



UFC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

VIVIANE AGOSTINHO DA SILVA LEMOS

**DERRAMAMENTO DE ÓLEO DE 2019: OCORRÊNCIA DE HIDROCARBONETOS
DE PETRÓLEO E SEUS IMPACTOS NA COSTA DO NORDESTE BRASILEIRO
(ESTADOS DE ALAGOAS, RIO GRANDE DO NORTE E CEARÁ)**

FORTALEZA

2024

VIVIANE AGOSTINHO DA SILVA LEMOS

DERRAMAMENTO DE ÓLEO DE 2019: OCORRÊNCIA DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO E SEUS IMPACTOS NA COSTA DO NORDESTE BRASILEIRO (ESTADOS
DE ALAGOAS, RIO GRANDE DO NORTE E CEARÁ)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Análise, Monitoramento e Gestão de Impactos Costeiros e Oceânicos.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Coorientador: Dr. Laercio Lopes Martins.

FORTALEZA

2024

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)

- L579d Lemos, Viviane Agostinho da Silva.
Derramamento de óleo de 2019 : ocorrência de hidrocarbonetos de petróleo e seus impactos na costa do Nordeste brasileiro (estados de Alagoas, Rio Grande do Norte e Ceará) / Viviane Agostinho da Silva Lemos. – 2024.
51 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2024.
Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.
Coorientação: Prof. Dr. Laercio Lopes Martins.

1. Contaminação por petróleo. 2. Sedimento. 3. Razões de diagnóstico. I. Título.

CDD 551.46

VIVIANE AGOSTINHO DA SILVA LEMOS

DERRAMAMENTO DE ÓLEO DE 2019: OCORRÊNCIA DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO E SEUS IMPACTOS NA COSTA DO NORDESTE BRASILEIRO (ESTADOS
DE ALAGOAS, RIO GRANDE DO NORTE E CEARÁ)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Análise, Monitoramento e Gestão de Impactos Costeiros e Oceânicos.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Coorientador: Dr. Laercio Lopes Martins.

Aprovada em: __/__/____

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a Dra. Carla Bastos Vidal
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

A Deus.

Aos meus pais.

RESUMO

O derramamento de óleo ocorrido em 2019 na costa do nordeste brasileiro colocou em evidência a problemática da contaminação de ambientes aquáticos e costeiros por hidrocarbonetos de petróleo. Os níveis dessa contaminação em sedimentos de praias dos estados de Alagoas, Ceará e Rio Grande do Norte, bem como sua possível relação com o desastre de 2019 foram objeto de estudo deste trabalho. Amostras de sedimentos coletadas em praias dos referidos estados foram processadas por meio de extração sólido-líquido e, posteriormente, purificadas. Os extratos obtidos foram analisados via cromatografia gasosa com sistema de detecção de ionização de chama e detecção por espectrometria de massa. O uso de razões de diagnóstico permitiu a identificação da fonte (petrogênica, pirolítica ou biogênica) dos hidrocarbonetos de petróleo alifáticos e aromáticos detectados nas amostras de sedimento investigadas. Realizou-se a comparação entre os resultados obtidos.

Palavras-chave: Contaminação por petróleo. Sedimento. Razões de diagnóstico.

ABSTRACT

The oil spill that occurred in 2019 off the coast of northeastern Brazil highlighted the problem of contamination of aquatic and coastal environments by petroleum hydrocarbons. The levels of this contamination in beach sediments in the states of Alagoas, Ceará and Rio Grande do Norte, as well as its relationship with the 2019 disaster were the object of study in this work. Sediment samples collected on beaches in the aforementioned states were processed using solid-liquid extraction and subsequently purified. The extracts obtained were analyzed via gas chromatography with a flame ionization detection system and mass spectrometry detection. The use of diagnostic ratios allowed the identification of the source (petrogenic, pyrolytic or biogenic) of the aliphatic and aromatic petroleum hydrocarbons detected in the investigated sediment samples. A comparison was made between the results obtained and those of the oil spilled in 2019.

Keywords: Oil contamination. Sediment. Diagnosis reasons

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Exemplos de HPAs parentais e HPAs alquilados..... | 14 |
| Figura 2 - Dibenzotiofeno..... | 15 |
| Figura 3 - Exemplo de cromatograma de uma amostra com MCNR..... | 17 |
| Figura 4 - Manchas de óleo em praia do município de Japaratinga, Alagoas..... | 19 |
| Figura 5 - Manchas de óleo em praia do município de Nísia Floresta, Rio Grande do Norte..... | 20 |
| Figura 6 - Barreiras de contenção na praia de Fortim, Ceará..... | 20 |
| Figura 7 - Níveis de HPAs nos sedimentos superficiais e estado de contaminação..... | 29 |
| Figura 8 - Razões Diagnósticas de HPAs..... | 36 |
| Figura 9 - Somatório das concentrações de <i>n</i> -alcanos, por estado..... | 37 |
| Figura 10 - Razão Pristano/Fitano, por estado..... | 41 |
| Figura 11 - Razão Pristano/ <i>n</i> C17, por estado..... | 42 |
| Figura 12 - Razão Fitano/ <i>n</i> -C18 por estado..... | 42 |
| Figura 13 - Razão Terrígeno/Aquático por estado..... | 43 |
| Figura 14 - Índice de Preferencial de Carbono por estado..... | 44 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Algumas razões de diagnósticos usadas na identificação de fontes de HPAs..... | 18 |
| Tabela 2 - Algumas razões de diagnósticos usadas na identificação de fontes de <i>n</i> -alcanos e alcanos isoprenoides..... | 18 |
| Tabela 3 - Número de amostras coletadas por estado..... | 24 |
| Tabela 4 - Padrões <i>surrogate</i> utilizados na dopagem inicial das amostras..... | 25 |
| Tabela 5 - Solventes usados no processo de extração..... | 25 |
| Tabela 6 - Solventes usados no processo de purificação e fracionamento..... | 26 |
| Tabela 7 - Condições utilizadas no cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massa (CG-EM)..... | 27 |
| Tabela 8 - Condições aplicadas ao cromatógrafo gasoso com sistema de detecção de ionização em chama (CG-DIC)..... | 28 |
| Tabela 9 - Razões de diagnóstico dos HPAs por estado..... | 32 |
| Tabela 10 - Níveis de hidrocarbonetos alifáticos em ecossistemas costeiros do Nordeste do Brasil..... | 38 |
| Tabela 11 - Razões de diagnóstico dos HA por estado..... | 40 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|--|
| AmbTropic | Ambientes Marinhos Tropicais |
| Ant | Antraceno |
| B(a) Ant | Benzo(a)antraceno |
| B(a)Pir | Benzo(a)Pireno |
| B(ghi)P | benzo(g,h,i)perileno |
| CG - DIC | Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa |
| CG - EM | Cromatografia gasosa com sistema de detecção de ionização em chama |
| Cri | Criseno |
| Fen | Fenantreno |
| Fit | Fitano |
| Flt | Fluoranteno |
| HA | Hidrocarbonetos Alifáticos |
| HATs | Hidrocarbonetos Alifáticos Totais |
| INCT | Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia |
| IP | indeno[1,2,3(c,d)]pireno |
| IPC | Índice Preferencial de Carbono |
| LACOr | Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos |
| MCTI | Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações |
| MCNR | Mistura Complexa não Resolvida |
| nd | não detectado |
| Pir | Pireno |
| Pri | Pristano |
| RTA | Razão Terrígeno/Aquático |
| UFU | Universidade Federal de Uberlândia |

SUMÁRIO

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
| 2 | HIPÓTESE | 13 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 14 |
| 3.1 | Hidrocarbonetos de petróleo | 14 |
| 3.2 | Mistura complexa não resolvida | 16 |
| 3.3 | Razões de diagnóstico | 17 |
| 3.4 | Derramamento de óleo de 2019 | 19 |
| 3.5 | Comportamento do óleo derramado no ambiente marinho | 21 |
| 4 | OBJETIVOS | 23 |
| 5 | MATERIAIS E MÉTODOS | 24 |
| 5.1 | Área de estudo | 24 |
| 5.2 | Amostras: do recebimento à análise | 24 |
| 5.2.1 | <i>Recebimento e acondicionamento</i> | 24 |
| 5.2.2 | <i>Preparo e extração</i> | 25 |
| 5.2.3 | <i>Purificação (clean up) e fracionamento dos extratos</i> | 25 |
| 5.2.4 | <i>Análise cromatográfica</i> | 26 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| 6.1 | Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) | 29 |
| 6.1.1 | <i>Níveis e status de contaminação</i> | 29 |
| 6.1.2 | <i>Razões de diagnóstico</i> | 32 |
| 6.2 | Hidrocarbonetos Alifáticos | 37 |
| 6.2.1 | <i>Níveis de n-alcenos e seus isoprenoides</i> | 37 |
| 6.2.2 | <i>Razões de diagnóstico</i> | 39 |
| 7 | CONCLUSÃO | 45 |
| | REFERÊNCIAS | 46 |

1 INTRODUÇÃO

O aporte de contaminantes derivados do petróleo em ambientes aquáticos e costeiros gera diversos danos aos organismos marinhos e aos seres humanos. Esse aporte provém tanto de fontes naturais - como exsudações nos assoalhos oceânicos - quanto de fontes antrópicas. Como exemplos da contribuição humana a esse aporte têm-se atividades ligadas à extração e ao transporte de petróleo e seus derivados, bem como atividades associadas ao seu consumo (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008).

Em relação ao processo de exploração do petróleo, não é incomum a ocorrência de vazamentos ou derramamentos de óleo, não só em operações executadas em plataformas petrolíferas como em incidentes envolvendo navios petroleiros, por exemplo (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008).

No segundo semestre de 2019, um grande derramamento de óleo ocorreu na costa brasileira, em especial na região Nordeste, que teve todos os seus nove estados atingidos por um óleo viscoso e escuro. Considerando a extensão territorial do desastre, com mais de 3000 km de costa tropical afetada, bem como a expressiva quantidade de material recolhido das praias afetadas, a saber, cerca de pelo menos 5000 toneladas de resíduo de óleo (SOARES *et al.*, 2022; REDDY *et al.* 2022), é imperativa a mobilização de grupos de pesquisa no sentido de investigar a origem do óleo derramado bem como avaliar os impactos da presença de substâncias constituintes do petróleo nos compartimentos ambientais afetados (FERNANDES *et al.*, 2022).

Os principais grupos de compostos presentes no petróleo são os hidrocarbonetos aromáticos e os hidrocarbonetos alifáticos. O caráter tóxico dessas substâncias aos seres vivos reforça a necessidade de se mensurar o grau de contaminação de áreas afetadas por eventos de derramamento de óleo, a fim de se fornecer subsídios para a tomada de decisões por parte do poder público em ações de mitigação dos prejuízos causados por esse tipo de poluição.

Dentro dessa perspectiva, este trabalho traz um estudo a respeito da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em sedimentos de praias dos estados de Alagoas, Ceará e Rio Grande do Norte como possível consequência do derrame de óleo de 2019.

