



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISTRIBUIÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE
HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO NO ESTUÁRIO
DO RIO VAZA BARRIS - SE

JOSÉ CARLOS SILVA BARBOSA

SÃO CRISTOVÃO - SE

2014

DISTRIBUIÇÃO ESPAÇO-TEMPORAL DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO NO ESTUÁRIO DO RIO VAZA BARRIS - SE

JOSÉ CARLOS SILVA BARBOSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre

SÃO CRISTOVÃO - SE

2014

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

B238d Barbosa, José Carlos Silva
Distribuição espaço-temporal de hidrocarbonetos de petróleo
no estuário do rio Vaza Barris – SE / José Carlos Silva Barbosa ;
orientador Marcelo da Rosa Alexandre. – São Cristóvão, 2014.
129 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2014.

1. Hidrocarbonetos. 2. Petróleo – Derivados. 3. Compostos
orgânicos. 4. Marcadores geoquímicos. 5. Vaza-Barris, Rio, Bacia
(BA e SE). I. Alexandre, Marcelo da Rosa, orient. II. Título.

CDU 547.912:661.715



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-graduação em Química -
NPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação
de Mestrado de Jose Carlos Silva Barbosa
apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Sergipe em
31/07/2014.

Marcelo da Rosa Alexandre

Prof. Dr. Marcelo da Rosa Alexandre
DQI, UFS

Lisiane dos Santos Freitas

Profa. Dra. Lisiane dos Santos Freitas
DQI, UFS

Adalberto Menezes Filho

Prof. Dr. Adalberto Menezes Filho
IFS

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer aos principais responsáveis por eu estar aqui hoje, minha mãe Natividade O. Silva Barbosa e meu pai José Barbosa da Silva, pois seus ensinamentos e esforços me permitiram crescer com valores e princípios morais. Sempre me incentivaram e apoiaram em tudo. Se hoje tenho um grau de escolaridade melhor, devo a vocês.

À minha noiva, Suzanny Carla S. Almeida, por sempre me apoiar, incentivar, suportar a distância, compreender meus momentos de estresse, aceitar os sacrifícios que nos foram impostos e, acima de tudo, por me fazer sentir o homem mais amado do mundo. Obrigado amor!

Ao meu orientador, Professor Dr. Marcelo da Rosa Alexandre, por seus ensinamentos e conselhos, por sua paciência e confiança, e pelo acolhimento ainda no início de minha vinda a Sergipe, quando nem me conhecia. Além de ótimo orientador, profissional exemplar, hoje um amigo e exemplo a seguir.

À Profa. Dra. Flaviana Damasceno, por sempre alegrar nossos dias com sua meiguice, sempre com uma palavra amiga. Obrigado por seu carinho, acolhimento, amizade e conselhos, que me ajudaram em vários momentos durante esse trabalho.

Ao Professor Dr. Haroldo Dórea, que sempre nos alegrou com seus papos descontraídos. Sua inteligência e profissionalismo inspiram a todos nós do laboratório.

Aos amigos e companheiros de laboratório, Michel Rubens, Mércia Vieira, Lukas Gadelha, Paulo Cardozo, Degival Júnior, Isla Alcântara, Brenda, Alex Rafael, Marcos Vinícius e Ewerton Santos, pela ajuda nas análises, pelas dicas durante a pesquisa, pelo companheirismo, porres, viagens memoráveis, momentos de descontração (muito importante) e principalmente pela amizade, carinho e acolhimento que me fizeram sentir em casa.

Ao meu amigo e irmão Oséas Santos, que, igual a mim, é apaixonado pela Química Analítica. Obrigado por sua amizade e ajuda em momentos de aflição e palhaçadas nos momentos descontraídos, isso desde a graduação. Ainda, ao Silvânio Silverio, um grande amigo que conquistei na graduação. Seus conselhos me trouxeram até aqui. Valeu Zé!

Aos colegas de mestrado, especialmente aos de minha turma e aos meus amigos que, com frequência, ouviram e compreenderam o tão usado “jargão”: “hoje não dá, tenho de estudar e/ou escrever minha dissertação”.

Aos Professores Dr. Sandro Navickiene, Rennan Araújo, Ricardo Freire, Péricles Barreto, Antônio Cestari, Luciane Romão e Lisiane Freitas, que também contribuíram para minha formação no mestrado. Sempre prestativos e atenciosos, tornaram-se peças necessárias ao meu desenvolvimento intelectual.

Ao professor Carlos Alexandre e à técnica Ana Carla, pelos serviços prestados. Aos colegas Thiga Carvalho, Gracielle Santana e Luiza Ramos, pela contribuição nos primeiros passos desse trabalho, pela paciência e boa vontade em ensinar e sobre tudo pela amizade.

À Ivone Gomes, Rubens Sátiro e família, por ter me acolhido durante minha estadia em Sergipe, me dando todo apoio, carinho e conselho, fizeram me sentir em casa, muito obrigado. Aos amigos Fillipe Cavalcanti, Luís Henrique Araújo, Jonathan Silva, Simone Fonseca, Kelly Aquino, Gabryele Timbó e Nancy Vasconcelos pela amizade, companhia, paciência, conselhos e porres tomados na alegria e na tristeza.

Também agradeço à CAPES por ter disponibilizado o auxílio financeiro para a elaboração desse projeto.

Muito obrigado a todos, citados e não citados. Serei grato em vida.

“A natureza achará uma solução para a poluição causada pela civilização. A questão que permanece é se os seres humanos estão incluídos ou não.”

(Mikhail Gorbachev)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1 ESTUÁRIOS	11
2.2 CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO	12
2.3 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS	15
2.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS – HPA.....	16
2.4.1 FONTES DE CONTAMINAÇÃO.....	19
2.4.2 EFEITOS ADVERSOS À EXPOSIÇÃO DOS HPA.....	23
2.5 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS – HA	31
2.5.1 ALCANOS ISOPRENÓIDES.....	33
2.6 ÍNDICES E RAZÕES DIAGNÓSTICAS DOS HIDROCARBONETOS.....	35
2.7 CARACTERÍSTICAS GEOGRÁFICAS, CLIMÁTICAS E HIDROGRÁFICAS DO ESTADO DE SERGIPE	38
2.7.1 ESTUÁRIO DO RIO VAZA BARRIS	40
3. OBJETIVOS.....	44
3.1 OBJETIVO GERAL	44
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1 MATERIAIS E VIDRARIAS	45

4.1.1	LIMPEZA DOS MATERIAIS E VIDRARIAS	45
4.2	REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES.....	45
4.3	INSTRUMENTAÇÃO	46
4.4	PARTE EXPERIMENTAL	46
4.4.1	COLETA E ESTOCAGEM DAS AMOSTRAS.....	46
4.4.2	LIOFILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS	48
4.5	GRANULOMETRIA.....	49
4.6	ANÁLISE DE MATÉRIA ORGÂNICA - MO	49
4.7	EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	49
4.7.1	ATIVAÇÃO DO COBRE METÁLICO	50
4.7.2	PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM	50
4.7.3	FRACIONAMENTO E <i>CLEAN-UP</i>	51
4.8	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA POR GC-MS	52
4.8.1	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE E GC-MS.....	52
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO ESTUÁRIO	54
5.2	GRANULOMETRIA.....	56
5.3	MATÉRIA ORGÂNICA - MO	58
5.4	QUANTIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS	60
5.4.1	DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS - HA	61
5.4.2	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	68
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE	96

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura dos 16 HPA prioritários segundo a USEPA.....	18
Figura 2 – Regiões altamente reativas dos HPA	27
Figura 3 - Mecanismo por formação de diol-epóxido	28
Figura 4 - Mecanismo por formação de radical-cátion.....	29
Figura 5 – Mecanismo via formação de Quinona.....	30
Figura 6 – Mecanismo por oxidação benzílica.....	31
Figura 7- Fórmula estrutural do <i>n</i> -alcano dodecano (<i>n</i> -C ₁₂)	32
Figura 8 – Estrutura básica dos alcanos isoprenóides	34
Figura 9 – Estrutura da clorofila-a.....	34
Figura 10 - Rotas para a oxidação e redução do fitol e formação dos isoprenóides	35
Figura 11- Bacias Hidrográficas do Estado de Sergipe	40
Figura 12 - Estuário do rio Vaza Barris.....	42
Figura 13 – Coleta utilizando draga do tipo Petersen.....	47
Figura 14 - Distribuição dos pontos de coleta no estuário	47
Figura 15 - Variação da salinidade entre as estações no rio Vaza Barris.....	55
Figura 16 – Granulometria da fração lama no estuário do rio Vaza Barris.....	57
Figura 17 – Granulometria da fração areia no estuário do rio Vaza Barris.....	58
Figura 18 - Percentagens de MO ao longo das estações no estuário do rio Vaza Barris	59
Figura 19 – Distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos e de seus isoprenóides no estuário do rio Vaza Barris.....	61
Figura 20 – Distribuição das cadeias de <i>n</i> -alcanos em VB10, destaque para o homólogo <i>n</i> -C ₂₉	62
Figura 21- Distribuição das cadeias de <i>n</i> -alcanos em VB11, destaque para o homólogo <i>n</i> -C ₂₉	63
Figura 22 - Distribuição dos HPA em VB2.....	70

Figura 23 – Distribuição dos HPA em VB9	71
Figura 24 - Distribuição dos HPA em VB10.....	71
Figura 25 - Distribuição dos HPA em VB15.....	72
Figura 26 – Somatório de todos os 16 HPA de todos os pontos do estuário do rio Vaza Barris	73
Figura 27 - Diagrama de razões cruzada entre B(a)Ant/(B(a)Ant + Cri) e Flt/(Flt + Pir)	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Escala granulométrica de Wentworth.....	13
Tabela 2– Principais propriedades físico-químicas dos HPA	21
Tabela 3 – Níveis de concentração de HPA encontrados em diferentes compartimentos ambientais.....	22
Tabela 4 – Valores estabelecidos para concentrações de HPA em sedimentos	24
Tabela 5 - Classificação dos HPA prioritários conforme o potencial carcinogênico (IRIS, 2005; IARC, 2010)	26
Tabela 6 – Principais fontes biogênicas de <i>n</i> -alcanos	32
Tabela 7- Razões diagnósticas com suas faixas limítrofes de identificação de fontes de HPA.....	36
Tabela 8 – Índices e razões diagnósticas para <i>n</i> -alcanos.....	38
Tabela 9 - Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no estuário.....	48
Tabela 10 – Condições cromatográficas para análise.....	52
Tabela 11 - Lista dos íons de quantificação e confirmação para recuperação dos HPA.....	53
Tabela 12 – Médias e desvio padrão dos parâmetros de amostragem do estuário	54
Tabela 13 – Avaliação do padrão de sazonalidade dos parâmetros físico-químicos do estuário	56
Tabela 14 – Principais características do sedimento do rio Vaza Barris.....	60
Tabela 15 – Matriz de correlação, <i>n</i> -alcanos, lama e MO	62
Tabela 16 - Concentrações de <i>n</i> -alcanos, homólogos (<i>n</i> -C _{max}) e cadeias predominantes	63
Tabela 17 – Concentrações de HA encontrados nesse trabalho e comparados com o descrito na literatura	64
Tabela 18 – Valores de IRD para os <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> -C ₁₂ - <i>n</i> -C ₃₄) analisados	66
Tabela 19 – Resultados de IRD dos <i>n</i> -alcanos no estuário rio Vaza Barris	68
Tabela 20 - Matriz de correlação, HPA, lama e MO	68
Tabela 21 – Distribuição dos HPA no estuário do rio Vaza Barris.....	69

Tabela 22 - Concentrações de HPA encontrados nesse trabalho e comparados com o descrito na literatura	74
Tabela 23 - Resultado dos IRD para HPA no estuário do rio Vaza Barris.....	76

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ace - Acenafteno

Aci - Acenaftileno

AMM - Alta Massa Molecular

Ant - Antraceno

APA - Área de Proteção Ambiental

B[a]Ant - Benzo[a]antraceno

B[a]Pir - Benzo[a]pireno

B[b]Flt - Benzo[b]fluoranteno

B[g,h,i]PrI - Benzo[g,h,i]perileno

B[k]Flt - Benzo[k]fluoranteno

BCP - Bifenilos Policlorados

BMM - Baixa Massa Molecular

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CO - Carbono Orgânico

Cri - Criseno

Db[a,h]Ant - Dibenzo[a,h]antraceno

DDPC - Dibenzo-p-dioxinas Policloradas

DNA - Ácido Desoxirribonucleico, do inglês *Deoxyribonucleic Acid*

EC - Agência de Proteção Ambiental do Canadá, do inglês *Environmental Canada*

Fen - Fenantreno

Fit - Fitano

Fl - Fluoreno

Flt - Fluoranteno

GC-MS - Cromatografia a Gás / Espectrometria de Massas, do inglês *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*

HA - Hidrocarbonetos Alifáticos

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IARC – Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, do inglês *International Agency for Research on Cancer*

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDR - Índice e Razão Diagnóstica

In[cd]Pir - Indeno[1,2,3-cd]pireno

IPC - Índice Preferencial de Carbono

IRD - Índice e Razão Diagnóstica

IRIS – Sistema Integrado de Informações de Risco, do inglês *Integrated Risk Information System*

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LD - Limite de Detecção, do inglês *Limit of Detection*

LQ - Limite de Quantificação, do inglês *Limit of Quantification*

MOT - Matéria Orgânica Total

Naf - Naftaleno

NOAA – Administração Nacional Oceânica e Atmosférica, do inglês *National Oceanic and Atmospheric Administration*

NRC – Conselho Nacional de Pesquisa, do inglês *National Research Council*

OMS - Organização Mundial da Saúde

PCDF - Policlorodibenzofuranos

PEL – Níveis de Prováveis Efeitos, do inglês *Probable Effects Level*

Pir - Pireno

POP - Poluentes Orgânicos Persistentes

PQT – Padrão de Qualidade Temporária

Pri - Pristano

RNA - Ácido Ribonucleico, do inglês *Ribonucleic Acid*

RSD - Desvio Padrão Relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*

RTA - Razão Terrestre Aquática

SCAN – Modo de varredura

SEIA - Sistema Estadual de Informações Ambientais

SEMARH - Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos

SIM – Monitoramento do Íon Seleccionado, do inglês *Selected Ion Monitoring*

SRH - Secretaria dos Recursos Hídricos

TEL – Limite de Efeito Mínimo, do inglês *Threshold Effects Level*

UET – Limites de Efeitos Superiores, do inglês *Upper Effects Threshold*

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency*

VB - Estuário do rio Vaza Barris

Resumo

O estuário do Rio Vaza Barris está situado a 11° 08' S e 37° 10' O ao nível do mar com área total de 115 km², apresenta grande diversidade biológica e vegetativa e está inserida em uma Área de Proteção Ambiental (APA). O estuário do Rio Vaza Barris vem sofrendo diferentes tipos de ações antrópicas: atividades de recreação e lazer, intenso tráfego de embarcações marítimas, cultivo de camarão em viveiros e tanques, desmatamento com possíveis queimadas e especulação imobiliária. Desta forma o presente trabalho visa compreender a distribuição espaço-temporal dos marcadores geoquímicos, Hidrocarbonetos Alifáticos (HA) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), no sedimento superficial do estuário do Rio Vaza Barris, o processo de deposição sedimentar, assim como o aporte e o impacto causado. Para o desenvolvimento do presente estudo, foram realizadas coletas em duas estações, (Inverno e Verão), no inverno foram 13 pontos com uma triplicata no ponto 13 (13a, 13b e 13c), no verão foram repetidos os 13 pontos anteriores e foram acrescentados outros dois, totalizando 15 pontos. Para a extração dos hidrocarbonetos em sedimento, foi utilizada a extração assistida por ultrassom tendo diclorometano como solvente de extração. No *clean-up* (sílica e alumina), foi utilizado n-Hexano para a eluição da fração de HA (F1) e diclorometano/n-hexano 1:1 para a eluição da fração de HPA (F2). As análises foram realizadas por Cromatografia a Gás/Espectrometria de Massas (GC-MS). Para a compreensão da distribuição desses hidrocarbonetos na região, foram considerados alguns Índices de Razão Diagnóstica (IRD). Os HA e seus isoprenóides (Pristano e Fitano) apresentaram recuperações entre 50,74 e 108,95% com recuperação média acima de 60% e desvio padrão relativo RSD de 18,8%. Suas concentrações variaram entre 0,19 µg.g⁻¹ a 8,5 µg.g⁻¹ de sedimento seco. O Índice Preferencial de Carbono (IPC) calculado para todos os pontos (exceto para VB2 e VB3 no inverno) associado às razões Σ alifáticos/*n*-C₁₆ e BMM/AMM (razão de Baixa Massa Molecular/Alta Massa Molecular) sugeriu aporte biogênico. Seus valores de RTA (Razão Terrestre Aquática) e predominância das cadeias ímpares e do homólogo *n*-C₂₉ indicaram aporte biogênico com significativa contribuição de plantas terrestre superiores. As recuperações dos HPA variaram entre 45,46 e 163,0% com recuperação média acima de 100% apresentando RSD de 28,31%. Suas concentrações totais variaram entre 0,09 ng.g⁻¹ a 410,4 ng.g⁻¹ de sedimento seco, registrando níveis de concentração acima do TEL (NOAA) e PQT (*Environment Canada*). Seus IRD indicaram uma mistura de aportes (petrogênico, pirolítico e de combustão de biomassa), com predominância para o aporte pirolítico. Sua distribuição mostra predominância de compostos de alta massa molecular, registrando concentrações expressivas para Benzo(a)pireno, Pireno, seguido do Benzo(b)fluoranteno e Benzo(a)antraceno, ambos considerados mutagênicos e carcinogênicos. A predominância do aporte pirolítico pode ser justificada, por existir intenso tráfego de embarcações no estuário e por ser uma região turística.

Palavras-Chaves: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Hidrocarbonetos Alifáticos, Sedimento, Marcadores geoquímicos, GC-MS, Estuário do rio Vaza Barris.

Abstract

The Vaza Barris river estuarine system is located at 11° 08 'S and 37° 10' W, at sea level. It has a total area of 115 km², with a ecosystem with great biological diversity and vegetation composition. Due its great importance in biological and vegetative diversity, it has been inserted in an Environmental Protection area, called EPA. The Vaza Barris river estuarine system has been suffering with human actions, such as recreation and leisure, traffic of maritime vessels, shrimp farming and real estate activities. The present work aims to understand the spatial and temporal distribution of geochemical biomarkers, the Aliphatic Hydrocarbons (AH) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) on the superficial sediments of the Vaza Barris river. This work also intends to understand how sedimentary deposition has happened and the importance of this deposition. To conduct this study, samples were collected in two campaigns (Winter and Summer). During the winter, 13 sites were sampled with a triplicate in the station 13 (13a, 13b and 13c). In the summer campaign, it was repeated the 13 sites previous sampled and added two others, giving a total of 15 sites. For the extraction of hydrocarbons from the sediments, it was used Ultrasonic extraction, with dichloromethane as the extraction solvent. In the samples clean-up (alumina and silica), hexane was used for the AH (F1) Fraction elution and dichloromethane/n-hexane (1:1) for the elution of PAH fraction (F2). The analysis was carried out by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). To understand the distribution of hydrocarbons, it as used several Diagnostic Index Ratios (DIR). The AH and its isoprenoid (Pristane and Phytane) had good recoveries, wit values between 50.74 and 108.95% and a mean recovery above 60% with relative standard deviation RSD of 18.8%. Their concentrations ranged from 0.19 up to 8.5 µg.g⁻¹ of dry sediment. The Carbon Preference Index (CPI) calculated for all points (except for VB2 and VB3 in winter) associated with reasons Σalifáticos/*n*-C₁₆ and BMM/AMM (ratio of Low Molecular Weight/High Molecular Weight) suggested biogenic contribution. Their values of RTA (Terrestrial to Aquatic Ratio) and predominance of odd chains and high concentrations of the *n*-C₂₉ homologue indicated biogenic contribution with significant contribution of higher terrestrial plants. The recoveries of PAH ranged between 45.46 and 163.0% with a mean recovery above 100% and RSD of 28.31%. Their total concentrations ranged from 0.09 a 410.4 ng.g⁻¹ of dry sediment, with levels above the TEL (NOAA) and PQT (Environment Canada). Its DIR indicated a mixture of contributions (petrogênico, pyrolytic and combustion of biomass), with a strong tendency of pyrolytic contribution. Its distribution shows a predominance of high molecular weight compounds, registering significant concentrations for Benzo(a)pyrene, Pyrene, followed by Benzo(b)fluoranthene and Benzo(a)anthracene, both considered mutagenic and carcinogenic. The predominance of pyrolytic contribution may be justified by the existing heavy boat traffic in the estuary.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Aliphatic Hydrocarbons, Sediment, Geochemical markers, GC-MS, Vaza Barris river estuarine system.

1. INTRODUÇÃO

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

Conforme Lacerda (2007), mesmo com meios de controle de emissões de fontes antrópicas muito rígidos, é crescente a liberação desses compostos ou de seus subprodutos no meio ambiente, vindo a causar a contaminação dos ecossistemas naturais.

Os estuários recebem uma grande quantidade de matéria orgânica detrítica de descarga fluvial que podem incluir compostos naturais e antrópicos que se depositam em seu sedimento (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004a). O sedimento é um material não consolidado resultante da constante interação dos processos de intemperismo e erosão (ALVES, 2006). Estudos vêm sendo realizados, para a determinação de contaminantes em sedimentos, uma vez que esses são considerados verdadeiros “sumidouros”, servindo como reservatórios para contaminantes tóxicos que podem ameaçar a saúde da biota aquática e terrestre (CAVALCANTE et al., 2009).

As variações na composição do material orgânico depositado nesse compartimento podem ser usadas para fornecer informações sobre as condições gerais do ambiente e avaliar os efeitos causados por ações antrópicas (THEVENON, 2013; SILVA et al., 2013; LIMA et al., 2012). Por suas características singulares (alto teor de matéria orgânica e baixa granulometria) é possível incorporar e acumular compostos como os hidrocarbonetos, sendo assim amplamente utilizado como indicador ambiental (LICHT, 1998; HORTELLANI et al., 2008).

