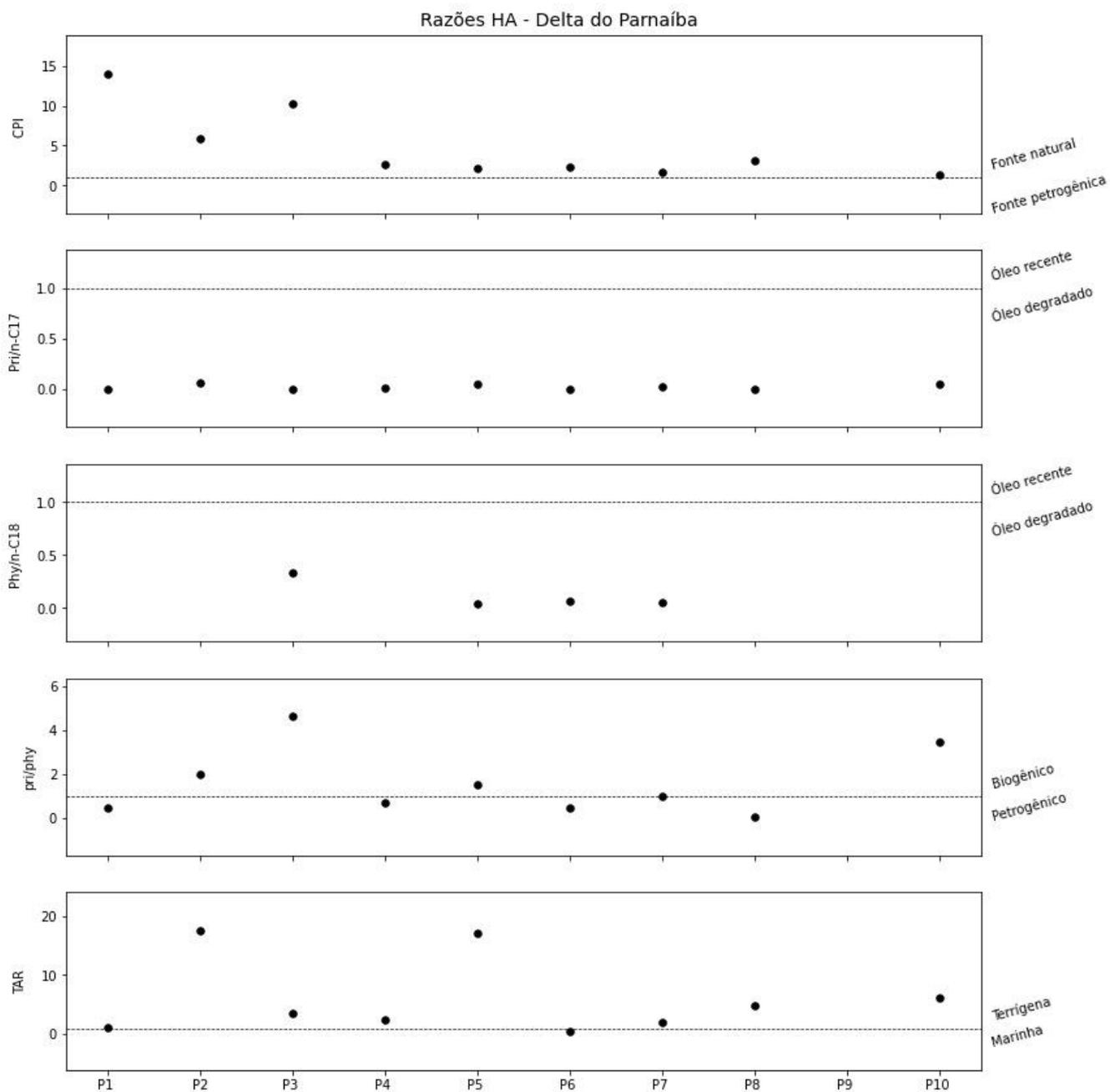


Figura 7: Razões diagnósticas para hidrocarbonetos alifáticos, nos pontos amostrais do Delta do Parnaíba.

(-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

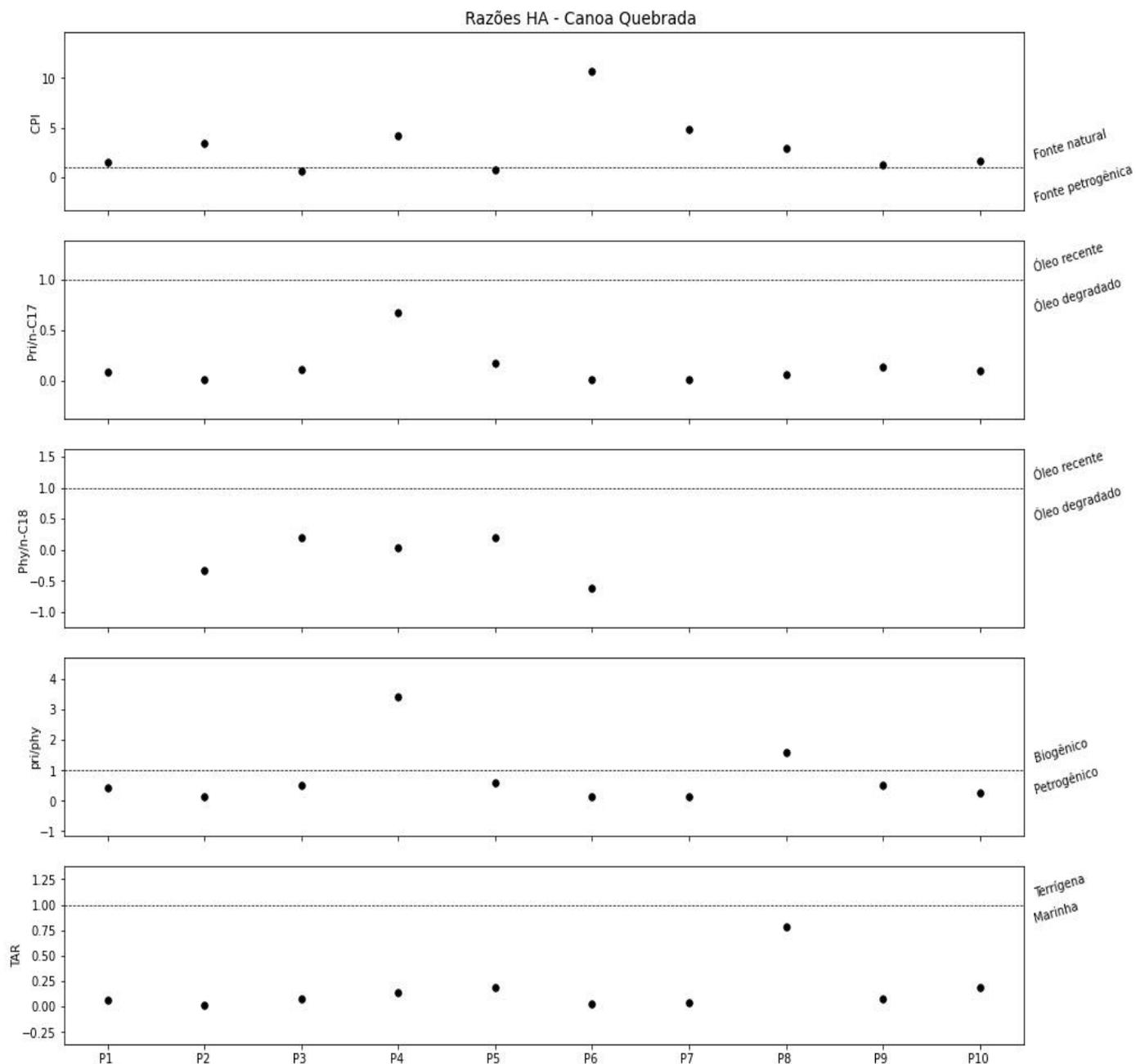


Figura 8: Razões diagnósticas para hidrocarbonetos alifáticos, nos pontos amostrais de Canoa Quebrada.

(-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção.

As concentrações de HPAs por amostra de sedimento do Delta do Parnaíba e de Canoa Quebrada estão indicadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente. Para as amostras do Delta do Parnaíba os compostos Fluoreno, Fluoranteno, Antraceno, Criseno, Benzo-k-fluoranteno e Perileno apresentaram as maiores médias de concentração das amostras, variando de 10,37 ng/g para o Fluoranteno até 13,97ng/g para o Benzo-k-fluoranteno. Por

outro lado, as amostras da APA Canoa Quebrada apresentaram maiores médias os compostos Antraceno, Criseno, Benzo-b-fluoranteno, Benzo-kfluoranteno, Benzo-e-pireno e Ideno-1,2,3-c,d-pireno, variando de 12,13ng/g para o Criseno, até 16,45ng/g para o Benzo-b-fluoranteno. As concentrações de HPAs encontradas neste trabalho indicam valores abaixo do Nível de Efeito Limiar proposto pelo órgão ambiental canadense (Environment Canada, 1994).

Tabela 5: Concentração (ng/g) de cada composto de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por amostra de sedimento coletada na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção

DELTA DO PARNAIBA										
CONCENTRAÇÃO	P1 D	P2 D	P3 D	P4 D	P5 D	P6 D	P7 D	P8 D	P9 D	P10 D
DICLOROBENZENO-D4	-	-	-	-	-	-	-	1,78	1,79	-
NAFTALENO-D8	2,78	6,96	7,23	7,99	5,97	2,82	4,97	3,61	3,41	2,69
NAFTALENO	-	6,28	6,03	7,21	6,70	-	5,99	6,94	6,80	5,94
2-METIL NAFTALENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-METIL -NAFTALENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ACENAFTENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ACENAFTENO-D10	2,87	4,79	5,88	5,84	5,65	2,14	4,93	4,81	3,62	3,60
ACENAFTILENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FLUORENO	9,56	11,19	12,84	12,14	14,39	9,99	12,92	-	-	-
DIBENZOTIOFENO	8,87	9,72	10,02	10,51	10,94	8,42	10,51	10,04	9,11	-
FENANTRENO-D10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FENANTRENO	5,60	7,20	5,75	5,73	6,57	5,30	5,34	5,04	4,90	5,07
ANTRACENO	13,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FLUORANTENO	10,51	10,54	10,36	10,32	10,40	10,27	10,19	-	-	-
PIRENO	9,89	9,99	9,94	9,79	9,91	9,69	9,61	-	9,62	9,56
BENZ-A-ANTRACENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CRISENO-D12	4,05	6,27	7,32	7,48	9,44	3,26	7,03	5,61	4,65	4,69
CRISENO	10,67	10,33	11,25	11,35	11,54	11,28	10,39	11,13	10,87	10,38
BENZO-B-FLUORANTENO	4,44	3,93	3,71	3,72	3,74	-	3,71	3,72	3,71	3,70
BENZO-K-FLUORANTENO	14,15	13,91	14,32	14,11	14,10	14,11	13,86	13,73	13,74	13,73
BENZO-E-PIRENO	10,07	10,02	9,99	10,02	9,86	9,99	-	-	-	-
BENZO-A-PIRENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,91
PERILENO-D12	4,14	5,62	7,08	6,45	9,39	6,72	6,91	7,56	7,10	3,16
PERILENO		20,13	23,21	7,72	14,79	6,48	11,23	-	-	-
IDENO-1,2,3-C,D-PIRENO	-	10,71	-	-	10,40	-	-	-	-	-
DIBENZO-A,H-ANTRACENO	3,62	3,69	3,63	-	3,60	3,80	3,65	3,59	3,59	3,60
BENZO-G,H,I-PERILENO	3,9	3,59	3,76	3,66	4,18	3,48	3,52	3,42	-	3,44
ΣHPA	118,00	154,32	152,032	134,05	161,59	107,73	124,78	80,98	82,90	77,45

Tabela 6: Concentração (ng/g) de cada composto de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por amostra de sedimento coletada na APA Canoa Quebrada. (-) indica valores igual a zero ou abaixo do limite de detecção

CANOA QUEBRADA										
CONCENTRAÇÃO	P1 J	P2J	P3 J	P4 J	P5 J	P6 J	P7 J	P8 J	P9 J	P10 J
DICLOROBENZENO-D4	-	-	1,96	1,82	-	-	-	-	-	-
NAFTALENO-D8	1,82	2,34	2,87	2,94	3,34	4,12	3,21	1,86	2,46	4,66
NAFTALENO	6,40	6,61	6,12	6,98	6,51	7,39	7,89	6,73	5,98	8,26
2-METIL NAFTALENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-METIL - NAFTALENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ACENAFTENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ACENAFTENO-D10	1,70	3,71	2,22	2,41	4,05	4,96	6,51	2,55	2,24	5,54
ACENAFTILENO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FLUORENO	9,11	0,00	9,32	8,24	-	9,51	13,17	-	8,12	11,13
DIBENZOTIOFENO	9,64	10,36	9,88	9,61	9,85	10,14	11,49	9,95	-	-
FENANTRENO-D10	-	4,92	4,43	-	-	-	-	-	-	-
FENANTRENO	19,58	5,98	5,10	5,27	5,08	5,85	5,50	4,99	-	5,17
ANTRACENO	13,95	-	-	-	-	13,31	12,99	-	-	-
FLUORANTENO	19,87	10,30	-	10,12	-	15,90	11,20	-	-	-
PIRENO	15,21	9,69	-	9,55	-	14,19	10,33	9,55	-	9,55
BENZ-A-ANTRACENO	6,77	5,75	-	5,73	5,74	13,93	8,19	7,58	-	7,80
CRISENO-D12	4,04	4,34	4,10	3,46	3,58	7,42	9,60	5,29	3,97	7,11
CRISENO	14,05	10,02	14,48	10,40	10,22	17,89	-	10,65	10,95	10,49
BENZO-B-FLUORANTENO	19,84	-	-	3,74	-	58,06	9,66	-	3,69	3,72
BENZO-K-FLUORANTENO	0,00	13,75	13,75	13,75	13,72	-	-	13,72	13,76	13,73
BENZO-E-PIRENO	13,23	-	-	-	9,85	20,50	10,94	-	9,86	-
BENZO-A-PIRENO	12,75	8,14	7,89	7,90	-	26,45	9,26	7,88	7,96	-
PERILENO-D12	4,03	-	21,35	4,21	3,94	11,60	8,01	5,23	10,33	5,25
PERILENO	-	-	8,42	6,01	5,84	9,76	5,70	6,16	5,88	6,14
IDENO-1,2,3-C,D-PIRENO	12,69	-	-	-	-	20,67	12,53	-	-	-
DIBENZO-A,H-ANTRACENO	4,19	3,64	-	3,60	3,61	5,67	-	3,61	-	3,60
BENZO-G,H,I-PERILENO	8,40	3,88	3,44	-	-	23,40	5,77	-	-	3,43
ΣHPA	197,26	103,44	115,33	115,75	85,33	300,73	161,98	95,73	85,20	105,99

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, analisados pela injeção da F2 no CG-MS, são um indicativo de contaminação por petróleo, confirmado pelo cálculo das razões diagnósticas apresentadas na Tabela 5. Duas das três razões calculadas diagnosticaram fonte petrogênica dos HPAs detectados nas amostras de ambas as áreas de estudo. Assim, foram encontrados valores $<0,1$ para a razão Antraceno/Antraceno+Fenantreno; com exceção dos pontos P2 e P6 de Canoa Quebrada. A razão Fluoranteno/Fluoranteno+Pireno, também indicou fonte petrogênica pelos valores $>0,4$ na maioria dos pontos do Delta do Parnaíba, exceto P3, P8, P9, P10, enquanto em Canoa Quebrada exceto os pontos P3, P5, P8, P10 não apresentaram fonte petrogênica. Já para a razão LMW/HMW, todos os pontos do Delta do Parnaíba apresentaram valores $<1,0$ indicando fonte pirogênica, por outro lado, os pontos P1 e P2 de Canoa Quebrada mostram valores $>1,0$, correspondendo a fontes petrogênicas.

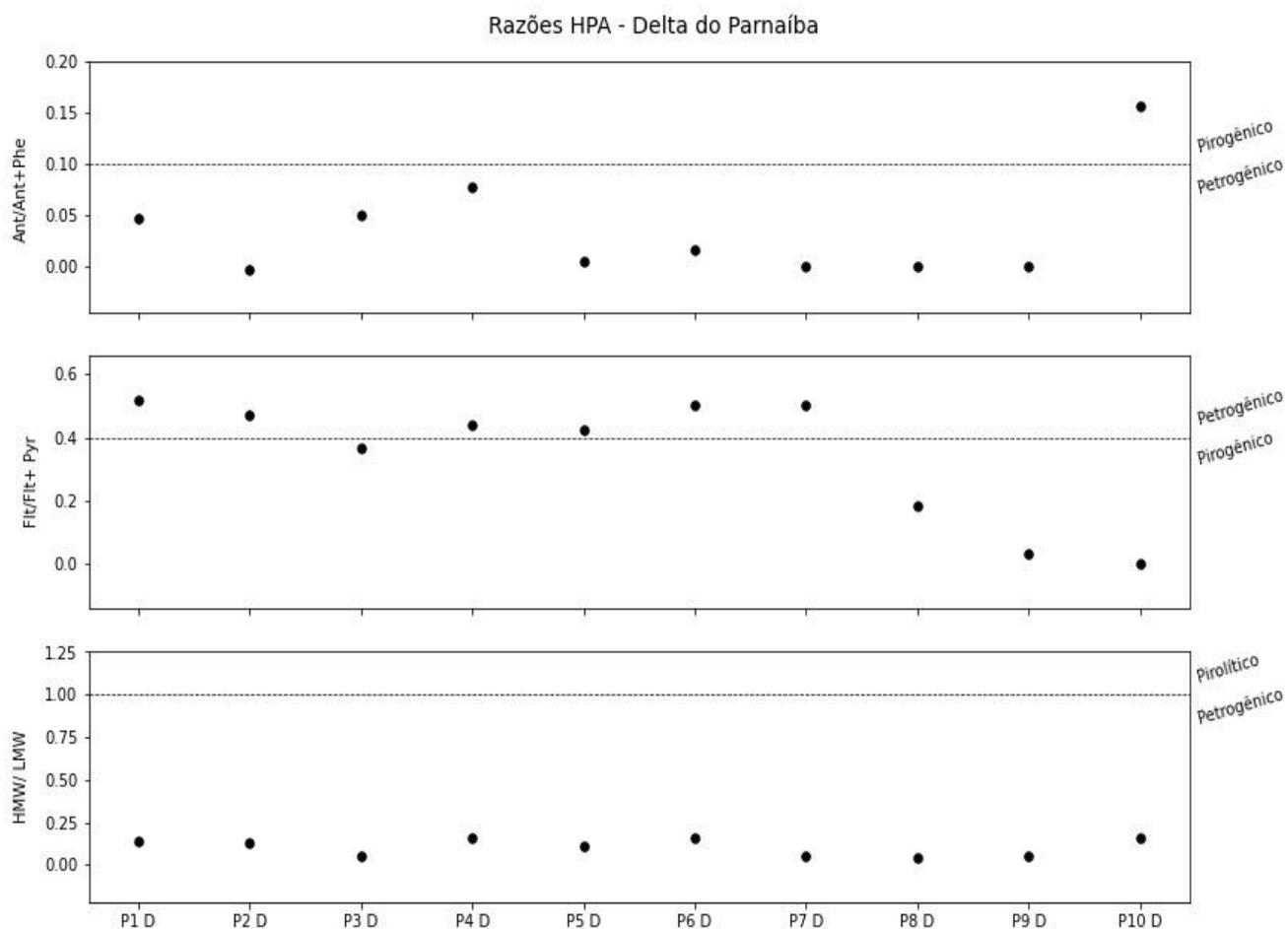


Figura 9: Razões diagnósticas para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos para os pontos do Delta do Parnaíba. (-) indica valores iguais a zero ou abaixo do limite de detecção.

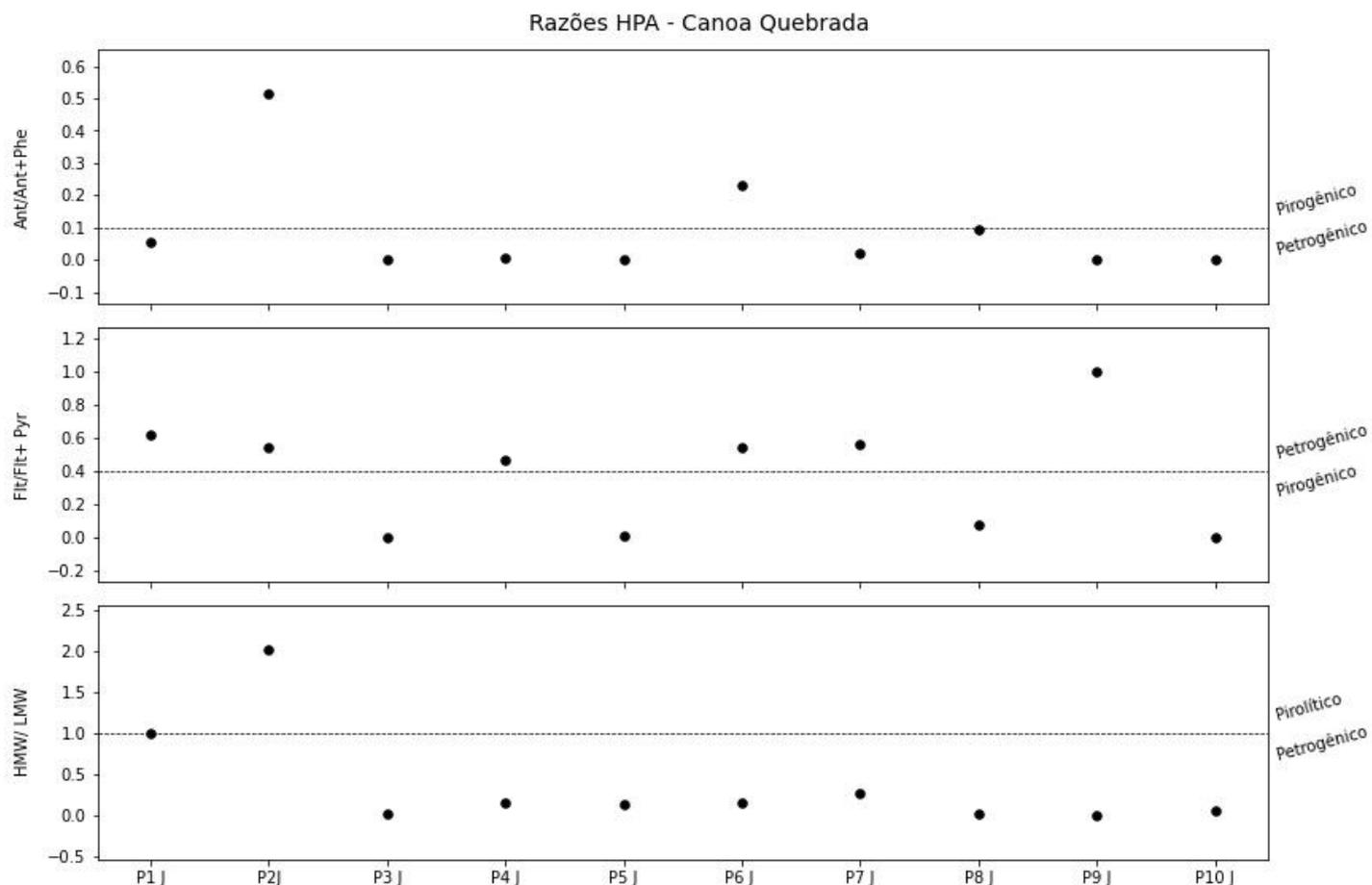


Figura 10: Razões diagnósticas para Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos para os pontos de Canoa Quebrada. (-) indica valores iguais a zero ou abaixo do limite de detecção.

Nesse contexto a análise de cluster foi realizada para agrupar os pontos de coleta de acordo com a similaridade das amostras em relação aos compostos quantificados (ie. Σ HA e Σ HPA). Para as amostras coletadas no Delta do Parnaíba pode-se notar que os pontos presentes em porções mais internas do estuário apresentam maior semelhança entre si, como no caso dos pontos P3, P6 e P7, presentes em um igarapé do rio Parnaíba, e o P1, sendo o ponto mais interno do estuário. Além disso, os pontos mais próximos à foz (P8, P9 e P10) também se agruparam devido às semelhanças nas concentrações de diferentes grupos de compostos. Os pontos P2, P3 e P5 apresentaram uma similaridade, a localização é relativamente próxima.

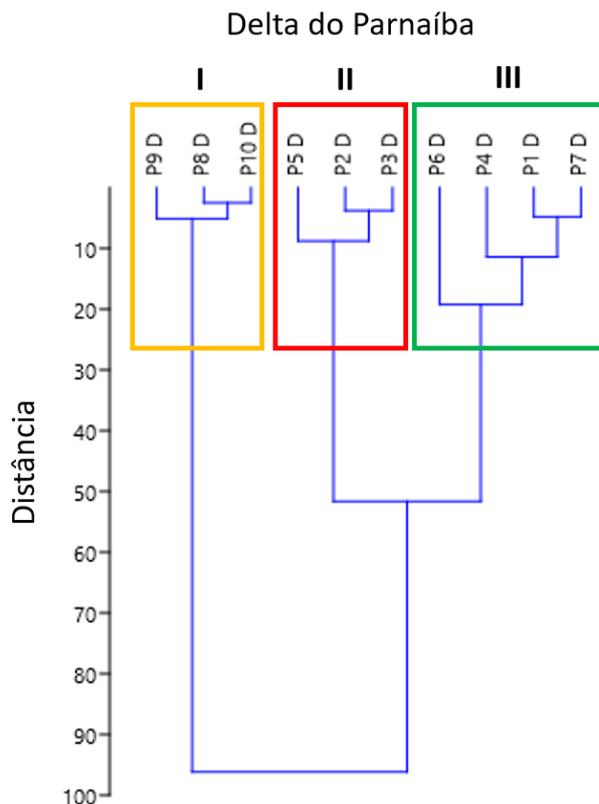


Figura 11: Análise de Cluster das amostras do Delta do Parnaíba em relação ao somatório de compostos quantificados (ie. \sum HA e \sum HPA;).

Por outro lado, na APA de Canoa Quebrada, pode-se observar similaridade entre os pontos presentes na região praial (P8, P9) e na foz do rio Jaguaribe (P5). Em outro clado pode ser observada a relação entre os pontos coletados na porção mais interna do estuário (P1 e P7) e uma maior disparidade entre os pontos coletados com o P6, o qual apresentou as maiores concentrações de HPA entre as amostras (total de 300,73 ng/g). Além disso, o grupamento IV engloba os pontos P2, P3 e P4, os quais tem localizações próximas, além do ponto P10 que apesar de estar localizado na porção praial, se assemelha com o restante dos pontos do mesmo grupo devido a concentração de HPAs totais (105,99 ng/g).

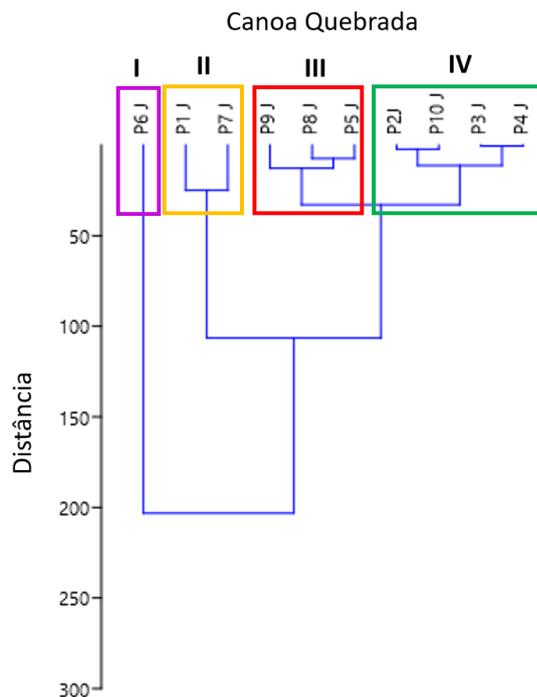


Figura 12: Análise de Cluster das amostras de Canoas Quebrada em relação ao somatório de compostos quantificados (ie. $\sum\text{HA}$ e $\sum\text{HPA}$)

Além disso a Análise de Componentes Principais (PCA) forneceu dados para interpretar as variáveis correlacionadas e/ou padrões ocultos nos dados, e identificar as principais fontes de contaminação das amostras coletadas. Em relação às amostras do Delta do Parnaíba, a análise das correlações entre as variáveis gerou um KMO igual a 0,66 o que sugere a adequação dos dados à análise fatorial, assim como teste de Bartlett ($p < 0,05$).

Os dados indicam que houve uma maior relação dos HPAs de alto peso molecular (HMW) com o segundo componente, enquanto os HPAs de baixo peso molecular (LMW) e os hidrocarbonetos alifáticos (HA) mostraram valores mais relacionados com o primeiro componente. O primeiro componente explica 62% da variância dos dados, enquanto o segundo componente explica 35%.