2 HIPÓTESE

As áreas analisadas estão contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo e esta contaminação está relacionada ao derramamento de óleo ocorrido em 2019.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

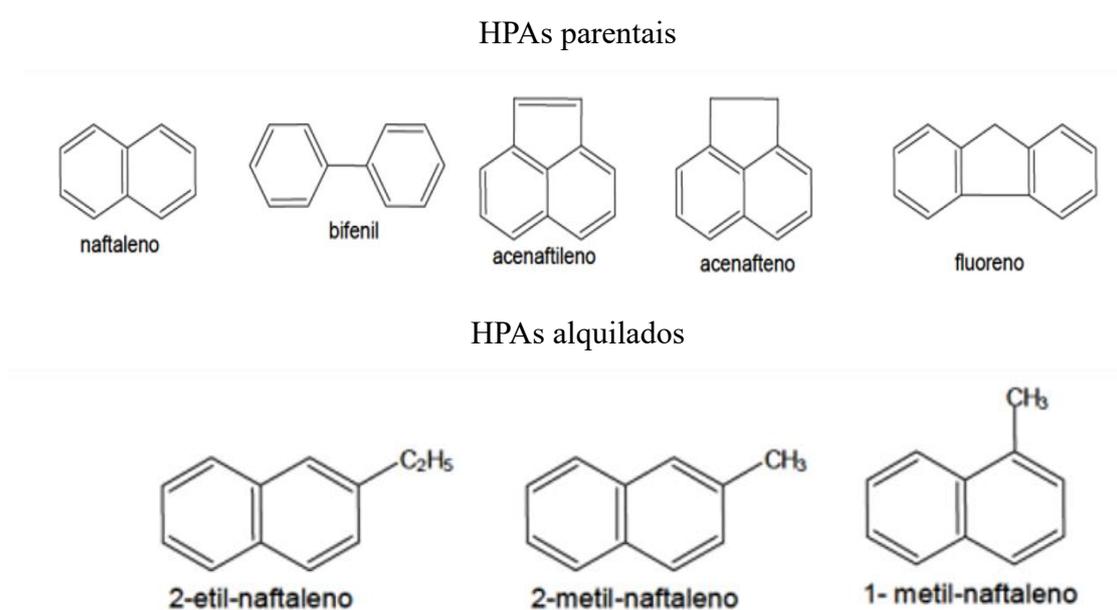
3.1 Hidrocarbonetos de petróleo

O petróleo é constituído em sua maioria por hidrocarbonetos. Esses compostos são formados por átomos de carbono e hidrogênio e respondem por mais de 95 % da composição do petróleo. Com relação à estrutura química, esses hidrocarbonetos podem se dividir basicamente em hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos aromáticos (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008). Entre os **aromáticos**, há os compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Os HPAs são considerados o grupo de compostos presentes no petróleo com maior toxicidade ao meio ambiente. Isso se deve à estabilidade química dessas moléculas, uma vez que suas estruturas contêm dois ou mais anéis aromáticos. Essa estabilidade explica a persistência desse grupo de compostos no meio ambiente (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008).

Com relação à presença de ramificações, os HPAs podem ser divididos em HPAs parentais (sem ramificações) e HPAs alquilados (apresentam ramificações de cadeias carbônicas) (CAVALCANTE, 2020). A Figura 1 traz alguns exemplos desses compostos.

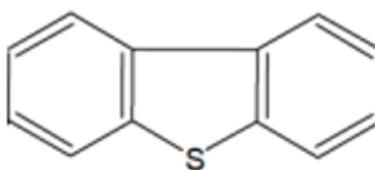
Figura 1 - Exemplos de HPAs parentais e HPAs alquilados



Fonte: Adaptado de Fernandes (2016)

Há ainda alguns compostos aromáticos do petróleo que podem apresentar em sua estrutura heteroátomos como o enxofre ou o oxigênio e que, por isso, não são classificados como hidrocarbonetos. É o caso do Dibenzotiofeno (Figura 2) que, apesar de não ser considerado um hidrocarboneto, é avaliado juntamente com os HPAs pelo fato de ser analisado por técnicas semelhantes (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008).

Figura 2 - Dibenzotiofeno



Fonte: Adaptado de Fernandes (2016).

Com relação a sua origem, os HPAs podem ser considerados petrogênicos, advindos do petróleo, por meio de vazamentos naturais ou derramamentos de óleo; pirogênicos, provenientes de queima de matéria orgânica, atividades vulcânicas, incêndios em geral; e biogênicos, gerados a partir de processos biológicos como a biossíntese, diagênese e catagênese. As fontes geradoras desses compostos se dividem em fontes naturais, relacionadas, por exemplo, a atividades ou processos biológicos de plantas e animais, escapes naturais de petróleo e presença de materiais resultantes de erupções vulcânicas; e fontes antropogênicas, relacionadas à influência humana no meio ambiente, como incêndios florestais, descarga de veículos automotores, fumaça de cigarro, entre outros (FERNANDES *et al.*, 2022; INCA, 2022).

Considerados também um grupo igualmente importante no estudo de hidrocarbonetos de petróleo, os **hidrocarbonetos alifáticos (HA)** são compostos com cadeia carbônica aberta ou fechada (acíclica ou cíclica), que pode ser ramificada ou não, ser insaturada ou saturada. De forma geral, os hidrocarbonetos alifáticos são compostos que além de conter somente átomos de carbono e hidrogênio, não possuem anéis aromáticos em sua estrutura. Nesse grupo, estão inclusos os alcanos, os alcenos, alcinos, alcadienos, cicloalcanos, cicloalcenos e cicloalcinos (CHAGAS, 2014). No caso do estudo de contaminação por petróleo os principais hidrocarbonetos alifáticos avaliados são os alcanos normais (*n*-alcanos, alcanos de cadeia linear), alcanos lineares ramificados, incluindo o grupo dos chamados alcanos isoprenoides, derivados do isopreno - sendo o pristano (Pri) e o fitano (Fit) dois dos principais

estudados - e os cicloalcanos ramificados. (FERNANDES *et al.*, 2022).

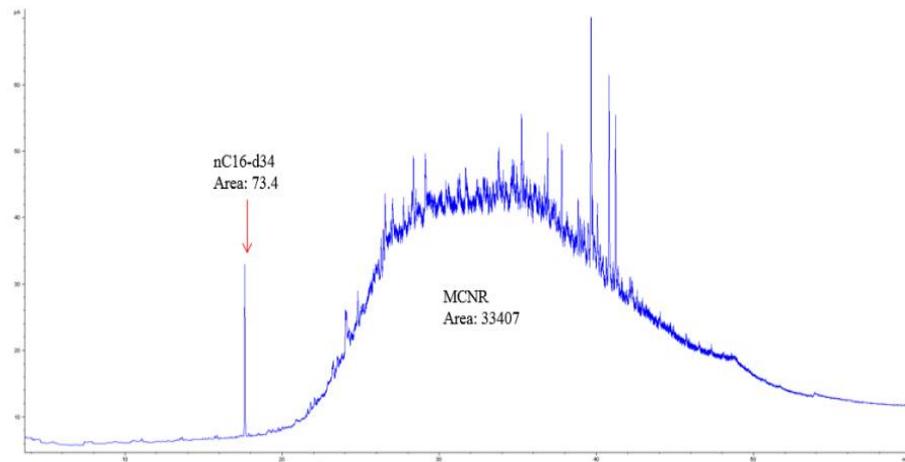
Assim como os hidrocarbonetos aromáticos, os HA podem advir não só do petróleo, mas também podem ser sintetizados por bactérias, fitoplâncton, algas e plantas superiores. Normalmente, os organismos marinhos sintetizam predominantemente alcanos com 15, 17 e 19 átomos de carbono (nC_{15} , nC_{17} e nC_{19} , respectivamente). Já as plantas vasculares terrestres, geralmente apresentam alcanos com 27, 29 e 31 átomos de carbono (nC_{27} , nC_{29} e nC_{31} , respectivamente). Observa-se, nesses casos, compostos com números ímpares de átomos de carbono. Já no petróleo, a distribuição de alcanos não apresenta uma predominância de compostos com números ímpares ou pares de carbono (CAVALCANTE, 2020).

A respeito dos isoprenoides, estes podem ser encontrados no petróleo bruto. No caso do pristano e do fitano, em alguns casos, suas concentrações podem ser proporcionais, não havendo grandes diferenças entre as frações de um ou de outro. Entretanto, em ambientes oxidantes, como o meio marinho, por exemplo, a formação de pristano é favorecida. Por outro lado, em meios redutores (com baixa concentração de oxigênio), tem-se a presença majoritária do fitano (CAVALCANTE, 2020).

3.2 Mistura complexa não resolvida

Durante a análise cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos por meio da cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) é possível que nem todos os compostos sejam resolvidos, ou seja, que nem todos apresentem um pico satisfatório no cromatograma. Sendo assim é comum que substâncias não resolvidas por essa técnica de cromatografia do tipo unidimensional, eluam da coluna ao mesmo tempo e produzam uma elevação na linha base do cromatograma gerado (Figura 3). Esse comportamento infere a presença de um conjunto de compostos denominado de mistura complexa não resolvida (MCNR). Normalmente, hidrocarbonetos de cadeia aberta ramificada, hidrocarbonetos de cadeia cíclica e até alguns compostos aromáticos compõem esse grupo de substâncias (CAVALCANTE, 2020; FERNÁNDEZ; PEDROSA JUNIOR; PINHO, 2024).

Figura 3 - Exemplo de cromatograma de uma amostra com MCNR



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016).

3.3 Razões de diagnóstico

Para identificar a fonte (ou fontes) mais provável dos hidrocarbonetos a serem analisados, são utilizados índices que relacionam a presença de determinados compostos numa amostra. Esses índices também são conhecidos como razões de diagnóstico. O cálculo e a avaliação de seus valores possibilitam a identificação das formas de aporte e processos de transformação envolvidos da deposição de alguns compostos nos sedimentos.

Para o caso de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos as principais razões estão dispostas na Tabela 1. Já para o estudo dos hidrocarbonetos alifáticos, principalmente *n*-alcanos e isoprenoides, os principais índices avaliados estão listados na Tabela 2.

Tabela 1 - Algumas razões de diagnósticos usadas na identificação de fontes de HPAs

| Razão | Faixa limítrofe | Aporte | Referências |
|-----------------------|-----------------------------|---|--|
| Fen/ Ant | >15 <15 | Petrogênico Pirolítico | Budzinsky <i>et al.</i> (1997); De Luca <i>et al.</i> (2005) |
| Fltr/Pir | <0,5 0,5-1 >1 | Petrogênico Misto Pirolítico | Stogiannidis e Laane (2015) |
| Ant/(Ant+Fen) | <0,1 >0,1 | Petrogênico Pirolítico | Yunker <i>et al.</i> (2002) |
| Flt/(Flt+Pir) | <0,4 0,4 – 0,5 >0,5 | Petrogênico Queima de petróleo Queima de biomassa | Yunker <i>et al.</i> (2002); Stogiannidis e Laane (2015) |
| B(a)Ant/B(a)Ant + Cri | <0,2 0,2 – 0,35 >0,35 | Petrogênico Fonte mista Pirolítico | Yunker <i>et al.</i> (2002) |

Fonte: Adaptado de Cavalcante (2020).