Os hidrocarbonetos derivados petróleo são uma classe de compostos ubíquos no meio ambiente, e que vem sendo apontada como a mais comum classe de compostos orgânicos encontrada em ambientes marinhos e costeiros, principalmente em seus sedimentos. Seu aporte pode provir de infiltrações naturais de petróleo, vazamentos marinhos, deposição atmosférica, escoamento urbano e industrial ou por outras ações antrópicas (CARVALHO, 2010; MAIOLI et al., 2010; GUIGUE et al., 2014; GUO et al., 2011; ABDOLLAHI et al., 2013; LUIZ-SILVA et al., 2003).

Para o monitoramento desses compostos nesse ambiente, vê-se a necessidade de uso dos chamados marcadores geoquímicos ou biomarcadores, tendo em vista que a presença desses marcadores em sedimentos tem sido amplamente utilizada como uma espécie de “*Proxy*” para avaliar possíveis fontes de matéria orgânica (SILVA & MADUREIRA, 2012). Os Hidrocarbonetos Alifáticos (HA) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), por apresentarem características singulares como uma maior resistência à degradação, vêm sendo frequentemente usado como marcadores geoquímicos indicadores de poluição por petróleo (VOLKMAN, 2006; GOMES & AZEVEDO, 2003; MAIOLI et al., 2010).

A importância de avaliar a presença dos hidrocarbonetos nesse sistema se deve as modificações físicas, químicas e biológicas, sofridas por eles nesse ambiente, que além de poder tornar sua identificação e quantificação um grande desafio, pode causar modificações em suas estruturas transformando-se em formas mais tóxicas, podendo causar riscos à saúde humana e animal, ainda interferindo na cadeia alimentar e consequentemente prejuízos a toda biota (DA LUZ et al., 2010; ROCHA et al., 2011; CASTILLO et al., 2011)

As agências reguladoras exigem da comunidade científica, meios e técnicas de avaliar, caracterizar e diagnosticar os hidrocarbonetos, nesse sistema. No Brasil não seria diferente, uma vez que o mesmo possui uma região costeira de aproximadamente 7.400 km de extensão, essa área é bastante diversificada, o que propicia o desenvolvimento de portos e indústrias (IBGE, 2014). No entanto, essa região vem se tornando bastante fragilizada devido a suas características singulares e ao impacto sofrido por atividades antrópicas diversificadas (LUPORINI, 1996).

A bacia hidrográfica do rio Vaza Barris abrange os estados da Bahia e Sergipe, totalizando 17.000 km². O estado de Sergipe possui 15% ou 2.559 km² da área total da bacia, que abrange partes dos municípios de Itaporanga d’Ajuda, São Cristóvão e Aracaju. Mesmo tendo grande importância na diversidade biológica e vegetativa, o estuário vem sofrendo com vários tipos de atividades antrópicas (CARVALHO, 2010; VASCO et al., 2010).

Assim, a análise simultânea dos HA e HPA podem ser poderosas e indispensáveis ferramentas para a avaliação e determinação do seu comportamento ambiental na região estuarina estudada (GUIGUE et al., 2014).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ESTUÁRIOS

Segundo Pritchard (1952), estuário pode ser definido como um corpo d'água semifechado com conexão livre com o mar aberto, onde ocorre diluição da água salgada continental na água “doce”. No entanto essa definição exclui diversos tipos de estuários, inclusive os que são temporariamente isolados do mar durante a estação seca, os hipersalinos entre outros (RÉ, 2000).

Com a necessidade de uma nova definição, Day (1981), definiu estuário como um corpo d'água que se encontra permanentemente ou periodicamente aberto ao mar e no seio do qual existe uma variação mensurável da salinidade devido à mistura de água salgada com água doce proveniente da drenagem terrestre". Esse ambiente localiza-se na interface oceano/continente, possuindo um fluxo bidirecional de água entre esses compartimentos, que acarreta em geral, elevada produtividade biológica devido ao aporte de nutrientes dos rios (RÉ, 2000; BATAGLION et al., 2012).

Essas características tornam esse ecossistema o lar de comunidades únicas de plantas e animais que se adaptaram a água salobra, uma mistura de água doce drenada pela terra e da água salgada do mar (NOAA, 2014). Ao mesmo tempo em que eles servem como fontes de alimentos, como importantes incubadoras e viveiros para as espécies costeiras, também servem como via de transporte, área de lazer e erroneamente como sistema de eliminação de resíduos, tendo seu corpo d'água usado como receptor de efluentes domésticos, industriais e agroindustriais, sem tratamento prévio (CRONIN et al., 1962; FILHO et al., 2012; OMS, 2000).

Além disso, essa mistura entre água doce e água dos oceanos contém um conjunto desafiador, dinâmico e complexo de interações entre atividades biológicas, química e física, fazendo dos estuários ecossistemas delicados (NOAA, 2014; CRONIN et al., 1962; PRITCHARD, 1952). O mesmo sofre a influência das marés e apresenta fortes gradientes ambientais, desde águas doces próximos da sua cabeceira, águas salobras, e águas marinhas próximo da sua desembocadura, podendo apresentar variações em suas características físico-químicas, como pH e salinidade. (PRITCHARD, 1967).

A salinidade nesse ambiente apresenta variação sazonal, em meses de altos índices pluviométricos, ocorre o aumento do fluxo de água doce, provocando a diluição da água do estuário. Já em meses de estiagem, essa diluição é bem inferior é em conjunto ao aumento do

fluxo da água do oceano, ocorre o aumento da salinidade e consequentemente pode acarretar no aumento da concentração de possíveis poluentes orgânicos no estuário (ALVES, 2006).

Segundo Lacerda (2007), deve-se ressaltar que a sensibilidade dos ecossistemas naturais a esse tipo de impacto ambiental é dependente de suas características ecológicas, biogeoquímicas e das diferentes atividades humanas atuantes em seus arredores.

Assim, para o estudo aprofundado do impacto sofrido por esse tipo de ecossistema, recorre-se ao estudo de seu sedimento, um compartimento de grande relevância no estudo ambiental. Esse compartimento ambiental mostra-se rico em compostos orgânicos e inorgânicos que cobrem sua superfície. Assim esse compartimento tem sido amplamente utilizado como indicador ambiental, por possuírem grande capacidade de incorporar e acumular esses possíveis contaminantes (LICHT, 1998; HORTELLANI et al., 2008).

2.2 CARACTERÍSTICAS DO SEDIMENTO

De acordo com Licht (1998), sedimento marinho é um material não consolidado, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem. Sua formação tem origem a partir da desintegração das rochas, através de complexos processos físicos, químicos, biológicos e de intemperismo. Sua formação ainda pode ser influenciada por agentes erosivos, tais como rios, oceanos, correntes, ventos, geleiras e outros (DINDERER et al., 2012; THEVENON et al., 2013; KALANTZI et al., 2013; BAIRD, 2002).

Os sedimentos estuarinos representam a integração de todos os processos que ocorrem no ecossistema aquático, tornando-se o objeto de estudo e investigação para elucidar muitos casos de poluição ambiental, pois diversos tipos de contaminantes são introduzidos no ambiente marinho por diferentes meios, mas se consolidam nos sedimentos (MOREIRA & BOAVENTURA, 2003). A poluição nesse ambiente possui relação direta com a poluição da água e possui como principais fontes contaminantes, efluentes domésticos e industriais, carga difusa urbana e agrícola. Tendo as áreas com atividades portuárias, depósito de resíduos industriais e urbanos a situação mais crítica (HORTELLANI et al., 2008).

As variações na composição do material orgânico nele depositado podem ser usadas para fornecer informações das condições gerais do ambiente e avaliar efeitos causados por possíveis ações antrópicas (THEVENON et al., 2013; SILVA et al., 2013; LIMA et al., 2012). Uma vez que representam a integração de todos os processos que ocorrem no ecossistema aquático, a análise de determinado ponto de uma da região pode determinar a espécie e o tipo de aporte do material orgânico. Essa característica torna esse compartimento ambiental em

valioso objeto de estudo e investigação de muitos estudos ambientais (MOREIRA & BOA VENTURA, 2003; HORTELLANI et al, 2008).

Estudos recentes mostram que o monitoramento ambiental em sedimentos é o melhor meio para estudar a presença de contaminantes em ambientes aquáticos (PAPA et al., 2012; CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2011).

Os sedimentos vêm se destacando por ser um dos compartimentos ambientais mais estudados na literatura (GAGLIANONE et al., 1988; KENNICUTT et al., 1991; KILLOPS et al., 1991; VOLKMAN et al., 1992; STEINHAUER & BOEHM, 1992; YUNKER et al., 2002; SONG et al., 2002; GOMES & AZEVEDO, 2003; CELINO & QUEIROZ, 2006; YUNKER et al., 2003; MEDEIROS & BICEGO, 2004a; MEDEIROS & BÍCEGO, 2004b; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; MEAD et al., 2005; CULOTTA et al., 2006; ALEXANDRE et al., 2006; VOLKMAN, 2006; GAO & CHEN, 2008; NIKOLAOU et al., 2009; PIETZSCH et al., 2010; CHRISTENSEN et al., 2010; TAROZO et al., 2010; CARREIRA et al., 2011; LIU et al., 2012; NESER et al., 2012; COMMENDATORE et al., 2012; CAVALCANTE et al., 2012; MAIOLI et al., 2012; SILVA & MADUREIRA, 2012; RETMAN et al., 2013; RAU et al., 2013).

Esse compartimento pode apresentar aspecto lamoso ou arenoso, dependendo de sua composição química e granulométrica. Quando o sedimento possui aspecto lamoso normalmente apresenta baixa granulometria ($\varnothing < 0,062$ mm) e coloração acinzentada ou preta, decorrente do alto teor de material orgânico. O aspecto arenoso apresentam cor típica de areia, caracterizando por não apresentar, ou apresentar baixo teor de material orgânico e alta granulometria ($\varnothing > 0,062$ mm). Para a classificação dos sedimentos, normalmente utiliza-se a escala granulométrica de Wentworth, (1922) (Tabela 1) (SUGUIO, 2003; ALEXANDRE et al, 2006).

Tabela 1- Escala granulométrica de Wentworth

Classificação	Diâmetro	
	Phi (Φ)	(mm)
Areia muito grossa	-1 a 0	2 a 1
Areia grossa	0 a 1	1 a 0,5
Areia média	1 a 2	0,5 a 0,25
Areia fina	2 a 3	0,25 a 0,125
Areia muito fina	3 a 4	0,125 a 0,062
Silte	4 a 8	0,062 a 0,00394
Argila	8 a 12	0,00394 a 0,0002

Phi (Φ) corresponde à unidade de medida do diâmetro da partícula do sedimento, cuja equivalência em milímetros (mm) é apresentada na coluna 3 da referida tabela. **Extraído de:** CONAMA, 2003.

Alguns compostos de característica lipofílica, como os hidrocarbonetos, ao entrarem no ambiente aquático agregam-se facilmente ao material orgânico e a fração de baixa granulometria, uma vez que essa apresenta uma maior área superficial por unidade de massa, formando uma mistura complexa (HU et al., 2009; ALEXANDRE et al., 2006; RAU et al., 2013; CAVALCANTE et al., 2007; THEVENON et al., 2011). É importante destacar que a granulometria do sedimento depende de fatores físicos como intensidade e velocidade das correntes e profundidade da coluna d'água (FROEHNER & MARTINS, 2008).

A composição granulométrica e orgânica dos sedimentos em conjunto com as propriedades físico-químicas é responsável pela persistência e acumulação dos hidrocarbonetos no meio ambiente e são de grande importância para a avaliação do aporte e monitoramento dos estuários (ALEXANDRE et al., 2006; SANTOS, 2011).

O registro deixado nesse compartimento deve-se a essas características granulométricas e alto teor de material orgânico. Sedimentos ricos em material orgânico são dependentes das condições gerais que favorecem a sua formação, sendo seu principal contribuinte a produção primária: plantas superiores em terra e fitoplâncton em ambientes aquáticos (KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Estudos recentes comprovam que sedimentos marinhos contêm teores significantes de material orgânico que podem variar de valores menores que 1% até 8%. Sedimentos com teores acima de 0,5% já são considerados ricos em material orgânico. Vale lembrar que a composição do material orgânico dos sedimentos está sujeita a sofrer alterações diagenéticas de microrganismos. (GOMES & AZEVEDO, 2003).

Conforme Killops e Killops, (2005) a alta produtividade primária é um fator bastante significativo que pode gerar grande quantidade de material orgânico, que pode ser incorporado aos sedimentos, ao invés de ser “reciclada” dentro da coluna d'água. Desse modo suas frações superficiais vêm sendo usadas por propiciarem o acúmulo desses contaminantes, funcionando como depósitos (WANG et al., 2012; ALDARONDO-TORRES et al., 2010).

Desse modo, quando os hidrocarbonetos interagem com o material orgânico e determinadas espécies minerais desse sedimento, esses são prontamente adsorvidos e incorporados aos mesmos, lembrando que esses compartimentos ambientais são propícios ao registro dos padrões de distribuição temporal destes compostos (ALEXANDRE et al., 2006; VEIGA, 2003).

2.3 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

Conforme Lacerda (2007), os ecossistemas, principalmente os marinhos, são muito sensíveis aos impactos ambientais. Essa sensibilidade depende de características ecológicas e biogeoquímicas de cada região, incluindo a contribuição de diferentes atividades antrópicas. Uma das formas de avaliar e determinar a poluição nesse ecossistema marinho é por meio de marcadores geoquímicos orgânicos (MARTINS, 2005).

Estes compostos, denominados de biomarcadores geoquímicos, marcadores biológicos, fósseis químicos, marcadores moleculares ou marcadores geoquímicos, são compostos orgânicos presentes na geosfera e estão relacionados com os precursores biológicos específicos. Através deles é possível obter informações sobre as mudanças ambientais que ocorreram e ocorrem em ecossistemas aquáticos (SILVA & MADUREIRA, 2012; RAUL et al., 2013). Também é compreendido como compostos orgânicos que se caracterizam por apresentar especificidade de fonte e estabilidade molecular, resistência a alterações no processo de degradação e características próprias que são usadas para avaliar seu aporte, uma espécie de “impressão digital” de suas origens (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004^a; MARTINS, 2005).

Esses marcadores são representados por uma gama de compostos orgânicos constituídos principalmente de carbono e hidrogênio, e em menor quantidade, enxofre, oxigênio e nitrogênio, como: alcanos lineares, alcanos ramificados, alcenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, terpenos, hopanos, esteranos, compostos orgânicos sulfurados, alcoóis graxos, ácidos graxos com diferentes graus de insaturações e/ou hidroxilações, alquenonas, esteróis, pigmentos e feopigmentos, geopolímeros, entre outros (VOLKMAN, 2006; SIMONEIT et al., 1998; SILVA & MADUREIRA, 2012; RAU et al., 2013).

Dentre os marcadores geoquímicos, a classe dos hidrocarbonetos alifáticos (HA) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são as mais estudadas, por serem, persistentes no meio ambiente em diversas matrizes, bioacumulados em tecido adiposo, trafegarem por longas distâncias, interagirem facilmente com a matéria orgânica, serem tóxicos e por possuírem relação direta com atividades do homem em áreas costeiras. Através do estudo de suas frações encontradas no material orgânico sedimentar, se podem ter informações sobre o seu aporte (MARTINS, 2005; GOMES & AZEVEDO, 2003).

Muitos autores utilizam esses marcadores para o estudo, dentre outras coisas, da eutrofização do ambiente e contaminações, uma vez que esses são aplicados na avaliação do material orgânico sedimentar, principalmente nos contaminados por derivados de petróleo

e/ou efluentes domésticos (GINGER et al., 1984; VOUDRIAS & SMITH, 1986; MELLO et al., 1988; KILLOPS et al., 1991; MEDEIROS & BÍCEGO, 2004a; ALEXANDRE et al., 2006; KUCUKSEZGIN et al., 2012)

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

Desse modo a avaliação dos níveis e caracterização do marcador geoquímico pode identificar a origem e a intensidade da atividade na região, auxiliando na identificação do aporte marinho ou continental (MARTINS, 2005).

2.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS – HPA

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

Dentre os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) têm-se os HPA parentais, quando não apresentam ramificações e os HPA alquilados, que apresentam ramificações constituídas de cadeias carbônicas alifáticas (MENICONI, 2007). Daqui para frente neste trabalho, por conveniência, os HPA parentais serão mencionados somente como HPA.

Estudos recentes apontam os HPA dentre as várias substâncias potencialmente poluidoras que preocupam os órgãos responsáveis, classificados como Poluentes Orgânicos Persistentes (POP), considerados como a classe de contaminantes ambientais orgânicos mais investigados das últimas cinco décadas, tendo como membros compostos orgânicos naturais ou antropogênicos (XIE et al., 2010; XU et al., 2013; PAPA et al., 2012; KALLENBORN, 2006).

De acordo com Tang (2013), poluentes desta classe possuem quatro características em comum: a) são extremamente persistentes; b) trafegam por longas distâncias através da

água e do ar; c) são bioacumulados em tecidos adiposos; e d) são altamente tóxicos mesmo em baixas concentrações.

Os HPA constituem uma classe extraordinariamente grande e diversificada de moléculas orgânicas com mais de 100 tipos reconhecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), e são encontrados como constituintes de misturas complexas em alguns compartimentos ambientais (NEILSON, 1998; PEREIRA NETTO et al., 2000). Esses compostos em meio atmosféricos, são encontrados em concentrações de alguns nanogramas por metro cúbico, embora possa atingir dez vezes essa quantidade em ambientes muito poluídos, eles podem se deslocar facilmente através do ar e estão fortemente ligados à degradação da saúde humana (BAIRD, 2002).

Os HPA têm sido de interesse científico por várias décadas, devido às suas atividades cancerígenas e mutagênicas comprovadas em animais e por serem desreguladores endócrinos. Também são excelentes marcadores geoquímicos ambientais, tendo seu uso aplicado no monitoramento ambiental (RETMAN et al., 2013; NUDI et al., 2010). Eles podem ser provenientes de fontes pirogênicas, petrogênica e naturais, as fontes pirogênicas e petrogênicas são as principais fontes antrópicas contribuintes para sua distribuição no meio ambiente, mas não se descarta a possibilidade de contribuição por fontes naturais (RETMAN et al., 2013; CHRISTENSEN et al., 2010; MAIOLI et al., 2011).

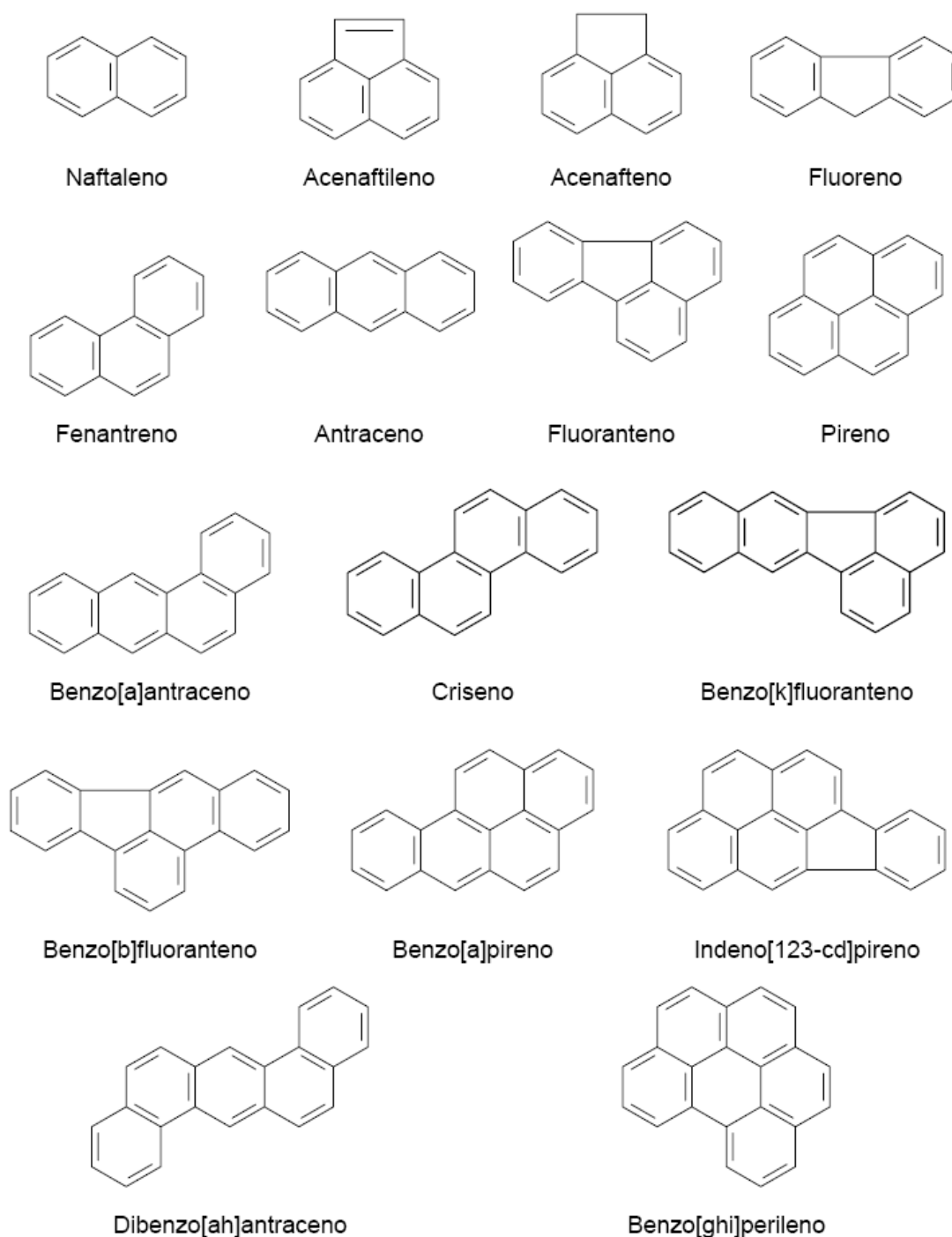
Há várias décadas já existiam evidências de sua ocorrência no meio ambiente, porém somente em 1950 foi relatada a presença de HPA em alimentos e fumaça de cigarros; posteriormente, foram detectados em amostras de ar, devido a gases liberados por automóveis. Somente após 1967, foi detectada sua presença em ambiente marinho (NIKOLAOU et al., 2009).