Tabela 7: Dados referentes ao teste de esfericidade de Bartlett e teste de KMO para as amostras do Delta do Parnaíba. Valores em negrito indicam a qual variável pertence cada componente.

Bartlett's test of sphericity		
Bartlett's K-squared =		39.866
df =		3
p-value <		1.138e-08
KMO = 0.66		
Standardized loadings (pattern matrix) based upon correlation matrix		
	PC1	PC2
HMW_PAHs	0.34	0.93
LMW_PAHs	0.79	0.56
LMW_AHs	0.93	0.30
HMW_AHs	0.92	0.38
	PC1	PC2
SS loadings (eigenvalues)	2.47	1.42
Proportion var	0.62	0.35
Cumulative var	0.62	97
Proportion Explained	0.64	0.36
Cumulative Proportion	0.64	1.00

Pela Figura pode-se observar maior correlação dos HPAs de alto peso molecular (HMW) para a amostra P5, enquanto o P3 está mais relacionado com os HAs de baixo peso molecular (LMW). Dessa maneira, pode se estimar origem pirogênica no ponto P5, considerando que a maior presença de HPA HWM é um indicativo de fonte pirogênica.

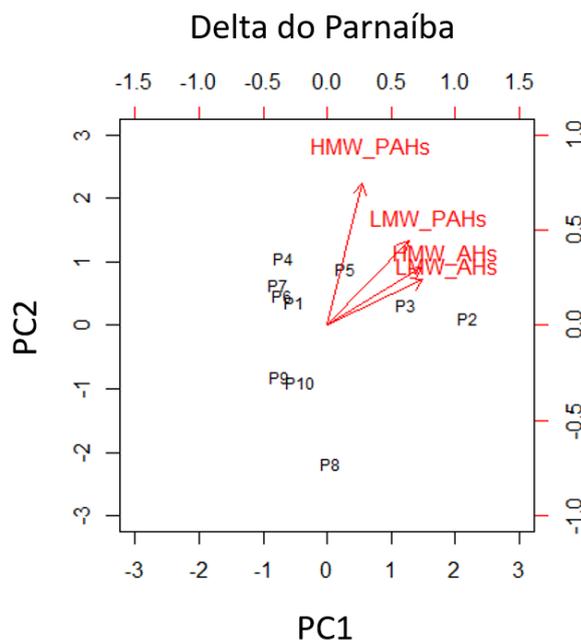


Figura 13: Análise de Componente Principal das amostras do Delta do Parnaíba em relação ao somatório de compostos quantificados (ie. HMW e LWM para HPA e HA).

Em relação às amostras de Canoa Quebrada, a análise das correlações entre as variáveis gerou um KMO igual a 0,51 o que sugere a adequação dos dados à análise fatorial, assim como o teste de Bartlett ($p < 0,05$).

Tabela 8: Dados referentes ao teste de esfericidade de Bartlett e teste de KMO para as amostras de Canoa Quebrada. Valores em negrito indicam a qual variável pertence cada componente.

Bartlett's test of sphericity		
Bartlett's K-squared =		86.931
df =		3
p-value <		2.2e-16
KMO = 0.51		
standardized loadings (pattern matrix) based upon correlation matrix		
	PC1	PC2
HMW_PAHs	-0.45	0.77
LMW_PAHs	0.10	0.93
LMW_AHs	0.99	-0.06
HMW_AHs	0.98	-0.12
	PC1	PC2
SS loadings (eigenvalues)	2.15	1.49
Proportion var	0.54	0.37
Cumulative var	0.54	91
Proportion Explained	0.59	0.41
Cumulative Proportion	0.59	1.00

Os dados indicam que houve uma maior relação dos HPAs com o segundo componente, enquanto os hidrocarbonetos alifáticos (HA) mostraram valores mais relacionados com o primeiro componente. O primeiro componente explica 54% da variância dos dados, enquanto o segundo componente explica 37%. Pela Figura pode-se observar maior influência dos HA para o P9, enquanto o P6 está mais relacionado com os HPAs de baixo peso molecular (LMW) e o P1 com os HPAs de alto peso molecular (HMW). Dessa maneira, pode se estimar uma contaminação petrogênica no ponto P6, considerando que a maior presença de HPA LWM é um indicativo de fonte petrogênica.

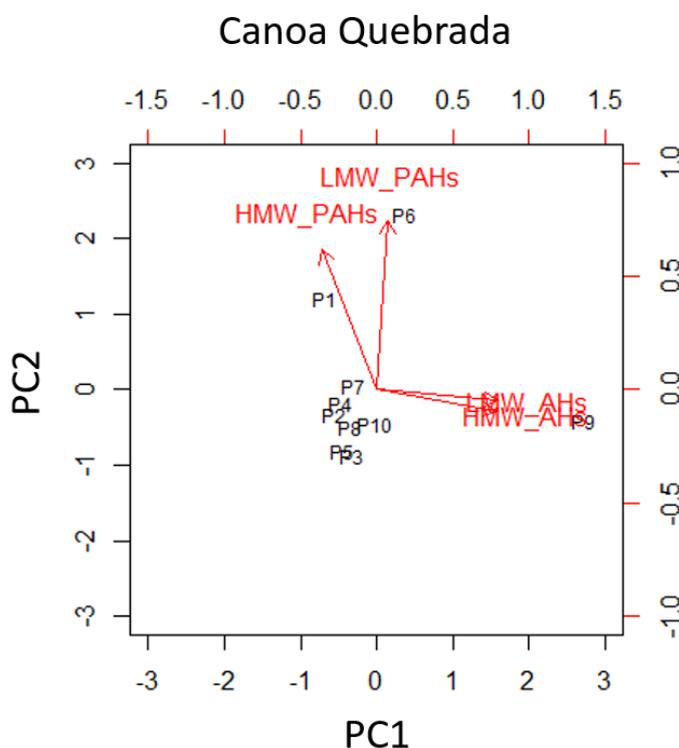


Figura 14: Análise de Componente Principal das amostras de Canoa Quebrada em relação ao somatório de compostos quantificados (ie. HMW e LWM para HPA e HA).

5.2 Mapeamento de Alvos Ecológicos e Socioeconômicos

Os recursos biológicos incluem desde habitats sensíveis ao derramamento de óleo, até espécies animais e vegetais, com diferentes categorias de acordo com o grau de sensibilidade (Gundlach e Hayes, 1978). Ademais, os recursos biológicos podem ser completados por informações como estágio de vida mais vulnerável da espécie, quais habitats são utilizados, correlacionando com o papel do habitat na persistência do óleo. Por outro lado, os recursos de uso humano são aqueles que atrelam valor e sensibilidade

a uma determinada região, tal como praias, áreas de extração de recurso, áreas culturalmente relevantes e áreas de recreação. Além disso, os recursos de uso humano também englobam áreas especiais, como patrimônio histórico, comunidades tradicionais e áreas de preservação (Gundlach e Hayes, 1978).

5.2.1 Área de Proteção Ambiental Canoa Quebrada

Linha de Costa

Na região está inserida uma planície fluviométrica, sob influência da maré e ao longo da margem do rio Jaguaribe são formados esporões devido às características hidrológicas de sua vazão (Pedrosa, 2016). Os ambientes estuarinos, presentes nas áreas de estudo desse trabalho, podem apresentar a classificação de ISL 4 para praias arenosas com sedimento fino a médio; ISL 9 para planícies de marés abrigadas; ISL 10 para manguezais (MMA, 2004).

A linha de costa com alta presença de manguezais confere um índice de sensibilidade 10, isto porque é um ecossistema que apresenta capacidade de alta retenção de óleo, baixa degradação deste contaminante, além da dificuldade e impossibilidade de remoção do óleo pela ação humana. Ressalta-se ainda, que os manguezais são ambientes altamente produtivos e que possuem diferentes recursos biológicos, sendo utilizados como área de alimentação de aves costeiras e peixes, assim como áreas de berçário para os últimos (ICMBio, 2020).

A porção de praia arenosa presente na APA de Canoa Quebrada é caracterizada pela presença de falésias (ISL 1), as quais apresentam fácies marcadas por texturas de argila a areia, a fácies lamosa pode ser explicada pela proximidade com o rio Jaguaribe (Silva, 2019). Os sedimentos possuem tom alaranjado devido à presença de óxido de ferro presente nos grãos de quartzo. As falésias sofrem erosão natural e antrópica, causada pela ação das ondas, ventos e pisoteamento por turistas (Silva, 2019).

A porção praial da região é marcada pela presença de dunas móveis e estacionárias (ISL 3), que são formadas devido a retirada de sedimento da praia pela ação dos ventos, e se distribuem de forma contínua e paralela à linha de costa, com largura de 2 a 3km e altura de até 30m, com sedimentos quartzosos médios e grossos (Bezerra e Maia, 2012). Os campos de dunas migram em direção ao continente, sendo chamados de transgressivos, as dunas fixas são cobertas por vegetação arbustiva, além da presença de algumas lagoas interdunares (Pedrosa, 2016).

Recursos Biológicos

Na região do Quilombo do Cumbe, inserido da APA Canoa Quebrada, existe a presença de manguezal, caracterizado por possuir as espécies *Conocarpus erectus*, *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schaueriana*, popularmente conhecidos como, mangue ratinho, mangue sapateiro, mangue manso e mangue canoé, respectivamente. Nos manguezais é feita a coleta de caranguejos popularmente conhecidos como uçá (*Ucides cordatus*) e guaiamum (*Cardisona guanhumí*). Além destas espécies, estão presentes animais como o camarão, maria-farinha, siris e tesoureiro (Santos, 2018).

Há a presença de moluscos, como o sururu (*Mytella charruana*), a intã (*Tagelus plebeius*), a ostra (*Crassostrea rhizophorae*) e a taioba (*Iphigenia brasiliana*), sendo que o sururu e a intã possuem maior relevância alimentícia na região (Santos, 2018). Já os recursos pesqueiros no Rio Jaguaribe incluem 130 espécies registradas, sendo que 85 destas fazem uso do local como berçário e abrigo (Alves, 1996; Santos 2018). Na região do estuário do rio Jaguaribe existem bancos de capim agulha, que é fonte de alimentação de peixes-boi, espécie criticamente ameaçada de extinção, que foi registrada somente em duas regiões do litoral cearense, e com alta ocorrência no município de Aracati, onde a APA de Canoa Quebrada está localizada (Silva, 2011; Choi-Lima et al., 2017).

Por outro lado, a porção de praia arenosa presente na APA é rica em espécies de peixes, com alta presença de sirigado (*Mycteroperca cabonaci*), cavala (*Scomberomorus cavalla*) e galo-do-alto (*Alectis ciliaris*), os quais apresentam também valor comercial. Além disso, outras espécies de importância pesqueira também possuem sua distribuição na região de Canoa Quebrada, como pargo (*Lutjanus purpureus*), cioba (*Lutjanus analis*), guaiúba (*Ocyurus chrysurus*), garoupa (*Epinephelus mono*), ariacó (*Lutjanus synagris*) (Azevêdo, 2007).

No local é registrada a presença de espécies em perigo e vulneráveis, como cnidários (*Mussis miliahartii*) e peixes recifais *Mycteroperca interstitialis*, *Elacatinu sfígaro*, *Sparisoma frondosum*, *Sparisoma axillare*, e outros (ICMBio, 2014). Além disso, espécies de cavalo marinho (*Hippocampus reidi*), tartarugas marinhas (*Chelonia mydas*), tubarão martelo, tubarão limão e tubarão lixa, também possuem sua faixa de distribuição englobando a região da APA de Canoa Quebrada (Pinheiro, et al., 2018).

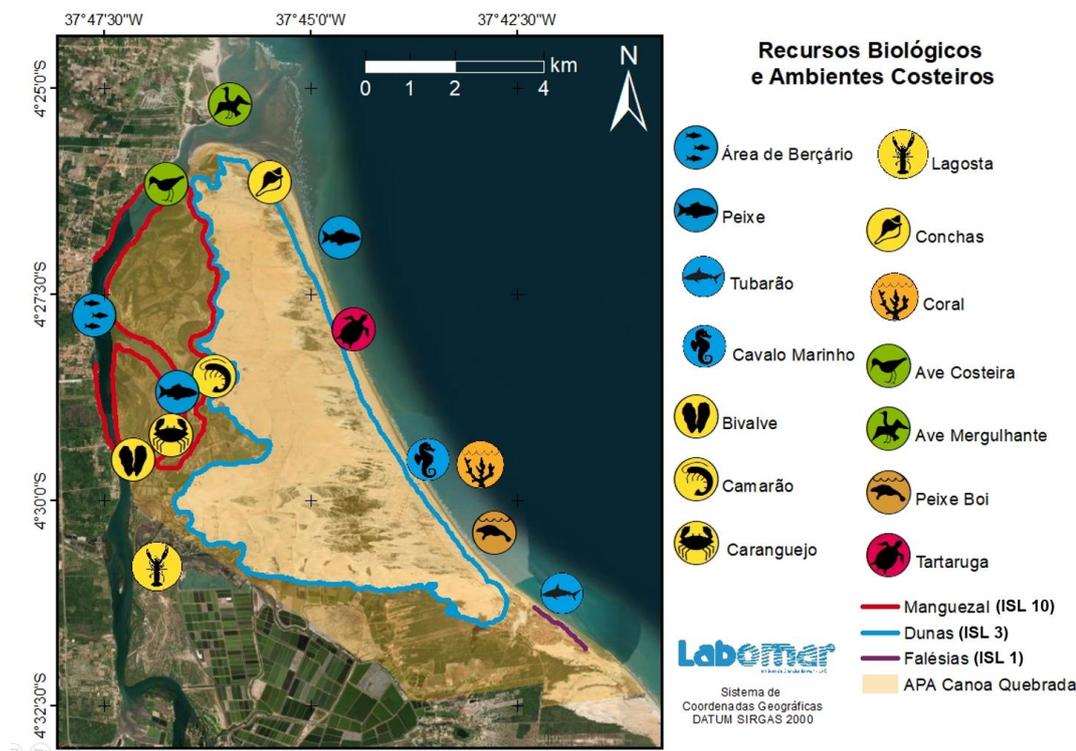


Figura 15: Recursos Biológicos da região da APA Canoa Quebrada.

Recursos de Uso Humano

Diferente da região metropolitana de Fortaleza, a APA de Canoa Quebrada não apresenta taxa elevada de ocupação desordenada, porém possui loteamentos residenciais e é uma região que possui atrativos turísticos. O Quilombo do Cumbe, presente na APA da Canoa Quebrada, abriga em torno de 105 famílias remanescentes de quilombo é um povoado que possui aspectos culturais relacionados com os recursos naturais, sendo muito praticadas as atividades de mariscagem, agricultura de subsistência e pesca artesanal, com isso, é possível verificar a presença de embarcações, mesmo que de pequeno porte (Santana et al., 2015; Queiroz et al, 2016; Sampaio, 2020).

Com o derramamento de óleo ocorrido, a pesca foi interrompida, principalmente durante os primeiros meses após o acidente, assim como as coletas de mariscos e caranguejos, trazendo prejuízos tanto econômicos, para renda da população que sobrevive da pesca, assim como à segurança alimentar da população tradicional. Além disso, no rio

Jaguaribe há um criadouro de lagostas que foi atingido pelo óleo, também causando danos econômicos na área privada⁵(Silva, 2021).

A presença de óleo nas praias, manguezais e estuários prejudicou a pesca e coleta de organismos como crustáceos e bivalves pelas populações tradicionais. Após dois meses do início do aparecimento de óleos nas praias, o estado do Ceará apresentou manchas de óleo combustível degradado com maior intensidade, reduzindo e suspendendo, em algumas áreas, a pesca artesanal, principalmente no município de Aracati, que abriga a APA da Canoa Quebrada. A venda dos produtos pesqueiros foi suspensa, uma vez que a presença do óleo espantou os compradores, entretanto, as populações tradicionais continuaram consumindo os peixes, mariscos e caranguejos (Silva, 2021). Na margem leste do rio Jaguaribe, a população da comunidade Jardim apresentou redução de 65 para 15 quilos de mariscos comercializados por semana, afetando economicamente a população (Sales, 2020).

Os organismos mais coletados são caranguejos-uçá e guaiamum, sendo que este último é destinado ao comércio externo, e não para alimentação própria, devido ao seu maior valor no mercado. Os recursos pesqueiros mais consumidos e comercializados são os bagres (*Sciade sherzbergii*), tainhas (*Mugil brasiliensis*), pescadas (*Cynoscion acoupa*), camurim (*Centropomus parallelus*) e carapebas (*Diapterus auratus*) (Santos, 2018). Além disso, as espécies vegetais de manguezal mangue-manso (*Laguncularia racemosa*) e sapateiro (*Rhizophora mangle*) são utilizadas como recursos de provisão para construção de canoas e casas no Quilombo do Cumbe (Santos, 2018).

Nos aspectos culturais, existem tradições da Comunidade Quilombola do Cumbe, que envolvem diretamente o ambiente, como por exemplo a Festa no Mangue, que consiste em trilhas ecológicas com visitação nas dunas, Rio Jaguaribe e limpeza do manguezal. Assim como o costume de ‘comer no mato’, em que as famílias se reúnem no manguezal para realizar suas refeições (Santos, 2018). Além disso, na região pode-se encontrar 70 sítios arqueológicos de vestígios de ocupação da população antes da chegada dos invasores europeus, os quais não foram contaminados pelo óleo. Existe ainda um monumento religioso, a Santa Cruz, com mais de 4m de altura, local de orações e

⁵Parecer Técnico e Científico produzido no âmbito da Ação Civil Pública n.º 0801648-52.2020.4.05.8100, que tramita sob o Juízo da 8ª Vara Federal do Ceará/TRF-5

promessas pela população (Xavier, 2013), este monumento fica localizado nas dunas presentes no Cumbe, onde foram encontrados vestígios de óleo.

Na região do Jaguaribe pode-se encontrar criadouros naturais de lagostas e fazendas de carcinicultura (Silva, 2021). A atividade de carcinicultura é a maior área deste tipo de empreendimento no estado, sua criação ocorreu nas décadas de 1970 e 1980, com viveiros estendendo-se por 2km² dentro da área da APA. Nesse sentido, a carcinicultura depende da boa qualidade ambiental da APA, mas também causa impactos, tanto pelo desmatamento quanto pelo descarte de efluentes no rio Jaguaribe (ainda que maiores instalações estejam fora da área delimitada pela UC). Os efluentes da carcinicultura são despejados sem qualquer tipo de tratamento, podendo causar alteração no equilíbrio do ecossistema, por meio de eventos de eutrofização, depleção de oxigênio e contaminação do sedimento e da biota, inclusive por Hg (Lacerda et al., 2008). Na região do Baixo Jaguaribe há a presença de contaminantes advindos da agricultura, como pesticidas e fertilizantes, de classe I e II de toxicidade, ou seja, extremamente tóxicos e altamente tóxicos (Gama et al., 2013). Dessa maneira, estas diferentes fontes de contaminação, somadas com o impacto do óleo sobre o ambiente em que as fazendas estão inseridas, podem provocar impactos cumulativos na biota e no sedimento do local.

A economia local também possui grande dependência do setor turístico, recebendo cerca de 300 mil turistas anualmente (Souza Neto, 2015; Santos, 2018). O estado do Ceará apresentou uma redução de ganhos econômicos envolvendo reservas em hotéis (-0,68%), valores acumulados dos recursos pesqueiros (-0,78%) e serviços alimentares (-0,76) (Ribeiro et al., 2020). A região possui diversos atrativos turísticos, como a recreação em praias, a beleza cênica e a culinária local, todos estes fatores foram afetados pela presença do óleo no ambiente. Não houve interdição da praia de Canoa Quebrada, entretanto a SEMACE orientou que os banhistas não entrassem no mar em áreas com presença de óleo (O Povo, 2019).



Figura 16: Recursos de Uso Humano na região da APA Canoa Quebrada.

5.2.2 Reserva Extrativista Delta do Parnaíba

Linha de costa

A linha de costa é englobada pela Área de Proteção Ambiental do Delta do Parnaíba, onde a RESEX está inserida, e é uma região com ambientes de dunas (ISL 3), praias (ISL 4), afloramentos rochosos (ISL 1), tabuleiros (ISL 3), restingas (ISL 3), apicuns (ISL 10), estuários (ISL 10) e manguezais (ISL 10). Os afloramentos rochosos apresentam valor paleontológico, geológico e arqueológico. A presença de rochas e manguezais favorece para o maior abrigo do ecossistema, o que contribui para o aumento da produtividade (ICMBio, 2020). A Unidade de Conservação também engloba uma extensa área de praia arenosa (ISL 4), na porção inserida no litoral do estado do Piauí, na cidade de Parnaíba, onde pode ser observada a presença de *beach rocks* (ISL 6), já em Luis Correia existem recifes de arenito (ISL 9) e dunas (ISL 3) na porção terrestre.

Recursos Biológicos

O Delta do Parnaíba possui uma área de manguezal expressiva, sendo um território de grande importância ecológica e biológica. Este ecossistema configura um expressivo estoque de carbono azul⁶, além disso a área permite o descanso e alimentação de aves marinhas e migratórias (Crespo et al., 2021; ICMBio, 2020). O complexo estuarino da região possui função de berçário e zona de alimentação e reprodução para inúmeras espécies, alavancando a sua importância (ICMBio, 2020).

Ao longo da costa piauiense, há vegetação de restinga, podendo ser classificada como formações campestres, arbustivas e arbóreas (Santos-Filho et al., 2010), onde podem ser observadas espécies de como palmeiras-tucum (*Astrocarium vulgare*), cajueiros (*Anacardium occidentale*) e carnaúbas (*Copernicia prunifera*) (Guzzi et al., 2015). A região praial também é habitat de diferentes espécies de aves, tanto residentes como migratórias, entre as migratórias pode-se citar as seguintes espécies batuiuçu-de-axila-preta (*Pluvialis squatarola*), vira-pedras (*Arenaria interpres*), maçarico-grande-de-perna-amarela (*Tringa melanoleuca*), maçarico-rasteirinho (*Calidris pusilla*), maçarico-branco (*Calidris alba*), batuíra de bando (*Charadrius semipalmatus*), batuíra de coleira (*Charadrius collaris*), maçarico-galego (*Numenius phaeopus*), maçarico pintado (*Actitis macularius*) e maçariquinho (*Calidris minutilla*) (Guzzi et al., 2015).

A região é rica em recursos pesqueiros como camarões, mariscos, ostras, caranguejos e peixes, estes últimos estão presentes em abundância bagres, robalos, tainhas, manjubas e pescada. A espécie de primata *Alouatta belzebul ululata*, popularmente conhecido como Guariba ou Bugio, é uma espécie ameaçada de extinção e é protegida pela área da Reserva Extrativista Marinha Delta do Parnaíba. Assim como a espécie de peixe-boi-marinho *Trichechus manatus manatus* e o boto-cinza *Sotalia guianensis* também presentes na região da APA Delta do Parnaíba. Também existem aves ameaçadas de extinção protegidas na UC, como o maçaricos-de-papo-vermelho (*Calidris scanutus*), maçaricos-rasteirinho (*Calidris pusilla*), maçaricos-de-costas-brancas (*Limnodromus griseus*) e a espécie endêmica de Mata Atlântica maria-do-nordeste

⁶ Carbono azul é o carbono estocado por ecossistemas marinhos e costeiros, como manguezais e prados de gramíneas marinhas, os quais sequestram e estocam mais carbono do que ecossistemas terrestres. (IUCN, 2017)

(*Hemitriccus mirandae*) (ICMBIO, 2018 – Lista de Espécies Ameaçadas; ICMBio, 2020).

Além disso, a porção praial da APA é um ambiente utilizado como área de descanso, alimentação e reprodução de todas as espécies de tartaruga-marinha com distribuição no Brasil, como a tartaruga-verde (*Chelonia mydas*), a tartaruga-caebçuda (*Caretta caretta*), a tartaruga-de-pente (*Eretmochelys imbricata*), a tartaruga-oliva (*Lepidochelys solivacea*) e a tartaruga-de-couro (*Dermochelys coriácea*) (ICMBio, 2020). A região marinha da APA também abriga espécies de tubarões como o tubarão-martelo-cortado (*Sphyrna lewini*) e o cação-azeiteiro (*Carcharhinus porosus*); já as espécies de peixes ameaçados incluem fidalgo (*Ageneios usinermis*), camurupim (*Megalops atlanticus*), mero (*Epinephelus itajara*), cavalo-marinho (*Hippocampus reidi*).

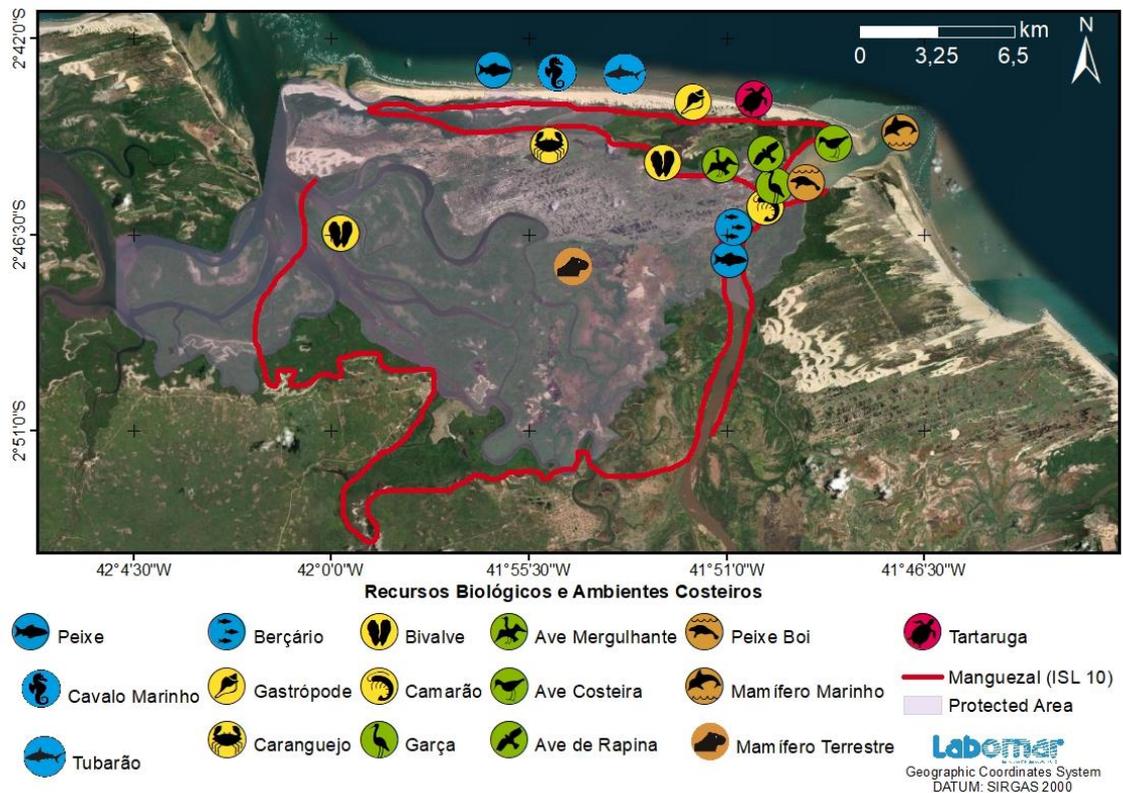


Figura 17: Recursos Biológicos da região da RESEX Delta do Parnaíba.

Recursos de Uso Humano

A RESEX do Delta do Parnaíba foi criada em 2000 para atrelar a conservação do local com as necessidades das populações tradicionais. A RESEX engloba quatro povoados de populações tradicionais, Canárias, Passarinho, Torto e Caiçara, que juntam

somam 2500 habitantes (Olivindo e Fernandes, 2015). Nesta região estão englobados os municípios de Ilha Grande no Piauí, Araisos, Tutóia e Água Doce do Maranhão. Assim, a população destes municípios é de aproximadamente 126 mil habitantes, sendo que 4,5% atuam como pescadores artesanais registrados no Ministério de Pesca e Agricultura (Crespo et al., 2021; IBGE, 2021). Ademais, de acordo com a colônia de pescadores dessas localidades, 10% dos pescadores utilizam a coleta de caranguejo, principalmente do gênero *Ucides*, para complementar a renda (Crespo et al., 2021).

Os recursos pesqueiros são fundamentais para movimentação da economia da RESEX, existe uma grande presença de bagres, robalos, pescada, serra, tainha e manjuba, além de mariscos, camarões, ostras e caranguejos. Grande parte dos recursos pesqueiros são tratados e vendidos na própria comunidade, enquanto outra parcela é transportada para o Porto de Tatus, no Piauí, podendo ser comercializados até em Parnaíba, os principais recursos pescados são peixes, crustáceos e moluscos. A população tradicional da ilha das Canárias também pratica a agricultura de subsistência, e alguns membros estão envolvidos com o turismo comunitário, voltado ao ecoturismo. O turismo comunitário consiste em uma categoria que se ajusta às necessidades e perspectivas da comunidade (Santos, 2018).