Tabela 2 - Algumas razões de diagnósticos usadas na identificação de fontes de *n*-alcanos e alcanos isoprenoides.

| Razão | Faixa Limítrofe | Aporte | Referências |
|--------------------------|----------------------|---|---|
| IPC | >1 <1 | Natural Antrópico | Aboul-Kassim e Simoneit (1996) |
| RTA | >1 <1 | Fonte terrestre Fonte marinha | Peters <i>et al.</i> (2005) |
| Σn -alcanos/nC16 | <15 <30 >50 | Antrópico Fontes mistas Biogênico | Clarck e Finley (1973); Commendatore e Esteves (2004) |
| BMM/AMM | ≤ 1 >1 >2 | Antrópico biogênico Petróleo recente | Volkman <i>et al.</i> (1992) |
| Pristano/n-C17 | >1 | Óleo recente | Colombo <i>et al.</i> (1989) |
| Fitano/n-C18 | >1 | Óleo recente | Colombo <i>et al.</i> (1989) |
| Pristano/Fitano | $\sim 1,0$ | Óleo <i>in natura</i> | Colombo <i>et al.</i> (1989) |

Fonte: Adaptado de Cavalcante (2020).

3.4 Derramamento de óleo de 2019

O derrame de óleo ocorrido em agosto de 2019 foi considerado o maior desastre da história do Brasil em termos de extensão e severidade. Atingiu cerca de 11 estados brasileiros, incluindo os 9 estados do da região nordeste. Entre os ecossistemas atingidos estão praias, mangues, recifes, entre outros. Mais de 5000 toneladas de óleo foram recolhidas com o auxílio de órgãos governamentais e não-governamentais, bem como pessoas comuns, moradores das localidades afetadas (ESCOBAR, 2019; SOARES et al., 2020a,b). As Figuras 4, 5 e 6 trazem imagens de alguns locais afetados nos estados de Alagoas, Rio Grande do Norte e Ceará.

Figura 4 - Manchas de óleo em praia do município de Japaratinga, Alagoas



Fonte: Ibama (2019).

Figura 5 - Manchas de óleo em praia do município de Nísia Floresta, Rio Grande do Norte



Fonte: Ibama (2019).

Figura 6 - Barreiras de contenção na praia de Fortim, Ceará.



Fonte: Ibama (2019).

Análises geoquímicas apontaram que o óleo tem características compatíveis com os produzidos na Venezuela, indicando também que estes sofreram intemperismo intenso no período em que permaneceram no mar, o que levou a alterações físicas e químicas desse óleo, tornando-o mais pesado (OLIVEIRA *et al.*, 2020). Os óleos encontrados nas praias têm um aspecto sólido, como betume, e são mais densos que a água (LOURENÇO *et al.*, 2021). Ademais, Reddy *et al.* (2022) constataram que se trata de um óleo combustível ou mistura de óleos, e não de um óleo cru.

Em relação a origem do óleo, a principal hipótese é que o produto seja oriundo de navios que realizam descartes intencionais ilegais ou que tenha sido acidentalmente liberado (SOARES *et al.*, 2020b). Este navio, ainda não identificado, aparentemente, vazou o petróleo a aproximadamente 700 km da costa brasileira (SOARES *et al.*, 2020b). Investigadores federais estimam que o navio derramou, acidentalmente ou não, cerca de 2,5 milhões de toneladas de óleos produzidos na Venezuela (ESCOBAR, 2019). Uma outra possível origem deste óleo é um vazamento de algum navio naufragado, antigo ou recente, visto que vários naufrágios já ocorreram na região próxima a costa do Brasil (LANQUIST *et al.*, 2013; SOARES *et al.*, 2020b).

Até que seja encontrada a real causa desse desastre e que sejam feitas as devidas responsabilizações, estudos de monitoramento dos locais afetados vêm sendo realizados e seguem cada vez mais necessários e esclarecedores para o entendimento das reais consequências e danos desse derramamento.

3.5 Comportamento do óleo derramado no ambiente marinho

Uma vez em contato com o ambiente marinho e dependendo das condições climáticas e da dinâmica do local afetado, o óleo sofre transformações por meio de processos intempéricos.

A princípio, ocorre o **espalhamento** desse óleo por ação dos ventos e ondas. Em caso de um óleo leve, é possível que até 70 % do seu volume seja perdido nessa etapa. Um outro processo importante é a **emulsificação**, mistura de uma pequena porção do óleo com a água. Além disso, parte do óleo também pode se agregar ao material particulado e a alguns organismos e, em seguida, sofrer **sedimentação** (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008).

Outros dois processos importantes e que podem ocorrer inclusive de forma simultânea são a **oxidação fotoquímica** e a **degradação microbiológica**. Esta última

dependerá da variedade de espécies de micro-organismos, do tamanho da população, bem como da concentração de oxigênio e nutrientes no meio (BAPTISTA NETO; WALLNER-KERSANACH; PATCHINEELAM, 2008).

4 OBJETIVOS

O principal objetivo deste estudo foi avaliar a ocorrência de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em sedimentos coletados em praias dos estados de Alagoas, Ceará e Rio Grande do Norte, no período de 2020 a 2022. Ademais, desejou-se averiguar a possível relação desta contaminação com o evento de derramamento de óleo ocorrido em 2019 na costa do Nordeste brasileiro.

Para isso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Determinar as concentrações de hidrocarbonetos de petróleo alifáticos e aromáticos presentes nos extratos obtidos das amostras de sedimentos;
- b) Avaliar o nível de contaminação do sedimento conforme as concentrações dos compostos obtidos;
- c) Inferir a fonte dos hidrocarbonetos de petróleo detectados nos extratos, através de cálculos de razões de diagnóstico;
- d) Investigar a possível relação da contaminação das amostras de sedimentos com o derramamento de óleo de 2019, por meio de razões de diagnóstico.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Área de estudo:

As amostras de sedimento foram coletadas em praias dos municípios de Alagoas, Ceará e Rio Grande do Norte, no âmbito do projeto INCT-AmbTropic fase II (Processo CNPq 465634/2014-1) vinculado à Ação Emergencial do MCTI para o combate ao derramamento de óleo. A Tabela 3 relaciona o quantitativo de amostras coletadas por estado.

Tabela 3 – Número de amostras coletadas por estado

| |
|--|
| ALAGOAS: 3 municípios, 54 amostras |
| Paripueira Japaratinga Maragogi: São Bento / Ponta de Mangue |
| CEARÁ: 9 municípios, 43 amostras |
| Aracati: Canoa Quebrada Icapuí: Praia de Barreira Beberibe: Praia do Canto Verde Fortim: Foz do rio Jaguaribe Fortaleza: Sabiaguaba Caucaia: Cumbuco Amontada: Praia de Caetanos Paracuru Taíba |
| RIO GRANDE DO NORTE: 5 municípios, 78 amostras |
| Baía Formosa Maracajaú: Praia de Maracajaú Maxaranguape: Barra de Maxaranguape / Rio Maxaranguape Nísia Floresta: Mangue Pirangi/ Búzios (Ilha Verde)/ Barra de Tabatinga/ Barra do Rio Pirangi Tibau do Sul: Praia do Giz. |

Fonte: elaborada pela autora.

5.2 Amostras: do recebimento à análise

5.2.1 Recebimento e acondicionamento

As amostras de sedimentos foram recebidas no Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr), pertencente ao Instituto de Ciências do Mar, da Universidade Federal do Ceará (UFC), para o devido preparo e posterior extração dos contaminantes de interesse, a saber: hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

A maior parte das amostras se manteve acondicionada em papel alumínio (em sua maioria em embalagens de tipo marmitta) e, logo após o recebimento, todas as amostras foram conservadas sob congelamento, até a etapa de preparo.

5.2.2 Preparo e extração

As amostras congeladas foram liofilizadas por, no máximo, 48 horas e, conforme o aspecto dos grãos, foram peneiradas em uma peneira metálica de 2 mm de malha. Posteriormente, pesou-se uma alíquota de cerca de 15 g de cada amostra.

Após a dopagem das amostras com padrões *surrogate* (Tabela 4) para a identificação de hidrocarbonetos alifáticos e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, realizou-se uma extração do tipo sólido-líquido, com o auxílio de um banho ultrassônico e adição de solventes diferentes, de alta pureza (grau HPLC), em 3 etapas, conforme mostrado na Tabela 5. Após cada uma das etapas, o material foi centrifugado por 15 min, a 2000 rpm e o sobrenadante foi recolhido em um mesmo balão de fundo chato. O volume total de sobrenadante obtido foi pré-concentrado a aproximadamente 1 mL de extrato, por meio de evaporação via evaporador rotativo (CAVALCANTE, 2007; MENDES *et al.*, 2022).

Tabela 4 – Padrões *surrogate* utilizados na dopagem inicial das amostras

| Alifáticos |
|---|
| <i>n</i> -Triacontano d ₆₂ , |
| 100 ppm, 50 µL por amostra |
| Aromáticos |
| Solução mix: Acenafteno-d ₁₀ , Criseno-d ₁₂ , 1,4-Diclorobenzeno-d ₄ , Naftaleno-d ₈ , Perileno-d ₁₂ , Fenantreno-d ₁₀ |
| 10 ppm, 50 µL por amostra |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 5 – Solventes usados no processo de extração

| Etapa de extração | Solvente utilizado | Volume |
|--------------------------|------------------------------|---------------|
| 1 ^a | diclorometano | 25 mL |
| 2 ^a | hexano | 25 mL |
| 3 ^a | diclorometano : hexano (1:1) | 25 mL |

Fonte: elaborada pela autora.

5.2.3 Purificação (*clean up*) e fracionamento dos extratos

Antes da etapa de purificação, foram adicionados aproximadamente 5 mL de

hexano em cada extrato e reduzido o volume para 1 mL com o uso do evaporador rotativo. Esse procedimento foi repetido por 2 vezes. Com isso, garantiu-se a substituição do solvente usado na etapa anterior (extração) por hexano, solvente utilizado no início do *clean up* (CAVALCANTE, 2007).

A purificação ou *clean up* do extrato de cada amostra foi realizada com base nos princípios da cromatografia em escala preparativa, com o uso de uma coluna de vidro de 1 cm de diâmetro interno e cerca de 40 cm de altura, contendo itens previamente secos em estufa por pelo menos 12 horas, a saber: lã de vidro, sílica gel, alumina neutra e sulfato de sódio anidro. Esses materiais promovem a retenção de compostos polares, umidade e algumas partículas de impurezas eventualmente presentes no extrato (CAVALCANTE, 2007; MENDES *et al.*, 2022). Após a montagem da coluna com o uso do hexano como carreador dos reagentes supracitados, colocou-se o extrato da amostra no topo desta. Logo depois, foi adicionado hexano à coluna (Tabela 6), para a eluição da primeira fração (denominada de F1) de compostos orgânicos, no caso os hidrocarbonetos alifáticos. Em seguida, adicionou-se uma mistura de hexano e diclorometano, na proporção de 3:2 (Tabela 6), para a eluição da segunda e última fração (denominada de F2) de compostos de interesse: os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Vale ressaltar que a purificação e o fracionamento de cada extrato ocorreram de forma concomitante (CAVALCANTE, 2007).