Atualmente sabe-se que eles são compostos ubíquos, e se encontram amplamente distribuídos no meio ambiente, e estão sendo estudados nos mais variados tipos de matrizes, como ar, água, sedimentos e biota (BAIRD, 2002; CARRERAS et al., 2013; MAIOLI et al., 2011; PIETZSCH et al., 2010; MORA et al., 2010; YIM et al., 2007; CHRISTENSEN et al., 2010; CHARLES et al., 2012). Contudo, em sedimentos podem ser encontrados altos níveis de HPA, o que chama atenção para esse compartimento, que vem servindo como um indicador ambiental para a avaliação dessas emissões (LEITE et al., 2011).

O aporte de HPA contidos em sedimento pode provir de variadas fontes, por esse motivo se vê a necessidade do desenvolvimento de estratégias de controle e proteção do ecossistema costeiro. Para tal, vê-se necessário caracterizar e investigar suas fontes assim

como seu destino. Esses são fatores primordiais para a avaliação da contaminação do meio ambiente (HASSAN et al., 2013). Por estas razões a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*, EPA ou às vezes, USEPA em inglês) classificou 16 HPA como prioritários, devido a sua exposição estar associada a características mutagênicas e carcinogênicas (Figura 1).

Figura 1- Estrutura dos 16 HPA prioritários segundo a USEPA



Fonte: (LOCATELLI, 2006)

2.4.1 FONTES DE CONTAMINAÇÃO

Mesmo possuindo fontes naturais e antrópicas, os HPA têm nas fontes antrópicas (pirolíticas e petrogênicas) suas maiores contribuições. Fontes pirogênicas ou pirolíticas são provenientes do processo de combustão incompleta de material orgânico (combustíveis veiculares, carvão, florestas, plantações e incineração de dejetos domésticos) e outros processos de combustão nos quais o carbono não seja completamente convertido em CO ou CO₂ (YIM et al., 2007; MOSTAFA, et al., 2009; CAVALCANTE et al., 2009; KAPSIMALIS et al., 2014).

O mecanismo de formação de HPA durante a combustão é complexo, mas aparentemente deve-se à ao processo de repolimerização dos fragmentos de hidrocarbonetos formados durante o craqueamento (rompimento em várias partes da molécula de cadeia de maior tamanho). Dentre os HPA, os gerados em condições de pirólise são os mais tóxicos (BAIRD, 2002; BAPTISTA NETO et al., 2008).

Os HPA podem ser classificados em dois grupos, conforme seu peso molecular. Os com baixa massa molecular (BMM) possuem dois a três anéis aromáticos, e os com alta massa molecular (AMM) possuem de quatro a sete anéis aromáticos. Combustões que variam entre 500°C a 900°C, principalmente acima de 700°C favorecem a formação de HPA de (AMM) (LEITE et al., 2011; VEIGA, 2003). Após esse processo, os HPA são liberados na atmosfera e redistribuídos entre a fase gasosa e partículas. Os que possuem (BMM) se concentram na fase de vapor, enquanto os que possuem (AMM) são frequentemente associados com partículas de fuligens (CAVALCANTE et al., 2012). De acordo com Yim et al. (2007), estudos realizados em 1987 indicaram que aproximadamente 43 mil toneladas de HPA foram lançadas na atmosfera e mais 230 mil toneladas em ambientes aquáticos. Entre 1990 e 1999, aproximadamente 1.309,5 mil toneladas de hidrocarbonetos foram liberadas no ambiente marinho (NRC, 2003).

Os HPA de origem petrogênica, provêm de derrames acidentais de óleo bruto, transporte, exploração off-shore ou de produtos petrolíferos despejados no ambiente, uma vez que os hidrocarbonetos perfazem até 98% da composição total do petróleo (BEYER et al., 2010; NRC, 2003). A composição dos HPA vinda dessa fonte é muito complexa e é caracterizada pela grande quantidade de produtos (BMM) e alquilados (YIM et al., 2007; MOSTAFA et al., 2009).

A quantidade de óleo lançada no ambiente aquático anualmente é de difícil estimativa, mas uma coisa é certa, os hidrocarbonetos derivados de petróleo causam grandes

danos quando em ambiente aquático (ALEIXO et al., 2007). Dos hidrocarbonetos presentes no petróleo, os HPA são os compostos que apresentam maior toxicidade no meio ambiente (BAPTISTA NETO et al., 2008).

O aporte natural possui como principais fontes os fenômenos naturais (atividades vulcânicas, diagênese, biossíntese de bactérias, algas e vegetais superiores) incêndios florestais e infiltrações naturais de petróleo (BEYER et al., 2010; BETTIN e FRANCO, 2005; FAVROD, 2012). Há ainda a conversão diagênica de biomoléculas precursoras, que pode contribuir com níveis significativamente elevados, uma vez que eles podem derivar de precursores biogênicos como terpenos e esteroides (BEYER et al., 2010; BUDZINSKI et al., 1997).

Budzinski et al. (1997), De Luca et al. (2005) e Chen & Chen (2011) concluíram que os HPA provenientes de diferentes fontes de contaminação se diferenciam em sua composição e estrutura molecular, sendo que o número de anéis aromáticos em suas estruturas estão diretamente relacionados com seu aporte. Desse modo, foi estabelecido que HPA de AMM possuem origem predominantemente pirolítica e os de BMM podem ter origem petrogênica (CAVALCANTE et al., 2012).

A volatilidade desses compostos é suficiente para evaporarem com o simples aumento da temperatura, ou em temperaturas ambientais normais, seja em corpos d'água ou em solo. Em seu ciclo, os HPA após volatilizarem no ambiente atmosférico, através da baixa temperatura são fortemente adsorvidos nas partículas atmosféricas suspensas, o que favorece sua deposição seca ou úmida sobre a superfície da terra, podendo posteriormente ser adsorvidos, assimilados e oxidados (LEITE et al., 2011; BAIRD, 2002; LIU et al., 2007).

Segundo Meniconi, (2007) a compreensão das propriedades físico-químicas dos HPA, pode auxiliar nos estudos e avaliação do seu comportamento e distribuição no meio ambiente, assim como suas modificações consequentes da combinação de diversos processos (dissolução, evaporação, sedimentação, degradação biológica e foto-oxidação). O transporte, distribuição e bioacumulação desses compostos em sedimentos, também são atribuídos e controlados por suas propriedades físico-químicas (Tabela 2) (YIM et al., 2007; VEIGA, 2003).

Tabela 2– Principais propriedades físico-químicas dos HPA

Compostos	MM (g mol ⁻¹)	Nº de anéis	PV (mmHg) (25°C)	PE (25°C)	PF (25°C)	Solubilidade em água 25°C (g. m ³)	log K _{OC}	log K _{OW}	K _H (atm m ³ mol ⁻¹)	Tempo de meia vida em solo
Naftaleno	128,0	2	10,4	218,0	80,0	31,0	3,0	3,4	4,5x10 ⁻³	< 125 d
Acenaftileno	152,0	3	--	265,0	92,0	16,1	--	4,1	--	43 - 60 d
Acenafteno	154,0	3	0,3	279,0	96,0	3,8	3,7	3,9	2,4x10 ⁻⁴	--
Fluoreno	166,0	3	0,09	293,0	116,0	1,9	3,9	4,2	7,4x10 ⁻⁵	32 d
Fenantreno	178,0	3	0,02	340,0	101,0	1,1	4,2	4,6	2,7x10 ⁻⁴	2 d
Antraceno	178,0	3	0,001	340,0	216,0	4,5x10 ⁻²	4,4	4,6	1,8x10 ⁻⁶	50 d – 1,3 a
Fluoranteno	202,0	4	0,00123	--	111,0	2,6x10 ⁻¹	4,9	5,2	2,0x10 ⁻³	--
Pireno	202,0	4	0,0006	360,0	149,0	1,3x10 ⁻¹	--	5,2	1,3x10 ⁻⁵	210 d – 1,3 a
Benzo[a]antraceno	228,0	4	2,80x10 ⁻⁵	400,0	158,0	1,1x10 ⁻²	--	5,8	1,2x10 ⁻⁶	--
Criseno	228,0	4	5,70x10 ⁻³	--	255,0	2,0x10 ⁻³	--	5,8	--	--
Benzo[b]fluoranteno	252,0	5	6,0x10 ⁻⁷	--	167,0	1,5x10 ⁻³	5,2	6,6	--	--
Benzo[k]fluoranteno	252,0	5	--	480,0	217,0	7,6x10 ⁻⁴	5,9	6,8	2,7x10 ⁻⁷	--
Benzo[a]pireno	252,0	5	7,0x10 ⁻⁷	496,0	179,0	3,8x10 ⁻³	6,0	6,4	7,4x10 ⁻⁵	269 d – 8,2 a
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276,0	6	--	--	163,0	1,9x10 ⁻⁴	6,8	6,6	--	--
Dibenzo[a,h]antraceno	278,0	5	3,7x10 ⁻¹⁰	--	262,0	6,0x10 ⁻⁴	6,1	6,7	2,0x10 ⁻⁹	--
Benzo[g,h,i]perileno	276,0	6	--	--	222,0	5,5x10 ⁻³	--	7,0	2,0x10 ⁻⁷	< 9,5 a

MM - Massa molar; PV- Ponto de vapor; PE - Ponto de ebulição; PF - Ponto de fusão; log K_{OC} - Coeficiente de partição do carbono; log K_{OW} - Coeficiente de partição octanol-água; log K_H - Constante de Henry; d- dias; a - anos. **Adaptado de:** (VEIGA, 2003; MENICONI, 2007; PEREIRA NETTO et al., 2000)

Na tabela acima é possível observar que os HPA são pouco solúveis em água e, em geral, sua solubilidade diminui com o aumento da massa molecular, ou seja, as estruturas influenciam diretamente suas propriedades físico-químicas. É observado que, quanto maior seu número de anéis em sua estrutura, menores serão sua, polaridade, volatilidade (pressão de vapor) e solubilidade em água (PERELO, 2010; DONG & LEE, 2009; HOSSAIN & SALEHUDDIN, 2012). Através de suas baixas solubilidades em água (10^{-10} e 10^{-13} mol. L⁻¹) esses compostos são prontamente sorvidos nas partículas suspensas, fazendo com que suas concentrações em sedimentos possam alcançar valores até 1000 vezes mais elevados que na coluna d'água (CHEN & CHEN, 2011; DE LUCA et al., 2005; LEITE et al., 2011).

Dong & Lee (2009) reforçam que devido as suas propriedades físico-químicas, os HPA são amplamente encontrados em diversos compartimentos ambientais, muitas vezes suspensos em água e ar ou distribuídos no solo e principalmente em sedimentos. Sua acumulação perfaz aproximadamente 95% no solo e cerca de 0,2% no ar. Pereira Netto et al. (2000) em seu estudo relacionou os níveis de concentração de HPA em diferentes compartimentos (Tabela 3).

Tabela 3 – Níveis de concentração de HPA encontrados em diferentes compartimentos ambientais

COMPARTIMENTO	CONCENTRAÇÃO
Ar	1,3 – 500 ng/m ³
Solo	0,8 ng/kg – 100 mg/kg
Água	2,5 – 500 ng/L

Extraído de: PEREIRA NETTO et al., (2000)

Embora suas propriedades físico-químicas sejam essenciais para a distribuição e acumulação desses compostos em sedimentos, fatores climáticos como direção e intensidade dos ventos, temperatura ambiental e pluviosidade também podem influenciar. Épocas de baixa temperatura e menor incidência solar, inverno podem dificultar a degradação fotoquímica dos hidrocarbonetos, promovendo assim sua acumulação (MOTELAY-MASSEI et al., 2003).

Mesmo de forma não tão contundente, a temperatura e a salinidade da água também exerce uma pequena influência na solubilidade. Em seu trabalho Readmna et al. (1982), mostrou após testes em laboratório, que variações entre 0 a 36‰ na salinidade provoca a redução da solubilidade dos HPA por um fator máximo de dois. O aumento da salinidade também acarreta no aumento da força iônica promovendo um acréscimo de até 22% na

adsorção dos HPA em sedimento (CAVALCANTE et al., 2008). Já em relação à temperatura, a solubilidade desses compostos pode aumentar de duas a cinco vezes para uma faixa de temperatura entre 5°C a 30°C dependendo dos compostos (MENICONI, 2007).

Constantes como a de Henry (K_H), definida como a razão entre a concentração química no ar e a concentração na água em equilíbrio, considerada como a melhor forma de analisar a volatilidade desses compostos, também deve ser considerada no estudo. Lembrando que essa constante também depende da massa molecular, podendo diminuir ou aumentar com essa variação, o que pode influenciar de forma direta no transporte dos HPA entre os compartimentos (SANTOS, 2011; PEREIRA NETTO et al., 2000).

Além desses parâmetros, os coeficientes de partição mostram-se importantes e de grande relevância na quantificação dos HPA. Esses coeficientes são utilizados diretamente para observação do potencial de acúmulo e preferências das substâncias por certos compartimentos. Podendo destacar os coeficientes de partição octanol – carbono orgânico (K_{oc}) e octanol – água (K_{ow}).

Por sua tendência a se associarem a materiais orgânicos, também há a necessidade de considerar a adsorção dos HPA pelo Carbono Orgânico (CO) encontrado no sedimento, desse modo se faz necessário do uso do coeficiente de partição octanol – carbono (K_{oc}), que é a razão entre as concentrações das substâncias que se encontram adsorvida ao CO e a fase aquosa. Em relação a esse parâmetro, quanto maior for o $\log K_{oc}$, maior será a preferência de acumulação do HPA no sedimento, que acaba funcionando como um reservatório de compostos hidrofóbicos (VEIGA, 2003).

O coeficiente de partição octanol – água (K_{ow}), por exemplo, relaciona as propriedades hidrofílicas e lipofílicas desses compostos em água, assim como entre a matéria orgânica natural contida no solo e sedimentos (NEILSON, 1998). Através do $\log K_{ow}$ se define a capacidade de bioconcentrar no sedimento, nesse caso, valores acima de três indicam uma menor mobilidade e consequente associação a partículas sólidas e acumulação no sedimento por esses compostos orgânicos. Dentre os 16 HPA considerados prioritários pela USEPA, todos possuem valores de K_{ow} acima de três (VEIGA, 2003; SANTOS, 2011).

2.4.2 EFEITOS ADVERSOS À EXPOSIÇÃO DOS HPA

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

exposição, a Organização Mundial da Saúde (OMS) alerta para o risco à saúde. Para que uma substância química seja considerada prejudicial à saúde, deve existir uma via que permita a sua exposição. Via de exposição é o caminho pelo qual uma substância entra no organismo. Existem três principais vias de exposição: penetração através da pele ou absorção dérmica; absorção através dos pulmões ou inalação; e absorção pelo trato digestivo ou ingestão. Por seu caráter lipofílico, os HPA possuem a capacidade de exposição nestas três vias, são bioacumulativos e sendo rapidamente distribuídos pelo organismo causando danos aos órgãos e tecidos (OMS, 2000; CAMINO-SÁNCHEZ et al., 2011; PEREIRA NETTO et al., 2000).

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

A legislação brasileira, ainda não possui valores padrões para avaliar os efeitos biológicos relativos à exposição humana e animal as diferentes concentrações de HPA. Os estudos realizados são norteados por padrões de concentrações estabelecidos por órgãos internacionais regulamentadores, como o (NOAA, 2008) *National Oceanic and Atmospheric Administration* dos Estados Unidos e a agência ambiental Canadense (*Environment Canada*, 1998) (Tabela 4).

Tabela 4 – Valores estabelecidos para concentrações de HPA em sedimentos

COMPOSTOS	NOOA, 2008		ENVIRONMENT CANADA, 1998		
	TEL (ng.g ⁻¹)	PEL (ng.g ⁻¹)	UET (ng.g ⁻¹)	PQT	NEP
Naftaleno	14,65	600	-	34,6	391
Acenaftileno	-	-	160	5,87	128
Acenafteno	-	-	290	6,71	88,9
Fluoreno	10,0	-	300	21,2	144
Fenantreno	18,73	515	800	86,7	544
Antraceno	10,0	-	260	46,9	245
Fluoranteno	31,46	2355	1500	113	1494
Pireno	44,27	875	1000	153	1398
Benzo[a]antraceno	15,72	385	500	74,8	693
Criseno	26,83	862	800	108	846
Benzo[b]fluoranteno	-	-	-	-	-
Benzo[k]fluoranteno	27,2	-	13400	-	-
Benzo[a]pireno	32,4	782	700	88,8	763
Indeno[1,2,3-cd]pireno	17,32	-	330	-	-
Dibenzo[a,h]antraceno	10,0	-	100	6,2	135

Benzo[g,h,i]perileno	-	-	300	-	-
*ΣHPA ₂₋₃	76,42		5300	-	-
*ΣHPA ₄₋₆	193	-	6500	-	-
*ΣHPA _{TOTAL}	264,1	-	12000	-	-

NOOA - TEL (*threshold effects level*): limite de concentração abaixo do qual não há risco potencial de efeitos adversos; PEL (*probable effects level*): nível acima do qual se espera que efeitos adversos ocorram frequentemente; UET (*upper effects threshold*): concentração acima da qual se espera que sempre ocorra impacto biológico; **ENVIRONMENT CANADA** - PQT: estabelece padrões de qualidade temporários; NEP: níveis de efeitos prováveis *ΣHPA₂₋₃: concentração de HPA de baixa massa molecular; *ΣHPA₄₋₆: concentração de HPA de alta massa molecular; *ΣHPA_{TOTAL}: concentração de HPA total. **Adaptada de:** (QUEIROZ, 2011; VEIGA, 2003).

Porém, os padrões utilizados pelo o NOAA e *Environment Canada* são estabelecidos em países de clima temperado, onde os processos físico-químicos não ocorrem na mesma velocidade que em países como o Brasil de clima tropical (VEIGA, 2003; QUEIROZ, 2011). Desse modo, surge a necessidade de se promover estudo referente à avaliação dos níveis de contaminação dos HPA em ambientes costeiros de países com clima tropical, avaliando sua variação sazonal.

Os compostos de BMM, com 2 a 3 anéis, podem apresentar toxicidade aguda. Já quanto a sua genotoxicidade os compostos de AMM, entre 4 e 6 anéis, apresentam um grande potencial carcinogênico e mutagênico (BEYER et al., 2010; CELINO & QUEIROZ, 2003; QUEIROZ, 2011). Os HPA foram um dos primeiros compostos a serem associados com câncer. Acredita-se que seja um dos principais contribuintes para o recente aumento das taxas de câncer reportados em nações industrializadas (EISLER, 1987).

Em seu trabalho, Nikolaou et al. (2009) ressaltam que desde 1775 já existiam estudos relacionando a frequente exposição à HPA com a incidência de câncer. Na época foi observada uma maior incidência de cânceres em limpadores de chaminés, tendo vinculado a essas atividades a presença do Benzo[a]pireno, posteriormente essas atividades também foram associadas a outros tipos de HPA (NIKOLAOU et al., 2009; PEREIRA NETTO et al., 2000).

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

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

Dentre os HPA, destacam-se os 16 classificados como prioritários pela USEPA e igualmente classificados pelo IARC e IRIS, por serem potenciais agentes carcinogênicos, também cabe destaque o potencial mutagênico e genotóxico desses compostos (Tabela 5) (QUEIROZ, 2011; EMBRAPA, 2009).

Tabela 5 - Classificação dos HPA prioritários conforme o potencial carcinogênico (IRIS, 2005; IARC, 2010)

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

Carcinogenicidade: IRIS - B2 (Provável carcinógeno humano - com base em provas suficientes de carcinogenicidade em animais); C (Possível carcinógeno humano); D (Não classificável quanto à carcinogenicidade humana); E (Não há evidência de carcinogenicidade em humanos); **Carcinogenicidade:** IARC - 1 (Carcinogênico para humanos); 2A (Provável carcinogênico para humanos – limitada evidência em humanos e suficientes em animais); 2B (Possível carcinogênico em humanos – limitada evidência em humanos e insuficientes em animais); 3 (Não é classificada como carcinogênico em humanos); NC (Não consta). **Genotoxicidade:** S - suficientes; I - insuficientes; L - limitados; N - não carcinogênico; NC (Não consta). **Mutagenicidade:** positivo (+); Negativo (-); * - Não consta. **Adaptada de:** (QUEIROZ, 2011; EMBRAPA, 2009; PEREIRA NETTO et al., 2000).

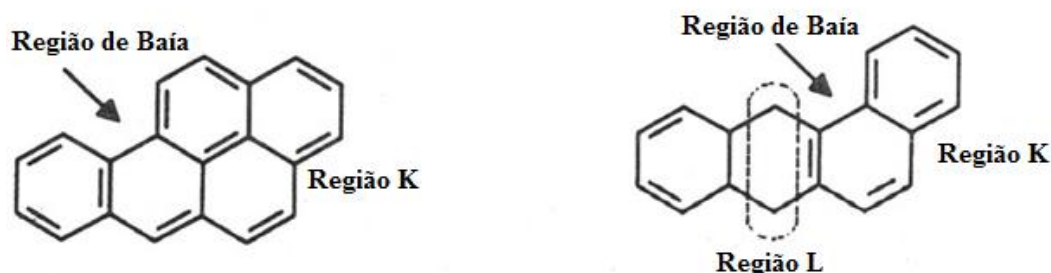
Como mostrado na Tabela 5, dentre os 16 HPA parentais monitorados como prioritários, Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno são considerados os mais tóxicos, classificados como “prováveis cancerígenos” ao homem pela IARC e pelo IRIS. Seguidos pelo Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Ideno(1,2,3-cd)pireno, classificados como “possivelmente cancerígeno” ao homem.

Algumas pesquisas conseguiram concluir que as moléculas de HPA em si não são agentes carcinógenos, os produtos gerados após varias de suas transformações metabólicas no organismo são as verdadeiras espécies causadoras de câncer (BAIRD, 2002). Ainda Conforme Pereira Netto et al. (2000), os HPA não são mutagênicos diretos, eles ainda necessitam sofrer ativação metabólica preliminar para tal e conseguir reagir com o DNA e outras macromoléculas.

Essa biotransformação envolve várias vias metabólicas com vários graus de atividades enzimáticas. Suas atividades e afinidades enzimáticas em um determinado tecido determinam qual será a via metabólica que irá prevalecer (MUTTI & BERGAMASCHI, 1997; PEREIRA NETTO et al., 2000).