A APA do Delta do Parnaíba está inserida no roteiro turístico Rota das Emoções, que engloba outras Unidades de Conservação do Maranhão e do Ceará, a presença do óleo no nordeste brasileiro reduziu a busca por atrações de ecoturismo na região (ICMBio, 2020; Silva, 2021). O turismo abrange desde a visitação de sítios históricos, prática de esportes como *kitesurf*, atividades de observação de peixes-boi-marinho e cavalo-marinho, *birdwatching*, recreação nas praias, rios e lagoas interdunares e pesca esportiva (ICMBio, 2020). Além disso, os próprios moradores da Ilha das Canárias oferecem opções de turismo, como, por exemplo, passeios de *buggy*.

Dessa maneira, a presença do óleo na região teve impactos no setor turístico, a pesquisa de Ribeiro et al. (2020) demonstrou as quedas econômicas relacionadas às acomodações, ou seja, hotéis destinados a turistas, em que a costa do Piauí teve uma redução de 0,69%, Ceará 0,68% e do Maranhão 0,65%. Além disso, a Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Piauí, comunicou que praias de Peito de Moça, em Luís Correia, e Pedra do Sal, em Parnaíba estavam impróprias para banho devido a presença de óleo na região (SEMAR, 2019). Entretanto, na porção

maranhense do Delta do Parnaíba, apesar de haver sido constatada a presença de óleo, as praias não foram interditadas, pois não houve alteração na balneabilidade (SEMA, 2019).



Figura 18: Recursos de Uso Humano da região da RESEX Delta do Parnaíba.

6. Discussão

Apesar do derramamento de óleo ter ocorrido anos antes da coleta das amostras de sedimento, este compartimento ambiental permite o acúmulo de contaminantes orgânicos persistentes, além disso os hidrocarbonetos de petróleo são poluentes que possuem uma alta resistência, principalmente os HPAs (Lourenço et al., 2020). Além disso, é importante ressaltar que houve a chegada de óleo nas praias do nordeste, principalmente no Ceará, em 2022, o que pode ter influência sobre os resultados das amostras de sedimento, entretanto, estudos mostram que este óleo mais recente é oriundo de fonte distinta ao óleo de 2019 (Azevedo et al., 2022). Considerando a presença de impactos antrópicos gerados por fazendas de carcinicultura, despejo de efluentes, circulação de embarcações e a dimensão do sistema estuarino de cada região, era esperado a maior contaminação na região do Rio Jaguaribe, na APA de Canoa Quebrada, entretanto, alguns resultados mostram a maior contaminação para amostras do Delta do Parnaíba.

Em relação aos hidrocarbonetos alifáticos, os resultados da soma Σ C8-C40 mostram um menor contaminação nas amostras presentes na praia e na foz do rio, em que os pontos P2, P3 e P5 do Delta do Parnaíba apresentam maiores valores, enquanto os mais baixos foram os pontos P9 e P10. O somatório de HPAs no Delta do Parnaíba também possui menores valores para os pontos mais próximos a foz (P8, P9 e P10). Assim como em Canoa Quebrada os pontos P8 e P9 apresentaram valores mais baixos em comparação com os pontos na porção interna do estuário na soma de HPAs. Esta diferença entre as concentrações ao longo do estuário também foi observada pelo estudo de Santos, et al., (2019), no estuário dos rios Timonha-Ubatuba, inseridos na APA do Delta do Parnaíba.

Em outubro de 2019 foi realizada uma coleta de sedimento na porção praiial de Canoa Quebrada, em que o Laboratório de Contaminantes Orgânicos (LACOR) realizou análises químicas para quantificação de HPAs. Nesta análise foi relatada a presença de 8 compostos (Fluoreno, Dibenzotiofeno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo-z-antraceno e Criseno). A quantidade de compostos detectados é inferior àquela apresentada neste trabalho com amostras de 2022. Além disso a concentração dos compostos nas amostras de 2019 se mostram inferiores àquelas presentes neste trabalho, exceto pelo Fenantreno, em que em 2019 apresentou 11,56 ng/g e em 2022 mostrou a média de 6,9 5ng/g. Os valores baixos nas concentrações das amostras de 2019 podem ser justificadas pela granulometria do sedimento, já que areias retém menor quantidade de contaminantes. Além disso, o óleo derramado foi encontrado em grandes porções, como *tarballs* (pedaços de óleo cru ou material refinado pesado que passou por processos intempéricos), sendo assim pode ter sido retirado durante o peneiramento no início das análises químicas do sedimento, diminuindo assim sua concentração no resultado final. A razão diagnóstica para HPAs (Ant/Ant+Phe) das amostras de 2019 indicam fonte petrogênica, assim como o resultado desta razão para as amostras aqui analisadas.

Estudos sobre a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento, mostram valores mais altos quando comparados com os obtidos neste trabalho. No estudo de Soclo et al (2000), as amostras que foram coletadas perto de portos marítimos, com alto fluxo de embarcações e despejo de efluentes, mostram valores variando de menos e 4 ng/g a mais de 1400 ng/g. Já as amostras de sedimento costeiro apresentaram um intervalo mais próximo ao encontrado neste trabalho: 25 – 120 ng/g. Além disso, o trabalho de Santos et al (2019), realizado no estuário dos rios Timonha-Ubatuba, mostram

concentrações similares aos valores aqui relatados de HPAs totais em sedimento, variando de 22.5 até 228.2 ng/g.

Por outro lado, para os hidrocarbonetos alifáticos o trabalho de Santos et al (2019), mostra concentrações superiores aos valores aqui relatados, variando de 754,3 a 6026,9 ng/g. Neste mesmo trabalho, os valores para C29 a C31 se mostraram mais altos, assim como os dados aqui analisados, sendo relacionado com a fonte alóctone derivada de ceras de folhas de plantas superiores (Santos et al., 2019).

As razões diagnósticas de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos permitem a análise destes poluentes a fim de entender a sua origem e degradação (Andrade et al, 2019). As razões Pri/n-C17 e Phy/n-C18 mostraram uma maior degradação dos hidrocarbonetos encontrados nas amostras de sedimento de ambas as regiões, podendo ser relacionada com o período de tempo desde o derramamento até a coleta das amostras. Ademais, as concentrações hidrocarbonetos alifáticos de peso molecular mais baixo são menores em comparação com as moléculas mais pesadas, isso pode ser justificado pelos processos intempéricos e a menor resistência dessas moléculas (Lourenço et al., 2020).

Os resultados da CPI indicam fonte biológica da matéria orgânica formadora dos hidrocarbonetos alifáticos, exceto pelos pontos P3 e P5 de Canoa Quebrada. Nesse contexto, a razão LMW/HMW dos HPAs também corrobora para origem pirogênica em todas as amostras do Delta do Parnaíba, e maioria das amostras de Canoa Quebrada, exceto duas que apresentaram origem petrogênica. A origem petrogênica pontual pode ser ocasionada por fontes locais de contaminação, como por exemplo despejo de efluentes, combustíveis, podendo ser advindo tanto das ocupações próximas à margem do rio Jaguaribe, quanto pelo fluxo de embarcações no local (Sampaio, 2020; Silva, 2021). Outros estudos também mostram uma mistura em relação as fontes natural ou petrogênica/antrópica realizada por razões diagnósticas (Cavalcante et al., 2008, 2009; Sodré et al., 2017; Santos et al., 2019)

A razão diagnóstica de Pristano/Fitano indicou origem petrogênica na maioria dos pontos em ambos os locais de estudo, o que é suportado também pelas razões Antraceno/Antraceno+Fenantreno e Fluoranteno/Fluoranteno+Pireno, ambas indicam origem petrogênica para uma grande quantidade de amostras. Em relação às razões de HPAs citadas, a origem pirogênica foi evidenciada para as amostras P3 e P5 de Canoa Quebrada, correspondendo com os resultados da CPI para os mesmos pontos. Além disso,

os outros pontos em que a razão indicou origem pirogênica, são pontos mais próximos a foz e na zona praias, do Delta do Parnaíba (P8, P9, P10) e de Canoa Quebrada (P8 e P10), respectivamente. A origem pirogênica pode estar relacionada com a queima de biomassa e de combustíveis fósseis, principalmente pelo uso de embarcações em ambas as áreas de estudo. Estes resultados também podem ser justificados pela diferença na granulometria das amostras, considerando que ambiente com predominância de areia muito fina, lama e matéria orgânica tendem a acumular mais contaminantes orgânicos persistentes do que os locais com areia mais grossa, como no caso de praias e zonas próximas, sob maior influência do ambiente marinho (Gong, et al., 2014).

A presença de óleo em sedimento pode estar associada a diferentes formas de contaminação, como a penetração dos contaminantes em diferentes profundidades da coluna sedimentar, de acordo com as características sedimentológicas, afetando a infauna de cada ambiente. Além disso, eventos como tempestades, correntes e ondas mais fortes podem provocar a ressuspensão do sedimento, o que leva a contaminação da coluna d'água e partículas em suspensão pelos HPA e hidrocarbonetos alifáticos. Dessa maneira, existe um grande risco de contaminação da biota por essa via, principalmente os organismos filtradores, como o caso de bivalves (Gong et al., 2014).

Entretanto o óleo que atingiu a costa nordestina em 2019 possui características físico-químicas que o classificam como mousse, devido a ocorrência de processos intempéricos como a emulsificação (Rusiecki et al., 2022). Dessa maneira, a presença desse óleo denso no sedimento, principalmente na zona infralitoral, poderia levar a uma exposição dos organismos bentônicos, por contato direto com o óleo (Clement e John, 2022).

O derramamento de Exxon Valdez, ocorrido em 1989 no Alasca, teve acompanhamento de pesquisadores do NOAA, e dados confirmam a presença do óleo, 14 anos passados do acidente, com poucas alterações de área e massa, confirmando que o óleo residual ainda estava preso e soterrado, sendo trazido periodicamente às praias próximas a região (Lindeberg et al., 2018). Outro exemplo de persistência do óleo foi durante os episódios múltiplos de derramamento de óleo ocorridos na Guerra do Golfo, em 1991, quando poços e instalações de refino e armazenamento foram propositalmente avariados. Em 2019, resíduos de petróleo ainda podiam ser encontrados, mostrando ainda 'tapetes' de óleo com altas concentrações de hidrocarbonetos, ou seja, a degradação pode ser extremamente lenta e provocar a contaminação contínua do ambiente (Arekhi et al.

2020). Outra pesquisa, realizada pela Administração Estatal Oceânica da China, verificou que a contaminação do sedimento da Baía de Dalian por HPA, após um derramamento, apresentou maiores níveis após 3 anos, sendo superiores do que nos primeiros dias após o vazamento do óleo (Gu et al., 2021).

Os habitats costeiros possuem maior risco aos derramamentos de óleo pela possibilidade de serem atingidos diretamente pelo contaminante. Os ecossistemas abrigados possuem maior sensibilidade ao óleo em comparação com ambientes abertos, como costões rochosos e praias de alta energia, uma vez que a hidrodinâmica do local, como ação das ondas e do fluxo da maré, promove diferentes graus de exposição dos ambientes (Balogun et al., 2021). Nesse contexto, a presença de um maior fluxo de ondas promove a ressuspensão, transporte e acomodação de sedimentos, ocasionando na granulometria mais grossa, o que leva a uma menor retenção do óleo no ambiente mais exposto (Gundlach & Hayes, 1978).

A caracterização do substrato é importante para entender o comportamento do óleo no ambiente e por conseguinte atrelar as melhores medidas de manejo e mitigação. Em manguezais há a prevalência de sedimento fino, muito fino e lama, dessa maneira, o óleo pode ser enterrado ou ainda penetrar no sedimento, mesmo que em menores taxas quando comparado a substratos de cascalho (Gundlach & Hayes, 1978). Sedimentos inconsolidados promovem a entrada do óleo entre seus grãos, sendo que a penetração do óleo ocorre mais profundamente em ambientes com sedimentos grossos, enquanto nos sedimentos finos o contaminante permanece nos primeiros centímetros de substrato, podendo ser realocado para áreas mais profundas após a influência da biota, por meio da construção de tocas, por exemplo (NOAA, 2002). Nesse contexto, a predominância de areia fina, muito fina e lama nas amostras localizadas nas margens dos rios Parnaíba e Jaguaribe, pode promover uma maior retenção de contaminantes orgânicos. Além disso, a presença de lama pode provocar uma maior taxa de afundamento pelo acúmulo de água, o que torna mais difícil a retirada de possíveis manchas de óleo no local (Andrade, et al., 2019). Em manguezais o impacto da presença de óleo é maior devido à alta dificuldade em limpar essas regiões, desde o acesso até a própria locomoção no local, sendo extremamente dependente da maré (Yang et al., 2021). Dessa forma, os manguezais são habitats com sensibilidade 10, por serem abrigados, apresentarem sedimentos finos, lama e uma alta produtividade, assim, os impactos a longo prazo por conta do óleo são

potencializados. Existem, ainda, riscos de impactos causados pela própria limpeza realizada para retirada do óleo (NOAA, 2002).

Ao longo das margens do Rio Jaguaribe e do Rio Parnaíba existem ecossistemas de manguezal, os quais são habitat de diversas comunidades animais e vegetais. Nestes ambientes existe uma alta densidade de organismos aquáticos, terrestres, infauna e outros, o que promove uma maior sensibilidade à área (MMA, 2004). Assim, diversos organismos, como mariscos, aves, peixe-boi, tartarugas, caranguejos e peixes de fundo, possuem maiores riscos de contaminação, e além disso, por remanejarem o sedimento do local, podem contribuir com a maior penetração do contaminante no substrato e sua dissolução na coluna d'água (NOAA, 2002).

O risco dos recursos biológicos frente a derramamentos de óleo pode ser maior quando há uma grande quantidade de espécies em uma área relativamente pequena (Sardi et al., 2020). Além disso, alguns habitats como estuários, são ambientes críticos para múltiplas funções ecológicas, de modo que por isso podem estar susceptíveis a um maior fator de risco (Santana et al., 2015). Vale ressaltar que a presença de espécies raras ou ameaçadas de extinção, também potencializa a sensibilidade da área (MMA, 2004).

Nesse sentido, os recursos biológicos da região da APA do Delta do Parnaíba são sustentados pelo próprio ecossistema com inúmeros igarapés e rios que formam áreas protegidas para reprodução e alimentação das espécies (ICMBio, 2020). Já a APA de Canoa Quebrada também possui uma alta taxa de biodiversidade, alavancada pela presença de espécies ameaçadas de extinção, tanto na zona estuarina, como aves e peixes migratórios, quanto na porção praias, pela presença de tartarugas marinhas e peixes-boi, o que confere uma grande sensibilidade frente a derramamentos de óleo (NOAA, 2002; Azevêdo, 2007; Pinheiro et al, 2018).

Tanto na APA de Canoa Quebrada quanto na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba, muitas das espécies como, por exemplo, mariscos, ostras, caranguejos e peixes, são extraídas como recurso para comercialização, fomentando a principal fonte de renda das populações tradicionais da Ilha das Canárias e do Quilombo do Cumbe, além disso, estes organismos também fazem parte da alimentação diária destas populações (ICMBio, 2020; Silva, 2021). O derramamento de óleo ocorrido em 2019 provocou impactos no setor pesqueiro, uma vez que mais de 500 mil pescadores e pessoas relacionadas com essa atividade, de todo o nordeste brasileiro, foram afetados (Magris e Giarrizzo, 2020),

apresentando redução e até paralização de venda de pescados, tanto pela quantidade em quilogramas de pescado, quanto pelo preço do produto (Soares, et al 2020). Vale ressaltar, que os efeitos negativos do derramamento sob os recursos pesqueiros não se deram somente para os peixes, mas também englobaram impactos sobre caranguejos, ostras e mariscos, estes últimos, coletados principalmente pelas mulheres das populações tradicionais, também sofreram redução e suspensão de vendas, inclusive na APA de Canoa Quebrada (Araújo, 2020; Magris e Giarrizzo, 2020; Silva, 2021).

Na Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada houve redução do número de pescados e mariscos coletados e comercializados, afetando diretamente a renda da população tradicional que sobrevive desta atividade, em que a maioria dos entrevistados relatou uma redução de R\$ 100,00 a R\$ 300,00 reais mensais, sem o recebimento de auxílios econômicos do governo (Silva, 2021). Além disso, a população tradicional do quilombo do Cumbe continuou consumindo estes organismos coletados nos meses seguintes ao aparecimento do óleo na região (Silva, 2021).

O setor turístico é muito explorado no litoral nordestino, incluindo a APA de Canoa Quebrada e a RESEX Marinha do Delta do Parnaíba. O estudo de Magris e Giarrizzo (2020) mostrou que mais de 300 mil pessoas envolvidas no setor turístico do nordeste brasileiro foram afetadas pelos impactos do derramamento de óleo. Além disso, o estudo de Ribeiro et al. (2020) promoveu dados, por meio de um modelo econômico de equilíbrio geral computável, indicando que os estados que sofreram maiores impactos na atividade turística após o derramamento de óleo de 2019 foram Piauí, com redução 0,23%, Rio Grande do Norte (-0,16%), e Ceará (0,14%), apesar dos estados com maiores quantidades de óleo encontrado serem Alagoas, Pernambuco e Sergipe (Soares et al., 2022). Soares et al. (2020) evidenciaram que os locais com maior vulnerabilidade socioeconômica não são diretamente os locais com maiores quantidades de óleo encontrado nas praias e estuários, uma vez que muitos ambientes estuarinos, são locais de extração de recursos como caranguejo, ostras e sururus, e as populações extrativistas tiveram maior impacto nesse contexto. Ademais, muitos dos locais com maiores quantidades de óleo tiveram ambientes como recifes e praias mais afetados.

O Plano de Manejo da APA Delta do Parnaíba realizou uma análise de recursos e valores fundamentais, por meio de oficinas para levantamento de demandas, em que foram definidas as necessidades de planejamento, elencando prioridades no levantamento de análise de dados e estudos para subsidiar tomadas de decisão, como mapeamento e

estudo da contaminação de moluscos filtradores, além do planejamento estratégico para conservação da biodiversidade. A APA do Delta do Parnaíba provê diferentes serviços ecossistêmicos que contribuem para a resiliência do ambiente em que está inserido, pode-se citar como exemplo as belezas cênicas, o fornecimento de água potável, provisão de alimentos, contenção da erosão pelo papel dos manguezais e dunas da região, além da biodiversidade, configurando a conservação dos recursos genéticos (ICMBio, 2020). Com o derramamento do óleo, alguns dos serviços ecossistêmicos foram afetados, como por exemplo a beleza cênica, pela presença de óleo nas praias e no Rio Parnaíba, assim como nos manguezais, afetando a atividade turística na região, além da redução da provisão de alimentos pela contaminação de recursos pesqueiros pelo óleo.

Os recursos de uso humano, tais como a pesca artesanal, coleta de mariscos e caranguejos, a recreação em praias, dunas, além das usinas eólicas, foram afetados pelo derramamento de óleo no nordeste brasileiro. Assim, tanto a parte sociocultural, quando a socioeconômica das duas regiões sofreu impactos frente ao desastre, uma vez que a ligação das comunidades tradicionais com o meio ambiente é relacionada tanto com a provisão de alimentos, fonte de renda, além dos habitats costeiros serem áreas de recreação e eventos culturais das populações tradicionais. Ademais, a soma de impactos nos múltiplos alvos também são fatores que corroboram para exacerbar os prejuízos ambientais, sociais e econômicos, em especial nos ecossistemas estuarinos, caracterizados como ambiente de berçário para muitas espécies, com alta biodiversidade e necessidade de uma boa qualidade para manter os serviços ecossistêmicos.

Com isso, é de suma importância a análise de múltiplos alvos quando se trata de desastres ambientais como derramamentos de óleo, uma vez que há uma influência direta e indireta entre os elementos no ecossistema afetado, e o estudo restrito de alguns alvos é uma limitação para compreensão dos reais efeitos e danos de um derramamento. A presença de óleo no ambiente costeiro e estuarino afeta tanto os alvos ecológicos, quanto os socioeconômicos, de maneira integrada, uma vez que diferentes alvos socioeconômicos dependem da qualidade do ambiente, a qual está relacionada com os alvos ecológicos. Dessa maneira, é possível entender os impactos do óleo de forma mais abrangente e ao longo do tempo, o que leva a uma análise mais precisa e especializada, fomentando e direcionando ações de mitigação, assim como tomadas de decisão. Assim, a conservação é fundamental para estabelecer o equilíbrio ecológico e manter a

quantidade e qualidade dos recursos naturais presentes tanto na Área de Proteção Ambiental, quanto na Reserva Extrativista.

A presença de hidrocarbonetos de petróleo nas amostras de sedimento pode afetar os alvos socioambientais de ambas as regiões, como contaminação de espécies em risco de extinção, redução das atividades socioeconômicas voltadas a recursos ambientais, além da redução da qualidade ambiental que interfere em diferentes serviços ecossistêmicos. As maiores concentrações de hidrocarbonetos alifáticos na porção mais interna dos estuários pode ser um potencial meio de contaminação da biota presente na região, pelos processos de bioacumulação e biomagnificação. Dessa maneira, os recursos pesqueiros de ambos os locais de estudo apresentam risco de contaminação, o que pode ainda ser extrapolado para questões econômicas, da venda destes pescados, e de saúde pública, pela contaminação das populações tradicionais presentes nas Unidades de Conservação estudadas que se alimentam destes organismos.

Capítulo 2

1. Introdução

Derramamentos de petróleo são eventos que frequentemente ocasionam uma massiva contaminação por hidrocarbonetos. Além disso, o aporte de hidrocarbonetos para o ambiente pode se dar por outras fontes além do próprio petróleo e derivados (origem petrogênica), como queimadas de organismos vegetais (origem pirogênica), produção biogênica, por algas e plâncton, além de fontes naturais como fissuras no assoalho oceânico e erupções vulcânicas (Allen et al., 1970; Philips, 1985; Kennicutt et al, 1994; Kenicutt., 1995; Maioli, 2010). Porém, os derramamentos de petróleo por acidentes, naufrágios, explosões em plataformas, colisões e outros, provocam o despejo de uma carga elevada de hidrocarbonetos no ambiente, e o comportamento deste óleo no ambiente pode variar devido a diferentes fatores (Zychowski e Godard-Codding, 2016; Prince e Walters, 2022).

Os óleos pesados e densos tendem a decantar e entrar em contato com o sedimento, devido à sua característica hidrofóbica. Entretanto, após algumas alterações físico-químicas causadas por efeitos intempéricos, como evaporação, fotoxidação e biodegradação, estes compostos podem se tornar biodisponíveis tanto a partir do sedimento quanto da coluna d'água (Prince e Walters, 2022). O óleo que atingiu as praias e estuários do nordeste do Brasil em 2019 possuía alta densidade, e, portanto, com potencial para depositar-se no sedimento, não sendo possível observá-lo na superfície, diferentemente de manchas de óleo características de óleos leves (Lourenço et al., 2020). A contaminação dos sedimentos pelo óleo é de alta relevância para a compreensão dos impactos relacionados ao episódio ocorrido no litoral brasileiro, considerando que o ambiente sedimentar pode permitir uma maior persistência de hidrocarbonetos. Além disso, de haver a ocupação dos sedimentos por organismos bentônicos, podendo levar à exposição de grande número de espécies aos hidrocarbonetos (IPIECA, 2013).

O derramamento de óleo de 2019 atingiu diferentes ambientes costeiros, tais como praias e estuários, locais com alta biodiversidade, englobando desde crustáceos, moluscos, peixes a mamíferos aquáticos, aves e outros (Soares et al., 2020). Os organismos presentes no ambiente contaminado podem ser afetados diretamente pelo óleo, como por contato direto, ou ainda por meio da ingestão do próprio óleo ou de presas contaminadas, alguns ainda podem apresentar como via de ingresso a filtração, que combina as exposições pela respiração e alimentação (Neff, 2002, Sureda et al, 2013).

Como o óleo que atingiu a região NE estava associado ao sedimento, organismos bentônicos ou cujo hábito de vida é relacionado com o fundo podem apresentar maiores chances de terem sido contaminados pelo óleo (Gusmão et al. 2021).

O estudo da presença de contaminantes no meio ambiente envolve geralmente análises químicas de sedimento e água, entretanto estas análises não mostram a biodisponibilidade dos compostos (Vieira et al, 2021) nem seus efeitos tóxicos sobre a biota. Nesse sentido, dados de bioacumulação indicam com maior exatidão a biodisponibilidade de contaminantes, e quando obtidos para organismos de diferentes hábitos e níveis tróficos, permitem estimar melhor como os contaminantes se espalham no ambiente e na cadeia trófica. A bioacumulação pode ser avaliada juntamente com a análise dos efeitos adversos na biota (i.e. dados ecotoxicológicos) para determinação de níveis críticos de contaminação tanto no organismo, quanto no ambiente (Van der Oost et al, 2003).

Além disso, o estudo da bioacumulação fornece informações fundamentais para se estimar os riscos à saúde humana causados pela ingestão de organismos potencialmente contaminados. O consumo de alimentos contaminados é uma importante via de exposição dos seres humanos aos poluentes, incluindo aqueles de origem marinha e fluvial (Yap, et al., 2016). A ingestão de alimentos contaminados, tanto em curto quanto a longo prazo, pode causar problemas de saúde, variando desde problemas bioquímicos e celulares, tais como regulação enzimática, alterações metabólicas, psicológicas, comportamentais, cognitivas e reprodutivas, até mesmo câncer (Storelli, 2008; Liaoe Ping, 2003; Goyer et al., 2004). Assim, a ingestão de recursos pesqueiros contendo altas concentrações de HPA pode causar a intoxicação do consumidor. Oliva et al. (2017) analisaram 16 HPA em amostras de tecido muscular de quatro espécies diferentes de peixes estuarinos da costa argentina, e foram evidenciadas as classificações desde não poluídas até moderadamente poluídas.

Nesse contexto, a abordagem interdisciplinar conhecida como One Health, ou Saúde Única, se mostra relevante no estudo de temas complexos, tais como derramamentos de óleo. A abordagem multidisciplinar e interdisciplinar é essencial, uma vez que a saúde dos seres humanos está intrinsecamente relacionada com os animais e com o meio ambiente. Dessa maneira, o estudo de maneira integrada de diferentes esferas, engloba soluções sustentáveis para atingir segurança alimentar, por exemplo.

Os hidrocarbonetos presentes em petróleo são contaminantes orgânicos persistentes, que podem bioacumular e provocar diferentes tipos de efeitos sob o organismo. De acordo com a USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são considerados prioritários devido a sua persistência e toxicidade, e ainda, pelo menos metade destes tem potencial carcinogênico para seres humanos (IARC 2010). Estes compostos possuem a capacidade de se ligar a proteínas celulares e à própria molécula de DNA, assim provocando estresse oxidativo e mutações, respectivamente, os quais podem acarretar o desenvolvimento de câncer (IARC 2010).

Nesse contexto, o estudo de impactos em organismos expostos ao óleo, por meio dos biomarcadores bioquímicos, é de suma importância, pois são mostrados impactos precoces que podem provocar efeitos crônicos tanto no organismo contaminado, quanto nos seres humano que o consomem. Os biomarcadores podem ser definidos detectores de mudanças fisiológicas nas células, tecidos, órgãos e fluídos corpóreos dos organismos, devido a ação de xenobióticos ou alteração no meio que organismo se insere (Pikula et al., 2019). Assim, os biomarcadores analisados rotineiramente são capazes de detectar e avaliar diferentes vias metabólicas afetadas por xenobióticos, e podem ser estudados em uma gama diversa de organismos, pois as vias metabólicas em geral são conservadas durante o processo evolutivo. Assim, é de suma importância o estudo da contaminação por HPA em organismos, tanto para compreender e atestar os impactos sobre a biota e os ecossistemas aquáticos, quanto para estimar riscos a consumidores de topo de cadeia, como os seres humanos.

O derramamento de óleo no nordeste brasileiro atingiu inúmeras localidades, incluindo unidades de conservação - UC (IBAMA, 2020). As UC são locais ambientalmente protegidos por lei, variando seu nível de proteção de acordo com a sua categoria. Estas unidades também possuem como objetivo a proteção dos recursos ambientais com objetivo de manter a qualidade destes para as populações inseridas nos locais (Brasil, 2000); no caso das UC de uso sustentável, devem também garantir a sobrevivência e a saúde das populações humanas que habitam ou fazem uso dos seus recursos naturais. Nesse contexto, muitas populações tradicionais, como pescadores, marisqueiras, e comunidades quilombolas, possuem como fonte de subsistência a extração destes recursos tanto para venda, quanto para consumo próprio, o que eleva a o risco de exposição em caso de contaminação do pescado (Silva, 2021).