Tabela 6 – Solventes usados no processo de purificação e fracionamento

| Fração extraída | Solvente utilizado | Volume |
|-----------------|------------------------------|--------|
| F1 (HA) | hexano | 20 mL |
| F2 (HPAs) | hexano : diclorometano (3:2) | 30 mL |

Fonte: elaborada pela autora.

Ao final dessa etapa, os volumes obtidos das frações F1 e F2 foram reduzidos a 1 mL, com o uso do evaporador rotativo.

5.2.4 Análise cromatográfica

Os extratos das frações F1 foram analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC) no Laboratório de Estudos Ambientais (LEA), do Departamento de Química Analítica e Físico-Química (UFC), para verificação dos hidrocarbonetos do tipo *n*-alcanos e dos isoprenoides pristano e fitano. Já os extratos das frações

F2 foram analisados via cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), para avaliação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. As informações relativas aos equipamentos utilizados, bem como as respectivas condições cromatográficas estão detalhados nas Tabelas 7 e 8:

Tabela 7 – Condições utilizadas no cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massa (CG-EM). Continua.

| Parâmetros | Condições cromatográficas | | | | |
|--|---|------------------|------------------|---------------|----------------------------|
| Coluna | Agilent 19091S-433 HP-5MS 30 m x 250 µm x 0,25 µm | | | | |
| Gás carreador | Hélio, com vazão de 1,0 mL/min | | | | |
| Modo de injeção | <i>Splitless</i> | | | | |
| Temperatura de injeção | 290 °C | | | | |
| Volume de injeção | 1 µL | | | | |
| Modo de aquisição de dados | <i>Scan (m/z 35 – 550)</i> SIM, seleção de íons, m/z | | | | |
| Tempo total da corrida | 61,583 min | | | | |
| Programação da temperatura do forno | | Taxa (°C/min) | Taxa (°C/min) | Valor (°C) | Tempo de Retenção (min) |
| | Inicial | | 95 | 4 | 4 |
| | Rampa 1 | 4 | 180 | 0 | 25,25 |
| | Rampa 2 | 6 | 220 | 0 | 31,917 |
| | Rampa 3 | 3 | 300 | 3 | 61,583 |

Tabela 7 – Condições utilizadas no cromatógrafo gasoso acoplado à espectrometria de massa (CG-EM). Conclusão.

| | | |
|--------------------------------|------------------------------|--|
| Espectroscopia de Massa | SIM - intervalos de tempo | TS: 1.0 – 15,0 min TS2: 15 – 27,0 min TS3: 27 – 40,0 min TS4: 40,0 – 61,6 min |
| | Temperatura do Quadrupolo | 150 °C |
| | Temperatura da fonte de íons | 240°C |

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 8 – Condições aplicadas ao cromatógrafo gasoso com sistema de detecção de ionização em chama (CG-DIC)

| Parâmetros | Condições cromatográficas | |
|--|--|-------------------|
| Cromatógrafo | CG-DIC Shimadzu, modelo GC 17-A | |
| Coluna | ELITE-1 100% dimetilpolissiloxano; 25m x 0,20mm x 0,33 µm | |
| Gás carreador | H2, com vazão de 1,5 mL/min | |
| Pressão da coluna | 66 kPa, | |
| Modo de injeção | <i>Splitless</i> | |
| Temperatura de injeção | 200°C | |
| Temperatura do detector | 300°C | |
| Volume de injeção | 2 µL | |
| Tempo total da corrida | 60 minutos | |
| Programação da temperatura do forno | Inicial | 70°C, 7 min |
| | Rampa | 6°C / min, 38 min |
| | Final | 300°C, 15 min |

Fonte: elaborada pela autora.

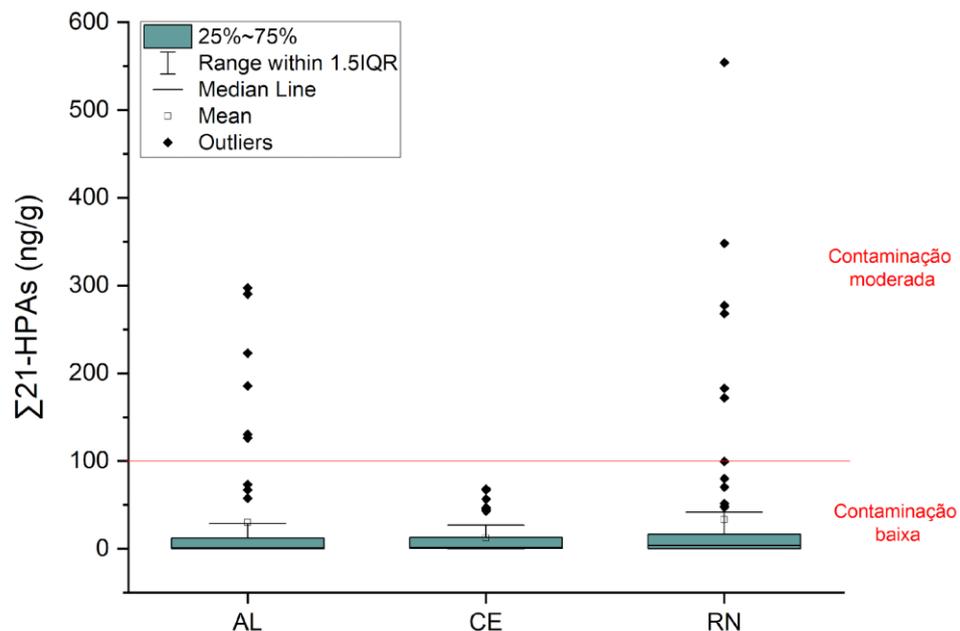
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

6.1.1 Níveis e status de contaminação

Os níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos mensurados nas amostras de sedimentos superficiais obtidas nos três estados (Alagoas, Ceará e Rio Grande do Norte) e o estado de contaminação dos sedimentos, segundo a classificação de Baumard *et al.* (1998), estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Níveis de HPAs nos sedimentos superficiais e estado de contaminação



Fonte: elaborada pela autora

Em Alagoas, os níveis (somatório da concentração dos 21 HPAs analisados) variaram de não detectado (nd), em São Bento, Maragogi (praia) a 297,24 ng/g, em um estuário de Maragogi. A concentração mediana foi de 0,93 ng/g, com 75% das amostras (i.e., 41 amostras) apresentando valores iguais ou menores que 12,21 ng/g (terceiro quartil). Seis

amostras (sedimentos estuarinos de Japaratinga e Maragogi) foram classificadas como moderadamente contaminadas, enquanto as demais apresentaram baixa contaminação.

No Ceará, a mediana do $\Sigma 21$ -HPAs foi de 1,33 ng/g, com concentrações variando de não detectado (Paracuru - Praia) a 68,17 ng/g (Barreiras - Praia). Todos os sedimentos foram classificados como apresentando baixa contaminação. 75% das amostras (i.e., 33 amostras) apresentaram valores de $\Sigma 21$ -HPAs iguais ou menores que 12,95 ng/g (terceiro quartil).

No Rio Grande do Norte, as concentrações variaram de não detectado (Tibau do Sul - Praia) a 554,23 ng/g (Tibau do Sul - Estuário), com mediana de 4,02 ng/g. 75% das amostras (i.e., 59 amostras) apresentaram valores iguais ou menores que 16,78 ng/g. Seis amostras (sedimentos estuarinos de Tibau do Sul) mostraram contaminação moderada, enquanto as demais amostras foram classificadas como de baixa contaminação.

Embora tenham sido observados alguns valores mais elevados nas amostras de Alagoas e Rio Grande do Norte, não há diferença estatisticamente significativa entre as concentrações medianas observadas nos três estados.

Os níveis observados em Alagoas (entre nd e 297,24 ng/g) são condizentes aos resultados obtidos por Maioli *et al.* (2010a), que reportaram concentrações variando de 6,8 a 601,8 ng/g em sedimentos do Sistema Estuarino-lagunar Mundaú-Manguaba. Em outro estudo, Araújo *et al.* (2020) reportaram concentrações inferiores a 100 ng/g nos sedimentos superficiais do manguezal da Lagoa Mundaú/Maceió e inferiores a 30 ng/g no manguezal de Barra de São Miguel. Conforme Araújo *et al.* (2020), o primeiro local trata-se de uma área sob estresse antrópico, principalmente devido ao adensamento urbano, às monoculturas de cana-de-açúcar e às indústrias químicas (etanol). No segundo local, as principais atividades econômicas da região são o turismo, que tem aumentado a especulação imobiliária, e a produção de cana-de-açúcar. A área é explorada por comunidades tradicionais, compreendendo atividades pesqueiras, captura de caranguejo e mariscos e produção de ostras.

Os níveis obtidos nas amostras de sedimentos superficiais das praias do Ceará (de nd a 68,17 ng/g) neste estudo, são próximos daqueles reportados por Buruaem *et al.* (2016) para sedimentos da área portuária do Mucuripe, em Fortaleza (de nd a 107,8 ng/g). Os mesmos autores reportaram concentrações variando de 31,9 a 292 ng/g na área do Porto do Pecém, em São Gonçalo do Amarante. Santos *et al.* (2019) obtiveram concentrações na faixa de 23,41 a 228,25 ng/g no Sistema Estuarino Timonha-Ubatuba, região integrante da área de preservação permanente do Delta do Parnaíba, as quais foram atribuídas a atividades rurais com pouco uso de combustíveis fósseis. Em outros locais do estado de Ceará, como o Rio Pacoti, o Rio Jaguaribe, o Rio Acaraú e os estuários dos rios Cocó e Ceará, foram observados níveis mais

elevados, variando de 0,73 a 3760,29 ng/g (CAVALCANTE *et al.*, 2008; ANDRADE *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2019; DE MORAIS *et al.*, 2019).

As concentrações observadas nas amostras do Rio Grande do Norte (de nd a 554,23 ng/g) se assemelham aos níveis obtidos por Wagener *et al.* (2011) (0,10 – 798 ng/g) para a região costeira de Guamaré, na Bacia Potiguar. Araújo *et al.* (2020) reportaram concentrações inferiores a 100 ng/g nos sedimentos superficiais de dois manguezais no Rio Grande do Norte (Extremoz e Natal). Conforme os autores, essas concentrações são inferiores àquelas observadas em manguezais chineses na Região do Delta Rio Pearl, em Nasha e também inferiores às concentrações dos manguezais caribenhos em Guadalupe (RAMDINE *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2014), regiões que passaram por um rápido crescimento socioeconômico, e se assemelham aos níveis baixos e moderados de contaminação observados nos manguezais de Tampa Bay (Flórida), próximos a uma região considerada intocada (Cockroach Bay) (LEWIS; RUSSELL, 2015).