As reações de oxidação, redução e hidrólise podem ser causadas pelas enzimas: oxigenases de função mista, citocromo P450, NADPH citocromo-c-redutase. Já as reações de conjugação são catalisadas pelas enzimas sulfotransferase, epóxido hidrolase, glutathione-S-transferase e UDP-glicotransferase. Estas enzimas estão distribuídas em todos os tecidos orgânicos (MUTTI & BERGAMASCHI, 1997). Porém para que essas reações ocorram é necessário que os compostos possuam regiões altamente reativas, são elas a região de baía (região côncava que possui um anel terminal em um dos lados), a região K (região de elevada densidade eletrônica em todas as estruturas de ressonância) e a região L (local entre dois pontos de fusão dos anéis, é alfa em relação aos dois pontos de fusão) (Figura 2).

Figura 2 – Regiões altamente reativas dos HPA

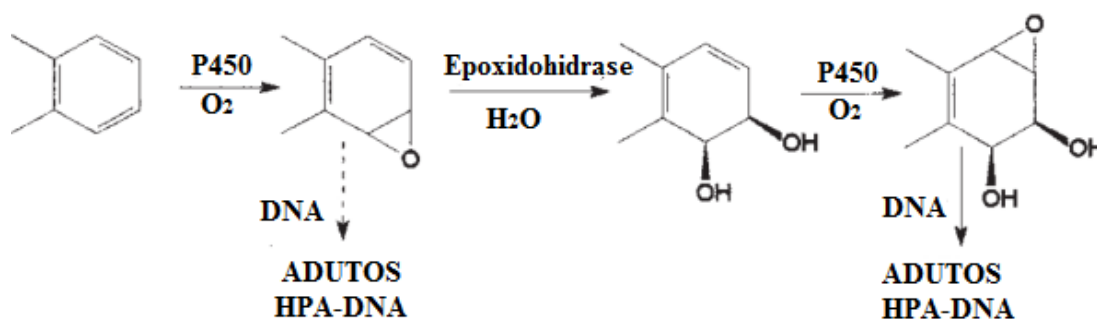


Adaptada de: (Klaasen, 2001)

Todas estas regiões são altamente reativas, podendo nelas serem formados epóxidos. Porém os HPA mais potentes como possíveis carcinogênicos são os que possuem a região côncava, ou região de baía, que lhe atribui alta reatividade bioquímica por fornecer resistência às enzimas destoxicantes, que removem as substâncias potencialmente tóxicas de dentro do organismo (KLAASEN, 2001; BAIRD, 2002).

Ao todo, quatro mecanismos têm sido propostos para explicar a ativação metabólica dos HPA (por formação de diol-epóxido, radical-cátion, via formação de quinona e por oxidação benzílica). Na maioria dos casos, a oxidação de HPA por enzimas P450 é um passo inicial no processo de ativação para produzir as espécies polares bioquimicamente reativas (metabolitos cancerígenos finais, capazes de interagir com macromoléculas celulares, ácidos nucleicos e proteínas). A oxidação enzimática seguida de hidrólise com a formação de diol-epóxidos é o mecanismo mais aceito (Figura 3) (XUE & WARSHAWSKY, 2005; PEREIRA NETTO et al., 2000).

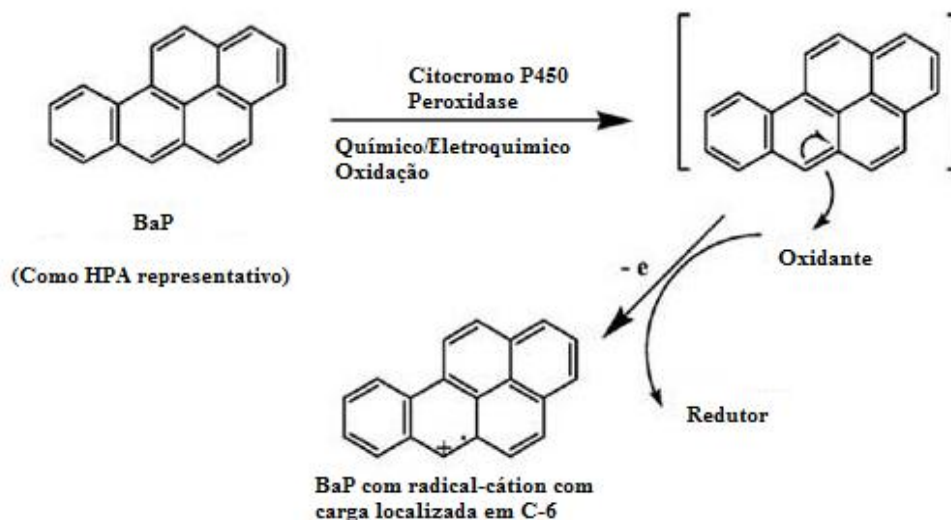
Figura 3 - Mecanismo por formação de diol-epóxido



Adaptada de: (PERREIRA NETTO et al., 2000)

O radical-cátion de HPA é formado pela remoção de um elétron a partir do sistema de elétrons π da molécula, por meio de uma oxidação de elétrons. Radical-cátions são eletrófilos na natureza, capazes de interagir com os centros nucleofílicos em macromoléculas celulares. Por conseguinte, a formação de radical-cátion em processo de oxidação metabólica catalisada por peroxidase P450 é um dos mecanismos propostos responsáveis pela ativação metabólica dos HPA (Figura 4).

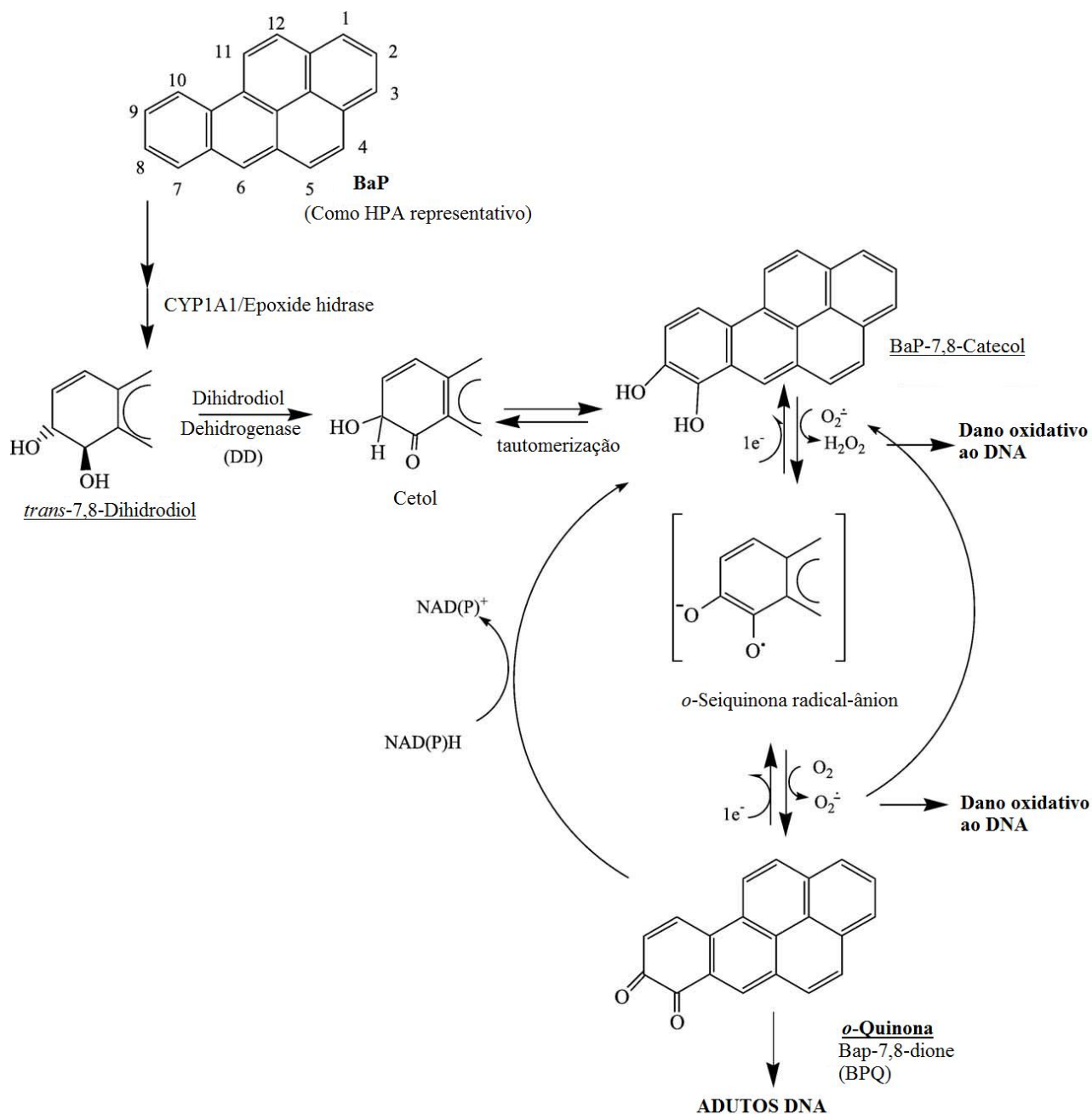
Figura 4 - Mecanismo por formação de radical-cátion



Adaptada de: (XUE & WARSHAWSKY, 2005)

O mecanismo via formação de o-quinonas, consiste na produção de radicais catiônicos através da oxidação enzimática, com envolvimento de um elétron. Essa reação é catalisada pela dihidrodiol desidrogenase (DD), o mecanismo dessa oxidação depende de NADP^+ e é a terceira maior via de ativação metabólica dos HPA (PEREIRA NETTO et al., 2000; XUE & WARSHAWSKY, 2005).

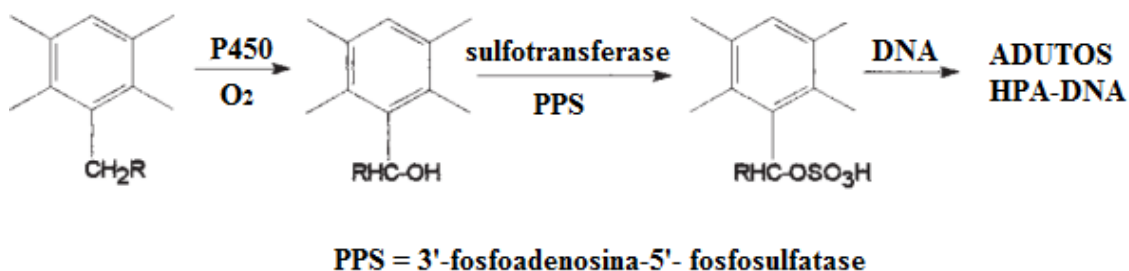
Usando o benzo[a]pireno como exemplo (Figura 5), a oxidação enzimática do trans-diol inicialmente produz um cetol que tautomeriza a catecol e este sofre oxidação no ar para dar o-quinona. A o-quinona reativa pode ser reduzida para formar catecol por uma *two-electron reduction* não enzimática ou voltar a formar um radical-ânion semiquinona via *one electron reduction*. No processo metabólico são geradas espécies reativas de oxigênio. A formação de o-quinonas é uma via de ativação metabólica que ocorre antes da destoxificação (PEREIRA NETTO et al., 2000; XUE & WARSHAWSKY, 2005).

Figura 5 – Mecanismo via formação de Quinona

Adaptada de: (XUE & WARSHAWSKY, 2005)

O mecanismo de ativação metabólica por oxidação benzílica é formado pela de-hidrogenação enzimática dos metabólitos di-hidrodióis produzindo quinonas capazes de reagirem diretamente com o DNA ou capazes de reagirem com O_2 gerando espécies oxigenadas reativas, como radicais hidroxilas ou ânions superóxidos que atacam o DNA (Figura 6) (PEREIRA NETTO et al., 2000).

Figura 6 – Mecanismo por oxidação benzílica



Adaptada de: (PERREIRA NETTO et al., 2000)

Torna-se importante ressaltar que o estudo proposto para a avaliação por exposição ambiental a compostos carcinogênicos deve considerar algumas etapas: exposição ambiental, ativação metabólica, formação de adutos, mutação em genes críticos e sucessão de mutações em outros genes (PEREIRA NETTO et al., 2000). É provável que todas as vias de ativação metabólica possam contribuir para a carcinogênese induzida pela exposição aos HPA. Contudo, cada mecanismo ainda depende das características químicas / biológicas de cada composto individual (XUE & WARSHAWSKY, 2005).

2.5 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS – HA

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

Segundo Maioli et al. (2012), altas concentrações de hidrocarbonetos em sedimentos indicam uma fonte potencial de poluição ambiental. Desse modo, esses compostos requerem atenção especial, pois mesmo não sendo tão nocivos quanto os HPA, ainda assim são facilmente adsorvidos em partículas em suspensão, transportados a diversos compartimentos ambientais e podem acarretar em efeitos adversos sobre a vida marinha e ao ecossistema (LIMA et al., 2012; MACIAS-ZAMORA, 1996).

Os hidrocarbonetos alifáticos correspondem a uma fração lipídica importante e presente nos sedimentos estuarinos, essa fração alifática é composta por uma ampla gama de compostos, dentre eles, os *n*-alcanos ramificados (MARTINS et al., 2007). Os *n*-alcanos, são

hidrocarbonetos alifáticos saturados e de cadeias abertas não ramificadas (Figura 7). São os principais constituintes biogênicos, e podem ser sintetizados por diversos organismos, tanto terrestres quanto marinhos. Seu aporte biogênico pode resultar do produto da síntese de alguns organismos terrestres ou aquáticos (Tabela 6) (VOLKMAN et al., 1980; NISHIGIMA et al., 2001; MARTINS et al., 2004).

Figura 7- Fórmula estrutural do *n*-alcano dodecano (*n*-C₁₂)

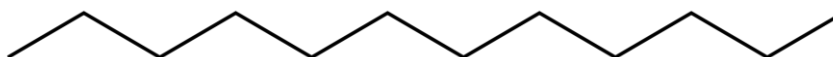


Tabela 6 – Principais fontes biogênicas de *n*-alcanos

Organismos	Ambiente	Cadeia carbônica	Compostos dominantes
Bactérias fotossintéticas	Pelágico ^a	<i>n</i> -C ₁₄ a <i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₁₇ a <i>n</i> -C ₂₆
Bactérias não fotossintéticas	Bêntico ^b	<i>n</i> -C ₁₅ a <i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₁₇ - <i>n</i> -C ₂₆ , <i>n</i> -C ₂₅
Cianobactérias	Pelágico	<i>n</i> -C ₁₄ a <i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₁₇
Fitoplâncton	Pelágico	<i>n</i> -C ₁₅ a <i>n</i> -C ₂₁	<i>n</i> -C ₁₇
Macroalgas pardas	Bêntico	<i>n</i> -C ₁₃ a <i>n</i> -C ₂₆	<i>n</i> -C ₁₅
Macroalgas vermelhas	Bêntico	<i>n</i> -C ₁₄ a <i>n</i> -C ₂₄	<i>n</i> -C ₁₇
Zooplâncton	Pelágico	<i>n</i> -C ₁₈ a <i>n</i> -C ₃₄	<i>n</i> -C ₁₈ , <i>n</i> -C ₂₄
Plantas vasculares	Terrestre	<i>n</i> -C ₁₅ a <i>n</i> -C ₃₇	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ , <i>n</i> -C ₃₁

^a Refere-se à coluna d'água; ^b Refere-se ao fundo oceânico onde substrato pode ser consolidado (ex: rochas) ou inconsolidado (ex: sedimentos arenosos). **Extraída de:** (PILPH, 1985).

Os *n*-alcanos de aporte biogênico de ambientes terrestres têm as ceras cuticulares de plantas vasculares (como vegetação de mangue) como um de seus principais contribuintes, apresentando longas cadeias carbônicas com números ímpares de carbono entre (*n*-C₁₅ a *n*-C₃₇) apresentando grandes proporções dos homólogos (*n*-C_{max}) *n*-C₂₇ ou *n*-C₂₉. Já as plantas herbáceas, outra fonte biogênica, exibem uma distribuição de número de carbono dominado por seu homólogo *n*-C₃₁ (VOLKMAN et al., 1980; 1992; NISHIGIMA et al., 2001; MARTINS, 2005; CHEN & GAO, 2008; TAROZO et al., 2010; MAIOLI et al., 2012).

Outra fonte de contribuição biogênica, agora de origem marítima, é a diagênese proveniente de organismos aquáticos, como fitoplânctons que sintetizam *n*-alcanos com cadeias inferiores a *n*-C₂₃. Os Zooplâncton, outra fonte biogênica marinha, são responsáveis por contribuições de cadeias entre *n*-C₁₈ a *n*-C₃₄ apresentando maiores quantidades dos

homólogos o $n\text{-C}_{18}$ ou $n\text{-C}_{24}$. Mesmo sendo mais complexas de serem identificadas, devido à fraca abundância de hidrocarbonetos na maioria das algas (Macroalgas pardas e vermelhas), quantidades significativas de cadeias entre $n\text{-C}_{13}$ a $n\text{-C}_{26}$ e $n\text{-C}_{14}$ a $n\text{-C}_{24}$ são frequentes nesses organismos, com destaque para os homólogos $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{17}$. (VOLKMAN et al., 1980; 1992; 2006; NISHIGIMA et al., 2001; CHEN & GAO, 2008; KUCUKSEZGIN et al., 2012). Vale ressaltar que a preferência biogênica por cadeias com carbonos ímpares ocorre tanto com fontes biogênicas marinhas quanto terrestres (MARTINS, 2005; CHEN & GAO, 2008; TAROZO et al., 2010; MAIOLI et al., 2012).

Os n -alcanos de contribuições fósseis ou petrogênica apresentam diferentes tipos de distribuições, dependendo de suas fontes específicas de petróleo bruto ou seus derivados (combustíveis, óleos lubrificantes, parafinas, entre outros) não apresentam predominância de cadeias de carbono pares ou ímpares (MARTINS et al., 2004; KILLOPS & KILLOPS, 2005; UNEP, 1991). Conforme Martins (2005), isso ocorre devido as mais variadas condições físico-químicas, origem (continental ou fundo marinho) e tipos de organismos responsáveis por sua contribuição orgânica na formação de diversos tipos de petróleo (MEDEIROS, 2000). Uma vez introduzido no ambiente aquático, o petróleo sofre intemperismo, o que acarreta no desaparecimento de cadeias de n -alcanos curtas e com BMM (UNEP, 1991; MARTINS, 2005).

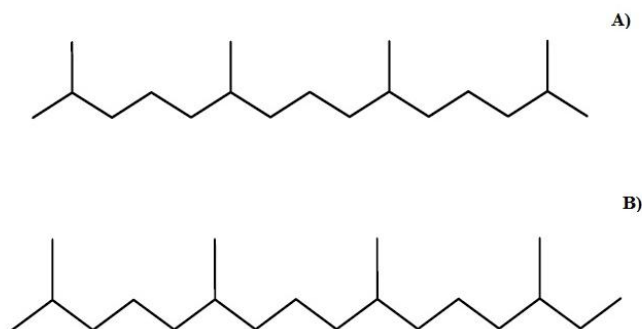
As características das cadeias carbônicas podem ajudar na investigação da origem do aporte, cadeias que apresentam sequências completas de n -alcanos, tendo como predominante compostos com cadeias longas, indicam petróleo em elevado estágio de degradação. Já uma maior concentração de cadeias curtas de n -alcanos, evidencia um derrame recente. Desse modo, por apresentar características associáveis a seu aporte, os n -alcanos tornaram-se uma das mais importantes classes de marcadores geoquímicos, utilizados para elucidar a origem (biótico ou antrópico) do material orgânico encontrado em compartimentos ambientais, tais como sedimentos (MARTINS, 2005).

2.5.1 ALCANOS ISOPRENÓIDES

Os isoprenóides são hidrocarbonetos alifáticos com cadeia ramificada e estrutura molecular derivada do isopreno. Destes, cabe destaque aos hidrocarbonetos isoprenóides, pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) (Figura 8), são produtos de alteração do fitol ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$), e de outros produtos naturais como os

isoprenóides, e não são constituintes primários da maioria da biota terrestre (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004).

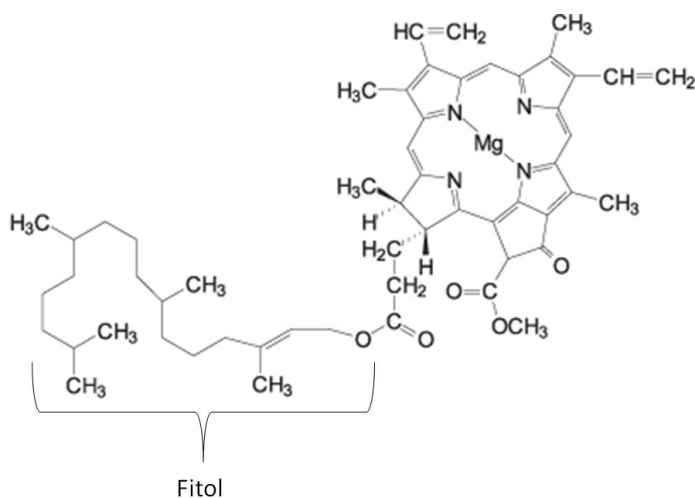
Figura 8 – Estrutura básica dos alcanos isoprenóides



A) – Pristano; B) – Fitano. **Adaptado de:** (LIMA, 2012)

A disponibilidade de compostos orgânicos oxidáveis abaixo da interface sedimento/água controla a concentração de oxigênio dissolvido na água. Desse modo, reações redox, nas quais espécies orgânicas oxidadas se reduzem pela interação com o material orgânico, são comuns em sedimentos estuarinos e ocasionam alterações na estrutura desse material orgânico. Um exemplo disso é a reação de degradação do fitol ($C_{20}H_{40}O$), álcool abundante na natureza e constituinte da clorofila-a (Figura 9) (BRESCIANI, 1998; MARTINS, 2005).