A alimentação humana, principalmente em zonas costeiras, engloba um maior consumo de organismos marinhos e estuarinos, como peixes, camarões, caranguejos e mariscos, devido ao acesso facilitado aos recursos e às características de determinadas populações da região (Silva, 2021). O consumo médio do brasileiro é de 9 kg de peixe consumidos por habitante em um ano, entretanto, populações tradicionais ribeirinhas podem chegar a consumir até 150 kg por ano (MAPA, 2021; Oliveira et al 2010). Assim, em alguns casos, populações tradicionais podem estar sob maior risco devido à ingestão de organismos potencialmente contaminados (Magalhães et al., 2022).

A avaliação da exposição a alimentos potencialmente contaminados engloba a análise de parâmetros como a frequência, intensidade e duração. Com isso, é possível elaborar cenários de exposição, facilitando a quantificação do risco, o que permite o embasamento para tomadas de decisão por parte do poder público, no contexto de formulação de medidas mitigatórias e políticas públicas voltadas à saúde das populações tradicionais (CETESB, 2001).

1.1 Comunidades Tradicionais

As comunidades tradicionais são grupos que se reconhecem culturalmente diferentes da sociedade, no contexto urbano-industrial, assim, a relação para com o meio ambiente é mais intrínseca e envolve a subsistência, como populações ribeirinhas, quilombolas, indígena e pescadores artesanais (Santos, 2018). Estas comunidades sofrem com impactos causados por empreendimentos e desastres ambientais que reduzem a qualidade ambiental e provocam alterações nas características socioculturais. Muitas dessas comunidades hoje estão abrigadas em UC ou usam recursos naturais dessas áreas, sendo altamente dependentes das áreas protegidas e da sua boa qualidade ambiental (Santos, 2018).

Nesta pesquisa foram considerados os cenários de exposição ao pescado contaminado para as comunidades tradicionais inseridas em duas Unidades de Conservação do litoral semiárido do nordeste, a Comunidade Quilombola do Cumbe, presente na Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada, e a Comunidade da Ilha das Canárias, presente na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba.

Comunidade Quilombola do Cumbe

A Área de Proteção Ambiental Canoa Quebrada foi instituída em 1998, enquanto a Comunidade Quilombola do Cumbe foi reconhecida na APA pela legislação no ano de

2002. O Cumbe está localizado a 12km de Aracati e possui 54 km², em 2016 era povoado por 135 famílias (Costa e Silva, 2016). Em 05 de dezembro de 2014, a Fundação Cultural Palmares reconheceu a comunidade como remanescente de quilombos por meio do Certificado de Autodeclaração (Oliveira, 2018).

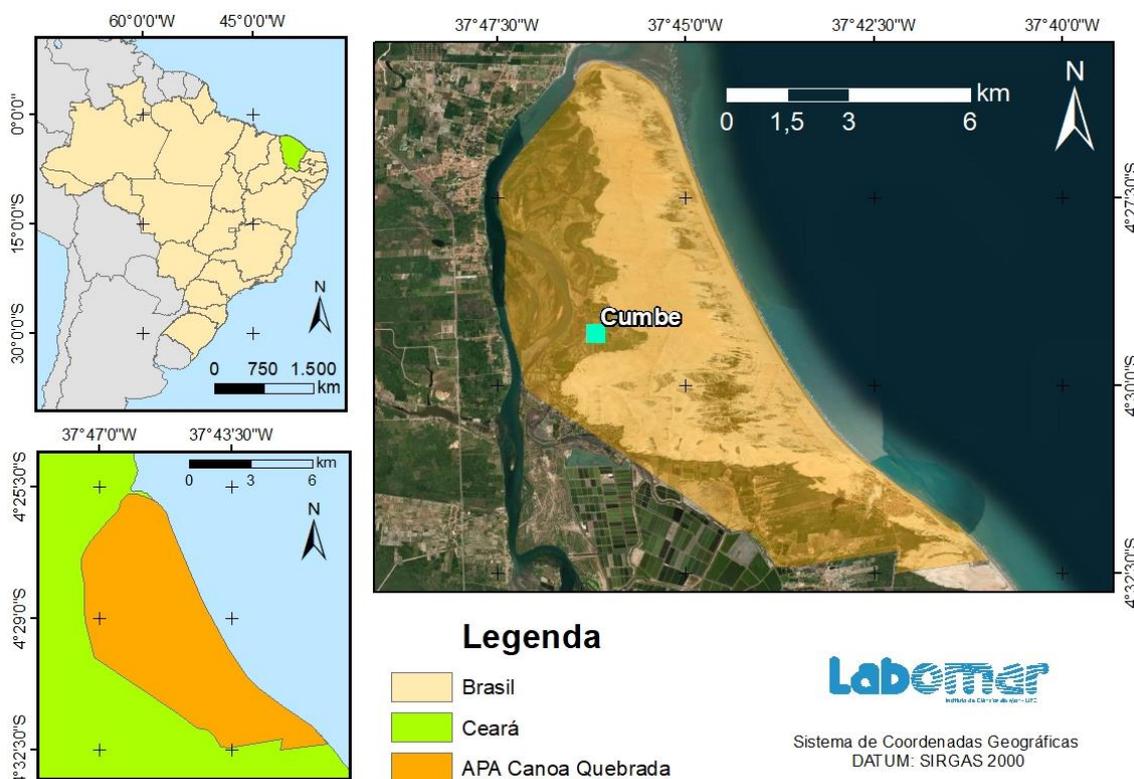


Figura 19: Localização da Comunidade Quilombola do Cumbe, inserida na Área de Proteção Ambiental de Canoa Quebrada.

Esta comunidade possui uma luta histórica pelo seu território em prol do manguezal, ecossistema intrinsicamente ligado aos aspectos sociais, culturais e econômicos do Quilombo (Maia, 2019). Existem duas associações no território quilombola, a Associação Quilombola do Cumbe (AQC) e a Associação de Moradores do Cumbe e Canaveira (AMCC), em que a primeira valoriza os costumes tradicionais da comunidade, enquanto a última é atrelada aos empreendedores, apoiando o modelo desenvolvimentista (Santos, 2018).

A presença de fazendas de carcinicultura na região gera conflitos entre os empreendedores e a Comunidade Quilombola, na medida em que os espaços foram ocupados, impedindo a livre circulação da comunidade pelo manguezal. Ademais, o funcionamento dos empreendimentos acarreta a contaminação do solo e da água, afetando os estoques pesqueiros utilizados para sobrevivência no Quilombo (Maia, 2019). As

usinas eólicas, em crescimento na região, também são empreendimentos impactantes para os moradores e o ambiente. A comunidade fazia uso de lagoas que se formavam entre as dunas, entretanto, após a instalação das torres de energia eólica houve um impacto na sedimentação natural do local e privatização do território, de modo que algumas destas lagoas não existem mais ou o acesso a elas é proibido (Santos, 2018; Maia, 2019). Assim, a ocupação do território por tais empreendimentos causa desestruturação ambiental, socioeconômica e cultural, o que ainda pode sofrer influência de desastres ambientais, como o óleo que atingiu a região em 2019.

A população tradicional do Quilombo do Cumbe possui como principais atividades produtivas a extração de recursos como peixes, mariscos e caranguejos, principalmente sururus e caranguejo-uçá. Além da agricultura e pecuária de subsistência, onde frutas leguminosas e animais de pequeno porte são cultivados (Maia, 2019). A coleta de caranguejos mostra-se como principal fonte de subsistência da população masculina, enquanto a mariscagem e o artesanato são as principais atividades das mulheres da comunidade. O artesanato engloba materiais como casca de coco, quenga e palha de carnaúba (Oliveira, 2018). Além disso, ocorrem atividades lúdicas no mangue, no rio Jaguaribe e na praia, principalmente por crianças, como barra-bola, carretilha, futebol, banho de rio, de mar e de lagoa (Oliveira, 2018). Existem costumes festivos, como os papangus, os quais se assemelham a espíritos da floresta que nutrem o local com alimentos (Oliveira, 2018).

Comunidade da Ilha das Canárias

A comunidade da Ilha das Canárias surgiu no ano de 1806, na região do Delta do Parnaíba, com a chegada de Chico Bezerra, marinheiro e pescador cearense que colocou o nome da ilha em homenagem às Ilhas Canárias, na Espanha, local de origem dos seus avós. Nesta ilha estão presentes diferentes comunidades, a de Canárias, Passarinho, Torto e Morro do Meio. Embora a ilha das canárias pertença ao município de Araiões, no Maranhão, grande parte da comunidade canárias usa recursos provenientes do Piauí, como em Tatus e Parnaíba, devido à proximidade (Meireles, 2012).



Figura 20: Localização da comunidade tradicional das Canárias, inserida na Reserva Extrativista Marinha do Delta do Parnaíba.

A comunidade da Ilha das Canárias, inserida na RESEX Marinha Delta do Parnaíba (e também na APA Delta do Parnaíba), possui tradicionalmente os hábitos da prática da pesca, coleta de caranguejo e moluscos. As técnicas utilizadas para a pesca são anzol e rede caçoeira, quando em alto mar, e anzol, puçá, curral, tarrafa e outros na pescaria no rio. Os pescadores possuem grande conhecimento da biologia e ecologia dos organismos, justamente por se relacionarem com isto em suas atividades diárias, sendo muitas vezes conhecimentos indispensáveis para o melhor aproveitamento dos recursos e garantia de alimento e renda da comunidade (Meireles, 2012).

2. Objetivo

O objetivo deste estudo é avaliar os impactos do óleo dentro de uma perspectiva de Saúde Única (One Health), ou seja, englobando as esferas dos ecossistemas, dos organismos e dos seres humanos. A perspectiva da Saúde Única considera danos ecológicos e riscos toxicológicos à saúde humana, com base em análises de bioacumulação de hidrocarbonetos e biomarcadores bioquímicos de efeito em recursos pesqueiros utilizados por populações tradicionais de duas UC costeiras e marinhas afetadas pelo óleo de origem misteriosa na costa do Nordeste: APA de Canoa Quebrada e RESEX Marinha do Delta do Parnaíba.

3. Materiais e Métodos

Em outubro e novembro de 2021, saídas de campo para as áreas de estudo (APA de Canoa Quebrada e do Delta do Parnaíba) foram realizadas para coleta de organismos marinhos e estuarinos usados na alimentação humana, sendo estes o bivalve sururu (*Mytella charruana*), o caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) e o bagre cinza (*Sciades herzbergii*).

As amostras de tecido (brânquias, e fígado ou glândula digestiva ou hepatopâncreas, e músculo) forneceram dados de bioacumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, por meio do método QUECHERS. Além disso, danos em nível bioquímico, através de biomarcadores de efeito (dano em DNA e lipoperoxidação) também foram medidos nos tecidos dos organismos estudados.

3.1 Organismos Utilizados

3.1.1. Caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*)

A espécie *Ucides cordatus*, ou caranguejo-uçá, pertence à ordem *Decapoda* e infraordem *Brachyura*, ocorre na região intertidal, ou seja, entre os níveis de maré baixa e alta, em ambientes estuarinos associado a manguezais (Pinheiro e Fiscarelli, 2001). O caranguejo-uçá tem hábito alimentar herbívoro, consumindo folhas senescentes das espécies vegetais de manguezal, retornando os nutrientes e matéria orgânica ao sedimento por meio de suas excretas (Pinheiro e Fiscarelli, 2001). Ademais, estes organismos participam indiretamente da ciclagem de nutrientes por meio da construção de tocas e galerias, que remobilizam os sedimentos (Neto, 2004).

O caranguejo-uçá é uma espécie de grande importância cultural e econômica, principalmente nas regiões norte e nordeste do Brasil, onde populações tradicionais coletam esta espécie tanto para alimentação própria, quanto para fomentar a renda pela venda dos organismos (Pinheiro e Fiscarelli, 2001). Vale ressaltar que o extrativismo desta espécie pode ser realizado por meio de práticas manejo adequado, respeitando as leis de defeso, considerando a baixa taxa de crescimento desses organismos, atrelada ao alto consumo antrópico, com objetivo de manter a preservação da espécie (Pinheiro e Fiscarelli, 2001).

A Instrução Normativa nº5 de 2004 do Ministério do Meio Ambiente delimita espécies de invertebrados aquáticos e peixes ameaçados de extinção e espécies sobreexploradas ou ameaçadas de sobreexploração, incluindo o caranguejo-uçá. Dessa

maneira, existe a proteção dessas espécies no período reprodutivo, em que os organismos estão mais vulneráveis. Representa um período do ciclo de vida essencial para a perpetuação da espécie, assim como o uso de produtos químicos e ou armadilhas para a captura dos animais (Crespo et al., 2021).

A espécie pode ser afetada pela contaminação da água e ou do sedimento, por metais, agrotóxicos, hidrocarbonetos e outros produtos químicos, pois estes contaminantes prejudicam as taxas de crescimento, frequência de desova, sobrevivência larval, e também podem bioacumular e biomagnificar, prejudicando quem sobrevive da coleta e consumo desses animais (Neto, 2004). *U. cordatus* tem sido utilizada como espécie bioindicadora para avaliação do status de contaminação do ambiente de manguezal em que está inserida, além de auxiliar no diagnóstico de impactos antrópicos (Pinheiro, 2013). O trabalho de Banci et al (2017) evidenciou por meio de análises genéticas, o impacto de metais pesados sobre *U. cordatus*, o qual pode acumular contaminantes no hepatopâncreas (Ahearn, et al, 2004), enfatizando a relevância do processo de bioacumulação, apesar das concentrações encontradas estarem abaixo dos valores de risco para consumo determinados por órgãos ambientais (Harris e Santos, 2000). Outros estudos mostram concentrações mais altas de metais em amostras de músculo e brânquias de *U. cordatus* coletados em locais impactados, quando comparados com os organismos coletados na área controle (Harris e Santos, 2000).

3.1.2 Bagre (*Sciades herzbergii*)

Os bagres, peixes da família Ariidae, podem habitar ambientes litorâneos, estuarinos e fluviais de regiões tropicais e temperadas (Marceniuk, 2005). Este grupo de organismos apresenta porte médio a grande, e a diferenciação entre as espécies se dá pela análise de algumas estruturas morfológicas, tais como placas de dentes associadas ao vômer, placas acessórias, acúleos das nadadeiras dorsal e peitoral desenvolvidos, ausência de escamas e outros (Marceniuk, 2005).

A espécie *Sciades herzbergii*, também conhecida como bagre cinza, tem como habitat o ambiente estuarino, e é bem distribuída ao longo dos estados nordestinos (Ribeiro et al., 2012). Estes organismos são K estrategistas, e o estudo de Queiroga (2012) evidenciou que o período reprodutivo das fêmeas da espécie *Sciades herzbergiise* dá entre os meses de dezembro e março, o que coincide com o início do período chuvoso na região nordeste. Além disso, os machos possuem o comportamento de carregar os ovos fecundados na boca (Chaves, 1994).

Os bagres são peixes bentônicos e onívoros, assim, se alimentam dos recursos disponíveis, como Osteichthyes, Polychaeta, Oligochaeta, fragmentos de algas e Platyelminthes, mas são especialistas na predação de Decapoda (Krumme et al. 2008; Ribeiro et al., 2012). Dessa maneira, o hábito alimentar é um fator que pode aumentar os riscos de exposição a contaminantes (Yahia e Elsharkawy, 2014). Apesar de não apresentarem alto valor comercial, os bagres cinza são uma importante fonte de proteínas, sendo consumidos pelas populações tradicionais, para subsistência, devido a sua alta abundância em estuários (Queiroga *et al.*, 2012). Os bagres são organismos analisados em pesquisas de avaliação de contaminação, e já foi observada a bioacumulação de mercúrio (Hg) nos músculos, apresentando valores superiores a outros organismos no estuário do Rio Jaguaribe, variando de 9,7 a 66,1 ng.g⁻¹ (Costa, 2009; Santana et al., 2015). Além disso, a bioacumulação em músculos de bagre também foi evidenciada para substâncias advindas da metabolização de pesticidas, mostrando a importância da análise de risco a saúde humana pela ingestão desses organismos (Santana *et al.*, 2020).

3.1.3 Sururu (*Mytella charruana*)

Os bivalves são organismos com relevância ambiental, muitos são utilizados como espécies sentinelas em monitoramentos ambientais, uma vez que o hábito alimentar de filtração configura uma via de potencial contaminação por xenobióticos, além do seu papel dentro da cadeia trófica, possibilitando estudos de biomagnificação (Nasci et al., 2002; Viarengo et al., 2007). Ademais, essa classe de animais também apresenta importância social, pois são um recurso alimentar de valor nutritivo aos seres humanos, possuindo valor cultural, principalmente às comunidades extrativistas (Boffi, 1979; Oliveira, 2018). Nestas comunidades, a coleta de bivalves tem por objetivo a subsistência e a complementação da renda, pela venda dos organismos, portanto, também possui relevância econômica.

A espécie *Mytella charruana*, é naturalmente distribuída nas regiões costeiras da América Central e América do Sul, e vive enterrada no sedimento, nos primeiros 10 cm de profundidade, geralmente em grupos de indivíduos unidos pelos fios do bisso. A média de comprimento das conchas é de 3 a 5cm, e o exterior das conchas possui coloração escura, próximo ao marrom (Yuan et al., 2010).

Os sururus são espécies consideradas eurialinas, uma vez que podem ser encontrados nos ambientes estuarinos, com uma variação de salinidade, porém não estão presentes em águas estritamente doces (Puyana et al., 2012). Estes organismos habitam

praias lodosas e manguezais, entretanto apresentam uma menor tolerância em ambientes com baixa temperatura (Maioli et al., 2010). Nesse contexto, a espécie é altamente difundida no nordeste brasileiro, onde é popularmente conhecida como sururu, o qual configura um recurso alimentar pertencente à cultura nordestina.

3.2 Amostragem

A coleta na APA Canoa Quebrada ocorreu nos dias 28 e 29 de outubro de 2021, no dia 28 os peixes e sururus foram coletados por um pescador e uma marisqueira do Quilombo do Cumbe, respectivamente, e os caranguejos foram coletados no dia 29. Os pontos de coleta dos organismos estão indicados no Mapa I. Em cada área de estudo foram coletados 10 indivíduos de peixes bagre pelo uso de linha e anzol, 10 caranguejos-uçá e 2kg de sururus coletados a mão.

Por outro lado, a coleta na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba foi realizada no dia 27 de novembro de 2021, e os locais de amostragem estão indicados no Mapa II. Todos os organismos foram embalados em papel alumínio rinsado com acetona e transportados em um recipiente de isopor com gelo.

Imediatamente, os organismos foram congelados em campo para posterior filetagem, tendo sido avaliados amostrados fígado, músculo e brânquias dos peixes (*Sciades herzbergii*); hepatopâncreas, músculo e brânquias dos caranguejos (*Ucides cordatus*); e glândula digestiva, brânquias e organismo inteiro, no caso dos sururus (*Mytella charruana*). Os órgãos e tecidos extraídos foram armazenados em ultrafreezer (-80°C) para posterior análise química (QUECHERS) e de biomarcadores (dano no DNA e LPO).

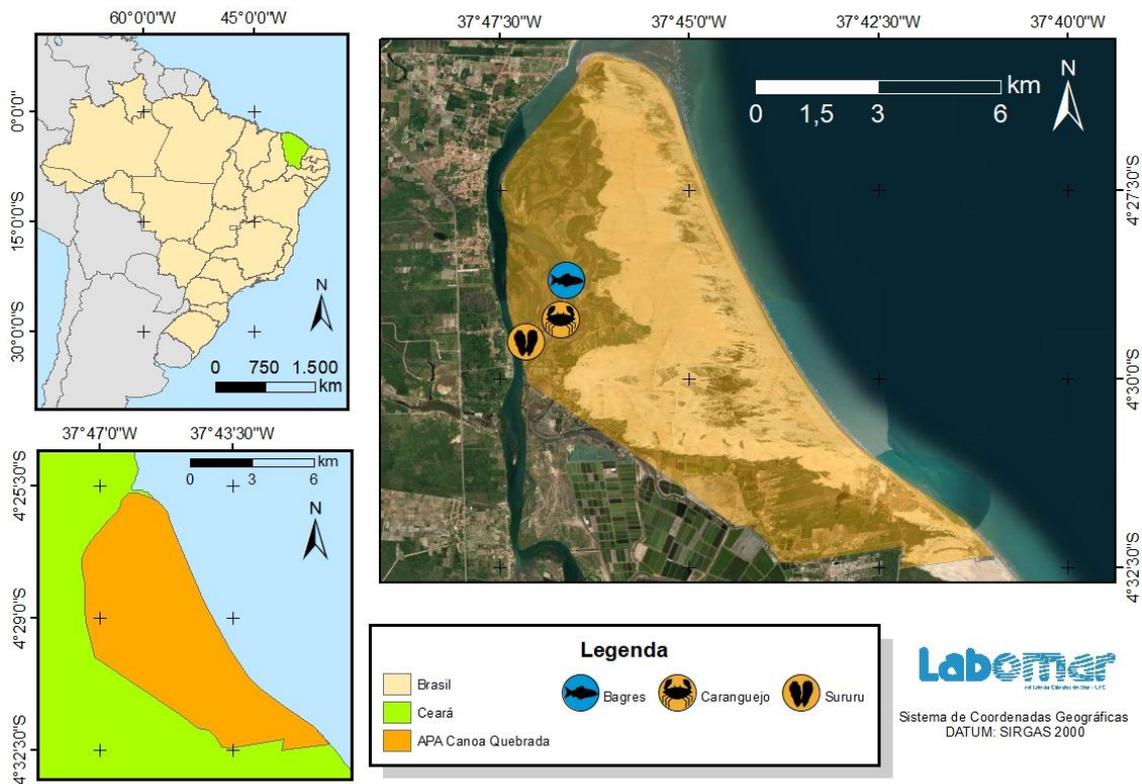


Figura 21: Pontos de Amostragem de Organismos na APA de Canoa Quebrada.



Figura 22: Pontos de Amostragem de Organismos na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba.

3.3 Análises Químicas

Os dados aqui obtidos serão comparados com as análises das amostras de sedimento descritas na seção 4.2 do Capítulo I, para uma fundamentação e ampliação da discussão dos resultados, considerando a relação dos organismos consumidos com o ambiente bentônico.

3.3.1 Níveis de HPAs (QUECHERS)

O método QUECHERS foi desenvolvido no LACOR (Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos) da Universidade Federal do Ceará, e tem como objetivo a extração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Primeiramente são pesados 5g de amostra, nesta pesquisa utilizou-se músculo dos organismos *S. herzbergii* e *U. Cordatus*, e organismo inteiro de *M. charruana*. A fase de extração consiste na adição de 10ml de acetonitrila na amostra homogeneizada, em seguida a etapa de partição é caracterizada pela adição de sais, sendo estes 4g de sulfato de magnésio e 1g de acetato de sódio, com objetivo de causar o 'saltout'. Assim, após agitação em vórtex e centrifugação (8min à 2000rpm) há separação da fase orgânica no sobrenadante.

A fase seguinte, do *clean up*, consiste na retirada de 1 ml da porção orgânica da amostra e adição de sais de sulfato de magnésio (150 mg) e amins primárias e secundárias – PSA (150 mg). A amostra então é novamente centrifugada (10 min à 2000 rpm). Por fim, 100 uL do extrato limpo é coletado em vial e armazenado em freezer (-20°C) para posterior análise em cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massa.

Para *Quality Assurance* e *Quality Control* foram realizados brancos, os quais passam por todos os procedimentos do método, entretanto, sem a amostra de tecido. Os padrões certificados utilizados foram obtidos pela Sigma Aldrich (EPA 8310 PAH Mix, 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em benzeno:diclorometano (50:50); EPA 8270 Semivolatile Internal Standart Mix, 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em cloreto de metileno; EPA 8270 Padrão Surrogate, 4000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em diclorometano). As curvas analíticas para os HPA compreenderam a faixa de 10 a 2000 ppm, enquanto os padrões surrogates ficaram entre 100 a 600 ppm e o padrão interno (p-terfenil-d14) na concentração de 500 ppb.

Além disso, todos os compostos (16 HPAs) apresentaram um excelente valor de coeficiente de correlação superior a 0,98 com limites de detecção (LoD) variando de 0,09 a 8,53 mg L^{-1} para o naftaleno-d8 e limites de quantificação (LoQ) variando entre 0,27 e

25,86 mg L⁻¹ para o perileno, o restante dos compostos analisados tem seus LoD e LoQ indicados no Anexo II. A lavagem das vidrarias segue um método para retirada de contaminantes, com fase de adição de base, ácido e lavagem com água destilada. Ademais, a calibragem e checagem do equipamento GC-MS é feita diariamente.

3.3.2 Biomarcadores

As amostras de tecido (brânquias, fígado, hepatopâncreas e glândula digestiva) foram pesadas e homogeneizadas, sendo então inseridos 0,5g de tecido para 1,5ml de tampão de homogeneização, em um microtubo de 2ml. Os microtubos foram colocados em um homogenizador por 3 ciclos de 20s a 4260 rpm.

O método de Bradford (1976) foi utilizado para o ensaio de concentração de proteínas, o qual consiste na interação entre o corante (BG-250) e os aminoácidos de cadeias laterais básicas ou aromáticas presentes nas proteínas. Neste processo, o corante tem seu equilíbrio afetado e migra para a forma aniônica, a qual absorve luz no comprimento de onda de 595nm. Assim, primeiramente o sobrenadante das amostras foi testado para adequação da diluição, e as amostras, o branco e a curva padrão foram pipetados, seguidos da pipetagem do reativo de Bradford. A microplaca foi reservada no escuro por 5 minutos e então a absorbância foi medida a 595nm em espectrofotômetro. Dessa maneira, a equação da reta foi calculada a partir dos valores de absorbância da curva padrão e então foram comparadas às concentrações das amostras.

Dano em DNA

A presença de contaminantes a nível celular pode gerar diferentes respostas e danos celulares, inclusive quebra da dupla fita de DNA, as quais podem ser quantificadas pelo método de precipitação alcalina de Olive (1988). Inicialmente foram utilizados 25ul das amostras homogeneizadas, em seguida adicionados 200ul de SDS 20% (*Sodium Dodecyl Sulfate*) e 200ul de KCl 0,12M; após cada etapa os microtubos foram agitados por inversão. Em seguida, o material foi colocado em banho-maria (10min a 60°C) seguido por posterior incubação em geladeira (30min a 4°C), e posteriormente as amostras foram centrifugadas (5min a 6800rpm a 4°C). Depois, 50ul do sobrenadante das amostras foram pipetados em placa preta em duplicata, seguido pela adição de 150 µl de reativo Hoechst. Vale ressaltar que a curva não passa pelos mesmos procedimentos da amostra, e é pipetada diretamente na placa (*standard* de esperma de Salmão, *buffer* de

homogeneização e reativo Hoechst). A leitura da placa foi feita após agitação (5min à 700rpm), com excitação de 360nm e emissão de 460nm.

Lipoperoxidação (LPO)

A peroxidação lipídica é uma consequência do estresse oxidativo causado na célula devido a presença de um contaminante, em especial os compostos orgânicos como os HPA. Neste processo ocorre uma cadeia de reações químicas que podem levar a morte celular, uma vez que as membranas lipídicas peroxidadas tornam-se rígidas e perdem sua permeabilidade e integridade. Para a avaliação da lipoperoxidação, foi feita a análise do ácido tiobarbitúrico (TBARS), pois este composto reage com os produtos finais da lipoperoxidação (LPO), formando complexos que apresentam coloração rosa e então sua concentração pode ser determinada espectrofotometricamente.

Neste trabalho o método utilizado foi o descrito por Hermes-Lima et. al (1995), em que uma alíquota de 150 µl das amostras homogeneizadas foi separada em um microtubo. Foi realizada a agitação em vórtex, seguida da pipetagem de 300 µl da solução de TCA (Ácido Tricloroacético) e 150 µl da solução de TBA (Ácido Tiobarbitúrico), agitando novamente em vórtex. Posteriormente as amostras foram incubadas em banho-maria por 10 minutos à 70°C. A curva, preparada com TMP (Tetrametoxipropano) e MilliQ, passa por todas as etapas da amostra, a partir da primeira agitação em vórtex. A leitura no espectrofotômetro foi realizada em placa preta pela pipetagem de 200µl de cada microtubo em duplicata, com fluorescência de 530nm e 590nm de emissão, as concentrações finais são dadas em µgTBARS/mg proteína.

3.4 Risco à saúde humana

A metodologia de avaliação de risco é baseada nas características físico-químicas do contaminante, assim como sua toxicidade à saúde humana, por meio da relação entre a magnitude da exposição e a carcinogenicidade, no âmbito dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Assim, a duração, frequência, via de contaminação são fatores utilizados para o cálculo do risco (USEPA, 1991; 2001).