No geral, os níveis de HPAs encontrados neste estudo são muito baixos (75% das amostras apresentaram concentrações menores que 17 ng/g). Esses valores refletem aqueles níveis observados em áreas pouco desenvolvidas e áreas costeiras abertas, que favorecem tanto a dispersão quanto níveis mais baixos de sedimentos finos e matéria orgânica. Esse é o caso da maioria das amostras analisadas neste estudo, as quais são provenientes principalmente de praias arenosas, onde a granulometria do sedimento é maior (MACIEL *et al.*, 2015; BURUAEM *et al.*, 2016; FERNANDES *et al.*, 2022). Esses níveis podem ser comparados àqueles encontrados em sedimentos de áreas tidas como intocadas (<10 ng/g) (CURTOSI *et al.*, 2007; WAGENER *et al.*, 2011). Apenas 12 amostras (6,9%) apresentaram Σ 21-HPAs > 100 ng/g, não ultrapassando o limite de 1000 ng/g para sedimentos moderadamente contaminados. Essas amostras foram de sedimentos estuarinos/manguezais, ambientes com alto teor de material orgânico e sedimentos muito finos. Segundo a revisão sistemática feita por Fernandes *et al.* (2022) sobre hidrocarbonetos de petróleo em ambientes aquáticos costeiros do Nordeste do Brasil, áreas fluviais, lagunares e estuarinas com pouco desenvolvimento humano apresentaram níveis de Σ 16-HPAs variando de nd a menos de 200 ng/g, sendo sugeridos como locais de baixa contaminação, devido à predominância de HPAs pirolíticos de atividades agrícolas.

Os níveis obtidos neste estudo são comparáveis aos reportados por Choueri *et al.* (2024), que analisaram a presença de 17 HPAs em oito praias adjacentes a áreas recifais, ao longo da Costa Pernambucana. Essas praias foram selecionadas com base na presença visível de óleo removido durante o derramamento de 2019, entre 19 e 28 de outubro deste, com exceção

de um local (Praia de Serrambi). Em Choueri *et al.* (2024) o $\Sigma 17$ -HPAs foi inferior a 10 ng/g na maioria das amostras, exceto na Praia do Janga (143 ng/g em março de 2021). Segundo os autores, a predominância de areia nas amostras (>94%) pode ser a razão para as baixas concentrações determinadas. Por outro lado, as maiores concentrações observadas na Praia do Janga corroboram com o estudo anterior de Maciel *et al.* (2016), que relataram contaminação petrogênica crônica.

6.1.2 Razões de diagnóstico

Antes de apresentar os resultados das razões diagnósticas utilizadas neste estudo, é importante pontuar que nem todas as amostras puderam ser incluídas nessa avaliação, devido à falta de dados completos de todos os compostos necessários para calcular todas as razões. Isso decorre do fato de que alguns compostos usados para o cálculo de algumas razões não foram detectados. A Tabela 9 apresenta o percentual de amostras disponíveis para cada razão em cada estado.

Tabela 9 – Razões de diagnóstico dos HPAs por estado

| Razões | AL (N = 54) | CE (N = 43) | RN (N = 78) |
|--|----------------|----------------|----------------|
| Fen/Ant | 31,5% (n = 17) | 4,7% (n = 2) | 41,0% (n = 32) |
| Flt/Pir | 57,4% (n = 31) | 55,8% (n = 24) | 61,5% (n = 48) |
| B(a)Ant/Cri | 53,7% (n = 29) | 23,3% (n = 10) | 70,5% (n = 55) |
| Pir/B(a)Pir | 24,1% (n = 13) | 20,9% (n = 9) | 50,0% (n = 39) |
| Ant/(Ant+Fen) | 66,7% (n = 36) | 72,1% (n = 31) | 53,8% (n = 42) |
| Flt/(Flt+Pir) | 66,7% (n = 36) | 60,5% (n = 26) | 65,4% (n = 51) |
| B(a)Ant/(B(a)Ant+Cri) | 59,3% (n = 32) | 27,9% (n = 12) | 85,9% (n = 67) |
| IP/(IP+B(ghi)P) | 81,5% (n = 44) | 55,8% (n = 24) | 84,6% (n = 66) |
| ΣBMM/ΣAMM | 85,2% (n = 46) | 81,4% (n = 35) | 98,7% (n = 77) |

N = número total de amostras coletadas/analizadas (i.e., que foram injetadas para determinação dos HPAs); n = número de amostras correspondente ao percentual.

Fonte: elaborada pela autora

A relação fenantreno por antraceno (Fen/Ant) distingue entre contribuições pirolíticas (<15) e petrogênicas (>15) (OLIVEIRA *et al.*, 2020; DE LUCA *et al.*, 2005). Nas amostras do Rio Grande do Norte, Ceará e Alagoas, 41,0%, 4,7% e 31,5%, respectivamente, foram constatadas fontes pirolíticas com base nessa proporção. Não foi possível calcular essa razão para as demais amostras.

Além disso, a razão antraceno por antraceno mais fenantreno (Ant/Ant+Fen) também diferencia fontes pirolíticas (>0,1) de fontes petrogênicas (<0,1) (YUNKER *et al.*,

2002). Descobriu-se que 35,2% das amostras de Alagoas, 67,4% do Ceará e 14,1% do Rio Grande do Norte possuíam origens petrogênicas, enquanto 31,5%, 4,7% e 39,7% dessas mesmas amostras apresentaram fontes pirolíticas, respectivamente. Não foi possível calcular essa razão para as demais amostras.

Outra razão utilizada para diferenciar fontes pirolíticas (<10) e petrogênicas (>10) é a proporção pireno por benzo(a)pireno (Pir/B(a)Pir) (REDDY *et al.*, 2022). Encontrou-se que 24,1% das amostras de Alagoas, 16,3% do Ceará e 37,2% do Rio Grande do Norte possuem fontes pirolíticas. Por outro lado, 4,7% das amostras do Ceará e 12,8% das amostras do Rio Grande do Norte mostraram aporte petrogênico. Não foi possível determinar a composição das demais amostras.

A proporção dos HPAs de baixa massa molecular (BMM, 2 a 3 anéis aromáticos) pelos HPAs de alta massa molecular (AMM, 4 a 6 anéis aromáticos), $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ é mais uma forma utilizada para distinguir fontes pirolíticas (<1) de fontes petrogênicas (>1) (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015). Nas amostras do Rio Grande do Norte, Ceará e Alagoas, 51,3%, 27,9% e 61,1%, respectivamente, mostraram contribuição de fontes pirolíticas. As fontes petrogênicas contribuíram com 47,4%, 53,5% e 24,1% das amostras do Rio Grande do Norte, Ceará e Alagoas, respectivamente. Não foi possível determinar a composição das demais amostras.

A razão benzo(a)antraceno por criseno (B(a)Ant/Cri) indica fontes petrogênicas quando seu valor é menor do que 0,5 e fontes pirolíticas quando é maior que 0,5 (REDDY *et al.*, 2022). Identificou-se que 28,2% das amostras do Rio Grande do Norte, 14,0% do Ceará e 29,6% de Alagoas possuem fontes petrogênicas. Em contrapartida, 42,3%, 9,3% e 24,1% dessas mesmas amostras apresentaram fontes pirolíticas, respectivamente. Não foi possível calcular essa razão para as demais amostras.

A proporção benzo(a)antraceno por benzo(a)antraceno mais criseno (B(a)Ant/B(a)Ant + Cri), distingue entre fontes petrogênicas ($<0,2$), pirolíticas ($>0,35$) e fontes mistas ($0,2 - 0,35$) (YUNKER *et al.*, 2002). Encontrou-se que 29,6% das amostras de Alagoas, 14,0% do Ceará e 57,7% do Rio Grande do Norte possuem fontes pirolíticas. Por outro lado, 14,0% das amostras do Ceará, 29,6% de Alagoas e 26,9% das amostras do Rio Grande do Norte mostraram aporte petrogênico. Além disso, 1,3% das amostras do Rio Grande do Norte apresentaram contaminação por fontes mistas. Não foi possível determinar a composição das demais amostras.

Assim como a razão anterior, a razão fluoranteno por pireno (Flt/Pir) indica as fontes em pirogênicas ($<0,5$), pirolíticas (>1) e mistas ($0,5 - 1$) (STOGIANNIDIS; LAANE,

2015). No Ceará 32,6% das amostras apresentaram origem petrogênica, 20,9% origem pirolítica e 2,3% fontes mistas. Em Alagoas a proporção foi de 1,9%, 46,3% e 9,3%, respectivamente. No Rio Grande do Norte, identificou-se 16,7% das amostras como de origem petrogênica, 37,2% como pirolítica e 7,7% como fontes mistas. Para as demais amostras de todos os estados não foi possível determinar a origem.

A razão fluoranteno por fluoranteno mais pireno (Flt/Flt+Pir) distingue entre fontes petrogênicas ($<0,4$) e pirolíticas (queima de petróleo: $0,4 - 0,5$; e queima de biomassa: $>0,5$). Descobriu-se que 16,7%, 34,9% e 1,9% das amostras do Rio Grande do Norte, Ceará e Alagoas, respectivamente, possuem fontes petrogênicas e 41,0%, 25,6% e 55,6%, respectivamente, apresentaram como fonte a queima de biomassa. 7,7% das amostras do Rio Grande do Norte e 9,3% de Alagoas apresentaram como fonte a queima de petróleo. Para as demais amostras não foi possível determinar a origem.

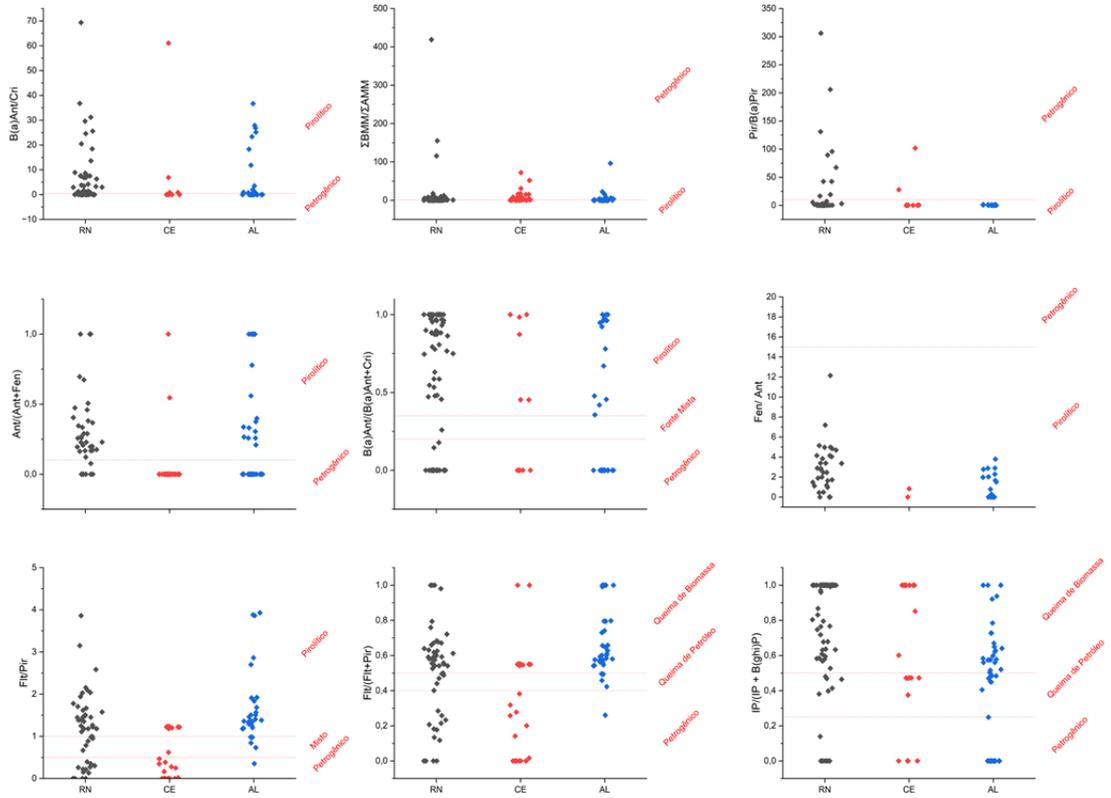
Por fim, a proporção indeno[1,2,3(c,d)]pireno por indeno[1,2,3(c,d)]pireno mais benzo(g,h,i)perileno (IP/IP+B(ghi)P), mostrou que 11,5%, 22,2% e 14,0% das amostras do Rio Grande do Norte, Alagoas e Ceará, respectivamente, possuem fontes petrogênicas ($<0,25$). Das fontes pirolíticas, 65,4%, 46,3% e 14,0% das amostras do Rio Grande do Norte, Alagoas e Ceará, respectivamente, apresentaram como fonte a queima de biomassa ($>0,5$), enquanto 7,7%, 13,0% e 14,0%, respectivamente, tiveram origem da queima de petróleo. Não foi possível determinar a composição das demais amostras.