Figura 9 – Estrutura da clorofila-a

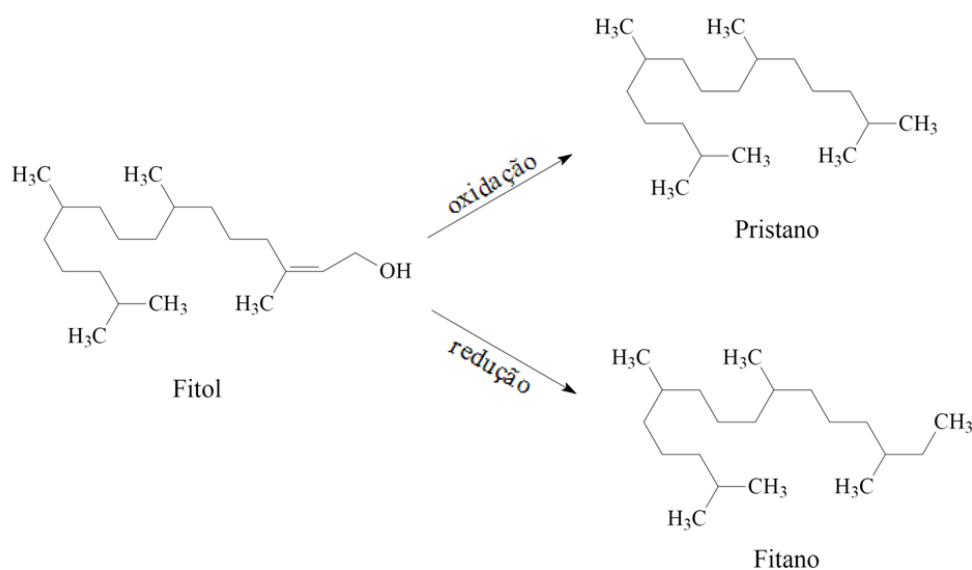


Fonte: (MOREIRA et al., 2010)

A formação dos alcanos isoprenóides em questão é dependente da presença ou não de oxigênio na reação, se o fitol degradar em condições oxidantes (presença de oxigênio), é formado o pristano, já se sua degradação ocorre em águas estagnadas, condições redutoras (ausência de oxigênio), é formado o fitano (Figura 10) (BRESCIANI, 1998; MARTINS, 2005).

O pristano pode ser encontrado em concentrações superiores ao fitano em ambiente marinho (meio oxidante), onde organismos marinhos como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias contribuem para sua concentração. Esses isoprenóides também são encontrados no petróleo, porém em concentrações semelhantes (VOLKMAN et al., 1992; STEINHAUER & BOEHM, 1992).

Figura 10 - Rotas para a oxidação e redução do fitol e formação dos isoprenóides



Extraído de: (STEFENS, 2006)

2.6 ÍNDICES E RAZÕES DIAGNÓSTICAS DOS HIDROCARBONETOS

Em virtude de suas variadas fontes de emissão, para que seja realizada a avaliação do aporte dos hidrocarbonetos no ecossistema, são utilizados os chamados Índices e/ou Razões Diagnósticas (IRD). Essas “ferramentas” possibilitam uma investigação mais aprofundada, referente à identificação desse aporte, fazendo uso das “assinaturas” desses compostos no meio ambiente (COMMENDATORE et al., 2012).

A grande dificuldade na identificação do aporte é a coexistência de muitas fontes de contaminação e os vários processos de transformação que os mesmos podem sofrer antes de serem depositados nos sedimentos (QUEIROZ, 2011). Esse tipo de estudo, deve proceder com a apuração das possíveis fontes de contribuição na área investigada, assim como os possíveis índices e razões a serem utilizadas para cada tipo de aporte (TOBISZEWSKI e NAMIÉSNIK, 2012; MENICONI, 2007).

Diversas razões diagnósticas foram definidas para as mais variadas fontes de contaminação, havendo razões que identificam HPA provenientes de atividades biogênicas e antrópicas (derrame de petróleo, combustão de combustíveis fósseis e derivados e combustão de biomassa). Para a análise dos 16 HPA parentais que são considerados prioritários pela USEPA, e alguns considerados nocivos a seres vivos pelo IRIS e IARC, vários trabalhos na literatura apresentam diversos IRD (Tabela 7) (YUNKER et al., 2002; TOBISZEWSKI & NAMIÉSNIK, 2012).

Tabela 7- Razões diagnósticas com suas faixas limítrofes de identificação de fontes de HPA

RAZÃO	FAIXA		REFERÊNCIA
	LIMÍTROFE	APORTE	
Fen / Naf	> 15	Petrogênico	Soclo, 1986; Baumard et. al., 1998
	< 10	Pirolítico	
Flt / Pir	< 1	Petrogênico	Sicre et. al., 1987
	> 1	Pirolítico	
Naf / (Naf + Fen)	< 0,1	Petrogênico	Yunker et al., 2002; Pies et al., 2008
	> 0,1	Pirolítico	
Flt / (Flt + Pir)	< 0,4	Petrogênico	Yunker et al., 2002; De La Torre-Roche et al., 2009
	0,4 - 0,5	Pirolítico	
	> 0,5	Combust. de biomassa	
B[a]Ant / Cri	< 0,4	Petrogênico	Parlanti, 1990
	> 0,9	Pirolítico	
B[a]Ant / B[a]Ant + Cri	< 0,2	Petrogênico	Yunker et. al., 2002; Akyüz & Çabuk, 2010
	> 0,35	Pirolítico	
	0,2 - 0,35	Combust. de biomassa	
In[cd]Pir / (In[cd]Pir + B[ghi]Prl)	< 0,2	Petrogênico	Yunker et. al., 2002
	0,2 - 0,5	Pirolítico	
	> 0,5	Combust. de biomassa	
ΣBMM / ΣAMM	< 1	Pirolítico	Zhang et al., 2008
	> 1	Petrogênico	

Fen - Fenantreno; Naf - Naftaleno; Flt - Fluoranteno; Pir - Pereno; B[a]Ant - Benzo[a]antraceno; Cri - Criseno; In[cd]Pir - Indeno[1,2,3-cd]pireno; B[g,h,i]Prl - Benzo[g,h,i]perileno; BMM – Baixa Massa Molecular; AMM – Alta Massa Molecular. **Adaptado de:** (TOBISZEWSKI & NAMIÉSNIK, 2012; QUEIROZ, 2011; MENICONI, 2007).

Também é importante destacar que mesmo com o uso das razões diagnósticas, deve-se considerar que podem ocorrer alterações e modificações na composição dos HPA entre a fonte e o sedimento. Estas modificações estão relacionadas à estabilidade dos diferentes compostos isômeros e as suas diferentes fontes (MENICONI, 2007; QUEIROZ, 2011).

Para análise dos HA, são utilizados IRD apropriados, que visam identificar o aporte dos hidrocarbonetos, se biogênicos ou antrópico. Dentre os índices frequentemente utilizados como indicadores do aporte de n-alcenos, destaca-se o Índice Preferencial de Carbono (IPC), proposto por Bray e Evans (1961) (Equação 1) (MAIOLI et al., 2011).

$$IPC = \frac{1}{2} \left[\frac{(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33})}{(n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32})} + \frac{(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33})}{(n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34})} \right] \quad (1)$$

Valores de IPC maiores que 1 indicam aporte biogênico, já o IPC de n-alcenos de aporte de petróleo e outras atividades antrópicas apresentam IPC bem próximos, iguais ou menores que 1. Algumas fontes naturais, como ceras de plantas terrestres, possuem IPC na faixa de 4 a 10, quanto mais elevados forem os valores de IPC, maiores serão as evidências de um aporte biogênico (GAO & CHEN, 2008; GOMES & AZEVEDO, 2003).

Para os isoprenóides pristano (Pri) e fitano (Fit), também são utilizados índices e razões entre eles e/ou associados a outros hidrocarbonetos. Para a razão Pristano/Fitano, valores ≤ 1 indicam aporte derivados de petróleo. Já valores > 1 são indicativos de aporte biogênico (COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; LIMA et al., 2012; BATAGLION et al., 2012).

A Razão Terrestre Aquática (RTA) é também outro índice utilizado para avaliar a origem da matéria orgânica, relacionando os ambientes terrestre e aquático (Equação 2) (GOMES & AZEVEDO, 2003).

$$RTA = \left[\frac{n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}}{n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19}} \right] \quad (2)$$

Se o valor de RTA for ≤ 1 indica o predomínio de fontes aquáticas sobre as fontes terrígenas. Quando for > 1 indica o predomínio de fontes terrígenas sobre as aquáticas. Esse também é um indicativo da predominância de n-alcenos de Alta Massa Molecular (AMM),

especificamente os *n*-alcanos *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁, sobre os de Baixa Massa Molecular (BMM) *n*-C₁₅, *n*-C₁₇ e *n*-C₁₉ (COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; GOMES & AZEVEDO, 2003).

A razão BMM/AMM, também serve para diagnosticar se a matéria orgânica é de aporte terrestre ou aquático. Valores desta razão < 1 indicam aporte terrestre, e valores > 1 indicam aporte aquático (COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; SILVA & MADUREIRA, 2012; LIMA et al., 2012).

Outra razão também utilizada é o somatório dos *n*-alcanos e o *n*-C₁₆ (Σn -alcanos/*n*-C₁₆), onde valores < 30 são indicativos de poluição por petróleo, valores entre 30 e 50 indicam mistura de fontes, ao passo que valores > 50 sugerem sedimentos não poluídos por petróleo (GAO & CHEN, 2008). Os IRD são de grande significância na investigação do aporte dos HA em sedimento (Tabela 8).

Tabela 8 – Índices e razões diagnósticas para *n*-alcanos

RAZÃO	FAIXA LIMÍTROFE	APORTE	REFERÊNCIA
BMM/AMM	≤ 1	Antrópico	Commendatore & Esteves, 2004;
	> 1	Biogênico	Silva & Madureira, 2012
RTA	> 1	Antrópico	Silva & Madureira, 2012; Gomes
	≤ 1	Biogênico	& Azevedo, 2003
IPC	< 1	Antrópico	Silva & Madureira, 2012; Maioli et
	> 1	Biogênico	al., 2011; Gomes e Azevedo, 2003
Pri/Fit	≤ 1	Antrópico	Commendatore & Esteves, 2004;
	> 1	Biogênico	
Σn -alcanos/ <i>n</i> -C ₁₆	< 30	Antrópico	Gao & Chen, 2008;
	30 – 50	Mistura de fontes	
	> 50	Biogênico	

BMM – Baixa Massa Molecular; AMM - Alta Massa Molecular; RTA – Razão Terrestre Aquática; IPC – Índice Preferencial de Carbono; Pri – Pristano; Fit – Fitano.

2.7 CARACTERÍSTICAS GEOGRÁFICAS, CLIMÁTICAS E HIDROGRÁFICAS DO ESTADO DE SERGIPE

O Estado de Sergipe localiza-se na região nordeste do Brasil, nas seguintes coordenadas geográficas, 09°31'S a 11°33'S e 36°25'W a 38°14'W. Limita-se com o Oceano Atlântico (leste), Bahia (oeste e sul) e Alagoas (norte). Possui 2.068.017 habitantes com densidade demográfica de 94,36 hab/km², é a menor área territorial dos estados brasileiros

com aproximadamente 21.915.116 km². Têm como seus principais recursos naturais o petróleo, gás natural, calcário e potássio. E como principais problemas ambientais a poluição de rios, desmatamento, poluição do solo e erosão (IBGE, 2010).

Carvalho & Fontes (2006), definem a zona costeira como um espaço formalmente definido como resultante da interação do continente, com a atmosfera e o meio marinho. Onde seu espaço geográfico de interação com ar, mar e terra, incluindo seus recursos renováveis ou não, abrange uma faixa marítima e outra terrestre.

A zona costeira sergipana possui uma linha de costa com extensão de 163 km entre os rios São Francisco, ao norte e o Piauí/Real, ao sul, com extensas áreas de manguezais associadas aos seis estuários que interrompem sua costa e apresentam grande diversidade nos aspectos físicos, biológicos e socioeconômicos (CARVALHO & FONTES, 2006; SANTOS et al., 2014).

Seu clima é considerado tropical no litoral e semi-árido no interior, com vegetação predominante de caatinga no interior (região do semi-árido) e mangues no litoral e faixa de floresta tropical. (IBGE, 2010). O clima do litoral sergipano possui duas estações bem definidas, uma chuvosa, que se inicia próximo ao mês de Abril e se estende ao mês de Agosto, e a estiagem que inicia próximo a Setembro e se estende até o mês de março. Seu clima sofre forte influência de massas de ar, que modificam o regime pluviométrico, aumentando a incidência de chuvas durante o período Outono e Inverno, o que vêm a ocasionar as cheias nos rios (CARVALHO & FONTES, 2007).

O estado possui como seu principal problema climático a irregularidade espacial de precipitação pluviométrica, que decresce do litoral para o sertão. Pode apresentar índices pluviométricos superiores a 1600 mm no litoral, enquanto que no sertão sua precipitação pluviométrica anual é inferior a 800 mm e decai para índices inferiores a 500 mm (SEMARH/SE, 2014).

Segundo Carvalho & Fontes (2007), a zona costeira sergipana apresenta um ecossistema fisicamente e ecologicamente imaturo e complexo. Essas circunstâncias lhe conferem características de vulnerabilidade e fragilidade. Assim esse ecossistema vem sendo alvo de várias formas de impacto e ações antrópicas (SANTOS et al., 2014). Tendo o forte consumo de recursos naturais, impactos e mudanças climáticas sofridas como principais fatores do desequilíbrio ambiental (CARVALHO & FONTES, 2007).

Sua rede hidrográfica é formada por seis bacias, sendo três com rios de domínio federal - rio São Francisco, rio Vaza Barris e rio Real – e outras três com rios de domínio estadual - rio Japarutuba, rio Sergipe e rio Piauí (Figura 11) (SEPLATEC/SE, 2014).

Figura 11- Bacias Hidrográficas do Estado de Sergipe



Fonte: SEPLATEC/SE, 2014

2.7.1 ESTUÁRIO DO RIO VAZA BARRIS

A bacia hidrográfica do rio Vaza Barris limita-se com a bacia do rio São Francisco (Norte e Oeste), com a bacia do rio Itapicuru, Real e Piauí (Sudoeste, Sul e Sudeste) e Oceano Atlântico (Leste) (SEPLATEC/SE, 2014). Essa bacia hidrográfica abrange os estados da Bahia e Sergipe, totalizando 17.000 km² (SANTOS & ANDRADE, 1998). No território Sergipano a bacia abriga uma população de aproximadamente 748.365 habitantes, dos quais 80,4% estão na zona urbana e 19,6% na zona rural (FERNANDEZ & PEREIRA, 2002).

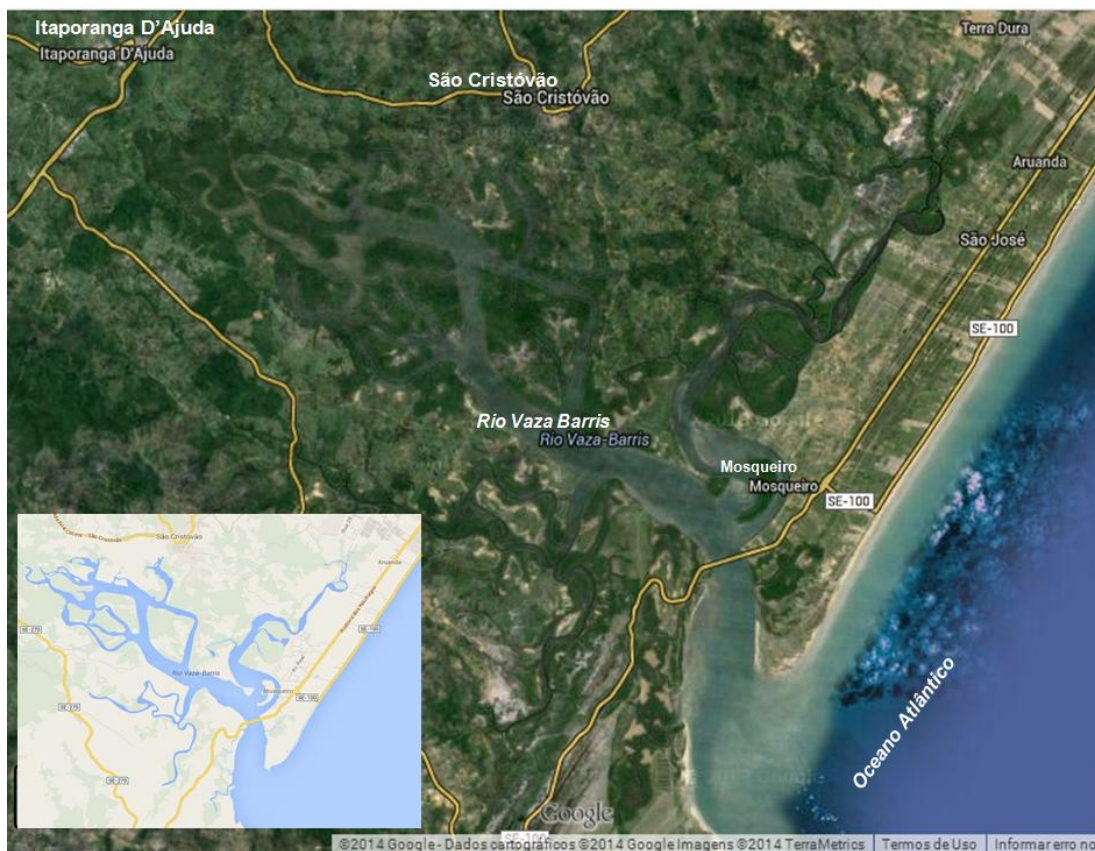
O rio Vaza Barris tem sua nascente localizada no estado da Bahia, na Serra da Canabrava, no município de Uauá. Sua nascente situa-se numa elevação de aproximadamente

500 m, apresentando um comprimento total de aproximadamente 450 km. Sua foz encontra-se no estado de Sergipe, com 152 km de comprimento e área de aproximadamente 115 km² (FERNANDEZ & PEREIRA, 2002; CARVALHO & FONTES, 2007; SEMARH, 2014).

Seu ecossistema é dotado de grande diversidade biológica, constituída por uma vegetação remanescente de Mata Atlântica e outros ecossistemas associados (VASCO et al., 2010). O estado Sergipano detém aproximadamente 15% da área total da bacia, ou, 2.559 km². Seu rio divide os municípios de Simão Dias e Pinhão, atravessando o estado e desaguando no oceano Atlântico, formando um amplo estuário próximo ao bairro Mosqueiro, separando os municípios de Aracaju e Itaporanga d'Ajuda (CARVALHO, 2010; SANTOS & ANDRADE, 1998; VASCO et al., 2010).

A porção estuarina do rio situa-se a 11°08'S e 37°10'O, localizado ao nível do mar com cerca de 20 km de extensão. Abrange parte dos municípios sergipanos de Itaporanga d'Ajuda, São Cristóvão e Aracaju, numa área total de 115 km², sendo alimentada por vários mananciais, destacando-se, pela margem direita, o rio Tejupeba e os riachos Água Boas e Paruí e, pela margem esquerda, o rio Santa Maria. Sua hidrodinâmica é influenciada pelo fluxo e refluxo das ondas e das correntes litorâneas (Figura 12) (SANTOS, 2012; VALENTE et al., 2011; CARVALHO & FONTES, 2007).

Figura 12 - Estuário do rio Vaza Barris



Fonte: Google Maps imagem via satélite (<https://maps.google.com.br/>).

O rio Vaza Barris, tem sua foz no povoado Mosqueiro, onde “sobrevive” da maré, apresentando água naturalmente salobra e temperada por terrenos antigo e salino, tornando-se mais salgada ainda. Possui uma calha espaçosa com aproximadamente 800 m de largura com até 30 m de profundidade, rodeada de manguezais férteis e caatinga (SRH/SE, 2014).

Seu estuário apresenta diferentes topografias relacionadas com a largura, profundidade e a forma dos canais, mostrando diferentes níveis de atuação dos mecanismos dinâmicos do ambiente costeiro. Por sua hidrodinâmica, e através da ação das ondas e correntes litorâneas, esta porção mais aberta do estuário inibiu o desenvolvimento dos manguezais, acarretando uma mobilidade significativa dos bancos arenosos e erosão na sua desembocadura (SANTOS, 2012).

Por possuir grande importância na diversidade biológica e vegetativa o estuário foi inserido na Área de Proteção Ambiental (APA) da foz do rio Vaza Barris, criada em 30 de março de 1990 pelo decreto estadual nº. 2795. Este estuário vem sofrendo com vários tipos de ações antrópicas como, existência de viveiros e tanques para o cultivo de camarão, desmatamento (com possíveis queimadas), intenso tráfego marítimo, empreendimentos

imobiliários e locações da Petrobrás em sua área (VALENTE et al., 2011; CARVALHO & FONTES, 2007).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Realizar a determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos poluentes derivados de petróleo presentes na porção sedimentar do rio Vaza Barris.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar qualitativa e quantitativamente HA e HPA no sedimento superficial do rio Vaza Barris;
- Verificar a correlação espaço-temporal dos compostos estudados com os parâmetros físicos e químicos na área em questão;
- Analisar possíveis fenômenos ecológicos em função dos dados resultantes do estudo e suas implicações ambientais;
- Fornecer um banco de dados para o monitoramento e controle ambiental do sistema estuarino do rio Vaza Barris.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS E VIDRARIAS

Foram utilizados: béqueres de 50, 100 e 150 mL; balões volumétricos de 1, 2, 5 e 10 mL; balões de fundo redondo com boca esmerilhada de 50 e 250 mL; provetas de 10 e 50 mL; tubos de ensaio com tampas; pipeta *Pasteur*; micropipeta de 10-100 μL (Hamilton, Nevada-USA); colunas de fracionamento 330 mm x 10 mm de diâmetro interno (DI); bastão de vidro; espátula; cadinho; grau; pistilo; funil de vidro; pinça metálica; pisseta e peneiras com 2 mm e 0,063 mm de abertura.

4.1.1 LIMPEZA DOS MATERIAIS E VIDRARIAS

Todas as vidrarias e materiais utilizados foram limpos e descontaminados conforme o protocolo laboratorial, como segue:

1. Foram lavados com detergente a 2%, enxaguados em água corrente por três vezes e lavados com água destilada;
2. Após secagem a temperatura ambiente, todos foram lavados com acetona e posteriormente n-hexano, ambos P.A;
3. Uma vez seco, todos os materiais foram envolvidos com papel alumínio e guardados.

4.2 REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES.

Diclorometano grau HPLC (PANREAC, Espanha); n-hexano grau HPLC (Tedia, USA); acetona P.A (ALPHATEC, Brasil); n-hexano P.A (ALPHATEC, Brasil); ácido clorídrico (Isofar, Brasil). Os adsorventes utilizados foram sílica-gel 70–230 MESH (Êxodo Científica, Brasil), alumina neutra e sulfato de sódio anidro (Sigma-Aldrich, Índia).