A equação para cálculo do ingresso ou quantidade de contaminante que ingressa no organismo humano por uma via de exposição é calculada pela equação seguinte, onde C (mg/kg) indica a concentração do contaminante no alimento, IR (g/dia) é a taxa de ingestão do alimento contaminado, EF (dias/ano) corresponde à frequência de exposição,

ED (ano) à duração da exposição, BW (kg) ao peso corporal e AT (dias) ao período de exposição (USEPA, 1989).

$$I = C \times (IR \times EF \times ED / BW \times AT)$$

O fator de carcinogenicidade consiste no potencial de efeito carcinogênico, ou seja, a probabilidade de um indivíduo desenvolver câncer durante o tempo de vida, após um evento de exposição (CETESB, 2001). O cálculo de risco carcinogênico se dá pela seguinte equação, onde I_n (mg/kg-dia) corresponde à dose de ingresso para o cenário de exposição e SF (mg/kg-dia) consiste no fator de carcinogenicidade (USEPA, 1989).

$$\text{Risco} = I_n \times SF$$

Para quantificação do risco carcinogênico total de compostos químicos é feita a somatória dos riscos estimados para cada composto. Considerando que o óleo encontrado no derramamento ocorrido em 2019 apresenta uma estrutura química com diversos componentes, todos os compostos avaliados com potencial carcinogênico devem ser contabilizados.

Para obtenção de dados de taxa de ingestão de alimentos (Tabela 3) foram contados moradores de populações tradicionais das respectivas unidades de conservação e feita uma adaptação para padronização das taxas para valores consumidos por adulto por semana. Na área da APA de Canoa Quebrada, dados a respeito da ingestão de peixes, caranguejos e sururus foram obtidos junto a uma marisqueira pertencente à coordenação da associação de marisqueiras do Cumbe. Por outro lado, na Reserva Extrativista do Delta do Parnaíba, inserida na APA do Delta do Parnaíba, estas informações foram fornecidas por um pescador das Ilhas Canárias, o qual é inserido em pautas políticas para garantir direitos e qualidade de vida à comunidade. A ingestão de cada um destes alimentos, sururu, caranguejo e peixe, ocorre em média duas vezes por semana em ambas as localidades. Dessa maneira, análises integradas podem ser desenvolvidas para estimação de risco para cada item e para a soma dos ingressos.

Tabela 9: Taxas de ingestão diária de alimento por pessoa nas populações tradicionais (adultos) das áreas de estudo.

Alimento	Taxa de ingestão	
	APA Canoa Quebrada	RESEX Delta do Parnaíba
Sururu	200g	400g
Caranguejo	200g	200g
Bagre	200g	400g

Para estimar o risco à saúde para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos não carcinogênicos, foi realizado o cálculo do quociente de perigo (HQ – do inglês *Hazard Quocient*), em que $HQ > 1$ indica risco à saúde (CETESB, 2001). Enquanto para os HPAs carcinogênicos, foi considerado risco à saúde quando o valor calculado é superior à 1×10^{-6} .

4. Resultados

4.1 Níveis de HPAs (QUECHERS)

Os resultados da análise do QUECHERS para os sururus (*Mytella charruana*) mostraram recuperação do padrão *surrogate* variando de 79,99 a 99,92%, ou seja, valores satisfatórios para comparação com as concentrações de HPA nas amostras de tecido. Em relação à concentração de HPA em cada amostra, indicada na Figura 15, pode-se observar maiores concentrações nas amostras coletadas na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba, com diferenças significativas para com as amostradas da APA de Canoa Quebrada ($p = 0.009$). Para o Naphtaleno, as amostras do Delta do Parnaíba apresentaram uma média de 1,36ng/g, enquanto este não foi detectado nas amostras de Canoa Quebrada. O total de HPA nas amostras do Delta apresentou uma média de 20,11ng/g, todavia, em Canoa Quebrada a média foi de 7,68ng/g.

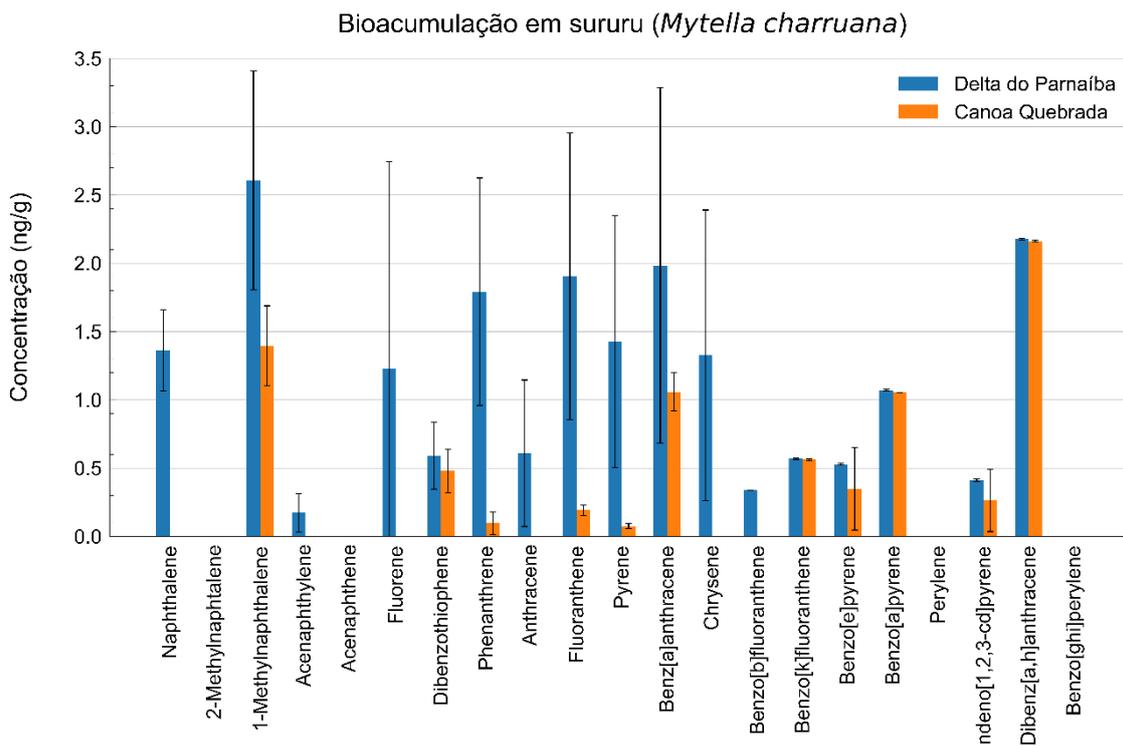


Figura 23: Gráfico indicando a bioacumulação (ng/g) em sururus (*Mytella charruana*) para diferentes HPA

Em relação aos caranguejos (*Ucides cordatus*) a média de recuperação dos padrões surrogate variou de 84,45% a 119,44%, estando dentro do limite de valores satisfatórios (70-120%). A bioacumulação de HPA no tecido muscular dos organismos (Figura 16) indicou maior concentração dos HPA nos caranguejos coletados na APA de Canoa Quebrada, com diferenças significativas entre os organismos das duas áreas. As amostras de Canoa Quebrada indicaram uma concentração média de total de HPA de 2,33ng/g, enquanto as amostras da RESEX Marinha do Delta do Parnaíba apresentaram uma média de 0,518ng/g. Esses resultados mostram valores menores em relação às concentrações de HPAs em sururus.

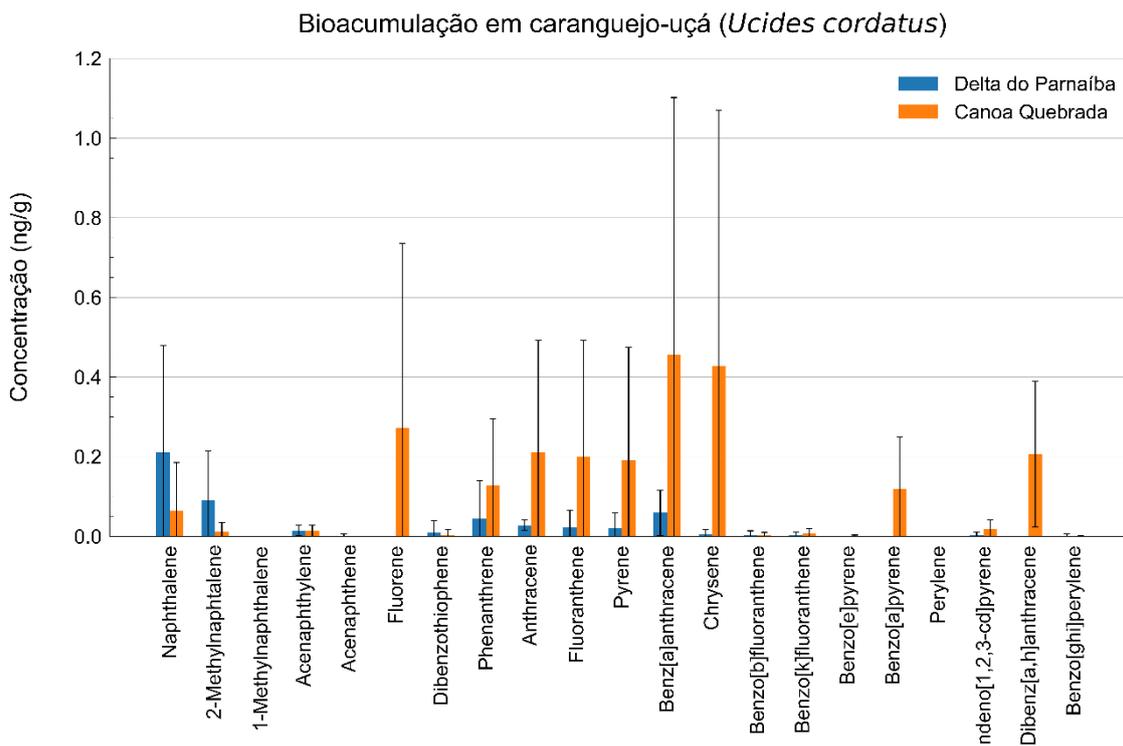


Figura 24: Gráfico indicando a bioacumulação (ng/g) em caranguejos (*Ucides cordatus*) para diferentes HPA

A média de recuperação dos padrões surrogates para as amostras de peixe, variaram de 73,95% a 108,07%. Para os peixes (*Sciades herzbergii*) houve diferenças significativas entre as amostras coletadas na APA da Canoa Quebrada e RESEX Marinha do Delta do Parnaíba, em que o Delta do Parnaíba se mostrou mais contaminado. Para o Benzo[a]pyrene, as amostras do Delta do Parnaíba apresentaram uma concentração de 0,102ng/g de músculo, enquanto as amostras de Canoa Quebrada este composto não foi detectado. A média de total de HPA para as amostras do Delta do Parnaíba foi de 1,228ng/g, por outro lado as amostras de Canoa Quebrada indicaram 0,602ng/g. As concentrações encontradas são similares às encontradas para os caranguejos (*U. cordatus*), porém inferiores aos valores para os sururus (*M. charruana*).

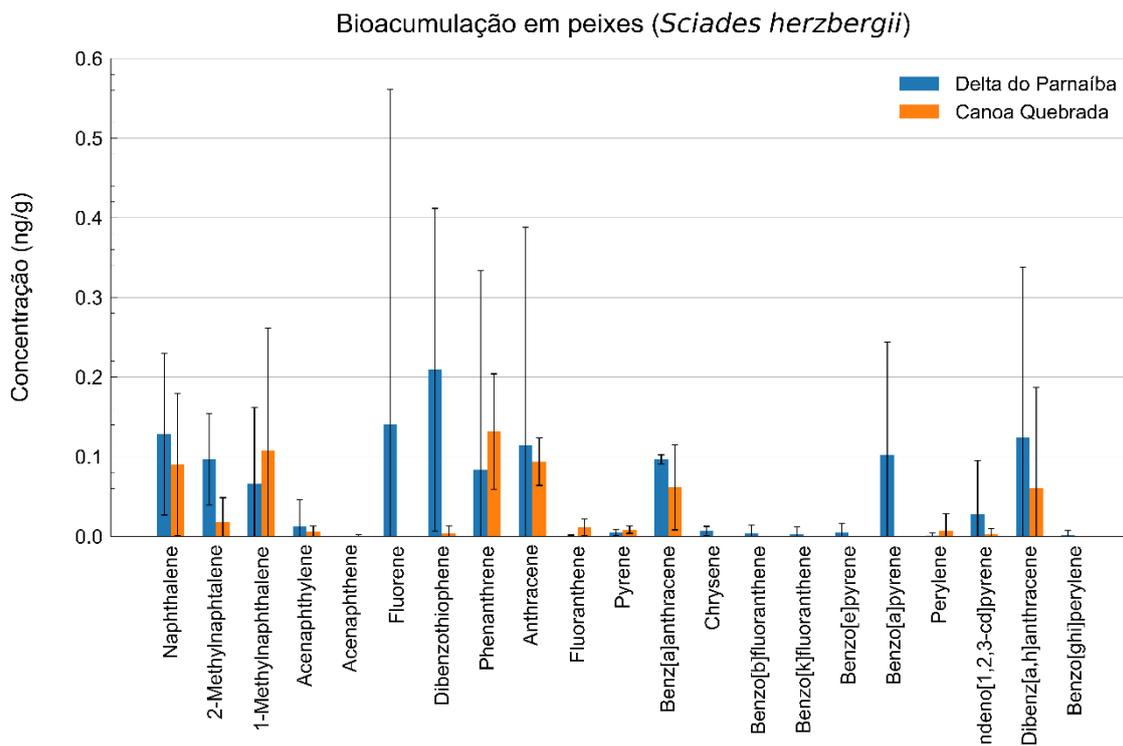


Figura 25: Gráfico indicando a bioacumulação (ng/g) em bague cinza (*Sciades herzbergii*) para diferentes HPA

4.2 Biomarcadores

Os resultados dos ensaios de biomarcadores mostraram diferença significativa entre as áreas de estudo para os sururus e bagres, já os ensaios com caranguejos-uçá não indicaram diferença significativa entre os organismos das duas unidades de conservação. Os resultados estão ilustrados nos boxplots apresentados nas Figuras 3, 4 e 5. A peroxidação lipídica, que consiste na análise do estresse oxidativo e danificação da membrana plasmática, apresentou maiores diferenças em sururus, tanto glândula digestiva quanto brânquias, onde os organismos do Delta do Parnaíba mostraram-se com maiores efeitos. A análise de dano no DNA também seguiu o mesmo padrão de contaminação mais expressiva no Delta do Parnaíba, porém com uma menor discrepância. No contexto dos bagres, todos os testes apresentaram diferenças significativas entre as localidades estudadas, sendo que o Delta do Parnaíba mostrou maiores efeitos tanto para LPO quanto para dano no DNA.

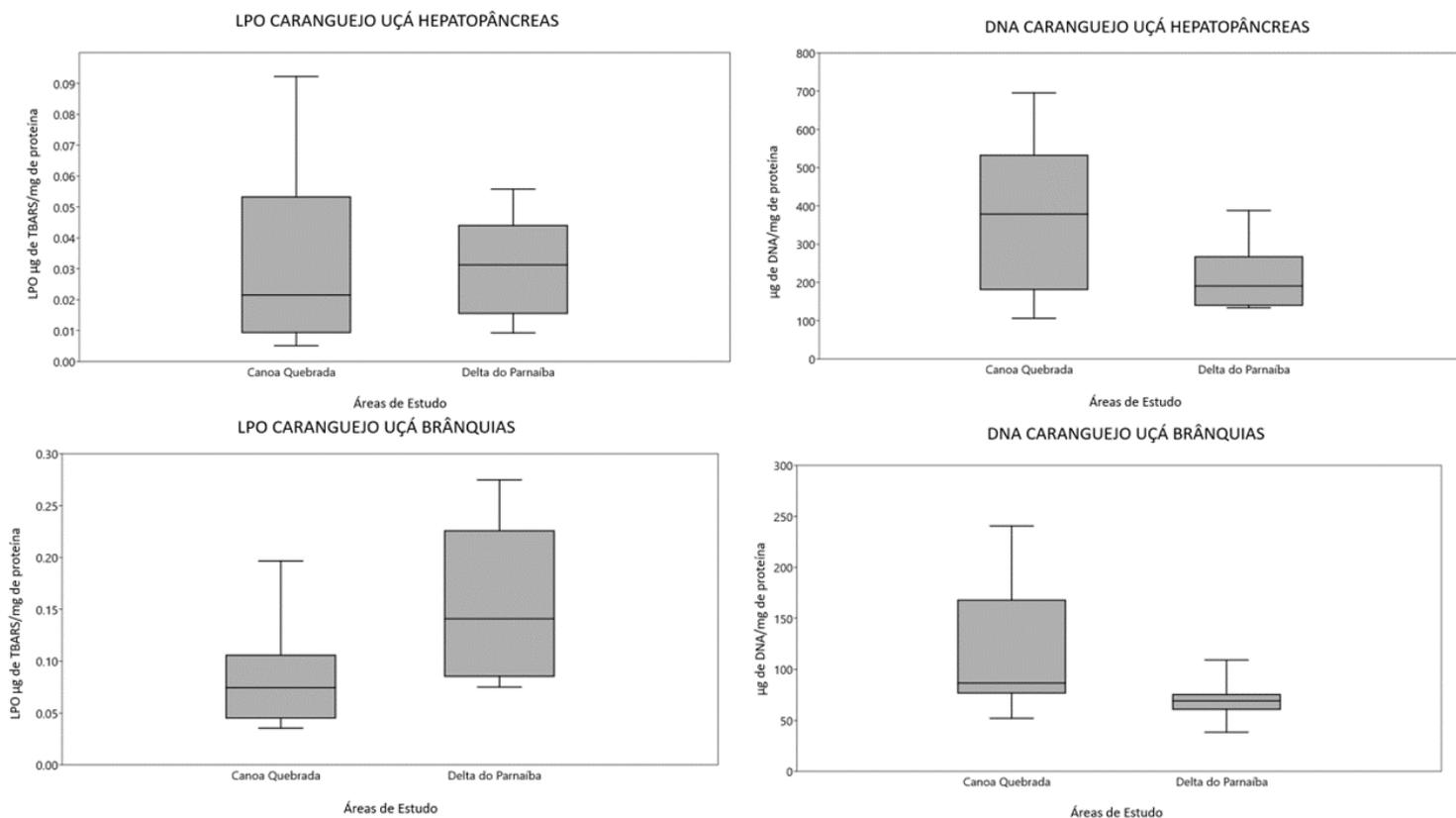


Figura 26: Boxplots dos valores de LPO e dano em DNA obtidos para os órgãos hepatopâncreas e brânquias de caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*). Não houve diferença significativa entre as áreas de estudo ($p > 0,05$).

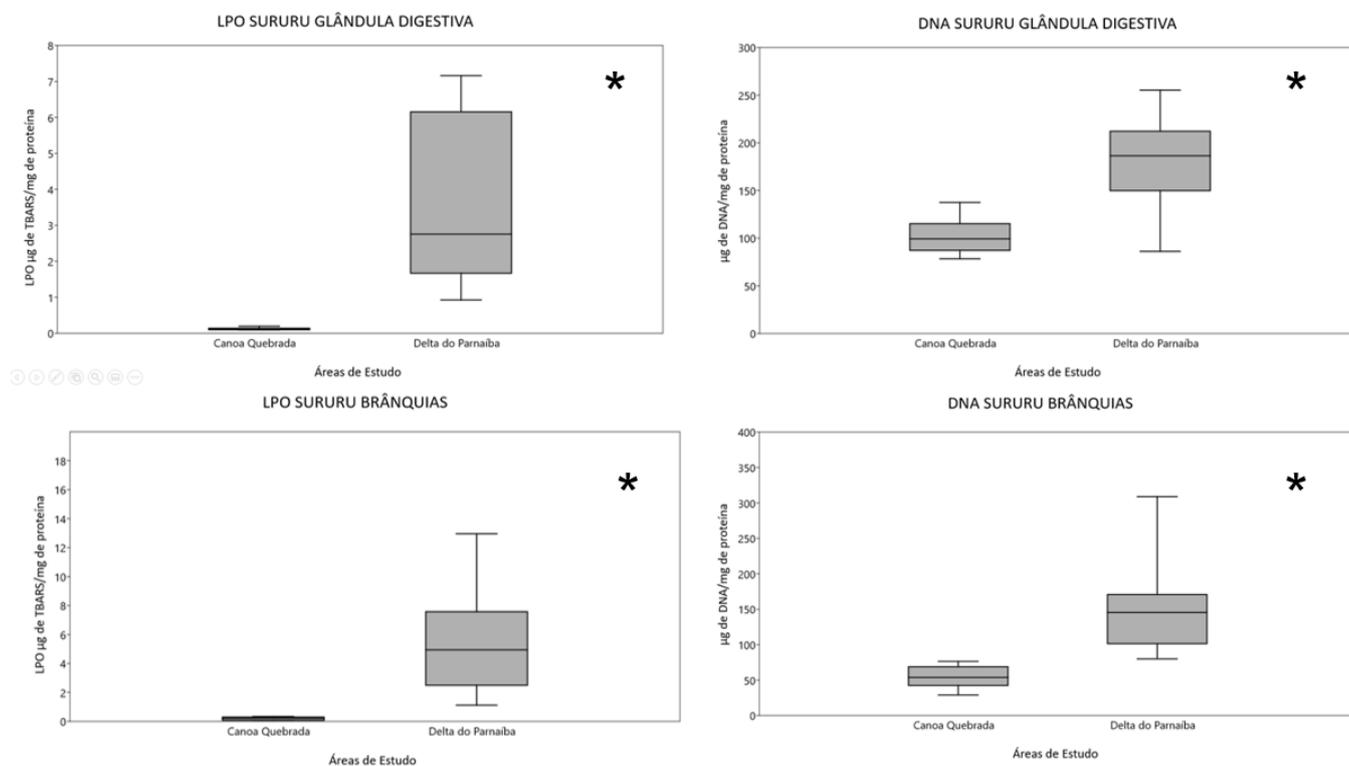


Figura 27: Boxplots dos valores de LPO e dano em DNA obtidos para os órgãos glândula digestiva e brânquias de sururu (*Mytella charruana*). Houve diferença significativa entre as áreas de estudo ($p < 0,05$) em todos os órgãos e biomarcadores analisados.

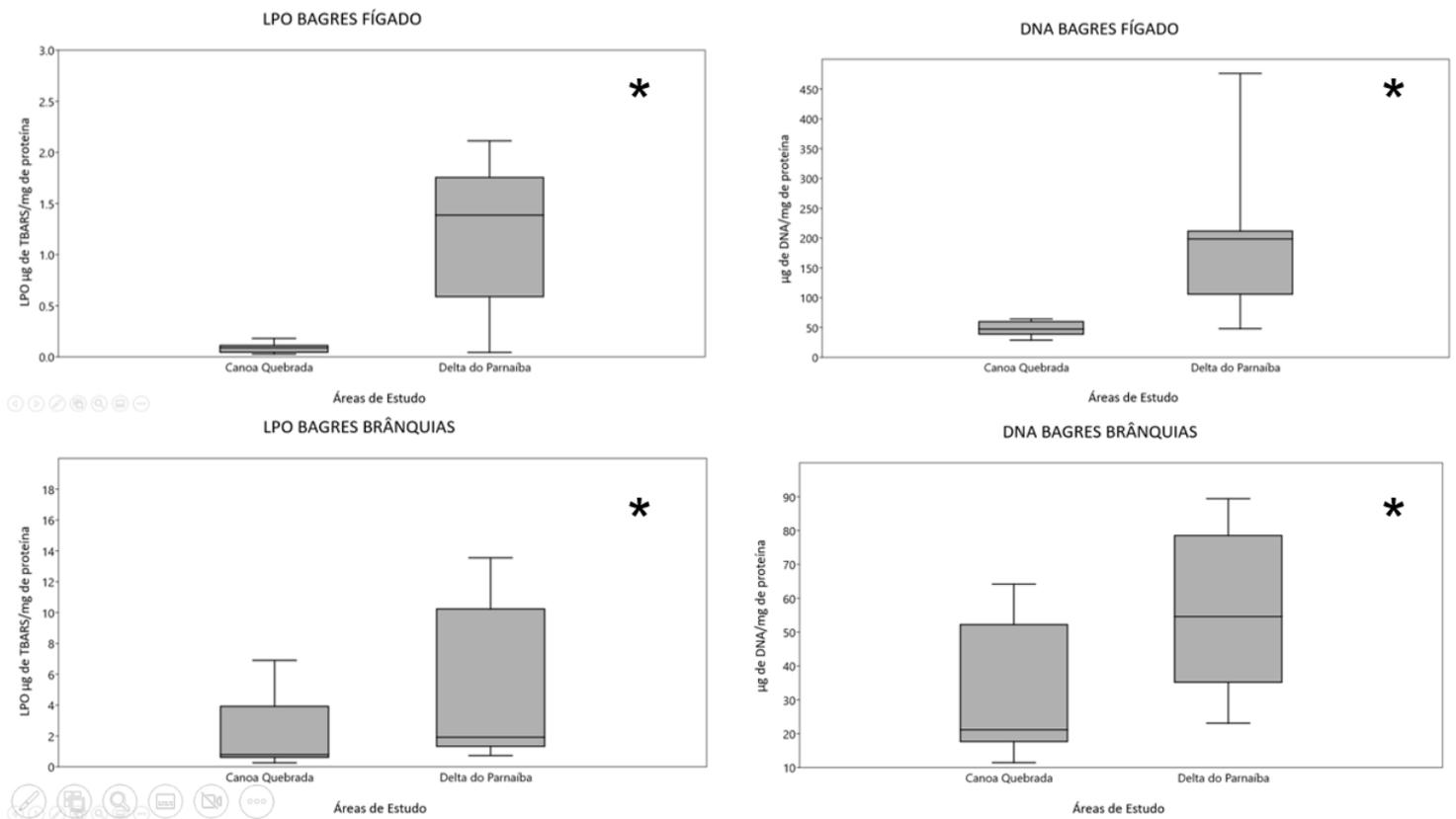


Figura 28: Boxplots dos valores de LPO e dano em DNA obtidos para os órgãos fígado e brânquias de bagres (*Sciades herzbergii*). Houve diferença significativa entre as áreas de estudo ($p > 0,05$) em todos os órgãos e biomarcadores analisados.

4.3 Risco à Saúde

Nas tabelas a seguir estão indicados os valores referência (mg/kg/dia) dos hidrocarbonetos, em que os compostos não carcinogênicos são dados com base na dose referência (RfD), por outro lado o risco das moléculas carcinogênicas é dado com base no potencial carcinogênico conhecido da molécula de benzo-a-pireno (BaP). Esta molécula é utilizada pois as curvas de dose-resposta são teoricamente similares às dos HPA (USEPA, 1993).

O cálculo do risco à saúde foi realizado para cada um dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos não-carcinogênicos de modo separado com cada dose resposta, enquanto para os carcinogênicos foi feito o risco pelo fator carcinogênico. As Tabelas 16, 17 e 18 indicam os HPA analisados, os respectivos valores de dose referência e potencial carcinogênico, assim como o ingresso e o risco, para cada um dos organismos avaliados. Considerando ainda, as taxas de ingestão de cada uma das populações tradicionais, sendo que para o Delta do Parnaíba, o consumo é superior ao de Canoa Quebrada, para bagre e para sururu.

Tabela 10: Valores de Dose Referência, Ingresso, Risco (Quociente de Perigo – *Hazard Quocient*) e Risco Carcinogênico para consumo de Bagre (*Sciades herzbergii*).

HPAs	Delta do Parnaíba			Canoa Quebrada	
	Dose Referência	Ingresso	Risco (HQ)	Ingresso	Risco (HQ)
Não Carcinogênicos					
Naphthalene ^a	0.020	0.000734	0.036680	0.257570	12.878520*
Acenaphthene ^a	0.060	0.000000	0.000000	0.001294	0.021562
Fluorene ^a	0.040	0.000801	0.020035	0.000000	0.000000
Phenanthrene ^a	0,001 ^e	0.000477	0.476850	0.375190	375.189830*
Anthracene ^a	0.300	0.000653	0.002177	0.268499	0.894995
Fluoranthene ^a	0.040	0.000004	0.000099	0.032534	0.813356
Pyrene ^a	0.030	0.000026	0.000870	0.024514	0.817142
Carcinogênicos	Potencial Carcinogênico		Risco Carcinogênico		Risco Carcinogênico
2-Methylnaphthalene	0.001	0.000552	0.000001	0.050637	0.000051*
1-Methylnaphthalene	-	0.000379	-	0.307287	-
Acenaphthylene	0.001	0.000069	0.000000	0.018180	0.000018*
Dibenzothiophene	-	0.001196	-	0.011516	-
Benz[a]anthracene ^a	0.145 ^b	0.000552	0.000080*	0.175892	0.025504*
Chrysene ^a	0.004 ^b	0.000039	0.000000	0.000000	0.000000
Benzo[b]fluoranthene ^a	0.140 ^b	0.000021	0.000003	0.000000	0.000000

Benzo[k]fluoranthene ^a	0.066 ^b	0.000018	0.000001	0.000000	0.000000
Benzo[e]pyrene	0.004	0.000026	0.000000	0.000000	0.000000
Benzo[a]pyrene ^a	1.000 ^b	0.000584	0.000584*	0.000000	0.000000
Perylene	-	0.000006	-	0.019385	-
Indeno[1,2,3-cd]pyrene ^a	0.232 ^b	0.000159	0.000037*	0.006881	0.001596*
Dibenz[a,h]anthracene ^a	1.110 ^b	0.000711	0.000790*	0.171776	0.190671*
Benzo[ghi]perylene ^a	0.022 ^b	0.000010	0.000000	0.000000	0.000000
Risco Carcinogênico					
Total			0.001496		0.217841

^a ANVISA (2019).