Identificou-se a presença de HPAs originados em fontes petrogênicas e pirolíticas nas amostras dos três estados estudados. Entre as amostras que permitiram essas determinações, observou-se a predominância de HPAs de origem pirolíticas, especialmente aqueles relacionados à queima de biomassa, nos estados de Alagoas e Rio Grande do Norte. Por outro lado, entre as amostras do Estado do Ceará, observou-se uma proporção maior das fontes petrogênicas. Reforça-se que as amostras do Ceará são exclusivamente de sedimentos superficiais de praias, enquanto as amostras dos demais estados representam tanto praias como estuários. Dessa forma, é possível que os sedimentos estuarinos sejam menos influenciados pelo derramamento, pois, embora haja uma comunicação com o mar, esses ambientes estão mais protegidos de impactos que venham pelo mar do que as praias.

Conforme a revisão sistemática de Fernandes *et al.* (2022), a maioria das fontes de HPAs em sedimentos superficiais de ambientes costeiros do Nordeste do Brasil, avaliados antes do derramamento do óleo na Costa Nordestina, eram pirolíticas, principalmente relacionados à queima de biomassa, embora também tenha sido observada uma contribuição significativa de fontes petrogênicas. Segundo os autores, diferentes regiões do Nordeste do Brasil foram

estudadas quanto à composição dos seus sedimentos. Por exemplo, áreas como Rio Cocó (CAVALCANTE *et al.*, 2008) e Rio Pacoti (LIMA *et al.*, 2019) no Ceará, Rio Capivara na Bahia (DOS SANTOS *et al.*, 2018), Lagoa Manguaba em Alagoas (MAIOLI *et al.*, 2010), caracterizadas como urbanas/industriais, e Rio Goiana em Pernambuco (ARRUDA-SANTOS *et al.*, 2018), uma área de proteção ambiental em um ambiente rural, apresentaram predominantemente fontes pirolíticas nos seus sedimentos superficiais. Conforme os autores, isso se deve, principalmente, a contribuições urbanas/industriais, como o tráfego de veículos, atividades industriais e queima de lenha e carvão nas proximidades dessas áreas de estudo. Em contrapartida, amostras coletadas em áreas mais protegidas e/ou rurais, como Rio Timonha (Ceará) (SANTOS *et al.*, 2019), Rio Jaguaribe (Ceará) (ANDRADE *et al.*, 2019) e Rio Mundaú em Alagoas (MAIOLI *et al.*, 2010), revelaram a presença predominante de HPAs de origem petrogênicas. Sugerindo que estas áreas estão mais distantes de atividades que contribuem com fontes pirolíticas, como a combustão incompleta. Não foram observados estudos no sedimento superficial de praias no Nordeste. A grande maioria dos estudos foram de ambientes estuarinos e lagunares, embora também tenham sido avaliados sedimentos marinhos e fluviais. Os resultados das nove razões de diagnóstico analisadas são apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Razões Diagnósticas de HPAs.



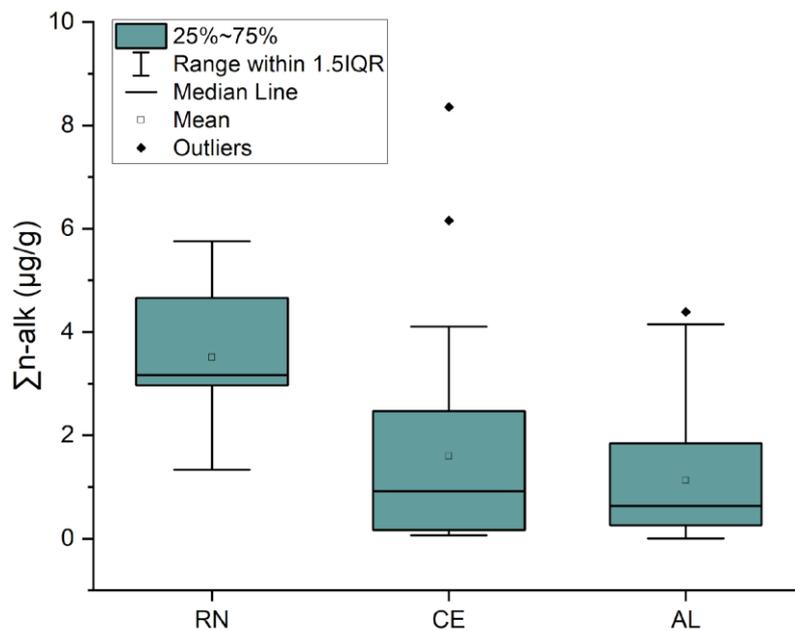
Fonte: elaborada pela autora

6.2 Hidrocarbonetos Alifáticos

6.2.1 Níveis de *n*-alcanos e seus isoprenoides

Foram analisados os hidrocarbonetos alifáticos (HA) de 32 amostras de sedimento superficial do Ceará, 54 amostras de Alagoas e 6 amostras dos Rio Grande do Norte, totalizando 92 amostras. Os níveis do somatório das concentrações dos *n*-alcanos (*n*-C9 a *n*-C34) e seus isoprenoides (pristano e fitano) ($\Sigma n\text{-alk}$) estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Somatório das concentrações de *n*-alcanos, por estado.



Fonte: elaborada pela autora

No Ceará, a mediana do $\Sigma n\text{-alk}$ foi de 0,92 $\mu\text{g/g}$, com mínimo de 0,07 $\mu\text{g/g}$ (Cumbuco) e máximo de 8,35 $\mu\text{g/g}$ (Praia do Canto Verde). Em Alagoas, o $\Sigma n\text{-alk}$ variou de 0,002 $\mu\text{g/g}$ (Japaratinga) a 4,39 $\mu\text{g/g}$ (Paripueira), com a mediana do $\Sigma n\text{-alk}$ de 0,63 $\mu\text{g/g}$. No Rio Grande do Norte, a mediana do $\Sigma n\text{-alk}$ foi de 3,17 $\mu\text{g/g}$, com mínimo de 1,34 $\mu\text{g/g}$ (Nisia Floresta) e máximo de 5,76 $\mu\text{g/g}$ (Tibau do Sul).

Concentrações semelhantes às observadas neste estudo foram sugeridas como baixos níveis de contaminação por hidrocarbonetos alifáticos por Araújo *et al.* (2020) e não são

diferentes daquelas reportadas para outros ecossistemas do Nordeste do Brasil em estudos anteriores ao derramamento de óleo de 2019. Por exemplo, Maioli *et al.* (2010) reportaram Σn -alk variando de 0,05 $\mu\text{g/g}$ a 1,14 $\mu\text{g/g}$ no Sistema Estuarino-lagunar Mundaú-Manguaba (Alagoas); no Ceará, sedimentos superficiais marinhos dos Portos do Pecém e Mucuripe apresentaram valores de Σn -alk variando de 0,4 $\mu\text{g/g}$ a 1,0 $\mu\text{g/g}$ e de 0,1 $\mu\text{g/g}$ a 1,3 $\mu\text{g/g}$, respectivamente (MOREIRA *et al.*, 2017); na Bacia Potiguar (Rio Grande do Norte), foram observados níveis variando de 0,01 $\mu\text{g/g}$ a 7,97 $\mu\text{g/g}$. (WAGENER *et al.*, 2011). Outros níveis podem ser consultados na Tabela 10.

Tabela 10 – Níveis de hidrocarbonetos alifáticos em ecossistemas costeiros do Nordeste do Brasil

| Ecossistema (Estado) | Σn -alk | HATs | Referência |
|---|-----------------|---------------|--------------------------------|
| | 1,3 - 18,7 | - | Martins <i>et al.</i> (2005) |
| Baía de Todos os Santos (Bahia) | 0,86 - 39,94 | 1,56 - 246,91 | Venturini <i>et al.</i> (2008) |
| | 0,01 - 7,29 | - | Wagener <i>et al.</i> (2010) |
| | <LQ - 5,7 | - | Santos <i>et al.</i> (2013) |
| Baía de Camamu (Bahia) | 0,007 - 0,055 | - | Paixão <i>et al.</i> (2011) |
| Manguezal em Caravelas (Bahia) | x: 1,2 | x: 3,1 | Araújo <i>et al.</i> (2020) |
| Sistema Estuarino do Rio Sergipe (Sergipe) | 9,9 - 31 | 12,5 - 553 | Lima <i>et al.</i> (2012) |
| Sistema Estuarino de Vaza Barris (Sergipe) | 0,19 - 8,50 | - | Barbosa <i>et al.</i> (2016) |
| Plataforma Continental de Sergipe, Bacia de Sergipe-Alagoas (Sergipe) | <LD - 1,23 | <LD - 9,51 | Lourenço <i>et al.</i> (2013) |
| Sistema Estuarino-lagunar Mundaú-Manguaba (Alagoas) | 0,05 - 1,14 | 0,39 - 43,83 | Maioli <i>et al.</i> (2010b) |
| Lagoa Estuarina Manguaba (Alagoas) | 0,24 - 1,14 | - | Maioli <i>et al.</i> (2012) |
| Lagoa Mundaú (Alagoas) | x: 135,1 | x: 311,3 | Araújo <i>et al.</i> (2020) |
| Manguezal em Barra de São Miguel (Alagoas) | x: 0,6 | 2,2 | Araújo <i>et al.</i> (2020) |
| Estuário do Rio São Francisco (Alagoas) | 0,22 - 2,72 | - | Gadelha <i>et al.</i> (2019) |
| Sistema Estuarino Capibaribe e Plataforma Adjacente (Pernambuco) | nd - 9,5 | 7,1 - 190,3 | Maciel <i>et al.</i> (2016) |
| Bacia Potiguar (Rio Grande do Norte) | 0,01 - 7,97 | 0,01 - 33,4 | Wagener <i>et al.</i> (2011) |
| Manguezal de Natal (Rio Grande do Norte) | x: 2,5 | x: 21,9 | Araújo <i>et al.</i> (2020) |
| Manguezal de Extremoz (Rio Grande do Norte) | x: 0,5 | x: 1,9 | Araújo <i>et al.</i> (2020) |
| Porto do Mucuripe (Ceará) | 0,1 - 1,3 | 0,3 - 25,7 | Moreira <i>et al.</i> (2017) |
| Porto do Pecém (Ceará) | 0,4 - 1,0 | 1,1 - 19,5 | Moreira <i>et al.</i> (2017) |
| Rio Pacoti (Ceará) | 1,19 - 2,53 | - | Lima <i>et al.</i> (2019) |
| Sistema Estuarino Timonha-Ubatuba (Ceará) | 0,75 - 4,46 | - | Santos <i>et al.</i> (2019) |

x = média; HATs = hidrocarbonetos alifáticos totais

Fonte: elaborada pela autora.