Foram utilizados os seguintes padrões certificados para os HPA, solução padrão mix de 2000 $\mu\text{g. mL}^{-1}$ em diclorometano, contendo 16 HPA: Acenafteno; Acenaftileno; Antraceno; Benzo(a)antraceno; Criseno; Benzo(b)fluoranteno; Benzo(k)fluoranteno; Benzo(g,h,i)perileno; Indeno(1,2,3-cd)pireno; Benzo(a)pireno; Fenantreno; Dibenzo(a,h)antraceno; Fluoranteno; Fluoreno; Naftaleno e Pireno (AccuStandard, USA) e Solução de Padrão Interno (PI) de 4000 $\mu\text{g. mL}^{-1}$ em diclorometano com os seguintes deuterados: Naftaleno- d_8 ; Acenafteno- d_{10} ; Fenantreno- d_{10} ; Criseno- d_{12} e Perileno- d_{12}

(AccuStandard, USA) e Solução de padrão sub-rogado p-Terfenil- d_{14} de $501,2 \mu\text{g. mL}^{-1}$ em diclorometano (AccuStandard, USA).

Para os HA, foram utilizados uma solução de PI de tetracosano deuterado ($n\text{-C}_{24}\text{d}$), solução de padrão sub-rogado de Eicosano ($n\text{-C}_{20}\text{d}$) e Triacotano ($n\text{-C}_{30}\text{d}$) de $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e solução de n-alcanos do $n\text{-C}_8$ a $n\text{-C}_{40}$ contendo os isoprenóides pristano e fitano de $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$ em diclorometano (AccuStandard, USA).

4.3 INSTRUMENTAÇÃO

Cromatógrafo a Gás acoplado a Espectrômetro de Massa (GC-MS) modelo QP-2010 Plus da Shimadzu (Quioto, Japão), equipado com amostrador automático modelo AOC-20i; injetor split/splitless e coluna capilar de sílica fundida NST 05 MS (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm DI e 0,25 μm de espessura do filme (Nano Separations Technologies – NST, São Carlos - Brasil); Balança analítica de precisão com quatro casas decimais (Sartorius modelo TE2145); Mufla (TC45); Ultrassom – Unique (modelo USC1400); Centrífuga (EEQ – 9004/A); Evaporador rotativo (Fisiton 802 D); Banho Termostatizado (SL 152/10); Liofilizador (L101 – Liotop); Ultra-freezer (URUSR30 – Liotop), Analisador elementar CHNS-O Analyzer Flash1112 series EA (Thermo Finnigan), GPS (eTrex10, Garmin) e Agitador tipo Vortex (MX-F, Gomixer).

4.4 PARTE EXPERIMENTAL

4.4.1 COLETA E ESTOCAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras de sedimento foram coletadas com draga do tipo Petersen (Figura 13) em dois períodos do ano: inverno em 22 de julho de 2011 com malha amostral de 13 pontos, sendo o último em triplicata; e verão em 24 de fevereiro de 2012 com malha amostral de 15 pontos (Figura 14). As coordenadas geográficas amostradas foram obtidas com ajuda de um aparelho de GPS (Tabela 9).

Figura 13 – Coleta utilizando draga do tipo Petersen



Figura 14 - Distribuição dos pontos de coleta no estuário

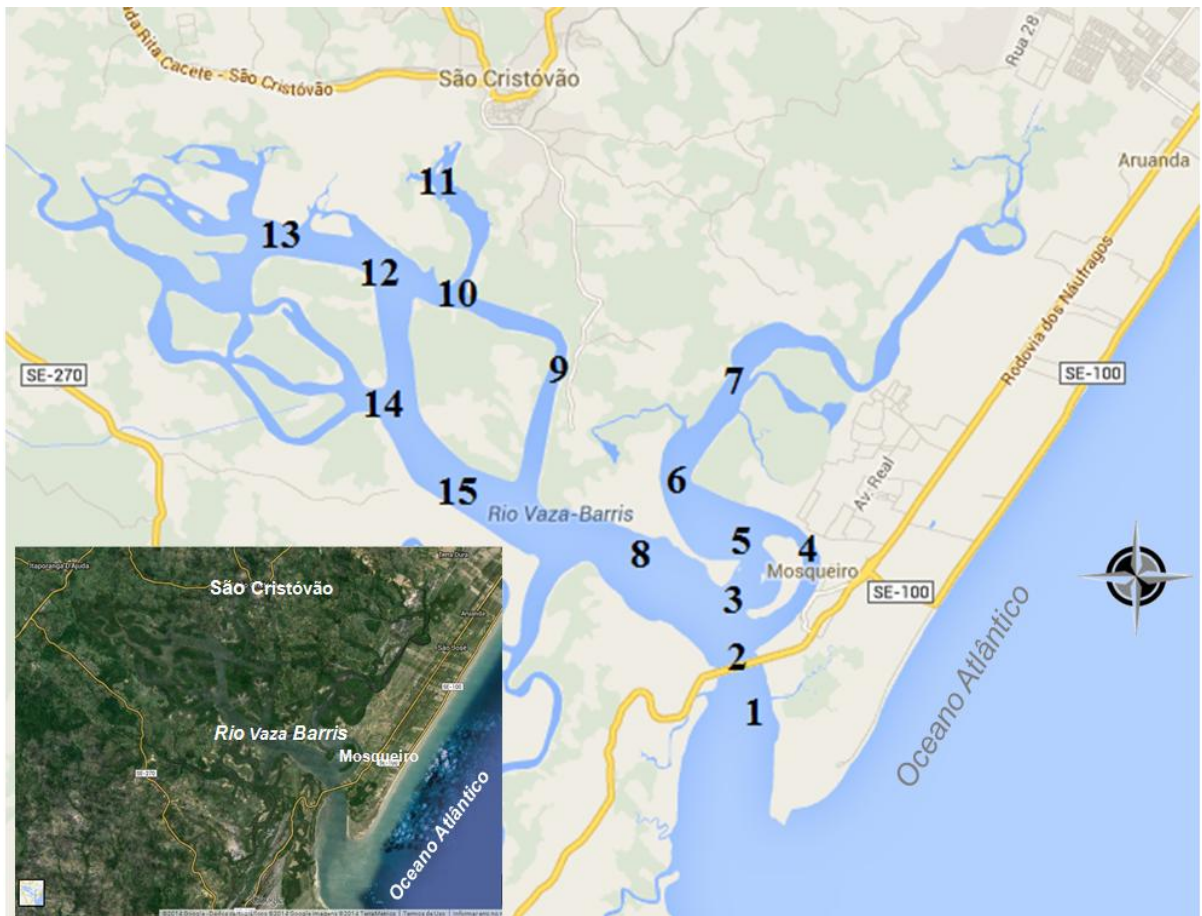


Tabela 9 - Coordenadas geográficas dos pontos amostrados no estuário

PONTOS DE COLETA	COORDENADAS GEOGRÁFICAS	
	Latitude (S)	Longitude (O)
VBP1	11°7'44.5"	37°9'40.7"
VBP2	11°7'52.6"	37°9'39.0"
VBP3	11°6'7.6"	37°9'38.9"
VBP4	11°6'5.3"	37°9'14.5"
VBP5	11°5'38"	37°9'36.7"
VBP6	11°4'46.8"	37°10'20.4"
VBP7	11°3'50.9"	37°9'44.6"
VBP8	11°5'15.8"	37°11'44.7"
VBP9	11°3'19.2"	37°11'42.3"
VB10	11°2'52.2"	37°12'41.9"
VB11	11°1'20.2"	37°12'54.7"
VB12	11°4'37.2"	37°12'54.6"
VB13 ^a	11°4'24.4"	37°13'31.6"
VB14	11°2'34.6"	37°13'40.8"
VB15	11°2'20.3"	37°14'35.9"

^a Triplicata (13a, 13b e 13c); VB – Vaza Barris

Durante a coleta, foram realizadas avaliações na turbidez da água com o auxílio de um disco de Secchi e medida a profundidade do ponto de coleta (distância entre a superfície da coluna d'água e superfície do sedimento). A temperatura do sedimento foi medida com um termômetro. Também foram coletadas amostras de água em cada ponto amostrado (campanhas inverno e verão) para posterior análise em laboratório de seu pH, salinidade e condutividade.

As amostras de sedimento foram armazenadas em recipientes de alumínio, previamente lavados, descontaminados, adicionados de aproximadamente 2 mL de diclorometano e armazenadas em caixas térmicas sob refrigeração. No laboratório, as amostras foram armazenadas em freezer para posterior liofilização, extração e análise.

4.4.2 LIOFILIZAÇÃO E ARMAZENAMENTO DAS AMOSTRAS

Todas as amostras de sedimento foram secas pelo processo de liofilização. Para isso, as amostras foram colocadas em um ultrafreezer à temperatura de -80°C por aproximadamente 4 horas para o congelamento de toda a água contida na amostra. Após a refrigeração, as

amostras foram colocadas no liofilizador e mantidas a -40°C , sob vácuo ($450 - 100 \mu\text{Hg}$), por 48 horas. O liofilizador remove as moléculas de água das amostras pelo processo de sublimação.

4.5 GRANULOMETRIA

Foram pesados aproximadamente 10 g da amostra liofilizada (m_{amostra}), transferida para um grau de porcelana onde foi desagregada com um pistilo. A amostra foi peneirada manualmente em malha de 0,063 mm a fim de separar a fração grossa (m_{areia}) da fração mais fina (m_{lama}) composta por silte-argila. Desse modo a m_{lama} é o produto da diferença entre a m_{amostra} pela m_{areia} (Equação 3).

$$m_{\text{lama}} = m_{\text{amostra}} - m_{\text{areia}} \quad (3)$$

4.6 ANÁLISE DE MATÉRIA ORGÂNICA - MO

Com o sedimento previamente liofilizado e peneirado com malha de 2 mm de abertura, foram pesados aproximadamente 3 g da amostra em um cadinho de massa previamente conhecida (m_1). Os cadinhos foram lavados anteriormente, seguindo o procedimento laboratorial e seco em estufa a 120°C por 1 hora. Em seguida, as amostras foram calcinadas em mufla a 500°C por 4 horas. Ao fim do tempo estabelecido, as amostras foram acondicionadas em um dessecador e posteriormente foram pesadas (m_2) e suas medidas feitas em triplicata.

Através da diferença entre a massa inicial da amostra m_1 e massa calcinada (m_2), obtêm-se a massa da matéria orgânica (m_{MO}) (Equação 4).

$$m_{\text{MO}} = m_1 - m_2 \quad (4)$$

4.7 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

A extração de hidrocarbonetos em sedimentos é uma etapa crítica na análise destes compostos, tendo como principal obstáculo, a complexidade dessa matriz. Normalmente sua extração é realizada por método de extração sólido-líquido (COTTA et al., 2009; SONG et al., 2002).

4.7.1 ATIVAÇÃO DO COBRE METÁLICO

Tanto o enxofre quanto os compostos organossulfurados podem ser coextraídos com os analitos de interesse, dificultando e interferindo na análise de forma significativa. Sendo assim, mesmo após o *clean-up*, é imprescindível o uso de pó ou limalhas de cobre previamente ativadas para a total remoção desses interferentes (SANTOS, 2007; LIMA, 2012). Assim sendo:

1. Em um béquer, contendo uma solução de HCl 10 %, foram colocados pedaços de cobre e deixados em ultrassom por 10 min.
2. Em seguida, a solução de HCl 10 % foi descartada;
3. O cobre foi enxaguado com água destilada e sua água descartada;
4. Se repetiu a operação de enxágue (item 3) usando acetona P.A e n-hexano P.A separadamente;
5. O cobre ativado foi guardado em frasco de vidro contendo n-hexano.

4.7.2 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR ULTRASSOM

Para a extração de HA e HPA optou-se por uma adaptação do método padrão USEPA 3550C. Foram pesados aproximadamente 6,0 g de sedimento seco em tubos de ensaios com tampa rosqueável. Em seguida, foram adicionados a cada amostra 50 μL de solução de padrões sub-rogados de HA (n-C₂₀d e n-C₃₀d a 100 $\mu\text{g. mL}^{-1}$) e 100 μL de solução de padrões sub-rogados de HPA (p-terfenil-d₁₄ a 1 $\mu\text{g. mL}^{-1}$), os tubos foram fechados e deixados em repouso por 30 minutos.

Foram adicionados 6,0 mL de diclorometano grau HPLC a cada amostra. Os tubos foram fechados e agitados com o intuito de homogeneizar sedimento/solvente. As amostras foram levadas a extração em banho ultrassônico por 30 minutos.

Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 1000 rpm por 1 minuto, tendo seu sobrenadante coletado com a ajuda de uma pipeta *Pasteur* e armazenado em um balão de 50 mL de fundo redondo com boca esmerilhada, que foi rotulado e coberto com papel alumínio. Esse procedimento de extração descrito foi repetido por mais duas vezes, perfazendo três repetições com volume total de 18 mL de extrato.

Nesta etapa, foram adicionados ao extrato o cobre metálico ativado e em seguida o extrato foi pré-concentrado em condições para evaporação do diclorometano em evaporador-rotatório (80 rpm, 40 °C e 100 kPa) até um volume de aproximadamente 2 mL. Após a pré-

concentração, foi realizada a troca de solvente, adicionando-se 8 mL de n-hexano grau HPLC ao balão. O extrato foi novamente pré-concentrado por evaporação do n-hexano (80 rpm, 45 °C e 300 kPa) até atingir novamente o volume de aproximadamente 2 mL. Ao final, o cobre metálico foi retirado das amostras e descartado. Em seguida, o extrato passou pelo processo de limpeza e fracionamento.

4.7.3 FRACIONAMENTO E *CLEAN-UP*

O *clean-up* tem como objetivo eliminar as substâncias coextraídas que possam interferir na posterior determinação e quantificação dos analitos pretendidos (SANTOS, 2007; SHIRDAM et al., 2007).

Os extratos foram submetidos ao *clean-up* para sua “limpeza” e fracionamento utilizando os métodos padrões USEPA - 3630C e USEPA - 3610B, adaptado por Santos (2011). De maneira geral, foi feita a ativação prévia dos adsorventes – sílica, alumina e sulfato de sódio anidro – pelo processo de calcinação em mufla a 400°C por 4 horas. Antes do empacotamento da coluna, a sílica e a alumina foram desativadas a 5% e a 2% com o uso de água ultrapura (Sistema de ultrapurificação Milli-Q). A desativação dos adsorventes seguiu os seguintes passos:

1. Foram pesadas massas suficientes para empacotar 6 colunas (12 g de sílica e 6 g de alumina);
2. Em seguida, cada adsorvente foi transferido para um balão de fundo chato de 250 mL;
3. Para a desativação da sílica (a cada 2 g de sílica, 100 µL de água ultrapura), foram adicionados ao balão 600 µL de água;
4. Para a desativação da alumina (a cada 1 g de alumina 60 µL de água ultrapura), foram adicionados ao balão 360 µL de água;
5. Em seguida os balões foram submetidos à agitação por 10 minutos buscando a homogeneização e desativação completa dos adsorventes;
6. Em seguida foi realizado o empacotamento da coluna para o *clean-up* e fracionamento do extrato (F1 – HA e F2 - HPA);
7. As frações F1 e F2 foram transferidas individualmente para frascos de injeção e em seguida foram adicionados em F1, 25 µL do PI dos HA (n-C₂₄d a 100 µg. mL⁻¹) e em F2, 50 µL dos PI dos HPA (Naftaleno-d8, Acenafteno-d10, Fenantreno-d10, Criseno-

d12 e Perileno-d12 a $0,5 \mu\text{g. mL}^{-1}$). As amostras foram homogeneizadas em um vortex e analisadas em GC-MS, modo SCAN para F1 e modo SIM para F2.

4.8 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA POR GC-MS

As amostras fracionadas, F1 (HA) e F2 (HPA), foram analisadas em um Cromatógrafo a Gás / Espectrômetro de Massas (GC-MS), da marca Shimadzu, modelo GC-MS-QP2010 plus e software GCMSsolution em condições adaptadas do método padrão USEPA- 8270D, por Santos (2011). As análises cromatográficas tiveram início com a avaliação do branco (solvente).

4.8.1 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE E GC-MS

As análises cromatográficas foram realizadas nas seguintes condições (Tabela 10):

Tabela 10 – Condições cromatográficas para análise

PARÂMETROS	HA	HPA
Temperatura do injetor	310°C	310°C
Temperatura da interface	310°C	310°C
Programação do injetor	Modo splitless por 1 min	Modo splitless por 1 min
Programação de temperatura da coluna	Inicia com 40°C por 3 min com rampa de $6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 310°C por 20 min	Inicia com 40°C por 2 min com rampa de $25^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 100°C, seguida de uma rampa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 230°C, outra rampa de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 270°C por 5 min e uma ultima rampa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 310°.
Modo de ionização	Impacto de elétrons (70 eV)	----
Modo de injeção	SCAN (varredura m/z : 50-600 Dalton)	SIM
Gás de arraste	Hélio (99,995% com vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$)	Hélio (99,995% com vazão de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$)
Tempo de duração da análise	69,67 min	65,40 min

A quantificação dos HPA foi realizada por padronização interna, confirmadas por meio de íons de quantificação e íons de confirmação (Tabela 11).

Tabela 11 - Lista dos íons de quantificação e confirmação para recuperação dos HPA

Compostos	Íons de quantificação (m/z)	Íons de confirmação (m/z)	Padrão Interno
Naftaleno	128	129, 127	Naftaleno-d ₈
Acenaftileno	152	151, 153	Acenafteno-d ₁₀
Acenafteno	154	153, 152	Acenafteno-d ₁₀
Fluoreno	166	165, 167	Acenafteno-d ₁₀
Fenantreno	178	179, 176	Fenantreno-d ₁₀
Antraceno	178	179, 176	Fenantreno-d ₁₀
Fluoranteno	202	101, 203	Fenantreno-d ₁₀
Pireno	202	200, 203	Criseno-d ₁₂
p-terfenil-d ₁₄ surrogate	244	---	Criseno-d ₁₂
Benzo[a]antraceno	228	229, 226	Criseno-d ₁₂
Criseno	228	229, 226	Criseno-d ₁₂
Benzo[b]fluoranteno	252	253, 125	Perileno-d ₁₂
Benzo[k]fluoranteno	252	253, 125	Perileno-d ₁₂
Benzo[e]pireno	252	253, 125	Perileno-d ₁₂
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	138, 227	Perileno-d ₁₂
Dibenzo[a,h]antraceno	278	139, 279	Perileno-d ₁₂
Benzo[g,h,i]perileno	276	138, 277	Perileno-d ₁₂

Extraído de: (SANTOS, 2011)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO ESTUÁRIO

A temperatura da interface sedimento/água apresentou média de $22,7^{\circ}\text{C} \pm 3,75$ para o inverno e $26,4^{\circ}\text{C} \pm 5,70$ para o verão, apresentando-se influenciada pelo período de estiagem. A temperatura de águas estuarinas e, conseqüentemente, da interface sedimento/água pertencentes a uma zona pouco profunda podem ter sua temperatura facilmente modificada pelo aquecimento solar e pelo resfriamento provocado pela evaporação. O que torna esperada a variação entre as duas estações, inverno e verão em virtude das características naturais das duas estações, uma com maior incidência solar que a outra (RÉ, 2000; BERRÊDO et al., 2008).

Segundo Almeida & Schwarzbald (2003), o pH é uma das variáveis ambientais mais importantes, porém, uma das mais difíceis de se interpretar, visto que existe um grande número de fatores que podem influenciá-lo. O pH das amostras apresentou variações entre $7,74 \pm 0,16$ no inverno e $7,48 \pm 0,20$ no verão, mostrando o predomínio alcalino principalmente nos pontos na foz do rio, mesmo no período de chuva (ALMEIDA & SCHWARZBOLD, 2003).

De acordo com Jesus et al. (2004), essa baixa variação é devido à ação tamponante das águas salinas (sistema carbonato-bicarbonato). Os resultados das médias dos parâmetros físico-químicos (valores médios) para as duas estações amostrais (inverno e verão) são mostrados abaixo (Tabela 12).

Tabela 12 – Médias e desvio padrão dos parâmetros de amostragem do estuário

PARÂMETROS	INVERNO	VERÃO
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) ^a	$22,7 \pm 3,75$	$26,40 \pm 5,70$
pH	$7,74 \pm 0,16$	$7,48 \pm 0,20$
Condutividade (m.S.cm^{-1})	$33,97 \pm 4,70$	$42,92 \pm 2,55$
Turbidez (m) ^b	$1,37 \pm 0,59$	$0,61 \pm 0,22$
Salinidade (UPS)	$27,45 \pm 4,16$	$33,27 \pm 2,20$
Profundidade (m)	$3,53 \pm 2,06$	$4,50 \pm 3,29$

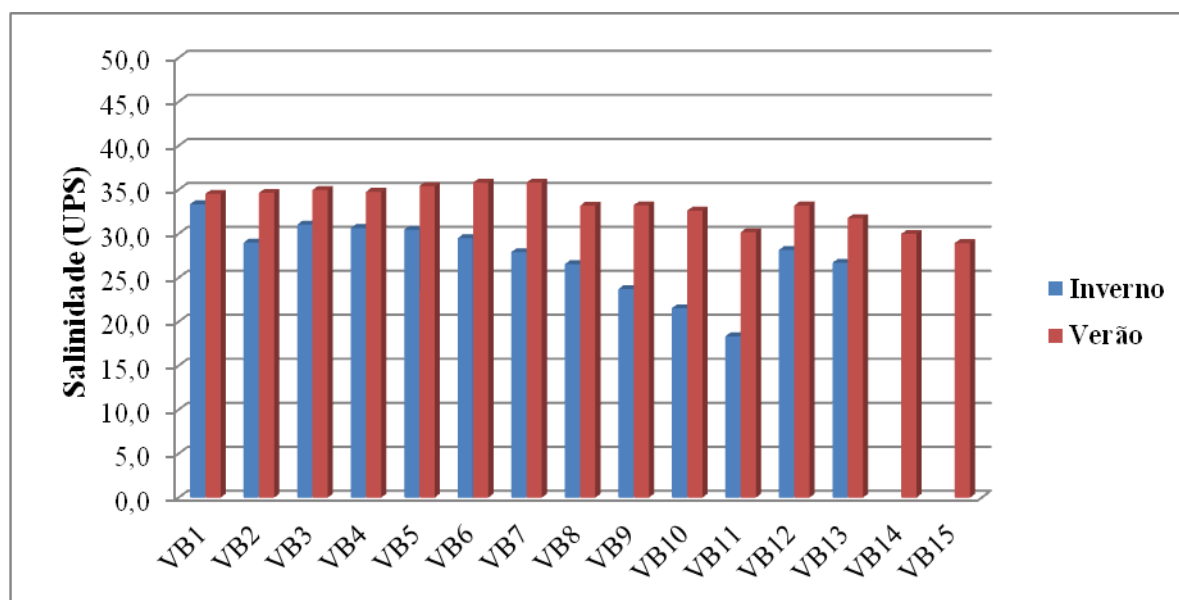
^aTemperatura média da interface sedimento/água; ^bProfundidade de Secchi

A turbidez da água se apresentou menor no inverno, com variações entre 0,22 a 2,31 m e média de $1,37 \text{ m} \pm 0,59$ que no verão com variações entre 0,18 a 0,96 m com média de $0,61 \text{ m} \pm 0,22$. Os valores encontrados mostraram-se incomuns, indo de encontro com o observado por Almeida & Schwarzbald (2003). É esperada uma maior turbidez no inverno,

devido a ação da água e da correnteza no arraste superficial e sedimentar, gerando no estuário maiores concentrações de matéria em suspensão, como argila, silte, substâncias orgânicas finamente divididas, organismos microscópicos e partículas similares, o que aumentaria consequentemente a turbidez da área em estudo (ALMEIDA & SCHWARZBOLD, 2003).