^b Clements Associates (1988) publicado por Yender et al. (2002).

^c Nisbet & Lagoy (1992) publicado por Yender et al. (2002).

^d U.S. EPA's Integrated Risk Information Service (IRIS) database.

^e Tareq et al (2020)

Dessa maneira, para os bagres consumidos no Delta do Parnaíba, não foi detectado risco à saúde para os HPA não carcinogênicos. Enquanto, em 4 dos 14 HPA carcinogênicos foi indicado algum potencial de risco à saúde, sendo estes o Benz[a]anthracene, Benzo[a]pyrene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene e Dibenz[a,h]anthracene, que apresentaram valores superiores à 1×10^{-6} . Por outro lado, para a APA de Canoa Quebrada, dos HPA não carcinogênicos, dois (Naphthalene e Phenanthrene) apresentaram valores maiores que 1, indicando risco à saúde.

Tabela 11: Valores de Dose Referência, Ingresso, Risco (Quociente de Perigo – *Hazard Quocient*) e Risco Carcinogênico para consumo de Caranguejo (*Ucides cordatus*).

HPAs	Delta do Parnaíba			Canoa Quebrada	
	Não Carcinogênicos	Dose Referência	Ingresso	Risco (HQ)	Ingresso
Naphthalene ^a	0.020	0.0006	0.030207	0.181	0.003617
Acenaphthene ^a	0.060	0.0000	0.000053	0.000	0.000000
Fluorene ^a	0.040	0.0000	0.000000	0.776	0.031054
Phenanthrene ^a	0,001 ^e	0.0001	0.127518	0.364	0.000364
Anthracene ^a	0.300	0.0001	0.000267	0.601	0.180225
Fluoranthene ^a	0.040	0.0001	0.001554	0.570	0.022807
Pyrene ^a	0.030	0.0001	0.001918	0.548	0.016432
Carcinogênicos	Potencial Carcinogênico		Risco Carcinogênico		Risco Carcinogênico
2-Methylnaphthalene	0.001	0.0003	0.000000	0.032	0.000032*
1-Methylnaphthalene	-	0.0000		0.000	
Acenaphthylene	0.001	0.0000	0.000000	0.039	0.000039*
Dibenzothiophene	-	0.0000		0.012	
Benz[a]anthracene ^a	0.145 ^b	0.0002	0.001164*	1.305	0.189281*
Chrysene ^a	0.004 ^b	0.0000	0.000000	1.224	0.004896*

Benzo[b]fluoranthene ^a	0.140 ^b	0.0000	0.000001	0.007	0.000955*
Benzo[k]fluoranthene ^a	0.066 ^b	0.0000	0.000001	0.020	0.001318*
Benzo[e]pyrene	0.004	0.0000	0.000000	0.003	0.000011*
Benzo[a]pyrene ^a	1.000 ^b	0.0000	0.000000	0.343	0.342523*
Perylene	-	0.0000		0.000	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene ^a	0.232 ^b	0.0000	0.000002	0.050	0.011660*
Dibenz[a,h]anthracene ^a	1.110 ^b	0.0000	0.000000	0.589	0.653681*
Benzo[ghi]perylene ^a	0.022 ^b	0.0000	0.000000	0.002	0.000045*
Risco Carcinogênico Total			0.001168		1.204441

^a ANVISA (2019).

^b Clements Associates (1988) publicado por Yender et al. (2002).

^c Nisbet & Lagoy (1992) publicado por Yender et al. (2002).

^d U.S. EPA's Integrated Risk Information Service (IRIS) database.

^e Tareq et al (2020)

Para os caranguejos (*Ucides cordatus*), as amostras coletadas na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba, apenas um composto apresentou risco à saúde, o HPA carcinogênico, Benz[a]anthracene, com valor superior à 1×10^{-6} . Já para os caranguejos coletados na APA de Canoa Quebrada, todos os HPA carcinogênicos apresentaram risco à saúde, com total de 1,20441, em comparação com 0,001168 encontrado nas amostras do Delta do Parnaíba. Enquanto os compostos não carcinogênicos não demonstraram valores que representem risco à saúde.

Tabela 12: Valores de Dose Referência, Ingresso, Risco (Quociente de Perigo – *Hazard Quocient*) e Risco Carcinogênico para consumo de Sururus (*Mytella charruana*).

HPAs	Delta do Parnaíba		Canoa Quebrada		
	Não Carcinogênicos	Dose Referência	Ingresso	Risco (HQ)	Ingresso
Naphthalene ^a	0.020	0.007789	0.389438	0.000000	0.000000
Acenaphthene ^a	0.060	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Fluorene ^a	0.040	0.007012	0.175304	0.000000	0.000000
Phenanthrene ^a	0,001 ^e	0.010244	10.243781*	0.273220	0.000273
Anthracene ^a	0.300	0.003479	0.011595	0.000000	0.000000
Fluoranthene ^a	0.040	0.010890	0.272253	0.548643	0.021946
Pyrene ^a	0.030	0.008161	0.272046	0.212793	0.006384
Carcinogênicos	Potencial Carcinogênico	Risco Carcinogênico	Risco Carcinogênico	Risco Carcinogênico	Risco Carcinogênico
2-Methylnaphthalene	0.001	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
1-Methylnaphthalene	-	0.014901	-	3.986733	-
Acenaphthylene	0.001	0.000989	0.988776*	0.000000	0.000000
Dibenzothiophene	-	0.003384	-	1.368521	-

Benz[a]anthracene ^a	0.145 ^b	0.011338	0.001644*	3.022321	0.438237*
Chrysene ^a	0.004 ^b	0.007582	0.000030*	0.000000	0.000000
Benzo[b]fluoranthene ^a	0.140 ^b	0.001932	0.000271*	0.000000	0.000000
Benzo[k]fluoranthene ^a	0.066 ^b	0.003255	0.000215*	1.605361	0.105954*
Benzo[e]pyrene	0.004	0.003024	0.000012*	0.999303	0.003997*
Benzo[a]pyrene ^a	1.000 ^b	0.006122	0.006122*	3.010587	3.010587*
Perylene	-	0.000000	-	0.000000	-
Indeno[1,2,3-cd]pyrene ^a	0.232 ^b	0.002349	0.000545*	0.750757	0.174176*
Dibenz[a,h]anthracene ^a	1.110 ^b	0.012436	0.013804*	6.177967	6.857544*
Benzo[ghi]perylene ^a	0.022 ^b	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
Risco Carcinogênico Total			1.011419		10.59049412

^a ANVISA (2019).

^b Clements Associates (1988) publicado por Yender et al. (2002).

^c Nisbet & Lagoy (1992) publicado por Yender et al. (2002).

^d U.S. EPA's Integrated Risk Information Service (IRIS) database.

^e Tareq et al (2020)

Quanto aos sururus (*Mytella charruana*) coletados no Delta do Parnaíba, 9 dos 11 HPA carcinogênicos mostraram valores acima do nível de preocupação, enquanto os não carcinogênicos, apenas um composto, Phenanthrene, apresentou risco à saúde (HQ>1). Já para as amostras de Canoa Quebrada, dos 11 HPA carcinogênicos, 6 possuem valores superiores ao nível de preocupação, já para os HPA não-carcinogênicos nenhum indicou risco à saúde.

5. Discussão

Os organismos podem entrar em contato com óleo por diferentes vias, dependendo do seu hábito alimentar. A bioacumulação nos organismos pode variar de acordo com o tempo e frequência de exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), podendo se agravar dependendo do quadro de contaminação do ambiente em que o organismo se encontra (NOAA, 2002).

Os resultados apresentados no Capítulo 1, mostram a contaminação do sedimento por compostos, como HPAs e HAs, o que pode ser relacionado com os resultados de impacto sobre a biota, uma vez que os organismos aqui estudados são bentônicos e estão em contato frequente com o sedimento. Todos os compostos encontrados nas amostras de sedimento são compostos persistentes e capazes de passar por processos de bioacumulação e biomagnificação (NOAA, 2002; Alharbi et al., 2018; Malik et al., 2009). As análises em tecido muscular evidenciam dados a respeito da bioacumulação

em longos períodos, ou seja, efeitos tóxicos crônicos; os HPA também tendem a acumular em regiões com alta presença de lipídios, pela associação de moléculas lipofílicas (NOAA, 2002).

Os resultados da bioacumulação indicam maior impacto nos sururus, quando comparados com as concentrações apresentadas pelos peixes e caranguejos analisados. Em relação aos locais de amostragem, as amostras da RESEX Marinha do Delta do Parnaíba mostram maior contaminação em sururus (*Mytella charruana*) e peixes bagre (*Sciades herzbergii*), enquanto nos caranguejos (*Ucides cordatus*), o local mais contaminado foi APA de Canoa Quebrada, entretanto, as concentrações encontradas foram baixas.

O trabalho de Sundt et al (2011) também mostra bioacumulação em bivalves do gênero *Mytilus*, desde as menores concentrações de HPA administrados, assim, estes são organismos mais susceptíveis à exposição e absorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Esta maior absorção pode ser dever ao hábito filtrador da espécie, combinado ao modo de vida bentônico, em contato com o sedimento. O trabalho de Magalhães et al., (2019) também observou maiores concentrações de HPAs petrogênicos em moluscos do que em peixes coletados em diferentes pontos do estado de Pernambuco, após o derramamento de 2019, relatando o impacto agudo causado pelo óleo derramado. Além disso, Magalhães et al., (2022), reportaram que crustáceos, peixes e moluscos coletados em dezembro de 2019 apresentaram maiores concentrações de HPAs do que aqueles coletados em novembro do mesmo ano. O trabalho de Yu et al., (2019) mostra resultados de bioacumulação de HPAs provindos de atividades de extração de óleo e gás natural em peixes, com valores variando de 190 a 606 ng/g, ou seja, superiores aos resultados aqui apresentados.

Os contaminantes, ao serem metabolizados, ativam mecanismos de resposta a substâncias tóxicas e de regulação da excreção, que provocam a eliminação destes compostos, o que pode ser observado por meio da ativação enzimática, estresse oxidativos e danos moleculares (Rainbow e Luoma, 2011; Santana et al., 2015). Os biomarcadores aqui estudados, lipoperoxidação e dano em DNA, são capazes de demonstrar resultados de impactos em nível bioquímico, promovendo uma detecção prematura, embasando discussões e tomadas de decisão acerca de medidas mitigatórias e políticas públicas (Bilhamet al. 2018).

Os HPA possuem potencial genotóxico, uma vez que são capazes de formar espécies reativas de oxigênio, além de se ligarem ao material genético, formando adutos, os quais facilitam a ocorrência de quebras da molécula de DNA (Sun et al., 2021). O aumento de espécies reativas de oxigênio ocorre quando há uma resposta do metabolismo celular frente a presença de contaminantes no organismo, assim, estas espécies reativas tendem a afetar as membranas plasmáticas e a própria molécula de DNA, assim sendo possível observar estes impactos a nível celular por meio dos biomarcadores (Sun et al., 2021). Em peixes, órgãos como fígado e vesícula biliar apresentam maiores quantidades de HPA acumulados do que no tecido muscular, pois são os órgãos de excreção a biotransformação (NOAA, 2002; Sadauskas-Henrique, 2014; Sun et al., 2021). Além disso, o fígado é um órgão que mostra resultados frente ao estresse oxidativo, podendo ser observado pelo biomarcador de Lipoperoxidação (LPO) (Ronda, et al., 2019).

Semelhante aos resultados da bioacumulação, os sururus (*Mytella charruana*) foram os organismos que apresentaram maiores respostas frente às concentrações de dano em DNA e LPO, em relação aos outros organismos analisados. Além disso, sururus (*M. charruana*) e bagres (*S. herzbergii*) apresentaram diferenças significativas entre as duas UC estudadas, indicando maior contaminação por HPA nos tecidos e maiores níveis de intoxicação nos indivíduos dessas espécies coletados na região do Delta do Parnaíba. Enquanto os caranguejos (*U. cordatus*) não apresentaram diferenças estatísticas significativas em relação aos biomarcadores entre as áreas de estudo, embora diferenças nas concentrações de HPA tenham sido observadas. Nesse caso, como as concentrações foram baixas, independentemente de diferenças, os níveis de HPA possivelmente eram insuficientes para provocar danos em nível bioquímico.

Outros estudos, como o de Vaisman et al (2005) também mostra maior contaminação em bivalves, como ostras, o que pode ser relacionado com os resultados obtidos aqui nesta pesquisa. A diferença entre os resultados dentre os organismos pode ter relação com a maior eficiência na reparação de danos na molécula de DNA ou ainda pela diferença no nível de contato do organismo do sedimento (Santana et al., 2015). Ainda, existem estudos que mostram que LPO é um biomarcador adequado para análise de impactos por HPA, independente do ambiente, habitat ou método de análise (Santana, et al., 2018), sendo um bom método para identificação de impactos por contaminantes orgânicos (Ji et al. 2012; Otitolaju and Olagoke 2011).

Em relação aos caranguejos, estudos mostram diferentes vias de excreção de contaminantes, tanto pelo exoesqueleto, quanto por meio da urina, o que também pode ser um fator que influencia os resultados sem diferenças significativas obtidos para a espécie *U. cordatus* para os biomarcadores (Nudi et al., 2010; Santana et al., 2015). Dessa maneira, há diferentes maneiras que o organismo pode utilizar para sua detoxificação, dependendo também do grau de contaminação do ambiente em que o organismo está inserido (Nudi et al., 2010). Portanto, no caso de *U. cordatus*, além das baixas concentrações de HPA, é plausível assumir que os organismos conseguiram depurar os compostos por meio do seu metabolismo.

Além disso, danos em DNA também foram observados em brânquias de moluscos (*M. galloprovincialis*) expostos a água contaminada com hidrocarbonetos de petróleo (Pérez-Cadahía et al., 2004). Vale ressaltar que a maioria dos trabalhos que mostram resultados de biomarcadores para dano em DNA e LPO são feitos pela exposição aos contaminantes em laboratório (Pérez-Cadahía et al., 2004; Otitoloiu e Olagoke, 2011; Sun et al., 2021), o que muitas vezes revela um impacto maior quando comparado com dados de biomonitoramento (Santana, et al., 2018). De qualquer forma, os dados obtidos no presente projeto são bastante consistentes ao apontar possíveis riscos ecológicos na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba, pela presença de HPA nos tecidos e ocorrência de efeitos adversos (lipoperoxidação e danos no DNA) em bagres e sururus, já os maiores níveis de HPA nos tecidos de caranguejos-uçá da APA de Canoa Quebrada não se relacionaram com efeitos adversos.

Existe ainda uma dificuldade de encontrar locais utilizados como controle no caso de coleta de espécies em regiões afetadas por derramamentos de óleo, principalmente quando as áreas afetadas são consideradas regiões legalmente protegidas de impactos antrópicos (Bolognesi et al., 2006). De acordo com a NOAA (2002), de maneira idealizada, as amostras utilizadas como controle devem ter sido coletadas antes do derramamento em áreas onde o óleo foi derramado, entretanto, os derramamentos de petróleo são, em sua maioria, acidentes, dificultando a capacidade de prever tais locais controle. Caso não seja possível a coleta dessas amostras, o ideal seria a coleta em locais não afetados e que ao mesmo tempo sejam comparáveis ao local com o derramamento (NOAA, 2002). No entanto, essa alternativa também tem limitações, pois os organismos podem estar vivendo em ambientes com condições muito distintas, ou sujeitos a outras fontes de estresse, impedindo uma interpretação adequada. Além disso, no episódio

ocorrido no litoral brasileiro, onde o óleo se espalhou por milhares de quilômetros, torna-se bastante complicado, senão impossível, encontrar uma área de referência seguramente não afetada.

A contaminação por HPA pode gerar transferência desses compostos ao longo da cadeia trófica (Lemiere et al., 2005); por exemplo, s ratos alimentados com moluscos contaminados apresentaram efeitos genotóxicos, como dano em DNA, no fígado e na medula óssea. Dessa maneira, organismos presentes na base da cadeia alimentar podem transferir contaminantes para os mamíferos de topo de cadeia, tais como os humanos, aumentando assim o risco à saúde devido a derramamentos de petróleo. Nesse sentido, avaliar a exposição e os riscos das populações humanas potencialmente expostas, como as comunidades tradicionais, é de fundamental importância visando à proteção da saúde pública.

A quantidade de peixes consumidos per capita no Brasil varia de acordo com a região, sendo que o norte e o nordeste são as regiões com maior consumo deste recurso alimentar (IBGE, 2011), esta taxa ainda aumenta quando são analisadas populações tradicionais costeiras ou ribeirinhas que possuem a pesca como atividade de subsistência. Dessa maneira, o potencial risco à saúde para estas populações tradicionais é superior quando comparada o restante do país (Magalhães et al., 2022). Além disso, muitos invertebrados, como os mariscos, são consumidos por inteiro, dessa forma, o risco de contaminação é maior pelo fato de que o HPA pode estar presente em diferentes órgãos e tecidos do organismo (NOAA, 2002).

Em relação aos bagres, foi observado possível risco à saúde para HPAs carcinogênicos, 2 compostos para as amostras de Canoa Quebrada (Naphtaelen e Phenantrene) e 4 compostos para o Delta do Parnaíba (Benz[a]anthracene, Benzo[a]pyrene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene e Dibenz[a,h]anthracene). Para os caranguejos, somente um composto carcinogênico mostrou risco à saúde à população da Ilha Canárias, enquanto todos os compostos carcinogênicos revelaram risco à saúde à população do Quilombo do Cumbe. Já para os sururus, o Delta do Parnaíba apresentou risco para 9 dos 11 HPAs carcinogênicos e 1 não carcinogênico, enquanto para Canoa Quebrada foram 6 compostos carcinogênicos, não apresentando risco para os não carcinogênicos.

A pesquisa de Silva (2021) mostrou que residentes da APA de Canoa Quebrada, incluindo a população do Quilombo do Cumbe, apresentaram diferentes vias de contato

com o óleo derramado, como durante a prática da pesca, da mariscagem, em momentos de lazer de banho no mar e no rio Jaguaribe, e limpando o óleo encontrado na região praiada da APA. Entretanto, o principal meio de contato com o óleo foi durante o exercício de trabalho, ou seja, pesca e mariscagem. A população da APA de Canoa Quebrada teve uma frequência de contato com o óleo, sendo que a maior parte teve contato de 5 a 10 vezes desde o aparecimento, e cada uma destas exposições ocorreu de 2 a 3h, ainda apresentando alterações na saúde após o contato, como dores de cabeça, enjoo, coceira e vermelhidão (Silva, 2021). Porém, vale ressaltar que outros impactos causados por hidrocarbonetos de petróleo podem ocorrer de médio a longo prazo, como por exemplo alterações celulares e genéticas (Ferguson et al., 2019). Em especial, o consumo de pescado contaminado pode gerar a exposição humana a doses muito maiores do que o contato dérmico e a inalação, em especial pelo longo prazo em que pode haver o consumo de pescado contaminado com HPA.

O consumo de peixes é uma das principais rotas de contaminação dos seres humanos por substâncias tóxicas (Yu et al., 2019). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são poluentes que causam efeitos tanto nos organismos aquáticos que tiveram o contato inicial com o óleo, tanto quanto os seres humanos que consomem estes organismos, o estudo de Brette et al (2017) sugere que o Fenantreno é capaz de causar disfunção cardíaca em vertebrados, inclusive seres humanos. Diversos compostos de HPAs, quando ingeridos, tem potencial carcinogênico, além de afetarem o desenvolvimento fetal, sistema nervoso central, fígado, rins e sistema reprodutor (ATSDR, 1999). Estudos também mostram a presença de HPAs no leite materno, principalmente por conter altas taxas de lipídios, em que estes contaminantes apresentam afinidade química (Dourson et al., 2002; Santonicola et al., 2017). Entretanto, é escasso na literatura trabalhos que relatam efeitos adversos à saúde pela ingestão de frutos do mar contaminados com HPAs, pois há um maior enfoque ao cálculo do risco à saúde.

Silva (2021) também relatou, a partir de entrevistas com a população residente na APA de Canoa Quebrada, que houve a ingestão de recursos pesqueiros por eles coletados durante os meses de agosto a dezembro de 2019, dentre os organismos consumidos foram relatados peixes de água doce do rio Jaguaribe, peixes de água salgada, caranguejo, sururu, ostra e camarão. Neste trabalho, foram analisados bagres, sururus e caranguejos, organismos consumidos pelas populações, sendo que todos apresentaram concentrações de HPAs que podem provocar risco a saúde. Para os bagres o risco carcinogênico total

estimado foi de 0,22 ($>1 \times 10^{-6}$), para os sururus foi de 10,59 ($>1 \times 10^{-6}$) e para caranguejos 1,20 ($>1 \times 10^{-6}$). Vale ressaltar que o consumo destes recursos se deu principalmente pelas condições financeiras da população e pela preocupação da comida acabar antes que as atividades de comercialização dos pescados e mariscos retornassem ao normal (Silva, 2021).

Dados relativos ao risco a saúde de populações tradicionais são escassos na literatura, entretanto, o trabalho de Magalhães et al. (2022) mostrou valores de risco à saúde pela ingestão de organismos contaminados após o derramamento de óleo que atingiu a costa nordestina em 2019. Neste trabalho também foram analisados peixes, moluscos e crustáceos, em que apesar dos dois últimos apresentarem concentrações de HPAs maiores, somente algumas amostras de peixes mostraram valores que indicam risco à saúde, por meio do método de nível de preocupação (*LOC – Level of Concern*).

Os resultados encontrados para risco à saúde mostram uma preocupação frente aos organismos consumidos pelas populações tradicionais. Bagres e caranguejos apresentaram maior risco nas amostras coletadas na APA de Canoa Quebrada, enquanto que para os sururus, os organismos coletados na RESEX Marinha do Delta do Parnaíba tiveram maiores concentrações de compostos, principalmente carcinogênicos, uma vez que os valores calculados indicaram possível risco à saúde humana. No entanto, os resultados desta investigação devem ser vistos com cautela, pois trata-se de dados pontuais obtidos para um número não muito alto de organismos de cada espécie. Assim, para subsidiar a tomada de decisões e a adoção de ações protetivas, é necessário um aprofundamento dos estudos, considerando aspectos temporais e espaciais, aumento do número de amostras, e detalhamento do perfil de consumo pelas populações. De todo modo, os resultados aqui obtidos servem como alerta.

Dessa maneira, deve ser almejada a elaboração de medidas mitigatórias e políticas públicas a fim de resguardar a saúde das populações tradicionais de ambas UC estudadas, salientando-se a necessidade de estudos mais aprofundados tanto no âmbito socioeconômico quanto ambiental para embasar tomadas de decisão.

De qualquer modo, o presente estudo indica algum grau de alteração nas UC estudadas, fenômeno já demonstrado anteriormente em outras áreas do estado. Unidades de conservação que antes eram consideradas referência como a APA do Rio Pacoti, passaram a mostrar evidências de contaminação (Davanso, 2010) e desregulação

endócrina em peixes (Pimentel et al., 2016). Outra pesquisa mostrou danos severos no DNA de caranguejos, detectados pelo teste cometa, sendo a diversidade da contaminação no estuário do rio Ceará dada como causadora deste efeito (Davanso et al., 2013). Apesar de ser ainda em um menor grau, processos de degradação semelhantes podem estar ocorrendo também nas APAs de Canoa Quebrada e a RESEX do Delta do Parnaíba. Dessa maneira, salienta-se a discussão da necessidade de medidas de prevenção e mitigação de impactos, como legislações e fiscalizações de métodos de despejo de efluentes, principalmente, da carcinicultura, que ocorre de forma intensa no estuário do Rio Jaguaribe.

6. Conclusão

Este estudo evidenciou os primeiros dados em relação ao levantamento de alvos ecológicos e socioeconômicos tanto da APA de Canoa Quebrada quanto da RESEX Marinha do Delta do Parnaíba. A elaboração de mapas de sensibilidade socioambiental fornece dados importantes para fundamentar planejamento e respostas frente à derramamentos. Além disso, dados das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs em sedimentos são relevantes no sentido de monitoramento da qualidade ambiental deste compartimento que influencia diferentes aspectos do ecossistema, podendo ainda causar contaminação de biota, principalmente organismos bentônicos. Nesse contexto, o estudo da contaminação da biota é de extrema relevância, tanto para aferir a qualidade ambiental das regiões, quanto para estimar possíveis riscos à saúde, considerando que são recursos alimentares. Ademais, a presença de populações tradicionais eleva a necessidade de mais estudos aprofundados e voltados a políticas públicas direcionadas para estas populações que dependem do meio ambiente e seus recursos para subsistência.

7. Referências

Albert, O.N., Amaratunga, D., Haigh, R.P. Evaluation of the impacts of oil spill disaster on communities and its influence on restiveness in Niger Delta, Nigeria, *Procedia Eng.* 212 (2018) 1054–1061, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2018.01.136>.

Allen, Alan A.; Schlueter, Roger S.; Mikolaj, Paul G. (1970). Natural oil seepage at coal oil point, Santa Barbara, California. *Science*, v. 170, n. 3961, p. 974-977. DOI: [10.1126/science.170.3961.974](https://doi.org/10.1126/science.170.3961.974)

Alford, J., Peterson, M., Green, C., (2015). Impacts of Oil Spill Disasters on Marine Habitats and Fisheries in North America. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b17633>.

Alharbi, O. M., Khattab, R. A., & Ali, I. (2018). Health and environmental effects of persistent organic pollutants. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 442-453. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.029>

Allan, Ian J.; William A. House, Andrew Parker, and Joy E (2005). Diffusion of the Synthetic Pyrethroid Permethrin into Bed-Sediments. *Carter Environmental Science & Technology* 39 (2), 523-530 DOI: [10.1021/es040054z](https://doi.org/10.1021/es040054z)

Almeida KA, Garcia EM, Penteadó JO, Tavella RA, Fernandes CLF, Ramires PF, Júnior OVR, Muccillo-Baisch AL, Mathias ML, Dias D, Júnior FMRS (2021) Multimarker approach to assess the exposure of the wild rodent *Calomys laucha* to a simulated oil spill. *Environ Sci Pollut Res* 28:2236–2244. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10673-8>

Andrade MV, Santos FR, Oliveira AH, Nascimento RF, Cavalcante RM (2019). Influence of sediment parameters on the distribution and fate of PAHs in an estuarine tropical region located in the Brazilian semi-arid (Jaguaribe River, Ceará coast). *Marine pollution bulletin*. Sep 1;146:703-10. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.027>

ANVISA (2019). Riscos à saúde humana decorrentes do consumo de pescados oriundos das praias contaminadas por óleo cru na Região Nordeste do Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Nota Técnica n° 27/2019/SEI/GGALI/DIRE2/ANVISA, Processo n° 25351.940364/2019-93 (2019). 5p.

Aracati. Lei n°40/98. 20 de Março de 1998 (1998). Dispõe sobre a regulamentação da lei n°01/97 que determina o limite da Área de Preservação Ambiental e Paisagístico da Zona Costeira do Município. Prefeitura municipal de Aracati.

Aracati. Legislação Urbanística De Canoa Quebrada e Estevão (2002). Dispõe sobre o uso e ocupação do solo da Zona de Conservação e Desenvolvimento Urbano de Canoa Quebrada, da Área de Relevante Interesse Ecológico do Estevão e da Zona de Conservação de Interesse Litorâneo.

Arekhi, M.; Leigh G. T., Gerald F. J., Jassim A. Al., Azenith B. C., Ponnumony V., T. Prabhakar C. (2020). Field and laboratory investigation of tarmat deposits found on Ras

Rakan Island and northern beaches of Qatar. *Science of The Total Environment*. Volume 735, 139516, ISSN 0048-9697 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139516>

Arruda, G. C. M., & Fedel, I. R. (2020). Unidades De Conservação Ambiental No Estado Do Ceará: Implantação E Sustentabilidade. *Veredas do Direito: Direito Ambiental e Desenvolvimento Sustentável*, 17(37), 213-239. <https://doi.org/10.18623/rvd.v17i37.1497>

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999). *Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)*. Atlanta, GA: US Dept of Health and Human Services, Public Health Service.