Na Baía de Todos os Santos (Estado da Bahia), um ecossistema impactado por atividades ligadas ao petróleo, foram reportadas concentrações de *n*-alcanos variando de menor que o limite de quantificação a 39,94 µg/g e concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (HATs) variando de 1,56 µg/g a 246,9 µg/g, como pode ser visto na tabela 10. De acordo com Silva *et al.* (2014), a Baía de Todos os Santos pode ser categorizada em três zonas, com base nos níveis de HATs: uma área com sedimentos fortemente contaminados devido à influência da refinaria; uma região moderadamente contaminada, também impactada pela atividade da refinaria; e uma área levemente contaminada, indicativa da presença de uma combinação de matéria orgânica terrestre e aquática nos sedimentos superficiais da zona intertidal. Os aumentos detectados nos níveis de HATs e mistura complexa não resolvida (MCNR) na baía foram atribuídos ao impacto da poluição crônica por óleo, resultante de diversas atividades industriais, incluindo exploração, refino e armazenamento de petróleo, assim como incidentes históricos de vazamentos (VENTURINI *et al.*, 2004, 2008; SILVA *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2022).

As concentrações de HATs nos sedimentos não poluídos de ambientes costeiros, como entremarés e estuários, podem variar de menos de 1 ppm a 10 µg/g. Contudo, em sedimentos marinhos com alto teor de matéria orgânica, podem ser encontrados até 100 µg/g de hidrocarbonetos alifáticos totais. Concentrações acima desse limite são geralmente associadas à entrada de petróleo (VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002). Para assegurar uma precisão aprimorada no diagnóstico ambiental referente à presença ou ausência de contaminação por petróleo, Readman *et al.* (2002) designam concentrações acima de 100 µg/g com um indicativo significativo de contaminação por petróleo, quando acompanhadas da presença de MCNR e de biomarcadores de petróleo, como hopanos e esteranos. Foi observada a presença de MCNR em 7 amostras do Estado do Ceará (21,9%), 3 amostras de Alagoas (5,6%) e 2 amostras do Rio Grande do Norte (33,3%), sugerindo a presença de óleo nesses sedimentos. Neste estudo não foram analisados os biomarcadores de petróleo.

6.2.2 Razões de diagnóstico

Para identificar as fontes dos hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimento coletadas foram empregadas as seguintes razões de diagnóstico: Pristano/Fitano (Pri/Fit), Pristano/*n*C17 (Pri/*n*-C17), Fitano/*n*-C18 (Fit/*n*-C18), a Razão Terrígeno/Aquático (RTA) e o Índice Preferencial de Carbono (IPC). Assim como no caso dos HPAs, não foi possível calcular todas as razões para todas as amostras, por conta de alguns compostos não terem sido detectados. A Tabela 11 apresenta o percentual de amostras disponíveis para cada razão em cada estado.

Tabela 11 - Razões de diagnóstico dos HA por estado

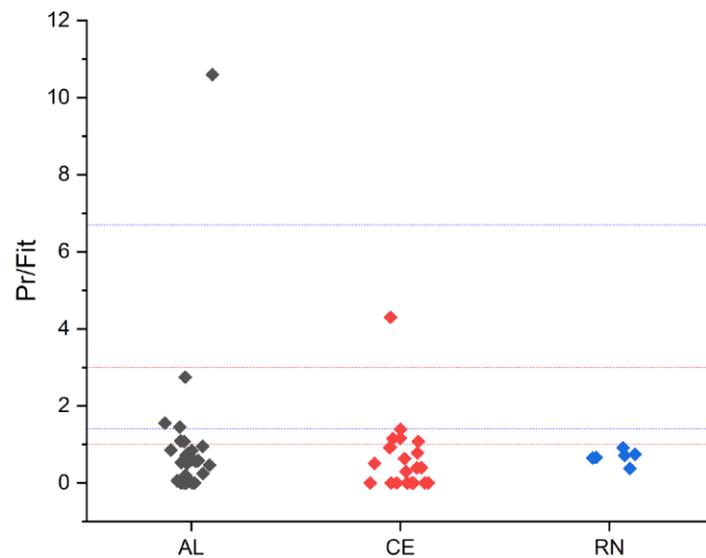
| Razões | AL (N = 54) | CE (N = 32) | RN (N = 6) |
|------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Pri/Fit | 50,0% (n = 27) | 68,8% (n = 22) | 100% (n = 6) |
| Pri/n-C17 | 83,3% (n = 45) | 62,5% (n = 20) | 100% (n = 6) |
| Fit/n-C18 | 75,9% (n = 41) | 87,5% (n = 28) | 100% (n = 6) |
| RTA | 98,1% (n = 52) | 81,3% (n = 27) | 100% (n = 6) |
| IPC | 94,4% (n = 51) | 100% (n = 32) | 100% (n = 6) |

N = número total de amostras analisadas (i.e., que foram injetadas para determinação dos *n*-alcanos); n = número de amostras correspondentes ao percentual.

Fonte: elaborada pela autora

A proporção entre pristano e fitano (Pri/Fit) é comumente empregada para avaliar as condições redox do ambiente de deposição. Valores da razão Pri/Fit acima de 3 indicam a entrada de matéria orgânica terrestre em condições oxigenadas (oxidantes); valores abaixo de 1 sugerem condições anóxicas (redutoras), enquanto razões entre 1 e 3 indicam um ambiente intermediário (REDDY *et al.*, 2022). Ademais, valores da razão pristano/fitano próximos a 1 sugerem a presença de hidrocarbonetos derivados do petróleo (BROMAN *et al.*, 1987), enquanto valores entre 1,4 e 6,7 indicam hidrocarbonetos de origem biogênica (LECAROS; ALBERTI; ASTORGA, 1991). Como pode ser visto na Figura 11, a maioria das amostras, nos 3 estados, apresentaram valores menores que 1 para essa razão. Muitas das amostras apresentaram razão igual a zero, pois nestas não foi detectado pristano.

Figura 10 - Razão Pristano/Fitano, por estado



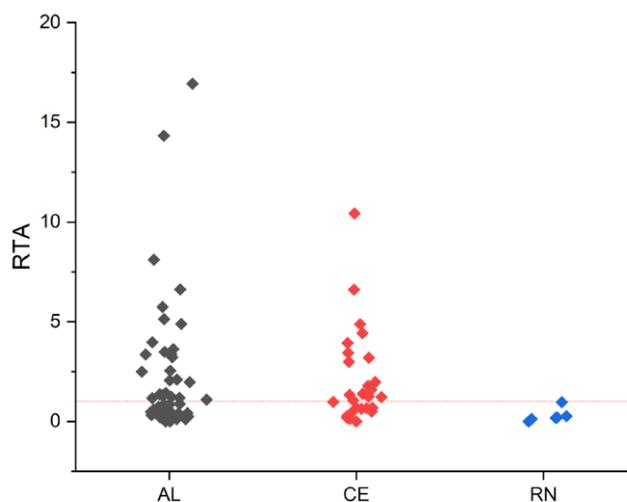
Fonte: elaborada pela autora

As razões $Pri/n-C17$ e $Fit/n-C18$ são empregadas para avaliar a presença e o grau de maturidade de um óleo, além de estimar os efeitos da degradação microbiana nos n -alcanos, os quais apresentam uma cinética de degradação mais rápida do que os isoprenoides pristano e fitano (BÍCEGO *et al.*, 2006; COLOMBO *et al.*, 1989). Valores próximos a 1 nessas razões indicam uma origem biogênica tanto aquática quanto terrestre, enquanto índices baixos geralmente apontam para a presença de óleo degradado; valores muito acima de 1 sugerem a presença de óleo recente (BÍCEGO *et al.*, 2006; COLOMBO *et al.*, 1989; COMMENDATORE *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2020). Os resultados para essas razões podem ser vistos nas Figuras 11 e 12.

devido à ausência de um ou ambos os compostos necessários para o cálculo das razões. No Ceará 53,1% e 68,8% das amostras apresentaram valores de Pri/*n*-C17 e Fit/*n*-C18, respectivamente, menores que 1. Em Alagoas o percentual foi de 72,2% e 59,3%, respectivamente.

A razão entre a matéria orgânica terrígena e aquática (RTA) pode ser uma ferramenta útil na avaliação da contribuição da matéria orgânica terrestre e aquática para os sedimentos, com base na composição dos *n*-alcanos. Valores de RTA maiores que 1 sugerem uma origem terrígena, ao passo que valores menores que 1 indicam uma origem aquática (PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Na Figura 13 é possível observar que todas as amostras do Rio Grande do Norte apresentaram valores inferiores a 1, indicando origem terrígena. Enquanto em Alagoas 50% apresentaram valores inferiores a 1 e 46,3% apresentaram valores maiores que 1. No Ceará esse índice foi menor que 1 em 34,4% das amostras e maior que 1 em 50% das amostras. Para as demais amostras dos estados não foi possível calcular o índice. Entre as amostras analisadas há predominância de contribuição terrígena em Alagoas e Rio Grande do Norte e predominância e contribuição aquática no Ceará. Apesar disso, pode-se dizer que há uma tendência ao equilíbrio entre ambas as contribuições.

Figura 13 - Razão Terrígeno/Aquático por estado

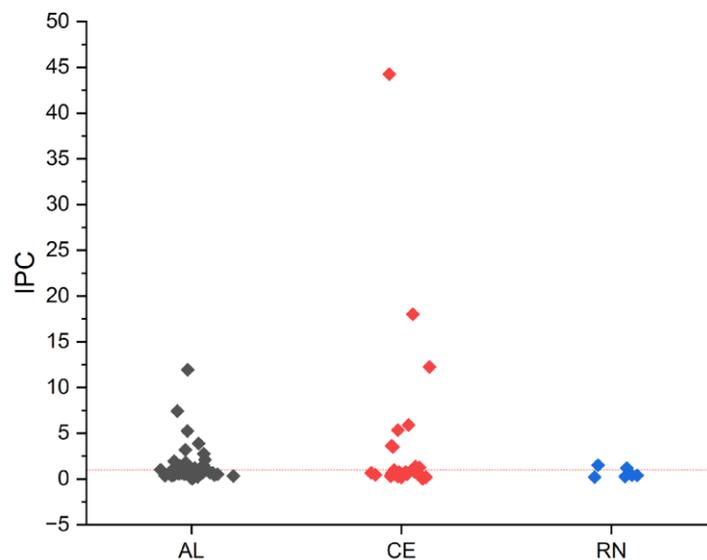


Fonte: elaborada pela autora

Por fim, o Índice Preferencial de Carbono (IPC) (Figura 14) é definido como a razão da abundância relativa entre os *n*-alcanos ímpares e os *n*-alcanos pares (LIU *et al.*, 2012).