A salinidade do estuário no inverno apresentou variações entre 18,33 a 33,5 UPS com média de $27,45 \text{ UPS} \pm 4,16$. E no verão variaram entre 28,94 a 35,81 UPS com média de $33,27 \text{ UPS} \pm 2,20$. Pontualmente, foram observados maiores valores em VB1 no inverno e VB6 e VB7 no verão (Figura 15).

Figura 15 - Variação da salinidade entre as estações no rio Vaza Barris



Através da análise realizada, percebe-se que a salinidade variou entre as estações, com maiores índices no verão e em pontos nas proximidades da desembocadura do rio VB1 – VB7, onde o fluxo da água marinha é superior ao das águas pluviais. Essa variação também pode ter sido ocasionada por baixos índices pluviométricos na referida estação (verão), ocasionando assim o baixo aporte de água doce no estuário e maior fluxo da água marinha, adentrando no estuário. A relativa alta concentração de salinidade em pontos internos do sistema estuarino demonstra a penetração da cunha salina característica deste sistema, principalmente no verão. No entanto, vetorialmente, ainda pode-se observar uma diminuição da salinidade a montante do rio, essa provocada pela diluição com a água doce, acentuada principalmente no inverno, conhecida como estação de cheia no rio (JESUS et al., 2004).

A vazão fluvial (aumento do fluxo de água doce) também é ocasionada pela baixa amplitude das marés e por altos índices pluviométricos, esses estão entre os fatores dominantes referentes à distribuição de salinidades e padrões de circulação nos estuários (RÉ, 2000). O inverno sergipano apresenta precipitação pluviométrica de 190 mm, podendo gerar a vazão fluvial diluindo a água salgada no sistema. No entanto o verão sergipano apresenta valores de precipitação pluviométrica baixa, máxima de 70 mm e mínima de 28 mm, podendo apresentar períodos de estiagem com duração de 7 a 15 dias, contribuindo para o fluxo da água salgada no sistema (ALVES, 2006; SEMARH/SE, 2014).

Mesmo com a precipitação pluviométrica sendo muito influente na vazão fluvial, essa somente não é a responsável pela distribuição da salinidade. Devemos considerar a amplitude das marés, que também possui forte influência nessa distribuição, aumentando o fluxo da água do mar que adentra o estuário e consequentemente aumentando sua salinidade (SANTOS, 2012).

A salinidade da água do estuário e consequente condutividade, em conjunto com a temperatura, pH e turbidez, apresentaram variação significativa ($p\text{-valor} < 0,05$), comprovando variação sazonal, mostrada através do teste de Kruskal-Wallis com significância de 0,05 (Tabela 13).

Tabela 13 – Avaliação do padrão de sazonalidade dos parâmetros físico-químicos do estuário

PARÂMETROS	P-VALOR ^c	SAZONALIDADE
Temperatura (°C) ^a	0,031649307	Sim
pH	0,003341941	Sim
Condutividade (m.S.cm ⁻¹)	0,0000165	Sim
Turbidez (m) ^b	0,000386021	Sim
Salinidade (UPS)	0,000299041	Sim

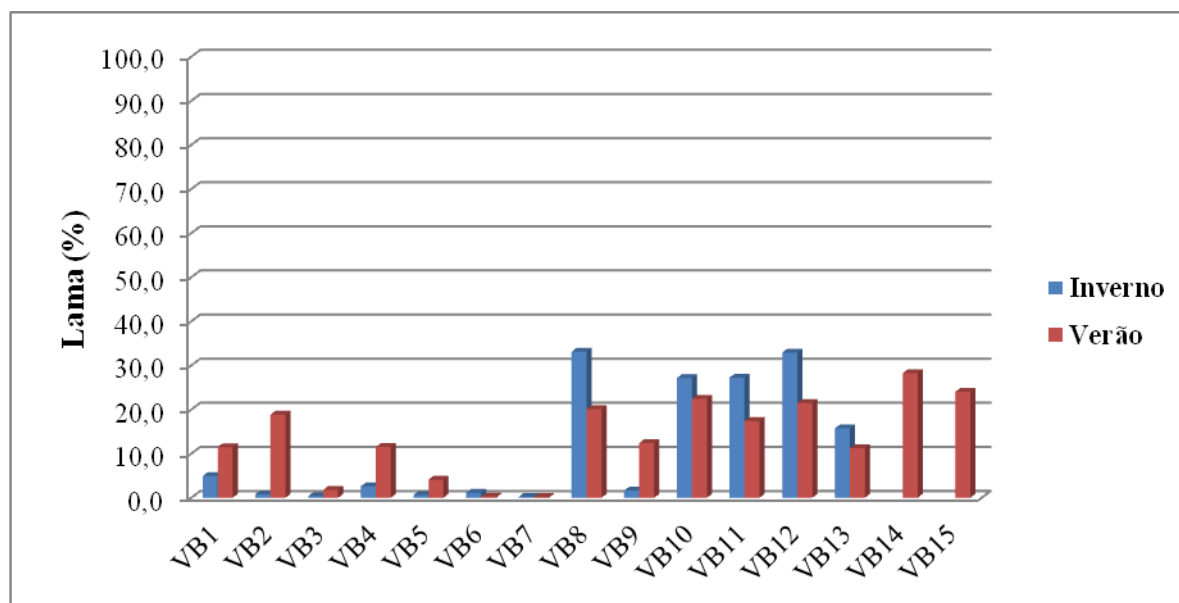
^aTemperatura da interface sedimento/água; ^bProfundidade de Secchi; ^cTeste de Kruskal-Wallis com significância de 0,05

5.2 GRANULOMETRIA

Na análise granulométrica, todos os pontos amostrados exibiram quantidade mensuráveis da fração lama (silte + argila). No Inverno, as amostras coletadas apresentaram percentagens médias de lama (grãos com diâmetros $< 0,062$ mm) de 11,41%, com uma maior dispersão dos dados e desvio padrão relativo (RSD) de 120,01%. No Verão, a média foi de 13,69% com dispersão de dados moderada e RSD de 59,15%. Destacando percentagens

mínimas de 0,22% em VB7 e máxima de 33,09% em VB8 para o inverno, enquanto foi observada no verão percentagem mínima de 0,16% em VB7 e máxima de 28,22% em VB14. Cabe destacar que o ponto VB7 apresentou percentagens baixas da fração lama nas duas estações (Figura 16).

Figura 16 – Granulometria da fração lama no estuário do rio Vaza Barris

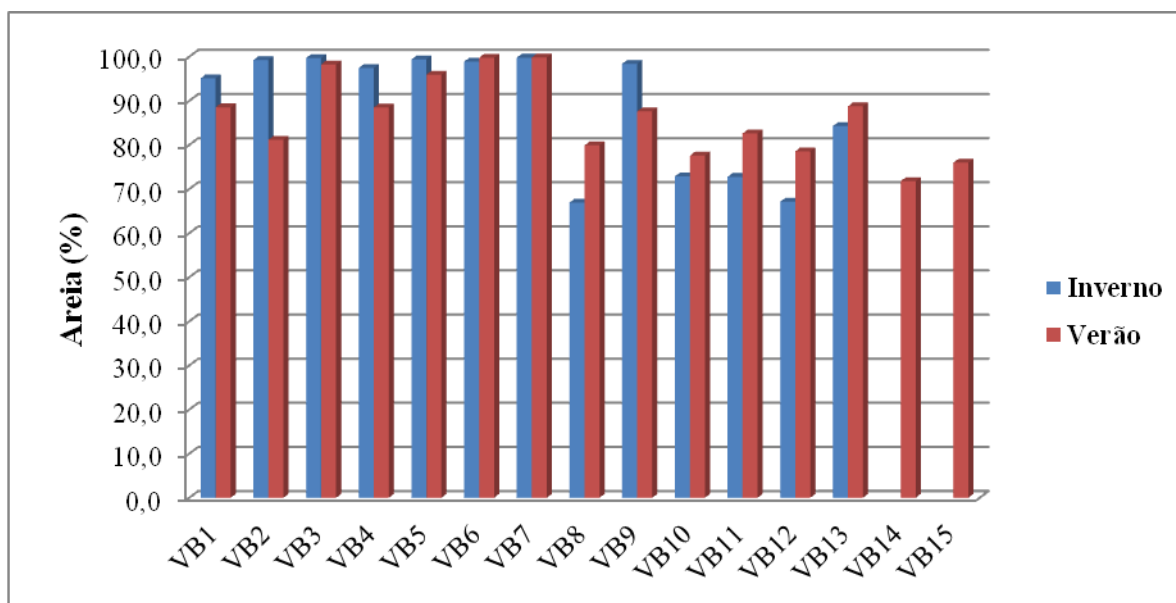


As menores percentagens de lama no inverno para o intervalo VB1 - VB7 podem ser justificadas pela localização dos pontos de amostragem, áreas próximas à desembocadura do rio, local de maior hidrodinâmica do estuário onde as correntes litorâneas são intensas, ocasionando a mobilidade dos bancos de areia e possível arraste da fração mais fina do sedimento, uma vez que essa granulometria, dependente também da intensidade e velocidade das correntes e profundidade da coluna d'água (FROEHNER & MARTINS, 2008; SANTOS, 2012).

Mesmo em estações distintas, a distribuição granulométrica apresentou boa reprodutividade para os pontos VB8, VB10, VB11, VB12 e VB13, localizados distantes da desembocadura do rio. Esses apresentaram maiores percentagens de lama mesmo no período chuvoso, período de grande vazão fluvial. Os pontos VB14 e VB15 não foram amostrados no inverno, porém apresentaram boas percentagens de lama no verão, 28,22% e 24,04%, respectivamente. Em relação à reprodutividade nos pontos, cabe destacar o ponto VB2, que apresentou no verão uma percentagem 20 vezes maior do que a apresentada no inverno. A fração lama não apresentou variação significativa entre as duas estações (p -valor = 0,53).

Em relação aos teores de areia, estes apresentaram valores médios de 88,59%, com RSD de 15,45% no inverno e 86,31% com RSD de 10,51% no verão. O inverno apresentou percentagem mínima de 66,91% em VB8 e máxima de 99,78% em VB6. O verão exibiu mínima de 71,78% em VB14 e máxima de 99,84 em VB7 (Figura 17).

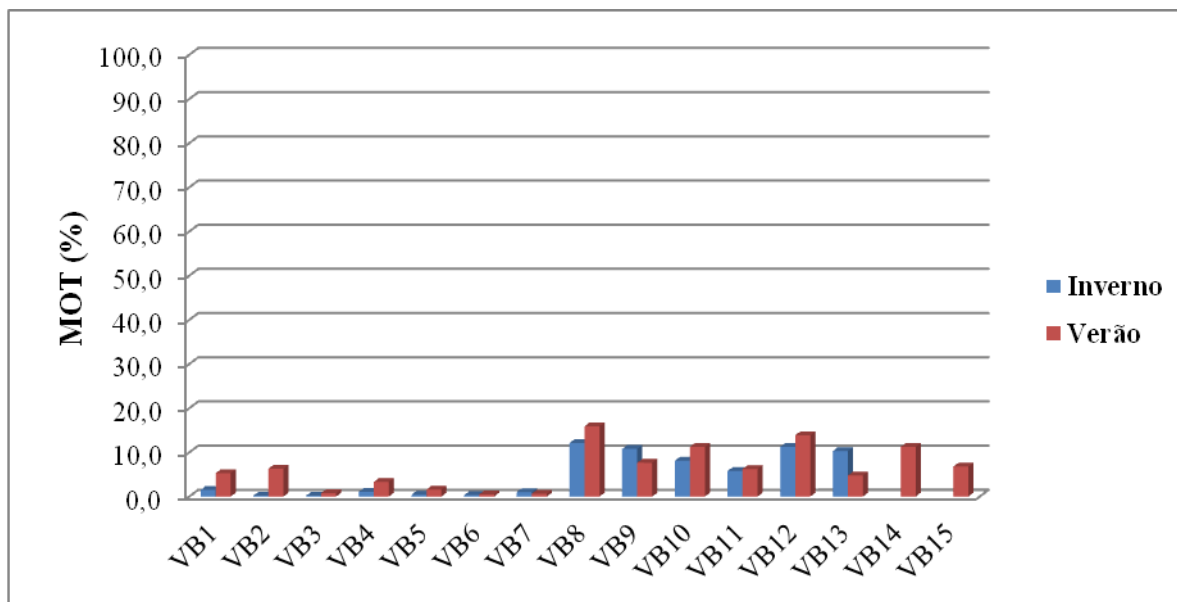
Figura 17 – Granulometria da fração areia no estuário do rio Vaza Barris



Observando a distribuição granulométrica no estuário (Figuras 16 e 17), é possível perceber que os pontos em que foram obtidas altas percentagens de areia apresentaram baixas percentagens de lama. O conhecimento dos teores dessas frações pode indicar o grau de acumulação do material orgânico no sedimento, uma vez que estes se adsorvem mais facilmente a partículas mais finas.

5.3 MATÉRIA ORGÂNICA - MO

O material orgânico (MO) contido no sedimento não apresentou variação significativa para o grau de confiabilidade de 0,05 (p -valor = 0,30) entre as duas estações. Nos resultados da análise de MO, foram encontradas percentagens médias de 4,85% também apresentando alta dispersão de dados, acompanhando os resultados para o teor de lama com RSD de 120,17% no inverno e média de 6,40% com RSD 71,76% no verão. A percentagem mínima foi de 0,18% em VB3 e máxima de 12,10% em VB8 observadas no inverno, enquanto no verão foi observada mínima de 0,48% em VB6 e máxima de 15,89% em VB8 (Figura 18).

Figura 18 - Percentagens de MO ao longo das estações no estuário do rio Vaza Barris

Dentre os pontos amostrados, os que apresentaram os maiores teores de MO foram os amostrados no verão, com exceção dos pontos VB7, VB9 e VB13 que apresentaram as maiores percentagens no inverno. Também é possível observar que os pontos com maior teor de MO para as duas estações, foram os amostrados em pontos mais distantes da desembocadura do rio VB8 – VB15. Dos pontos coletados no estuário, 69,23% daqueles amostradas no inverno e 93,33% no verão foram consideradas ricas em MO por apresentarem percentagens > 0,5% (GOMES & AZEVEDO, 2003; ALEXANDRE et al., 2006).

Observando a distribuição granulométrica da fração lama e as percentagens de MO no estuário, foi possível perceber a correlação forte positiva ($r \leq 0,8$) existente entre as duas, tal que os pontos que apresentaram os maiores teores de MO, também apresentaram as maiores percentagens de lama. Isso deve-se ao fato de que a fração lama apresenta maior área superficial por unidade de massa, sendo bom adsorvente do conteúdo orgânico sedimentar (HU et al., 2009; ALEXANDRE et al., 2006; RAU et al., 2013; CAVALCANTE et al., 2007; THEVENON et al., 2011).

Através dos dados apresentados (Tabela 14), percebeu-se que a salinidade da água foi outro fator que contribuiu com a adsorção do material orgânico no sedimento, esse parâmetro pode aumentar sua capacidade de adsorção em até 22% (CAVALCANTE et al., 2008). Pode ser observado que os pontos que apresentaram aumento na salinidade entre as estações inverno e verão, apresentaram um aumento no teor de MO em até 97%, com exceção para os pontos VB7, VB9 e VB13 que apresentaram uma redução em seu teor.

Conforme Cavalcante et al. (2008), o aumento da salinidade da água, aumentou sua força iônica, ocasionando a precipitação do material orgânico no fundo do estuário com maior facilidade.

Tabela 14 – Principais características do sedimento do rio Vaza Barris

PONTOS	SALINIDADE (UPS)		LAMA (%)		MO (%)	
	INVERNO	VERÃO	INVERNO	VERÃO	INVERNO	VERÃO
VB1	33,35	34,52	4,90	11,48	1,51	5,29
VB2	28,99	34,64	0,77	18,83	0,20	6,30
VB3	31,03	34,97	0,32	1,76	0,18	0,76
VB4	30,65	34,77	2,58	11,51	1,07	3,30
VB5	30,45	35,41	0,62	4,08	0,38	1,57
VB6	29,50	35,80	1,12	0,23	0,32	0,48
VB7	27,90	35,81	0,22	0,16	1,01	0,63
VB8	26,54	33,18	33,09	20,11	12,10	15,89
VB9	23,70	33,23	1,62	12,39	10,77	7,64
VB10	21,53	32,62	27,15	22,43	8,11	11,24
VB11	18,33	30,16	27,25	17,42	5,77	6,24
VB12	28,16	33,21	32,89	21,45	11,26	13,88
VB13	26,69	31,77	15,74 ± 5,43 ^a	11,25	10,31 ± 1,13 ^a	4,78
VB14	--	29,98	--	28,22	--	11,25
VB15	--	28,94	--	24,04	--	6,78
RSD (%)	--	--	120,01	59,15	102,17	71,76

^a Média de triplicata; VB – Vaza Barris; MO – Matéria Orgânica; RSD – desvio padrão relativo

5.4 QUANTIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram calculados baseados no método dos parâmetros da curva analítica, que segundo Ribani et al. (2004) estatisticamente é o método mais confiável, pois outros métodos, como a relação sinal-ruído, por exemplo, picos maiores podem aumentar essa relação, resultando em LD e LQ mais baixos. Nesse trabalho os LD dos HA variaram entre 0,01 e 0,10 µg.g⁻¹ para *n*-C14 e *n*-C33 e os LQ variaram entre 0,04 e 0,30 µg.g⁻¹ também para *n*-C14 e *n*-C33. Os LD para os HPA variaram entre 0,03 ng.g⁻¹ para Naftaleno e Antraceno e 0,49 ng.g⁻¹ para o Indeno[1,2,3 - cd]pireno. Os valores de LQ variaram entre 0,09 ng.g⁻¹ e 1,49 ng.g⁻¹ para o Antraceno e Indeno[1,2,3 - cd]pireno.

O método utilizado mostrou-se preciso, apresentando recuperações entre 50,74 e 108,95% com média acima de 60% e desvio padrão relativo RSD de 18,8% para os HA. Os HPA apresentaram recuperações entre 45,46 e 163,0% com média acima de 100% e RSD de 28,31%. Os valores obtidos pelo método mostraram-se dentro dos valores recomendados pela literatura (SILVA et al, 2013; RIBANI et al, 2004).

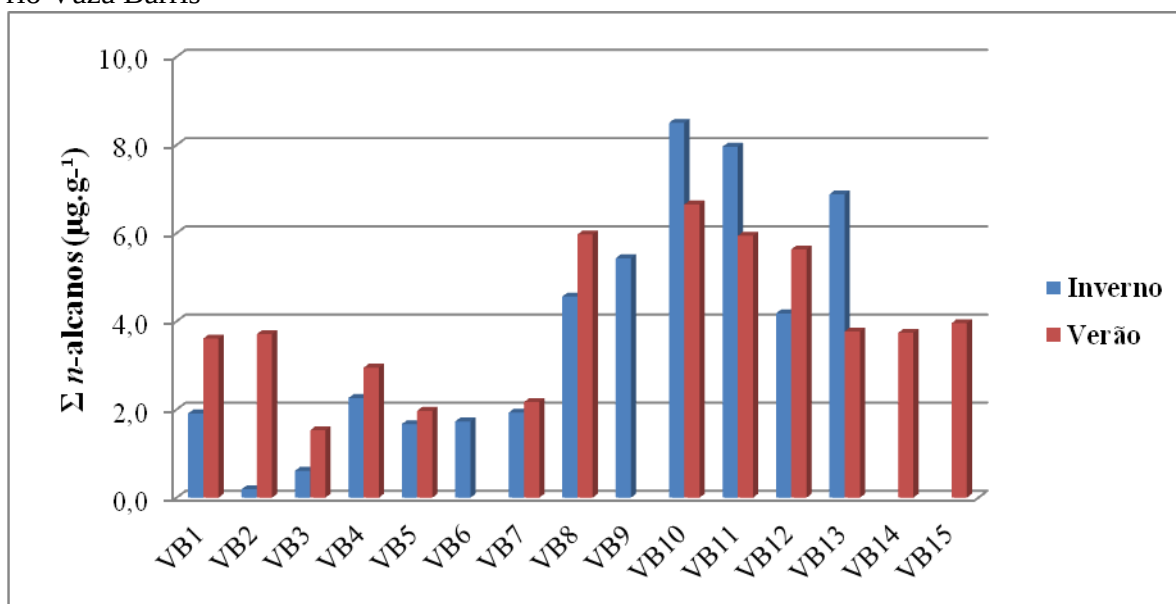
As curvas analíticas obtidas (APÊNDICE) mostraram boa linearidade na maioria dos casos, com coeficiente de correlação (r) e coeficiente de determinação linear (r^2) variando entre 0,99 – 0,999 indicando assim que o modelo de regressão linear foi adequado e que a equação de regressão é estatisticamente significativa, possuindo um bom ajuste.

Valores de coeficientes de correlação maiores que 0,999 são considerados evidência de um ajuste ideal dos dados em uma curva (SHABIR, 2003; JENKER, 1998). A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90 (ANVISA, 2003; INMETRO, 2003; RIBANI et al, 2004).