Azevêdo, R. S. D. (2007). *Diversidade biológica de peixes nas pescarias em recifes artificiais instalados na Praia de Canoa Quebrada, Aracati-Ce*. Monografia. Universidade Federal do Ceará. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/39355>

Azevedo, R. N., Bezerra, K. M., Nascimento, R. F., Nelson, R. K., Reddy, C. M., Nascimento, A. P., ... & Cavalcante, R. M. (2022). Is there a similarity between the 2019 and 2022 oil spills that occurred on the coast of Ceará (Northeast Brazil)? An analysis based on forensic environmental geochemistry. *Environmental Pollution*, 314, 120283. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120283>

Balogun, A. L., Yekeen, S. T., Pradhan, B., & Yusof, K. B. W. (2021). Oil spill trajectory modelling and environmental vulnerability mapping using GNOME model and GIS. *Environmental Pollution*, 268, 115812. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115812>

Banci, K. R. S., Mori, G. M., de Oliveira, M. A., Paganelli, F. L., Pereira, M. R., & Pinheiro, M. A. A. (2017). Can environmental pollution by metals change genetic diversity? *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) as a study case in Southeastern Brazilian mangroves. *Marine Pollution Bulletin*, 116(1-2), 440-447. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.039>

Barber, J., Sweetman, A., Jones, K., (2005). *Hexachlorobenzene — Sources, Environmental Fate and Risk Characterisation*. Euro Chlor Sci Dossie, Brussels. Disponível em: <https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2019/04/sd9-hexachlorobenzene-final.pdf>

Barbosa, J.C.S., Santos, L.G., Sant'Anna, M.V., Souza, M.R., Damasceno, F.C., Alexandre, M.R., (2016). Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza

Barris estuarine system, Sergipe, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 104, 343–346. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.01.037>.

Barcellos, D.; Queiroz, H. M., Nóbrega, G. N.; Filho, R. L. de Ol.; Santaella, S. T.; Otero, X. L.; Ferreira, T. O. (2019). Phosphorus enriched effluents increase eutrophication risks for mangrove systems in northeastern Brazil, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 142, Pages 58-63, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.031>.

Bebiano, M.J., Pereira, C.G., Rey, F., Cravo, A., Duarte, D., Errico, G.D., Regoli, F. (2015). Integrated approach to assess ecosystem health in harbor areas. *Science of the Total Environment*, v. 514, p. 92–107. [10.1016/j.scitotenv.2015.01.050](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.050)

Bezerra, L. J. C., & Maia, L. P. (2012). Caracterização sedimentológica dos tabuleiros pré-litorâneos do estado do Ceará. *Arq. Ciên. Mar, Fortaleza*, 45(1): 47 – 55. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/8411>

Bilham K, Newman C, Buesching CD, Noonan MJ, Boyd A, Smith AL, Macdonald DW (2018) Effects of weather conditions on oxidative stress, oxidative damage, and antioxidant capacity in a wild-living mammal, the European badger (*Meles meles*). *Physiol Biochem Zool* 91:987–1004. <https://doi.org/10.1086/698609>

Boffi AV (1979) *Moluscos brasileiros de interesse médico e econômico*. Editora Hucitec, São Paulo, 182pp.

Bolognesi, C., Perrone, E., Roggieri, P., & Sciutto, A. (2006). Bioindicators in monitoring long term genotoxic impact of oil spill: Haven case study. *Marine Environmental Research*, 62, S287-S291. doi: [10.1016/j.marenvres.2006.04.047](https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2006.04.047)

Boulais, M.; Julien V., Ai N. L., Fu L. E. Chu, C. R. L., Jeffrey M. M., Michelle O. K., Aswani, V. (2018) Sublethal effects of oil-contaminated sediment to early life stages of the Eastern oyster, *Crassostrea virginica*, *Environmental Pollution*, Volume 243, Part A, Pages 743-751, ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.017>.

Bradford, M (1976). A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, v. 72, p 258-254. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3)

Brette, F., Shiels, H. A., Galli, G. L., Cros, C., Incardona, J. P., Scholz, N. L., & Block, B. A. (2017). A novel cardiotoxic mechanism for a pervasive global pollutant. *Scientific reports*, 7(1), 41476. DOI: [10.1038/srep41476](https://doi.org/10.1038/srep41476)

Brum, H.D., Campo-Silva, J.V., Oliveira, E.G., (2020). Brazil oil spill response: government inaction. *Science* 367, 155–156. <https://doi.org/10.1126/science.aba0369>.

Cavalcante, R.M., Filho, M.N.S., Viana, R.B., Oliveira, I.R.N., Nascimento, R.F., Silveira, E.R., Freire, G.S.S., (2008). Utilization of solid-phase extraction (SPE) for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental aqueous matrices. *Quim Nova* 30, 560–564. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300010>.

Cavalcante, R.M., Sousa, F.W., Nascimento, R.F., Silveira, E.R., Freire, G.S.S., (2009). The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): evidence from PAH distribution in sediments. *J. Environ. Manag.* 91 (2), 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.08.020>.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. (1999). OPERAÇÃO TEBAR VI–EMISSÁRIO SUBMARINO OS 79.5. 06. E. 00.CHAVES, P.T.C. (1994). A incubação de ovos e larvas em *Genidensgenidens* (Valenciennes) (Siluriformes, Ariidae) da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. *Revista Brasileira de Zoologia* 11 (4): 641-648. <https://doi.org/10.1590/S0101-81751994000400008>

Clements Associates. (1988). Comparative Potency Approach for Estimating the Cancer Risk Associated with Exposure to Mixtures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (interim Report Final)[Microfiche]. ICF-Clement Associate for US Environmental Protection Agency.

Clement, T. Prabhakar; JOHN, Gerald F. (2022) A perspective on the state of Deepwater Horizon oil spill related tarball contamination and its impacts on Alabama beaches. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 36, p. 100799,. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100799>

Choi-Lima, K. F., Campos, T. M., Meireles, A. C., Silva, C. P. N., Costa, T. E. B., Abessa, D. M. S. (2017). Using traditional ecological knowledge to prospect the distribution of the Antillean manatee *Trichechus manatus manatus* (Sirenia: Trichechidae) in the states of Ceará and Rio Grande do Norte, Brazil. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, 12(3), 234-247.

COP 15 (2022) -Fifteenth meeting of the Conference of the Parties to the Convention on Biological Diversity (Part Two) Montreal, Canada, 7 - 19 December 2022. Disponível em <https://www.cbd.int/doc/decisions/cop-15/cop-15-dec-04-en.pdf>

Costa B.G.B. (2009). Distribuição de mercúrio (Hg) em sedimento, água e biota da região de influência do efluentes da carcinicultura, na Gamboa do Cumbe, Rio Jaguaribe, Ceará. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, 60 p., Fortaleza, 2009. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/1386>

Crespo, M. F. Vi.; Gomes, J. M. A.; Silva, R. O. (2021) Value chain of the mangrove crab (*Ucides cordatus*): A case study of the Parnaíba Delta, Northeast Brazil. Marine Policy, v. 131, p. 104642, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2021.104642>

Davanso, M.B. (2010). Abordagens biológicas como instrumento de avaliação de risco ambiental em estuários da região metropolitana de Fortaleza-CE: biomarcadores e toxicidade de sedimentos. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, 84 p., Fortaleza, 2010. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/14967>

Davanso, M.B.; Moreira, L.B.; Pimentel, M.F.; Costa Lotufo, L.V. & Abessa, D.M.S. (2013) Biomarkers in mangrove root crab *Goniopsis cruentata* for evaluating quality of tropical estuaries. Mar. Environ. Res., v.91,p.80-88, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.02.006>

Dias, C. B (2005). Dinâmica Do Sistema Estuarino Timonha / Ubatuba (Ceará – Brasil): Considerações Ambientais. Dissertação de Mestrado. Ciências Marinhas Tropicais, Universidade Federal do Ceará. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/11671>

Ding, Y., Landrum, P. F., You, J., & Lydy, M. J. (2013). Assessing bioavailability and toxicity of permethrin and DDT in sediment using matrix solid phase microextraction. Ecotoxicology, 22, 109-117. <https://doi.org/10.1007/s10646-012-1007-z>

Dourson, M., Price P., and Unrine., J. (2002) "Health risks from eating contaminated fish." Comments on Toxicology 8, no. 4-6: 399-419. <https://doi.org/10.1080/08865140215061>

EC - Environmental Canadian (1994). Priority Substances List Assessment Report, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Canadian Environmental Protection Act, 1994.

Endo, C. A. K., Gherardi, D. F. M., Pezzi, L. P., & Lima, L. N. (2019). Low connectivity compromises the conservation of reef fishes by marine protected areas in the tropical South Atlantic. *Scientific reports*, 9(1), <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45042-0>

Eneh, O. C. (2011). A review on petroleum: source, uses, processing, products, and the environment. *Journal of Applied Sciences*, v. 11, n. 12, p. 2084-2091, 2011. DOI: [10.3923/jas.2011.2084.2091](https://doi.org/10.3923/jas.2011.2084.2091)

Escobar, H. (2019), Mysterious oil spill threatens marine biodiversity haven in Brazil, *Science*. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.aba1003>.

O Estado de S. Paulo (2019); 22 out. Borges A. Salles só formalizou plano 41 dias após manchas aparecerem no Nordeste. Disponível em: <https://sustentabilidade.estadao.com.br/noticias/geral,sallesso-formalizou-plano-41-dias-apos-manchas-aparecerem-no-nordeste,70003059406>.

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

Gama, A.F., Oliveira, A.H.B., Cavalcante, R.M., (2013). Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. *Quim. Nova* 36, 462–467. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000300017>.

Gan, J.; Lee, S. J.; Liu, W. P.; Haver, D. L.; Kabashima, J. N. (2005). Distribution and Persistence of Pyrethroids in Runoff Sediments. *Journal of Environment Quality*, 34(3), 836–. doi:[10.2134/jeq2004.0240](https://doi.org/10.2134/jeq2004.0240)

Gong, Y., Zhao, X., Cai, Z., O'reilly, S. E., Hao, X., & Zhao, D. (2014). A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: influence on the fate, transport and remediation of oil spills. *Marine pollution bulletin*, 79(1-2), 16-33. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.024>

Goyer, R.; Golub, M.; Choudhury, H.;Hughies, M.; Kenyon, E.; Stifelman, M. (2004). Issue paper on the human health effects of metals. Washington DC: United States Environmental Protection Agency; Risk Assessment Forum.

Gray, John S (2002). Biomagnification in marine systems: the perspective of an ecologist. *Marine Pollution Bulletin*. p. 46–52. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00323-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00323-X)

Gu, Y.; Yuxi Y., Simon T., Marco B., Yu'an L., Shuang T., Jinqing Y., Hao J., Guize L. (2021). Responses of the macrobenthic community to the Dalian Bay oil spill based on co-occurrence patterns and interaction networks. *Marine Pollution Bulletin*. Volume 171.. 112662, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112662>.

Gundlach, E. R. & Hayes, M. O. (1978). Vulnerability of coastal environments to oil spill impacts. *Mar. Technol. Soc. J.*, 12(4), 18-27.

Gusmao JB, Albergaria-Barbosa ACR, Kikuchi RKP, Combi T (2021) The barnacle *Chthamalus bissinuatus* is the only sessile invertebrate colonizing oil patches on beach rocks one year after a massive oil spill on the Northeastern Brazilian coast. *Mar Pollut Bull* 173:112952. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112952>

Guzzella, L., Roscioli, C., Vigano, L., Saha, M., Sarkar, S. K., & Bhattacharya, A. (2005). Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. *Environment International*, 31(4), 523-534. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.10.014>

Guzzi, A., Gomes, D. N., dos Santos, A. G., Favretto, M. A., Soares, L., & Carvalho, R. A. (2015). Composição e dinâmica da avifauna da usina eólica da praia da Pedra do Sal, Delta do Parnaíba, Piauí, Brasil. *Iheringia. Série Zoologia*, 105, 164-173. <https://doi.org/10.1590/1678-476620151052164173>

Harris, R.R. & Santos, M.C.F. (2000). Heavy metal contamination and physiological variability in the Brazilian mangrove crabs *Ucides cordatus* and *Callinectes danae* (Crustacea: Decapoda). *Marine Biology*, 137:691–703. <https://doi.org/10.1007/s002270000382>

Hermes-lima, Marcelo; Willmore, William G.; Storey, Kenneth B (1995). Quantification of lipid peroxidation in tissue extracts based on Fe (III) xylenol orange complex formation. *Free Radical Biology and Medicine*, v. 19, n. 3, p. 271-280, 1995.

Hu, L., Zhang, G., Zheng, B., Qin, Y., Lin, T., Guo, Z., (2009). Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China. *Chemosphere* 77, 663–672. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.070>

IBAMA (2019) Manchas de óleo no litoral Brasileiro. Disponível em <http://www.ibama.gov.br/manchasdeoleo-fauna-atingida>

IBAMA (2020) Manchas de óleo no litoral brasileiro. Localidades atingidas. Disponível em:

http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2020/manchasdeoleo/2020-03-19_LOCALIDADES_AFETADAS.pdf

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2011) de Orçamento Familiar, POF-Pesquisa. “Análise do consumo alimentar pessoal no Brasil. Ministério do Orçamento, Planejamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Diretoria de Pesquisas. Coordenação de Trabalho e Rendimento. Rio de Janeiro,

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2021). Cidades 2021. Recuperado em 08 de Novembro de 2021 <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?https://doi.org/10.1641/B570707>. [28] Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Secretaria de Aquicultura e Pesca, Número de Pescadores Profissionais Artesanais cadastrados no Sistema Informatizado do Registro Geral da Atividade Pesqueira – SisRGP (ativos) por Municípios atingidos pela Mancha do Óleo. Coordenação-geral de Registro da Aquicultura e da Pesca, 2019 6. Dados atualizados em 30/10/2019.

ICMBio, Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, (2016). Portaria MMA Nº 444, de 17 de dezembro de 2014. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/2014/p_mma_445_2014_lista_peixes_amea%C3%A7ados_extin%C3%A7%C3%A3o.pdf

ICMBio (2020). Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. Plano de Manejo da Área de Proteção Ambiental Delta do Parnaíba. Brasília, Distrito Federal. Agosto 2020. Disponível em: https://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/docs-planos-de-manejo/plano_de_manejo_da_apa_delta_do_parnaiba.pdf

International Petroleum Industry Environmental Conservation Association. (IMO) (1996). Guide to oil spill exercise planning. Bibliographic information available from INIS: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28064060 Available from the British Library Document Supply Centre, Boston Spa, Wetherby, West Yorkshire LS23 7BQ

ITOPF (International Tanker Owners Pollution Federation) (2022). Oil Tanker Spill Statistics 2021.

https://www.itopf.org/fileadmin/uploads/itopf/data/Documents/Company_Lit/Oil_Spill_Stats_2021.pdf

IUCN, International Union for Conservation of Nature (2017). Blue Carbon. Disponível em: https://www.iucn.org/sites/default/files/2022-07/blue_carbon_issues_brief.pdf

Ji Y, Lu GH, Wang C, Zhang J (2012) Biochemical responses of freshwater fish *Carassius auratus* to polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides. *Water Sci Eng* 5(2):145–154. <https://doi.org/10.3882/j.issn.1674-2370.2012.02.003>

Kennicutt II, M. C. (1995) Gulf of Mexico offshore operations monitoring experiment. Final Report. U.S. Department of Interior Minerals Management Service, Gulf of Mexico, OCS Region, New Orleans, 700p. 1995.

Kennicutt II, M. C., Wadsworth, T.L., Presley, B.J., Requejo, A.G., Brooks, J.M. and Denoux, G.J (1994). Sediment contaminants in Casco Bay, Maine: Inventories, source and potential for biological impact. *Environ. Sci. Technol.* 28(1), 1-15. 1994.

Krumme, U.; M. Brenner & Saint-Paul U. (2008). Spring-neap cycle as a major driver of temporal variations in feeding of intertidal fishes: Evidence from the sea catfish *Sciades herzbergii* (Ariidae) of equatorial west Atlantic mangrove creeks. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 367: 91-99. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2008.08.020>

Lacerda, L.D.; Molisani, M.M.; Sena, D. & Maia, L.P. (2008) Estimating the importance of natural and anthropogenic sources on N and P emission to estuaries along the Ceará State Coast NE Brazil. *Environ. Monit. Assess.*, v.141, p.149-164, 2008.

<https://doi.org/10.1007/s10661-007-9884-y>

Lee, Richard F (2003). Photo-oxidation and Photo-toxicity of Crude and Refined Oils, *Spill Science & Technology Bulletin*, Volume 8, Issue 2, 2003, Pages 157-162, ISSN 1353-2561, [https://doi.org/10.1016/S1353-2561\(03\)00015-X](https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00015-X).

Lee, S., Hong, S., Liu, X., Kim, C., Jung, D., Yim, U. H., Shim W.J., Khim, J. S., Giesy, J. P. & Choi, K. (2017). Endocrine disrupting potential of PAHs and their alkylated analogues associated with oil spills. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19(9), 1117-1125. <https://doi.org/10.1039/C7EM00125H>

Li, Y. L.; Li G. T., Bi, H., Cui, W. L., Song W.P., Li, J.Y., Chun C.. (2015) Responses of benthic foraminifera to the 2011 oil spill in the Bohai Sea, PR China, *Marine Pollution*

Bulletin, Volume 96, Issues 1–2, 2015, Pages 245–260, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.05.020>.

Lemiere, S., Cossu-Leguille, C., Bispo, A., Jourdain, M. J., Lanhers, M. C., Burnel, D., & Vasseur, P. (2005). DNA damage measured by the single-cell gel electrophoresis (Comet) assay in mammals fed with mussels contaminated by the 'Erika' oil-spill. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 581(1-2), 11–21. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2004.10.015>

Liao, C. M.; Ping, M. P. (2003) Assessment of human health risks for arsenic bioaccumulation in tilapia (*Oreochromis mossambicus*) and large-scale mullet (*Liza macrolepis*) from blackfoot disease area in Taiwan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v.45, p.264–272, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-003-0107-4>

Li, H., Cheng, F., Wei, Y., Lydy, M. J., & You, J. (2017). Global occurrence of pyrethroid insecticides in sediment and the associated toxicological effects on benthic invertebrates: an overview. *Journal of hazardous materials*, 324, 258–271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.056>

Li, H., Sun, B., Lydy, M. J., & You, J. (2013a). Sediment-associated pesticides in an urban stream in Guangzhou, China: Implication of a shift in pesticide use patterns. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(5), 1040–1047. <https://doi.org/10.1002/etc.2147>

Li, H., Sun, B., Chen, X., Lydy, M. J., & You, J. (2013b). Addition of contaminant bioavailability and species susceptibility to a sediment toxicity assessment: Application in an urban stream in China. *Environmental Pollution*, 178, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.022>

Lindeberg, M. R.; Jacek M., Ron A. H., Corey J. F., Larry H., (2018) Conditions of persistent oil on beaches in Prince William Sound 26 years after the Exxon Valdez spill, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, Volume 147, 2018, Pages 9–19, ISSN 0967-0645, <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2017.07.011>.

Lourenço, Rafael A.; Combi, T.; Alexandre, M.R.; Sasaki, S. T.; Zanardi-Lamardo, E.; Yogui, G. T. (2020) Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps, *Marine Pollution Bulletin*, Volume 156, 2020, 111219, ISSN 0025-326X, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111219>

Magalhães, K. M., Carreira, R. S., Rosa Filho, J. S., Rocha, P. P., Santana, F. M., & Yogui, G. T. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fishery resources affected by the 2019 oil spill in Brazil: Short-term environmental health and seafood safety. *Marine Pollution Bulletin*, 175, 113334., <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113334>.

Magnuson, J.T., Bautista, N.M., Lucero, J., Lund, A.K., Xu, E.G., Schlenk, D., Burggren, W.W. and Roberts, A.P., (2020). Exposure to crude oil induces retinal apoptosis and impairs visual function in fish. *Environmental Science & Technology*, 54(5), pp.2843-2850. DOI: [10.1021/acs.est.9b07658](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07658)

Magris, R.A., Giarrizzo, T., (2020). Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 153, 110961. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110961>.

Maia, A. K. S. (2019) As relações entre natureza, sociedade e economia na comunidade quilombola do Cumbe-Ce. 38 f. Monografia (Graduação em Economia Ecológica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/43848>

Maioli, O. L., Rodrigues, K. C., Knoppers, B. A., & Azevedo, D. A. (2010). Polycyclic aromatic and aliphatic hydrocarbons in *Mytella charruana*, a bivalve mollusk from Mundaú Lagoon, Brazil. *Microchemical Journal*, 96(1), 172-179. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.03.001>

Malik, A., Ojha, P. & Singh, K.P. (2009) Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India)—a tributary of the Ganges River. *Environ Monit Assess* 148, 421–435. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0172-2>

Marceniuk, A. P. Chave para identificação das espécies de bagres marinhos (*Siluriformes, ariidae*) da costa brasileira. *Boletim do Instituto de Pesca*, v. 31, n. 2, p. 89-101, 2005. Disponível em: <https://institutodepesca.org/index.php/bip/article/view/697/681>

Marsh, J.W., J.K. Chipman, & D.R. Livingstone. (1992). Activation of xenobiotics to reactive and mutagenic products by the marine invertebrates *Mytilus edulis*, *Carcinusmaenus*, and *Asterias rubens*. *Aquatic Toxicology* 22:115-128. [https://doi.org/10.1016/0166-445X\(92\)90027-K](https://doi.org/10.1016/0166-445X(92)90027-K)

Martins, D. A. (2017). Uso de marcadores moleculares na avaliação da contaminação em estuário do Nordeste Brasileiro: caso do sistema estuarino Ubatuba/Timonha. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Ceará. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/24921>

Martins, L. L., Cruz, G. F. D., Santos, L. C., Pudenzi, M. A., & Eberlin, M. N. (2019). Avaliação da extensão da biodegradação de petróleo brasileiros com ênfase nos n-alquilciclohexanos. *Química Nova*, 42, 289-295. doi: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170328>

Mello, L. C., da Fonseca, T. G., & Abessa, D. M. S. (2020). Ecotoxicological assessment of chemotherapeutic agents using toxicity tests with embryos of *Mellita quinquiesperforata*. *Marine Pollution Bulletin*, 159, 111493. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111493>

Guadalupe Meniconi, M.D.F., Gabardo, I.T., Carneiro, M.E.R., Barbanti, S.M., da Silva, G.C. and Massone, C.G., (2002). Brazilian Oil Spills Chemical Characterization--Case Studies. *Environmental Forensics*, 3(3-4), pp.303-321.. doi:[10.1080/713848377](https://doi.org/10.1080/713848377)

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). (2021) Consumo e tipo de pescado no Brasil. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/aquicultura-e-pesca/rede-do-pescado/consumo-e-tipos-de-peixes-no-brasil#:~:text=No%20Brasil%2C%20o%20consumo%20de,9%20kg%2Fhabitante%2Fano.>

Ministério do Meio Ambiente (MMA) / Secretaria de Qualidade nos Assentamentos Humanos (SQA) (2004). Especificações e normas técnicas para elaboração de cartas de sensibilidade ambiental para derramamentos de óleo: cartas SAO. Brasília.

Ministério do Meio Ambiente (MMA). (2021). Unidades de Conservação Costeiras e Marinhas. Publicado em 17 de dezembro de 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/ecossistemas-1/ecossistemas-costeiros-e-marinhas#:~:text=Em%202021%2C%20a%20%20C3%A1rea%20marinha,4%25%20da%20Zona%20Econ%20C3%B4mica%20Exclusiva>

Mitchelmore, C. L.; Bishop, C. A.; Collier, T. K. (2017) Toxicological estimation of mortality of oceanic sea turtles oiled during the Deepwater Horizon oil spill. *Endangered Species Research*, v. 33, p. 39-50. DOI: <https://doi.org/10.3354/esr00758>.

Morais, P. C., Gama, A. F., Fernandes, G. M., Oliveira, A. H., Lima, M. F., Dos Santos, F. R., Martins, D. A., Nascimento R.F., Cavalcante, R. M. (2018). Emerging and traditional organic markers in areas with multiple anthropogenic activities: development of an analytical protocol and its application in environmental assessment studies. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 102(1), 66-76. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2475-5>

Narchi, W.; Galvão-Bueno, M. S. (1983). Anatomia funcional de *Mytella charruana* (D'Orbigny, 1846)(Bivalvia: Mytilidae). *Boletim de Zoologia*, v. 6, n. 6, p. 113-145. <https://doi.org/10.11606/issn.2526-3358.bolzoo.1983.121956>

Nasci, C., Nesto, N., Monteduro, R.A., Da Ros, L., (2002). Field application of biochemical markers and a physiological index in the mussel, *Mytilus galloprovincialis*: transplanted and biomonitoring studies in the lagoon of Venice (NE Italy). *Mar. Environ. Res.* 54, 811–816. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(02\)00122-8](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(02)00122-8)

Nascimento, M. S. V.; Sassi, R. (2001) Interferências humanas na área de influência direta do manguezal dos rios Timonha/Ubatuba, Estado do Piauí, Brasil. *Revista Nordestina de Biologia*, v. 15, n. 2, p. 73-90.

Neff, J. M. (2002) Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier.

Nudi, A. H., Wagener, A.L.R, Francioni, E., Sette, C. B., Sartori, A. V., & Scofield, A. D. L. (2010). Biomarkers of PAHs exposure in crabs *Ucides cordatus*: Laboratory assay and field study. *Environmental Research*, 110(2), 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2009.10.014>

Oliva, A. L., La Colla, N. S., Arias, A. H., Blasina, G. E., Lopez Cazorla, A., & Marcovecchio, J. E. (2017). Distribution and human health risk assessment of PAHs in four fish species from a SW Atlantic estuary. *Environmental science and pollution research*, 24(23), 18979-18990. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9394-6>

Olive PL. (1988). DNA precipitation assay: a rapid and simple method for detecting DNA damage in mammalian cells. *Environ Mol Mutagen.* 11(4):487–495. <https://doi.org/10.1002/em.2850110409>

Oliveira, A. H.B.; Cavalcante, R. M.; Duaví, W. C.; Fernandes, G. M.; Nascimento, R. F.; Queiroz, M.E.L.R.; Mendonça, K. V. (2016). The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. *Science of The Total Environment*, 542(), 254–263. doi:[10.1016/j.scitotenv.2015.10.058](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.058)

Oliveira, R. C.; Dórea, J. G.; Bernardi, J. V. E.; Bastos, W. R.; Almeida, R.; Manzatto, A.G. (2010). Fish consumption by traditional subsistence villagers of the Rio Madeira (Amazon): Impact on hair mercury. *Annals of Human Biology*, 37(5), 629–642. doi:[10.3109/03014460903525177](https://doi.org/10.3109/03014460903525177)

Oliveira, R. S. (2016). A teoria do risco integral aplicada à responsabilidade civil ambiental no caso chevron. 2016. 144 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Católica de Santos, Santos, 2016. <https://tede.unisantos.br/handle/tede/2981>

Olivindo, C. M. S.; Fernandes, C. S. (2015). O uso estratégico na gestão da logística para o desenvolvimento sustentável de um povoado: um estudo realizado na ilha das canárias no delta do rio Parnaíba - Pi. In: XVII ENGEMA - Encontro Internacional Sobre Gestão Empresarial E Meio Ambiente, São Paulo. Xvii Engema - Encontro Internacional Sobre Gestão Empresarial E Meio Ambiente, 2015.

O Povo (2019) “Semace orienta banhistas a não entrar no mar em praias com óleo”. 27 de setembro de 2019. <Acessado em 29 de julho de 2022>. Disponível em: <https://www.opovo.com.br/noticias/ceara/2019/09/27/semace-orienta-banhistas-a-nao-entrar-no-mar-em-praias-com-oleo.html>

Otitoloju, A; Olagoke, O. (2011). Lipid peroxidation and antioxidant defense enzymes in *Clarias gariepinus* as useful biomarkers for monitoring exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 182, n. 1, p. 205-213. DOI [10.1007/s10661-010-1870-0](https://doi.org/10.1007/s10661-010-1870-0).

Heard, M., Sutton, S., Rogers, P., & Huveneers, C. (2016). Actions speak louder than words: Tournament angling as an avenue to promote best practice for pelagic shark fishing. *Marine Policy*, 64, 168-173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2015.08.007>.

Pandit, G.G., Sahu, S.K., Sadasivan, S., (2002). Distribution of HCH and DDT in the coastal marine environment of Mumbai, India. *J. Environ. Monit.* 4 (3), 431–434. <http://dx.doi.org/10.1039/b202598a>.

Pedrosa, A. A. (2016). A geodinâmica e morfogênese das dunas eólicas com base nas suas taxas de migração no município de Canoa Quebrada, Aracati, Ceará, Brasil. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/17481>

Pérez-Cadahía, B., Laffon, B., Pásaro, E., & Méndez, J. (2004). Evaluation of PAH bioaccumulation and DNA damage in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) exposed to spilled Prestige crude oil. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 138(4), 453-460. DOI:[10.1016/j.cca.2004.08.001](https://doi.org/10.1016/j.cca.2004.08.001)

Perina, F.C. (2010) Avaliação Da Toxicidade De Biocidas Utilizados Em Tintas Anti-incrustantes. <https://sistemas.furg.br/sistemas/sab/arquivos/bdtd/0000011352.pdf>

Petersen, B. J. (2003). Methodological aspects related to aggregate and cumulative exposures to contaminants with common mechanisms of toxicity. *Toxicology letters*, 140, 427-435. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(03\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(03)00039-0)

Philips, R. P. (1985). Fossil fuel biomarkers: application and spectra, *Methods in geochemistry and geophysics*. New York, Elsevier.