Valores próximos a 1 são típicos de amostras de óleo; valores mais elevados, entre 3 e 11, sugerem a presença de hidrocarbonetos de origem biogênica na matéria orgânica (WANG *et al.*, 1999; JENG *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2012). 4 das 6 amostras do Rio Grande do Norte apresentaram valores menores que 1, as outras 2 apresentaram valores entre 1,2 e 1,6. No Ceará 18,8% (6 amostras) das amostras injetadas/analizadas apresentaram valores próximos a 1 (0,7 – 1,3) e 12,5% (4 amostras) apresentaram valores entre 3 e 11 – a maioria das amostras apresentaram IPC < 0,7. Em Alagoas, 24,1% (13 amostras) apresentaram valores de IPC ~ 1 e 7,4% apresentaram valores entre 3 e 11.

Figura 14 - Índice de Preferencial de Carbono por estado



Fonte: elaborada pela autora

7 CONCLUSÃO

Com relação aos resultados relacionados aos compostos aromáticos e alifáticos presentes nas amostras analisadas, constatou-se que a maioria das amostras avaliadas, independente do estado, apresentaram fontes pirolíticas, principalmente relacionadas à queima de biomassa. Por outro lado, entre os 3 estados avaliados, somente o estado do Ceará teve a maioria de suas amostras apontando para fontes petrogênicas, o que pode indicar alguma relação com o derramamento de óleo ocorrido em 2019, embora esse desastre tenha atingido todas as localidades avaliadas neste trabalho.

Em termos de nível de poluição a maior parte das amostras avaliadas, apresentaram contaminação de baixa a moderada, o que chama atenção para a realização de mais estudos de monitoramento nesses locais, uma vez que os danos do desastre tendem a seguir ao longo dos anos.

Como continuidade deste trabalho e para uma avaliação mais completa da contribuição do óleo derramado em 2019 nas amostras estudadas, seria necessário analisar os índices de alguns biomarcadores de petróleo, principalmente os compostos pertencentes ao grupo dos hopanos e esteranos, os quais são bastante resistentes à degradação e, portanto, recalcitrantes, característica que permite a comparação mais precisa entre as amostras estudadas e o óleo derramado em 2019.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. V. F.; SANTOS, F. R.; OLIVEIRA, A. H. B.; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M. 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**, v. 146, p. 703–710, 2019.
- ARAÚJO, M. P.; HAMACHER, C.; OLIVEIRA FARIAS, C. DE; MARTINHO, P.; OLIVEIRA CHAVES, F. DE; GOMES SOARES, M. L. Assessment of Brazilian mangroves hydrocarbon contamination from a latitudinal perspective. **Marine Pollution Bulletin**, v. 150, n. 110673, p. 1–12, 2020.
- ARRUDA-SANTOS, R. H. DE; SCHETTINI, C. A. F.; YOGUI, G. T.; MACIEL, D. C.; ZANARDI-LAMARDO, E. Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 935–944, 2018.
- BAPTISTA-NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. **Poluição Marinha**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 412 p. 2008.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, n. 1, p. 77–90, 1998.
- BURUAEM, L. M.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, S. T.; BÍCEGO, M. C.; COSTA-LOTUFO, L. V.; ABESSA, D. M. S. Hydrocarbons in surface sediments of harbor areas in a tropical region (Ceará state, northeast Brazil). **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 642, p. 1–10, 2016.
- CAVALCANTE, R. M. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza**. 2007. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- CAVALCANTE, R. M. **Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M. DE; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; VIANA, R. B. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da Costa do Ceará. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371–1377, 2008.

CHAGAS, L. **Hidrocarbonetos**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Campus São José. Componente Curricular: Química, 2014.

CHOUERI, R. B.; DE SOUZA ABESSA, D. M.; DE CARVALHO, M. U.; PAZINI, B.; ZANARDI-LAMARDO, E.; ROJAS, L. A. V.; DE CARVALHO, P. S. M.; DE ANDRADE, N. V. M.; DE SOUZA SANTOS, L. P.; FERRAZ, M. A.; ALVES, A. V.; CASTRO, Í. B. PAH residues and toxicity levels two years after an extensive oil spill on the Northeast Brazilian coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 200, n. 116063, 2024.

CURTOSI, A.; PELLETIER, E.; VODOPIVEZ, C. L.; CORMACK, W. P. MAC. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and surface marine sediment near Jubany Station (Antarctica). Role of permafrost as a low-permeability barrier. **Science of the Total Environment**, v. 383, n. 1–3, p. 193–204, 2007.

DE LUCA, G.; FURESI, A.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P. C.; PILO, M. I.; SPANO, N.; SANNA, G. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, n. 11, p. 1223–1232, 2005.

DOS SANTOS, I. F.; FERREIRA, S. L. C.; DOMÍNGUEZ, C.; BAYONA, J. M. Analytical strategies for determining the sources and ecotoxicological risk of PAHs in river sediment. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 90–97, 2018.

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

FERNANDES, G. M.; MARTINS, D. A.; SANTOS, R. P. DOS; SANTIAGO, I. S. DE; NASCIMENTO, L. S.; OLIVEIRA, A. H. B.; YAMAMOTO, F. Y.; CAVALCANTE, R. M. Levels, source appointment, and ecological risk of petroleum hydrocarbons in tropical coastal

ecosystems (Northeast Brazil) Baseline for future monitoring programmes of an oil spill area.pdf. **Environmental Pollution**, v. 296, n. 118709, p. 1–27, 2022.

FERNÁNDEZ, E. F. Y.; PEDROSA JUNIOR, O. A.; PINHO, A. C. DE. **Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)**. Dicionário do Petróleo em Língua Portuguesa. 2024. Disponível em:<<https://dicionariopetroleogas.com.br/dictionary/mistura-complexa-nao-resolvida-mcnr/>>. Acesso em: 25 de fev. de 2024.

GCP. GLOBO COMUNICAÇÃO E PARTICIPAÇÕES. Natureza. Desastre ambiental: Petróleo nas praias do Nordeste. **Petroleira grega Delta Tankers diz que 'não há provas' de que o navio Bouboulina vazou petróleo na costa do Brasil**. G1 - O portal de notícias da Globo. 2019. Disponível em: < <https://g1.globo.com/natureza/desastre-ambiental-petroleo-praias/noticia/2019/11/02/petroleira-grega-delta-tankers-diz-que-nao-ha-prova-de-que-o-navio-bouboulina-vazou-petroleo-na-costa-do-brasil.ghtml>>. Acesso em: 10 de fev. de 2024.

INCA. Instituto Nacional de Câncer. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPA**. Ministério da Saúde. 2022. Disponível em: < <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/poluentes/hidrocarbonetos-policiclicos-aromaticos-hpa>>. Acesso em: 25 de fev. de 2024

LEWIS, M. A.; RUSSELL, M. J. Contaminant profiles for surface water, sediment, flora and fauna associated with the mangrove fringe along middle and lower eastern Tampa Bay. **Marine Pollution Bulletin**, v. 95, n. 1, p. 273–282, 2015.

LIMA, M. F. B.; FERNANDES, G. M.; OLIVEIRA, A. H. B.; MORAIS, P. C. V.; MARQUES, E. V.; SANTOS, F. R.; NASCIMENTO, R. F.; SWARTHOUT, R. F.; NELSON, R. K.; REDDY, C. M.; CAVALCANTE, R. M. Emerging and traditional organic markers: Baseline study showing the influence of untraditional anthropogenic activities on coastal zones with multiple activities (Ceará coast, Northeast Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 256–262, 2019.

MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B. DE; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; SCHETTINI, C. A. F.; ZANARDI-LAMARDO, E. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1–2, p. 566–571, 2016.

MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B. DE; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; ZANARDI-LAMARDO, E. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, p. 429–433, 2015.

MAIOLI, O. L. G.; RODRIGUES, K. C.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 8, p. 1543–1551, 2010.

MENDES, L. D. F.; VIANA, M. G.; LIMA, M. S. P.; GAVILAN, S. A.; FREIRE, F. A. de M.; LIMA, S. M. Q.; ALENCAR, C. E. R. D.; VITAL, H.; SILVA, A. P. da; MELO, C. de S.; TEIXEIRA, G. D.; ANDRADE, L. T. B. A.; PAIVA, L.; SILVA FILHO, L. P. R. da F. C. e.; COELHO, S.; ROCHA, L. M. da. **Guia para avaliação de contaminação por petróleo na biota marinha e sedimentos**. Natal: RN Editora. 1ª edição, 133 p. 2022.

MORAIS, P. C. V. DE; GAMA, A. F.; FERNANDES, G. M.; OLIVEIRA, A. H. B.; LIMA, M. F. B.; SANTOS, F. R. DOS; MARTINS, D. A.; NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M. 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**, v. 102, p. 66–76, 2019.

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

OLIVEIRA, A. H. B.; FERNANDES, G. M.; SANTOS, F. R. DOS; NASCIMENTO, L. S.; OLIVEIRA, J. T.; CAVALCANTE, R. M. HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO. In: Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos. *In: Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, Coleção de Estudos da Pós-Graduação, p. 139–159, 2020.

RAMDINE, G. "ELLE; FICHET, D.; LOUIS, M.; LEMOINE, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from

mangrove of Guadeloupe: Levels, bioavailability, and effects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 79, p. 80–89, 2012.

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. Synergy of analytical approaches enables a robust assessment of the Brazil mystery oil spill. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 22, p. 13688–13704, 2022.

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. 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**, v. 656, p. 877–888, 2019.

SOARES, M. O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; RABELO, E. F.; CASTRO, I. B.; CAVALCANTE, R. M. The most extensive oil spill registered in tropical oceans (Brazil): the balance sheet of a disaster. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 13, p. 19869–19877, 2022.

STOGIANNIDIS, E.; LAANE, R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: An overview of possibilities. *In: Whitacre, D. (eds) Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, vol. 234, p. 49–133, 2015.

WAGENER, A. DE L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. DE L.; FARIAS, C. O.; CORDEIRO, L. G. M. S.; LUZ, L. G.; BAÊTA, A. P.; KALAS, F. A. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1877–1882, 2011.

WU, Q.; LEUNG, J. Y. S.; TAM, N. F. Y.; CHEN, S.; MAI, B.; ZHOU, X.; XIA, L.; GENG, X. Biological risk and pollution history of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Nansha mangrove, South China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. 1, p. 92–98, 2014.

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