Pikula, K.S.; Zakharenko, A.M.; Aruoja, V.; Golokhvast, K.S.; Tsatsakis, A.M. (2019). Oxidative stress and its biomarkers in microalgal ecotoxicology – A minireview. *Current Opinion in Toxicology* S2468202018300627–. doi:[10.1016/j.cotox.2018.12.006](https://doi.org/10.1016/j.cotox.2018.12.006)

Pimentel, M.F., Damasceno, É.P., Jimenez, P.C., Araújo, P.F.R., Bezerra, M.F., Morais, P.C.V., Cavalcante, R.M., Loureiro, S., & Lotufo, L.V.C. (2016). Endocrine disruption in *Sphoeroides testudineus* tissues and sediments highlights contamination in a northeastern Brazilian estuary. *Environ Monit Assess* 188, 298 <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5300-9>

Pinheiro, H. T., Rocha, L. A., Macieira, R. M., Carvalho-Filho, A., Anderson, A. B., Bender, M. G., Dario, F. D; Ferreira, C. E. L.; Figueiredo-Filho, J; Francini-Filho, R.; Gasparini, J. L; Joyeux, J.C.; Luiz, O.J;Mincarone, M.M.; Moura, R.L.; Nunes, J.A.C.C; Quimbayo, J. P., Rosa, R.S., Sampaio, C. L. S.; Sazima, I; Simon, T.; Vila-Nova, D.A., Floeter, S. R.; Treml, E. (2018). South-western Atlantic reef fishes: Zoogeographical

patterns and ecological drivers reveal a secondary biodiversity centre in the Atlantic Ocean. *Diversity and Distributions*, 24(7), 951-965. <https://doi.org/10.1111/ddi.12729>

Pinheiro, M.A.A., Duarte, L.F.A., Toledo, T.R., Adam, M.A., Torres, R.A., (2013). Habitat monitoring and genotoxicity in *Ucides cordatus* (Crustacea: Ucididae), as tools to manage a mangrove reserve in southeastern Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 185, 8273–8285. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3172-9>

Pirard, C., Eppe, G., Massart, A. C., Fierens, S., De Pauw, E., & Focant, J. F. (2005). Environmental and human impact of an old-timer incinerator in terms of dioxin and PCB level: a case study. *Environmental science & technology*, 39(13), 4721-4728. <https://doi.org/10.1021/es0481981>

Portal G1. Petrobras é multada por vazamento de óleo diesel em São Sebastião. G1 Vale do Paraíba e Região. 12 de setembro de 2012. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/vale-do-paraiba-regiao/noticia/2012/09/petrobras-e-multada-por-vazamento-de-oleo-diesel-em-sao-sebastiao.html>

Prince, R. C., & Walters, C. C. (2022). Modern analytical techniques are improving our ability to follow the fate of spilled oil in the environment. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 36, 100787. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100787>

Rainbow, P.S. & Luoma, S.N. (2011) Metal toxicity, uptake and bioaccumulation in aquatic invertebrates-Modelling zinc in crustaceans. *Aquat. Toxicol.*, v.105, n.3,p.455-465. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.08.001>

Rakhmatullin, I. Z., Efimov, S. V., Tyurin, V. A., Al-Muntaser, A. A., Klimovitskii, A. E., Varfolomeev, M. A., & Klochkov, V. V. (2018). Application of high resolution NMR (¹H and ¹³C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 168, 256-262. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.011>

Rand, G.M., Wells, P.G., McCarthy, L.S., (1995). Introduction to aquatic ecology. In: Rand, G.M. (Ed.), *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Taylor and Francis, London, pp. 3–53.

Reddy, C.M., Eglinton, T.I., Palić, R., Benitez-Nelson, B.C., Stojanović, G., Palić, I., Djordjević, S., Eglinton, G., (2000). Even carbon number predominance of plant wax n-

alkanes:a correction. *Org. Geochem.* 31, 331–336. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00025-5).

Reddy, C. M., Nelson, R. K., Hanke, U. M., Cui, X., Summons, R. E., Valentine, D. L., Rodgers, R. P.; Chacón-Patiño, M. L.; Niles, S. F.; Teixeira, C. E. P.; Bezerra, L. E. A.; Cavalcante, R. M.; Soares, M. O.; Oliveira, A. H. B.; White, H. K.; Swarthout, R. F.; Lemkau, K. L.; Radović, J. R. (2022). Synergy of Analytical Approaches Enables a Robust Assessment of the Brazil Mystery Oil Spill. *Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00656>

Ribeiro, L. C. D. S., Souza, K. B. D., Domingues, E. P., & Magalhães, A. S. (2020). Blue water turns black: economic impact of oil spill on tourism and fishing in Brazilian Northeast. *Current Issues in Tourism*, 24(8), 1042–1047. doi:[10.1080/13683500.2020.1760222](https://doi.org/10.1080/13683500.2020.1760222)

Richardson, B. J., Mak, E., De Luca-Abbott, S. B., Martin, M., McClellan, K., & Lam, P. K. (2008). Antioxidant responses to polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in green-lipped mussels (*Perna viridis*): do mussels “integrate” biomarker responses?. *Marine Pollution Bulletin*, 57(6-12), 503-514. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.02.032>

Romero, A.F.; Oliveira, M.; Abessa, D.M.S. (2018). A simple Bird Sensitivity to Oil Index as a management tool in coastal and marine areas subject to oil spills when few biological information is available. *Marine Pollution Bulletin*, 128(), 460–465. doi:[10.1016/j.marpolbul.2017.12.008](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.008)

Romo-Curiel, A.E., Z. Ramírez-Mendoza, A. Fajardo-Yamamoto, M.R. Ramírez-León, M.C. García-Aguilar, S.Z. Herzka, P. Pérez-Brunius, L.E. Saldaña-Ruiz, J. Sheinbaum, K. Kotzakoulakis, J. Rodríguez-Outerele, F. Medrano, O. Sosa-Nishizaki, (2022)Assessing the exposure risk of large pelagic fish to oil spills scenarios in the deep waters of the Gulf of Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. Volume 176. 2022ISSN 0025-326X <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113434>.

Ronda, A. C., Oliva, A. L., Arias, A. H., Orazi, M. M., & Marcovecchio, J. E. (2019). Biomarker responses to polycyclic aromatic hydrocarbons in the native fish *Ramnogaster arcuata*, South America. *International Journal of Environmental Research*, 13(1), 77-89. <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0155-2>

Rowland, A. P., Lindley, D. K., Hall, G. H., Rossall, M. J., Wilson, D. R., Benham, D. G., Harrison, A. F. & Daniels, R. E. (2000). Effects of beach sand properties, temperature and rainfall on the degradation rates of oil in buried oil/beach sand mixtures. *Environmental pollution*, 109(1), 109-118. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00224-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00224-9)

Rusiecki, J. A., Denic-Roberts, H., Thomas, D. L., Collen, J., Barrett, J., Christenbury, K., & Engel, L. S. (2022). Incidence of chronic respiratory conditions among oil spill responders: Five years of follow-up in the Deepwater Horizon Oil Spill Coast Guard Cohort study. *Environmental Research*, 203, 111824. doi:[10.1016/j.envres.2021.111824](https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111824)

Sadauskas-Henrique, H. (2014) Efeitos subletais da poluição por petróleo e derivados sobre peixes da Amazônia (Amazonas, Brasil). Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA. Tese Doutorado. https://repositorio.inpa.gov.br/bitstream/1/11496/1/Tese_HSH_2014.pdf

Sales, A. (2020) Estudo propõe soluções para reparar os danos causados pelo petróleo no litoral cearense. Agência Eco Nordeste. 10 de fevereiro de 2020. Fortaleza, CE. Disponível em: <https://bit.ly/3Ox7ec5>

Sampaio, C.(2020) “Quilombo Do Cumbe: Comunidade No Ceará Luta Para Ser Reconhecida E Resiste À Pressão - Resort, usina eólica e carcinicultura dificultam a permanência de remanescentes de quilombos no litoral cearense”. Brasil de Fato. Acessado em 01 de agosto de 2022. Disponível em:<https://www.brasildefato.com.br/especiais/quilombo-do-cumbe-comunidade-no-ceara-luta-para-ser-reconhecida-e-resiste-a-pressao#:~:text=Situada%20no%20litoral%20leste%20do,tur%C3%ADsticos%20mais%20movimentados%20do%20estado.>

Santana, L. M. B. M.; Lotufo, L. V. C.; Abessa, D. M. S. (2015) A contaminação antrópica e seus efeitos em três estuários do litoral do Ceará, Nordeste do Brasil – revisão. *Arquivos de Ciências do Mar*, Fortaleza, v. 48, n. 2, p. 93-115, dez. 2015. <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/28660>

Santana, M. S.; Sandrini-Neto, L.; Neto, F. F.; Oliveira R., Ciro A.; Di Domenico, M.; Prodocimo, M. M. (2018). Biomarker responses in fish exposed to polycyclic aromatic

hydrocarbons (PAHs): Systematic review and meta-analysis. *Environmental Pollution*, (), S0269749118305827-. doi:[10.1016/j.envpol.2018.07.004](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.004)

Santana, L. M., Gama, A. F., do Nascimento, R. F., & Cavalcante, R. M. (2020). Simultaneous determination of multi-class pesticide metabolites in fish (*Siluriformes: Ariidae*): protocol developed for human dietary risk in Ceará coast, Brazil. *Accreditation and Quality Assurance*, 25(3), 185-199. <https://doi.org/10.1007/s00769-020-01431-x>

Santonicola, S., De Felice, A., Cobellis, L., Passariello, N., Peluso, A., Murru, N., Ferrante, M.C. and Mercogliano, R., (2017). Comparative study on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in breast milk and infant formula and risk assessment. *Chemosphere*, 175, pp.383-390. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.084>

Santos, A. A. (2018). Turismo e povos tradicionais: perspectivas territoriais na Comunidade Quilombola do Cumbe/CE. 93f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Centro de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018. <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/25691>

Santos, F.R.; Martins, D. A.; Morais, P. C.V.; Oliveira, A.H.B.; Gama, A.F.; Nascimento, R. F.; Choi-Lima, K. F.; Moreira, L. B.; Abessa, D.M.S.; Nelson, R. K.; Reddy, C. M.; Swarthout, R. F.; Cavalcante, R.M. (2019). Influence of anthropogenic activities and risk assessment on protected mangrove forest using traditional and emerging molecular markers (Ceará coast, northeastern Brazil). *Science of The Total Environment*, 656(), 877–888. doi:[10.1016/j.scitotenv.2018.11.380](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.380)

Santos-Filho, F. S., Almeida Jr, E. B. D., Soares, C. J. R. S., & Zickel, C. S. (2010). Fisionomias das restingas do delta do Parnaíba, Nordeste, Brasil. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 3(3), 218-227.

SEMA, Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Naturais do Maranhão. (2019). “NOTA – Manchas de óleo no litoral maranhense” Publicado em 29 de outubro de 2019. Disponível em: <https://www3.sema.ma.gov.br/nota-manchas-de-oleo-no-litoral-maranhense/>.

SEMAR, Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Piauí. (2019). “COMUNICADO - Manchas de óleo no Litoral do Piauí” Disponível em:

http://www.semar.pi.gov.br/wagtail/home_page/noticias/comunicado-manchas-de-oleo-no-litoral-do-piaui-i-style-48/

Shemer, Hilla; Linden, Karl G. (2007) Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 187, n. 2-3, p. 186-195. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.10.018>

Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., (1998). Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Org. Geochem.* 29, 1737–1744. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00056-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00056-4).

Silva, R. R.; Barros, E. L.; Camara, I. F.; Lima, K. S. F.; Neto, A. R. X.; Pinheiro, L. S. (2019). Características Morfológicas das Fácies Sedimentares nas Falésias do Litoral Leste do Ceará. *Simpósio Brasileiro de Geografia Física Aplicada*. Universidade Federal do Ceará.

Silva, N.N. (2021) Navegando sem leme em um mar de óleo: um estudo sobre a omissão estatal frente ao derrame de petróleo no litoral brasileiro e a responsabilização pelos danos causados aos pescadores artesanais do Ceará. <https://repositorio.ufersa.edu.br/handle/prefix/7300>

Silveira, A. C., Bastos, F.H., & Meira, S. A. (2018). Geoconservação no Ceará: Um Olhar Sobre as Unidades de Conservação Estaduais. *Revista do Departamento de Geografia*, 35, 58-70. <https://doi.org/10.11606/rdg.v35i0.139606>

Soares, M., de, O. & Lucas, C. C. (2018) Towards large and remote protected areas in the South Atlantic Ocean: St. Peter and St. Paul’s Archipelago and the Vitória-Trindade Seamount Chain. *Mar. Policy* 93, 101–103 <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2018.04.004>

Soares MO, Teixeira CEP, Bezerra LEA, Paiva SV, Tavares TCL, Garcia TM, Araujo JT, Campos CC, Ferreira SMC, Matthews-Cascon H, Frota A, Mont’Alverne TCF, Silva ST, Rabelo EF, Barroso CX, Freitas JEP, Melo-Junior M, Campelo RPS, Santana CS, Carneiro PBM, Meirelles AJ, Santos BA, Oliveira AHB, Horta P, Cavalcante RM (2020a) Oil spill in South Atlantic (Brazil): environmental and governamental disaster. *Mar Policy* 115:103879. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103879>

Soares, M. D. O., Teixeira, C. E. P., Bezerra, L. E. A., Rossi, S., Tavares, T., & Cavalcante, R. M. (2020b). Brazil oil spill response: Time for coordination. *Science*, 367(6474), 155-155. DOI: [10.1126/science.aaz9993](https://doi.org/10.1126/science.aaz9993)

Soares, M. O., Teixeira, C. E. P., Bezerra, L. E. A., Rabelo, E. F., Castro, I. B., & Cavalcante, R. M. (2022). The most extensive oil spill registered in tropical oceans (Brazil): the balance sheet of a disaster. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-9. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18710-4>

Souza, A.S., Torres, J.P.M., Meire, R.O., Neves, R.C., Couri, M.S., Serejo, C.S., (2008). Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere* 73, S186–S192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.093>

Souza Neto, G. F.; Coriolano, L. N. (2010) As políticas públicas de turismo e estado: a produção do espaço urbano em Aracati-ce. *Anais XVI encontro nacional dos geógrafos*, p. 1–9. <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/25691>

Stogiannidis, E., Laane, R., (2015). Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. In: Whitacre, D.M. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. vol. 234 Springer International Publishing, Switzerland DOI: [10.1007/978-3-319-10638-0_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-10638-0_2)

Storelli, M. M.(2008) Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls(PCBs) via seafood consumption: Estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents(TEQs). *Food Chemistry and Toxicology*, v.46, p.2782-2788. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2008.05.011>

Sun, S., Shi, W., Tang, Y., Han, Y., Du, X., Zhou, W., Zhang, W., Sun, C. and Liu, G., (2021). The toxic impacts of microplastics (MPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on haematic parameters in a marine bivalve species and their potential mechanisms of action. *Science of The Total Environment*, 783, p.147003. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147003>

Sureda, A., Tejada, S., Box, A., & Deudero, S. (2013). Polycyclic aromatic hydrocarbon levels and measures of oxidative stress in the Mediterranean endemic bivalve *Pinna*

nobilis exposed to the Don Pedro oil spill. *Marine pollution bulletin*, 71(1-2), 69-73.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.03.033>

Tabarelli, M.; Silva, J. M. C. (2003) Áreas e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da Caatinga. In: LEAL, I. R. et al. *Ecologia e conservação da caatinga*. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2003. p. 777-796.

Tissot, B. Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*, Second Edition, Springer Verlag, New York, 1984.

Tavares, T.M., Beretta, M., Costa, M.C., (1999). Ratio of DDT/DDE in the all Saints Bay, Brazil and its use in environmental management. *Chemosphere* 38 (6), 1445–1452.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00546-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00546-3)

UNEP. (1992). Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods For Marine Pollution Studies.

UNEP Chemicals, (2013). GEF-funded project on alternatives to DDT use in antifouling paint at. <http://www.chem.unep.ch/ddt/DDTProfiles/China.html>

UOL (2022). O mistério por trás dos vazamentos de óleo no Nordeste em 2019. Publicado em 1º julho de 2022. Disponível em: <https://noticias.uol.com.br/reportagens-especiais/o-misterio-por-tras-dos-vazamentos-de-oleo-no-nordeste-em-2019/>

U.S. Environmental Protection Agency (U.S.EPA). (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/540/1-89/003. Washington, D.C. December.

U.S. EPA. (1991) Guidelines for Developmental Toxicity Risk Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC, EPA/600/FR-91/001.

US.EPA (1993). Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EAP/600/R-93/089. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-11/documents/pah-rpfs.pdf>

Van der Oost, R., Beyer, J., & Vermeulen, N. P. (2003). Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental toxicology and pharmacology*, 13(2), 57-149. [https://doi.org/10.1016/S1382-6689\(02\)00126-6](https://doi.org/10.1016/S1382-6689(02)00126-6)

Viarengo, A., Lowe, D., Bolognesi, C., Fabbri, E., & Koehler, A. (2007). The use of biomarkers in biomonitoring: a 2-tier approach assessing the level of pollutant-induced stress syndrome in sentinel organisms. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 146(3), 281-300. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2007.04.011>

Vieira, K. S., Delgado, J. F., Lima, L. S., Souza, P. F., Crapez, M. A. C., Correa, T. R., Aguiar, V. M. C, Baptista Neto, J. A.& Fonseca, E. M. (2021). Human health risk assessment associated with the consumption of mussels (*Perna perna*) and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) contaminated with metals and arsenic in the estuarine channel of Vitória Bay (ES), Southeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 172, 112877. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112877>

Vital, H.; Gomes, M.P.; Tabosa, W.F; Frazão, E.P.; Santos, C.L.A.; Junior, J.S.P.(2010). Characterization of the Brazilian continental shelf adjacent to Rio Grande do Norte state, NE Brazil, *Braz. J. Oceanogr.* 58 43–54, <https://doi.org/10.1590/S1679-87592010000500005>.

Vo, M., Porter, D. E., Chandler, G. T., Kelsey, H., Walker, S. P., & Jones, B. E. (2004). Assessing photoinduced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized estuary. *Ecology and Society*, 9(5). <https://www.jstor.org/stable/26267696>

Wang, Yujue; Kenneth Lee, Dongyan Liu, Jie Guo, Qiuying Han, Xihan Liu, Jingjing Zhang (2020) Environmental impact and recovery of the Bohai Sea following the 2011 oil spill, *Environmental Pollution*, Volume 263, Part B,114343,ISSN 0269-7491, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114343>.

Wang, M., Wang, C., Hu, X., Zhang, H., He, S., &Lv, S. (2015). 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*, 90(1-2), 88-94. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.11.017>

Xavier, Pereira P. (2013) Valorização e preservação do patrimônio arqueológico na comunidade do Cumbe – Aracati-CE. Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional.

Xiong, Haibin; Chen, Li; Sun, Zhaohua. (2021). The impacts of piers on oil spill transport in a typical reach of the Middle Yangtze River. *Water Supply*, v. 21, n. 6, p. 3114-3125. <https://doi.org/10.2166/ws.2021.080>

Xu, E.G., Khursigara, A.J., Magnuson, J., Hazard, E.S., Hardiman, G., Esbaugh, A.J., Roberts, A.P. and Schlenk, D., (2017). Larval red drum (*Sciaenops ocellatus*) sublethal exposure to weathered Deepwater Horizon crude oil: developmental and transcriptomic consequences. *Environmental science & technology*, 51(17), pp.10162-10172. DOI: [10.1021/acs.est.7b02037](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02037)

Yaghmour, F., Els, J., Maio, E., Whittington-Jones, B., Samara, F., El Sayed, Y., Ploeg, R., Alzaabi, A., Philip, S., Budd, J. and Mupandawana, M., (2022). Oil spill causes mass mortality of sea snakes in the Gulf of Oman. *Science of The Total Environment*, 825, p.154072., <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154072>.

Yahia D, Elsharkawy EE (2014) Multi pesticide and PCB residues in Nile tilapia and catfish in Assiut city, Egypt. *Sci Total Environ*466:306–314. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.002>

Yang, Z., Shah, K., Laforest, S., Hollebone, B. P., Situ, J., Crevier, C., Lambert, P., Brown, C. E. & Yang, C. (2020). Occurrence and weathering of petroleum hydrocarbons deposited on the shoreline of the North Saskatchewan River from the 2016 Husky oil spill. *Environmental Pollution*, 258, 113769. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113769>

Yang, Z., Chen, Z., Lee, K., Owens, E., Boufadel, M. C., An, C., & Taylor, E. (2021). Decision support tools for oil spill response (OSR-DSTs): Approaches, challenges, and future research perspectives. *Marine Pollution Bulletin*, 167, 112313. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112313>

Yap, C.K., Cheng, W.H., Karami, A., Ismail, A., (2016). Health risk assessments of heavy metal exposure via consumption of marine mussels collected from anthropogenic sites. *Sci. Total Environ.* 553, 285–296. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.092>

Yender, R., Michel, J., and Lord, C. (2002). *Managing Seafood Safety after an Oil Spill*. Seattle: Hazardous Materials Response Division, Office of Response and Restoration, National Oceanic and Atmospheric Administration. 72 pp.

- Yu, Z., Lin, Q., Gu, Y., Du, F., Wang, X., Shi, F., Ke, C., Xiang, M. and Yu, Y., (2019). Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine fish from the coastal waters of the northern South China Sea: Risk assessment for human health. *Ecotoxicology and environmental safety*, 180, pp.742-748. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.05.065>
- Yuan, Wei; Walters, Linda J.; Schneider, Kimberly R.; Hoffman, Eric A. (2010). Exploring the Survival Threshold: A Study of Salinity Tolerance of the Nonnative Mussel *Mytella charruana*. *Journal of Shellfish Research*, 29(2), 415–422. doi:[10.2983/035.029.0218](https://doi.org/10.2983/035.029.0218)
- Yunker, M.B., MacDonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, H., Goyette, D., Sylvestre, S., (2002). PAHs in the Fraser River basin a critical appraisal of PAH ratio as indicators of PAH source and composition-NO.2.pdf. *Org. Geochem.* 33, 489–515. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Yunker, M.B., McLaughlin, F.A., Fowler, M.G., Fowler, B.R., (2014). Source apportionment of the hydrocarbon background in sediment cores from Hecate Strait, a pristine sea on the west coast of British Columbia, Canada. *Org. Geochem.* 76, 235–258. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.08.010>.
- Zhang, Z., Hong, H., Zhou, J., Yu, G., Chen, W., & Wang, X. (2002). Transport and fate of organochlorine pesticides in the River Wuchuan, Southeast China. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 435–441.
- Zhou, Z., Zhou, H., & Zhu, H. (2016). Working memory, executive function and impulsivity in Internet-addictive disorders: A comparison with pathological gambling. *Acta Neuropsychiatrica*, 28(2), 92-100. doi:[10.1017/neu.2015.54](https://doi.org/10.1017/neu.2015.54)
- Zychowski, G.V. and Godard-Coding, C.A. (2017), Reptilian exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and associated effects. *EnvironToxicolChem*, 36: 25-35. <https://doi.org/10.1002/etc.3602>

Anexo I

Símbolos utilizados nos mapas de sensibilidade pela metodologia do NOAA.

SENSITIVE BIOLOGICAL RESOURCES		
BIRD	MARINE MAMMAL	SHELLFISH AND INSECT
 Alcid / Pelagic Bird	 Dolphin	 Bivalve
 Diving Bird	 Manatee	 Crab
 Gull / Tern	 Polar Bear	 Echinoderm
 Passerine Bird	 Sea Otter	 Gastropod
 Raptor	 Seal / Sea Lion	 Lobster/ Crayfish
 Shorebird	 Whale	 Shrimp
 Wading Bird	REPTILE / AMPHIBIAN	 Squid/ Octopus
 Waterfowl	 Alligator / Crocodile	 Insect
TERRESTRIAL MAMMAL	 Turtle	HABITAT
 Bat	 Other Reptiles / Amphibians	 Coral/ Hardbottom Reef
 Bear	FISH	 Floating Aquatic Vegetation
 Deer	 Fish	 Rare Plant
 Small Mammal	 Nursery Area	 Submerged Aquatic Vegetation
HUMAN-USE FEATURES		
 Access	 Factory	 Park
 Airport	 Ferry	 Recreational Fishing
 Aquaculture	 Hazardous Waste Site	 Special Management Area
 Archaeological Site	 Historical Site	 Subsistence Fishing
 Beach	 Motel	 Surfing
 Boat Ramp	 Indian Reservation / Tribal Land	 Washover
 Camping	 Lock/Dam	 Water Discharge
 Coast Guard	 Logging	 Water Intake
 Commercial Fishing	 Marina	 Water Quality
 Critical Habitat	 Marine Sanctuary	 Water Supply
 Diving	 Mining	 Wildlife Refuge, Reserve, Preserve
 ESI/RSI Change	 National Park	 National or State Boundary
 Facility	 NOAA Data Buoy	 Park or Refuge Boundary

Anexo II

Tabela com informações do Limite de Detecção e Limite de Quantificação dos 16 HPAs analisados pelo método do QUECHERS.

Compostos	Linearidade					Precisão (n=7)			
	Faixa de calibração	Coefficiente de correlação (R)	175	500	600	LD	LQ	t_R	
	($\mu\text{g L}^{-1}$)		($\mu\text{g L}^{-1}$)			($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	min	
1,4-Dichlorobenzene-d4	100-600	0,9911	1,93	1,62	1,81	0,12	0,37	3,891	
Naphthalene-d8	100-600	0,9918	1,14	1,58	1,30	0,09	0,27	7,780	
Acenaphthalene-d10	100-600	0,9915	1,67	1,55	0,447	0,14	0,43	16,600	
Phenanthrene-d10	100-600	0,9916	1,46	2,05	1,01	0,21	0,62	24,874	
p-Terphenyl-d14	-	-	ND	ND	ND	ND	ND	33,217	
Chrysene-d12	100-600	0,9899	3,22	2,37	2,66	0,44	1,33	38,239	
Perylene-d12	100-600	0,9934	2,37	2,77	2,27	0,52	1,58	46,559	
			25	100	500	1500			
			($\mu\text{g L}^{-1}$)						
Naphthalene	25-2000	0,9996	2,31	1,06	0,919	1,23	1,98	6,00	7,850
2-Methylnaphthalene	25-2000	0,9991	1,52	1,37	0,793	1,23	2,37	7,18	11,043
1-Methylnaphthalene	10-2000	0,9981	1,48	1,33	0,744	1,16	2,23	6,76	11,575
Acenaphthylene	10-2000	0,9989	1,77	1,82	0,854	0,815	2,27	6,87	15,705
Acenaphthene	10-2000	0,9989	1,91	0,842	0,718	1,36	2,71	8,22	16,777
Fluorene	50-2000	0,9978	1,69	0,675	0,936	1,03	8,03	24,33	19,622
Dibenzothiophene	10-2000	0,9958	1,60	1,73	1,52	0,786	1,81	5,48	24,310
Anthracene	25-2000	0,9923	8,97	0,888	1,42	1,62	6,16	18,67	25,234
C1- Phenanthrene-anthracene	10-2000	0,9973	2,43	1,41	1,39	1,22	2,79	8,45	24,985
Fluoranthene	50-2000	0,9933	2,91	1,87	2,75	2,02	6,05	18,35	31,030
Pyrene	25-2000	0,9909	4,79	3,21	2,46	2,58	6,10	18,48	31,945
Benz(a)anthracene	25-2000	0,9986	4,47	1,78	2,90	1,93	5,14	15,56	38,160
Chrysene	25-2000	0,9851	14,2	2,90	2,84	2,73	7,75	23,48	38,368
Benzo(k)fluoranthene	10-2000	0,9972	7,52	1,81	2,50	1,72	6,88	20,84	44,430
Benzo(b)fluoranthene	10-2000	0,9923	11,1	3,86	4,80	5,95	2,25	6,81	44,598
Benzo(e)pyrene	25-2000	0,9980	2,72	6,22	1,52	1,63	6,57	19,92	45,983
Benzo(a)pyrene	10-2000	0,9953	3,45	3,60	2,11	1,81	5,13	15,54	46,195

PER	25-2000	0,9958	3,96	3,16	1,95	2,28	8,53	25,86	46,686
[Indenol[1,2,3-cd]pyrene	25-2000	0,9974	2,89	3,62	1,37	1,35	5,98	18,12	52,400
Dibenz[a,h]anthracene	25-2000	0,9977	6,75	1,59	2,28	1,54	4,45	13,49	52,726
Benzo[ghi]perylene	25-2000	0,9973	3,27	2,92	0,965	1,87	7,02	21,29	53,617