5.4.1 DISTRIBUIÇÃO DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS - HA

As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e seus isoprenóides variaram entre 0,19 $\mu\text{g g}^{-1}$ (VB2) a 8,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (VB10), ambos no inverno. Esses valores indicam pouca entrada de MO (especialmente antrópica). Os pontos VB10 e VB11 se destacaram dos demais por apresentarem as maiores concentrações no estuário, tanto no inverno 8,5 – 7,96 $\mu\text{g g}^{-1}$ quanto no verão 6,65 – 7,96 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 19). Em sedimentos superficiais, valores de concentração de hidrocarbonetos abaixo de 50,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para sedimento seco são considerados típicos de áreas não contaminadas (GOMES & AZEVEDO, 2003).

Figura 19 – Distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos e de seus isoprenóides no estuário do rio Vaza Barris



Os pontos que apresentaram as maiores concentrações de n -alcanos, VB10 e VB11 ambos localizados nas proximidades da cidade de São Cristóvão (Figura 14), também

apresentaram alta percentagem de lama e expressivo teor de MO, demonstrando o quanto esses dois parâmetros são fundamentais para avaliação da deposição dos hidrocarbonetos nesse ambiente (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004a).

Estes dados podem ser comprovados através da Matriz de correlação entre esses parâmetros, demonstrando uma correlação moderada positiva ($0,5 \leq r < 0,8$) entre *n*-alcanos e a fração lama e entre *n*-alcanos e a MO e correlação forte positiva ($0,8 \leq r < 1$) entre lama e MO (Tabela 15).

Tabela 15 – Matriz de correlação, *n*-alcanos, lama e MO

	<i>n</i> -alcanos	Lama (%)	MO (%)
<i>n</i> -alcanos	1,00	0,7	0,7
Lama (%)		1,00	0,8
MO (%)			1,00

Esses pontos, além de apresentarem as maiores concentrações, também se destacam pela comum predominância de cadeias carbônicas de números ímpares de carbono, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃ apresentando grande proporção do homólogo (*n*-C_{max}) *n*-C₂₉, características típicas de aporte biogênico terrestre, que possui na decomposição de ceras cuticulares de plantas vasculares suas principais contribuições, (Figura 20) e (Figura 21) (VOLKMAN et al., 1992; PILPH, 1985; NISHIGIMA et al., 2001; CHEN & GAO, 2008; TAROZO et al., 2010; MAIOLI et al., 2012).

Figura 20 – Distribuição das cadeias de *n*-alcanos em VB10, destaque para o homólogo *n*-C₂₉

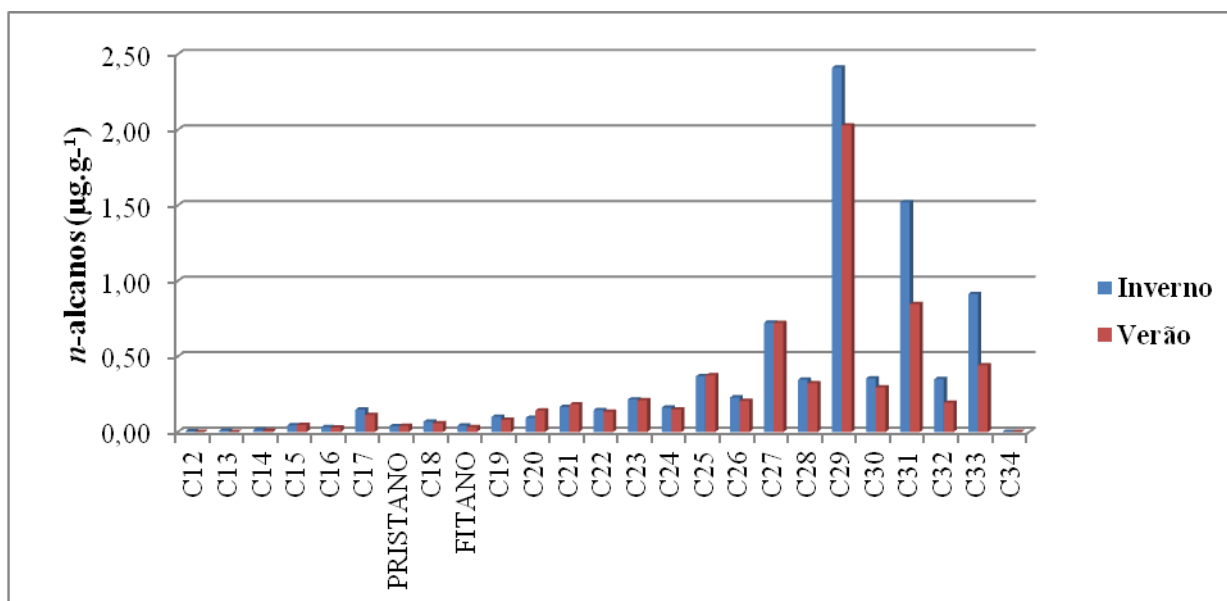
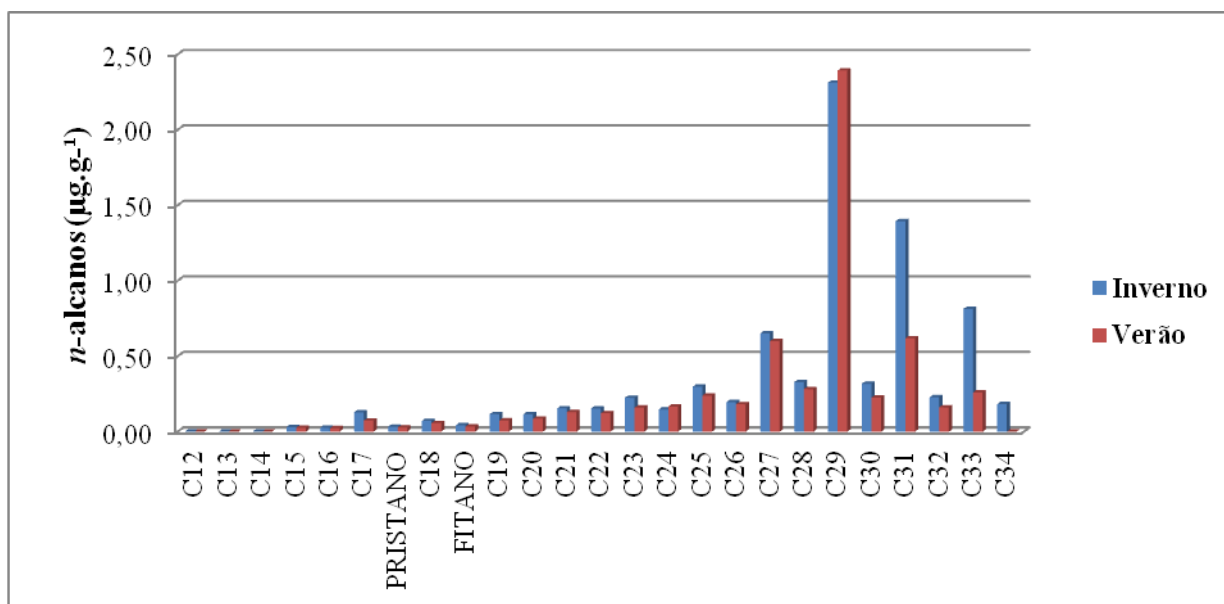


Figura 21- Distribuição das cadeias de *n*-alcanos em VB11, destaque para o homólogo *n*-C₂₉

O padrão de distribuição (cadeias predominante) apresentado pelos pontos VB10 e VB11 foi reproduzido na maioria dos pontos de amostragens, tanto no inverno quanto no verão, com exceção para VB2 e VB3 no inverno, que demonstraram distribuições diferentes, com baixa concentração de *n*-alcanos, provavelmente causada pela baixa percentagem de lama e MO nos referidos pontos (Tabela 16).

Tabela 16 - Concentrações de *n*-alcanos, homólogos (*n*-C_{max}) e cadeias predominantes

PONTOS	Σ <i>n</i> -alcanos (µg.g ⁻¹)		CADEIAS PREDOMINANTES		(n-C _{max})	
	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão
VB1	1,91	3,61	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB2	0,19	3,71	<i>n</i> -C ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₈ e <i>n</i> -C ₂₀	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₀	<i>n</i> -C ₂₉
VB3	0,61	1,53	<i>n</i> -C ₂₂ , <i>n</i> -C ₂₃ e <i>n</i> -C ₂₅	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₅	<i>n</i> -C ₂₉
VB4	2,26	2,95	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB5	1,67	1,97	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB6	1,73	^c	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	^c	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB7	1,93	2,17	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₀	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB8	4,56	5,97	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB9	5,43	^c	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	^c	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB10	8,5	6,65	<i>n</i> -C ₂₉ , <i>n</i> -C ₃₁ e <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB11	7,96	5,94	<i>n</i> -C ₂₉ , <i>n</i> -C ₃₁ e <i>n</i> -C ₃₃	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB12	4,18	5,63	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB13	6,88 ± 2,84 ^a	3,77	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	<i>n</i> -C ₂₉	<i>n</i> -C ₂₉
VB14	^b	3,74	^c	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	^c	<i>n</i> -C ₂₉
VB15	^b	3,96	^c	<i>n</i> -C ₂₇ , <i>n</i> -C ₂₉ e <i>n</i> -C ₃₁	^c	<i>n</i> -C ₂₉

^aMédia da triplicata; ^bNão amostrado; ^cNão analisado

Os valores obtidos nesse estudo foram comparados com valores encontrados da literatura no âmbito local, nacional e internacional. Os valores foram próximos aos encontrados em ambientes costeiros não estuarinos, os quais também foram diagnosticados com aporte biogênico terrestre, com contribuição de plantas superiores, devido a seu homólogos ($n\text{-C}_{29}$) e cadeias carbônicas predominantes (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004b; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; TOLOSA et al., 2009; HARVEY et al., 2013).

Mesmos os ambientes que apresentaram intervalos de concentrações superiores ao desse estudo, ainda foram caracterizados como ambientes não impactados por ações antrópicas, apresentando concentrações relativas de HA $< 100,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ de caráter biogênico terrestre, incluindo valores encontrados em outro estuário no mesmo estado (LIMA et al., 2012; NESER et al., 2012; COMMENDATORE et al., 2012; GUO et al., 2011; MAIOLI et al., 2010) (Tabela 17).

Tabela 17 – Concentrações de HA encontrados nesse trabalho e comparados com o descrito na literatura

ÁREA MONITORADA	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	REFERÊNCIA
Local		
Estuário do rio Vaza Barris, Brasil ($n = 30$)	0,19 - 8,5	Neste estudo
Estuário do rio Sergipe, Brasil ($n = 9$)	9,90 - 30,8	Lima et al. (2012)
Nacional		
Sistema estuário Mundaú-Manguaba, Brasil ($n = 4$)	27,8 – 139,5	Silva et al. (2013)
Lagoa da Conceição, Brasil (Um Testemunho 54 cm)	7,13 – 165,3	Bataglion et al. (2012)
Sistema estuário Mundaú-Manguaba, Brasil ($n = 25$)	0,39 - 43,83	Maioli et al. (2010)
Estuário do rio Paraíba do Sul, Brasil ($n = 6$)	6,40 - 94,27	Maioli et al. (2010)
Sistema estuarino de Laguna, Brasil ($n = 13$)	12,6 - 2.267,4	Tarozo et al. (2010)
Baía e estuário de Santos, Brasil ($n = 15$)	0,17 - 107,80	Medeiros & Bícego (2004a)
Canal de São Sebastião, Brasil ($n = 15$)	0,04 - 8,53	Medeiros & Bícego (2004b)
Internacional		
Mar Chukchi, Estados Unidos da América ($n = 6$)	0,65 - 5,20	Harvey et al. (2013)
Baía de Aliaga, Turquia ($n = 15$)	0,34 - 56,48	Neser et al. (2012)
Baía de Ushuaia, Argentina ($n = 10$)	0,30 - 14,6	Commendatore et al. (2012)
Rio Xihe, China ($n = 7$)	3,59 – 21,5	Guo et al. (2011)
Baía Cienfuegos, Cuba ($n = 17$)	2,25 – 7,25	Tolosa et al. (2009)
Baía Daya, China ($n = 9$)	32,0 - 276,0	Gao & Chem (2008)
Rio Chubut, Argentina ($n = 12$)	0,55 - 3,07	Commendatore & Esteves (2004)

n – Número de amostras

Alguns dos ambientes comparados apresentaram altas concentrações de HA $> 100 \mu\text{g.g}^{-1}$ Tarozo et al. (2010) e Bataglion et al. (2012), porém esses não mostraram características de ambiente poluído e sim de ambientes com alta concentração de HA com

aporte biogênico, possivelmente causados pela produção de micro-organismos ou derivados de plantas superiores. Os trabalhos de Medeiros & Bícago (2004a), Gao & Chem (2008) e Silva et al. (2013), apresentaram concentrações acima de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ e seus IRD indicaram características de aporte antrópico derivados de petróleo.

Os IRD utilizados para determinar o tipo de aporte de *n*-alcanos no referido estuário (Tabela 18) indicaram IPC variando entre 1,14 em VB5 a 5,25 em VB10 no inverno, e, entre 1,05 em VB3 a 4,44 em VB11 no verão. Com índices de IPC > 1 pode-se inferir que o aporte dos *n*-alcanos nas duas estações é biogênico (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004a).

Tabela 18 – Valores de IRD para os n-alcenos ($n\text{-C}_{12}$ - $n\text{-C}_{34}$) analisados

AMOSTRAGEM	IPC		RTA		BMM/AMM		Pri/Fit		$\Sigma n\text{-alcenos}/n\text{-C}_{16}$	
	INVERNO	VERÃO	INVERNO	VERÃO	INVERNO	VERÃO	INVERNO	VERÃO	INVERNO	VERÃO
VB1	1,52	2,39	2,88	19,7	0,29	0,16	0,93	1,54	53,72	111,77
VB2	^b	2,59	0,00	19,48	^b	0,14	^b	1,57	^b	113,47
VB3	^b	1,05	0,00	25,05	0,19	0,18	^b	^b	^b	^b
VB4	1,62	2,11	4,29	23,21	0,21	0,14	0,83	0,93	89,25	122,70
VB5	1,14	1,66	3,21	25,22	0,14	0,20	^b	^b	^b	84,62
VB6	1,35	^c	3,53	^c	0,20	^c	^b	^c	69,86	^c
VB7	1,64	1,15	4,90	23,82	0,15	0,19	^b	0,90	^b	97,02
VB8	3,54	3,68	12,39	21,25	0,09	0,06	^b	^b	168,64	^b
VB9	3,27	^c	12,81	^c	0,10	^c	0,97	^c	179,51	^c
VB10	5,25	4,06	15,83	17,98	0,08	0,09	0,91	1,23	263,22	226,62
VB11	4,92	4,44	15,91	16,36	0,08	0,07	0,75	0,81	302,12	254,61
VB12	3,40	3,85	11,79	23,21	0,12	0,08	1,07	0,98	143,55	234,45
VB13	4,21	2,62	13,38	21,47	0,09	0,12	0,95	0,90	218,97	160,49
VB14	^a	3,03	^a	14,77	^a	0,13	^a	0,93	^a	136,77
VB15	^a	3,39	^a	27,29	^a	0,11	^a	0,96	^a	160,56

^a Ponto não amostrado; ^b Não determinado; ^c Não analisado; $IPC = \frac{1}{2} \left[\frac{(n-C_{25}+n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}+n-C_{33})}{(n-C_{24}+n-C_{26}+n-C_{28}+n-C_{30}+n-C_{32})} + \frac{(n-C_{25}+n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}+n-C_{33})}{(n-C_{26}+n-C_{28}+n-C_{30}+n-C_{32}+n-C_{34})} \right]$;

$$RTA \left[\frac{n-C_{27}+n-C_{29}+n-C_{31}}{n-C_{15}+n-C_{17}+n-C_{19}} \right]$$

Em algumas amostras, como em VB2 e VB3 no inverno, não foi possível calcular o IPC por apresentarem concentrações de alguns *n*-alcanos não detectáveis pelo método. Vale destacar que os valores de IPC variaram no inverno entre 1,14 em VB5 e 5,25 em VB10, e entre 1,05 em VB3 e 4,44 em VB11 no verão. Podem-se destacar dentre os pontos amostrados no estuário, o VB10 no inverno e o VB11 no verão, que apresentaram IPC de 5,25 e 4,44 ($IPC > 4$), sendo considerados pontos em que a MO possui grande contribuição da decomposição de ceras de plantas, contribuição também suportada pelo RTA das amostras (GOMES & AZVEDO, 2003).

O RTA das amostras variou entre 2,88 em VB1 a 15,91 em VB11 no inverno, e entre 14,77 em VB14 a 27,29 em VB15 no verão. Esses valores indicam o predomínio de fontes terrígenas sobre as aquáticas ($RTA > 1$), característica que indica a predominância de *n*-alcanos de maior massa molecular, especificamente os *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁, corroborando com resultados da predominância do *n*-C₂₉ e mostrando que a entrada terrestre é realmente significativa (GOMES & AZEVEDO, 2003; CARREIRA et al., 2009).

Os valores da razão BMM/AMM variaram no inverno entre 0,08 em VB11 a 0,29 em VB1, e entre 0,06 em VB8 a 0,2 em VB5 no verão, corroborando com o indicativo do RTA, sugerindo maior contribuição terrestre ao sedimento ($BMM/AMM < 1$ indicando aporte de *n*-alcanos oriundos da decomposição de plantas superiores (COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; GAO & CHEN, 2008). Para a razão Σ alifáticos/*n*-C₁₆, os valores variaram entre 53,72 em VB1 a 302,12 em VB11 no inverno e 84,62 em VB5 a 254,61 em VB11 no verão. Isto sugere que os sedimentos não estão poluídos por fontes antrópicas e que o aporte possui participação biogênica significativa (GAO & CHEN, 2008).

A razão entre os isoprenóides Pristano e Fitano (Pri/Fit) também foi usada na compreensão do aporte da MO. Seus valores no inverno variaram entre 0,75 em VB11 e 1,07 em VB12 e entre 0,81 em VB11 e 1,57 em VB2 no verão. Esses valores são indicativos de hidrocarbonetos derivados de petróleo ($Pri/Fit \leq 1$) no entanto, os demais IRD apresentados (Tabela 19) indicam predominância de aporte biogênico. Assim, pressupõe-se que os baixos valores obtidos para esta razão podem ser atribuídos a um ambiente fortemente redutor, contribuindo para a formação de fitano fornecendo valores < 1 para esta razão (BATAGLION et al, 2012; MARTINS, 2005).

Tabela 19 – Resultados de IRD dos n-alcenos no estuário rio Vaza Barris

ÍNDICES E RAZÃO	VALORES ENCONTRADOS	INDICATIVO DO APORTE
IPC	> 1	Aponta para contribuições de aporte biogênico, derivados de plantas epicuticulares terrestre.
RTA	> 1	Indicou que o aporte terrestre é realmente predominante.
BMM/AMM	< 1	Indicativo de <i>n</i> -alcenos oriunda da decomposição de plantas superiores terrestres.
Σn -alifáticos/ C_{16}	> 50	Sugeriu que os sedimentos não estão poluídos por fontes antrópicas e que o aporte possui participação biogênica significativa.

5.4.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

As concentrações nos pontos amostrados variaram significativamente nas duas estações entre os valores abaixo do limite de quantificação do método $0,09 \text{ ng.g}^{-1}$ em VB5 e VB6 no inverno e VB3, VB4 e VB5 no verão a $410,4 \text{ ng.g}^{-1}$ em VB10 no verão. Os HPA também demonstraram boa correlação com os parâmetros MO e lama, contribuindo com a acumulação desses hidrocarbonetos no estuário. Os HPA, lama e MO apresentaram correlação moderada positiva ($0,5 \leq r < 0,8$). A lama e MO, como já demonstrado, apresentam correlação forte positiva ($0,8 \leq r < 1$) (Tabela 20).

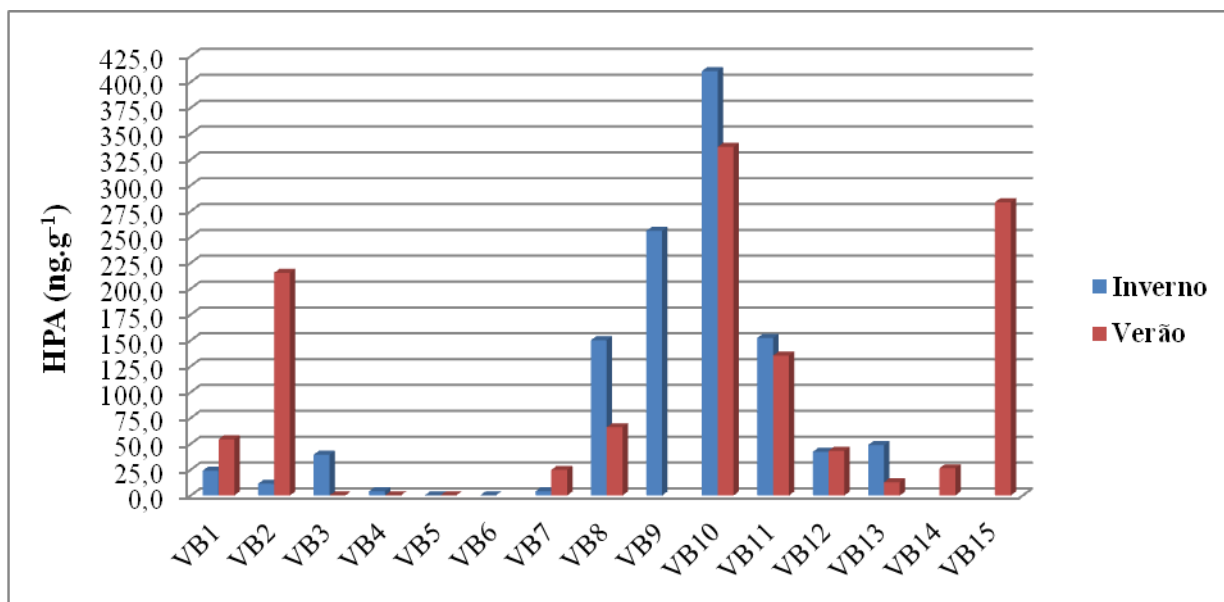
Tabela 20 - Matriz de correlação, HPA, lama e MO

	HPA	Lama (%)	MO (%)
HPA	1,00	0,5	0,5
Lama (%)		1,00	0,8
MO (%)			1,00

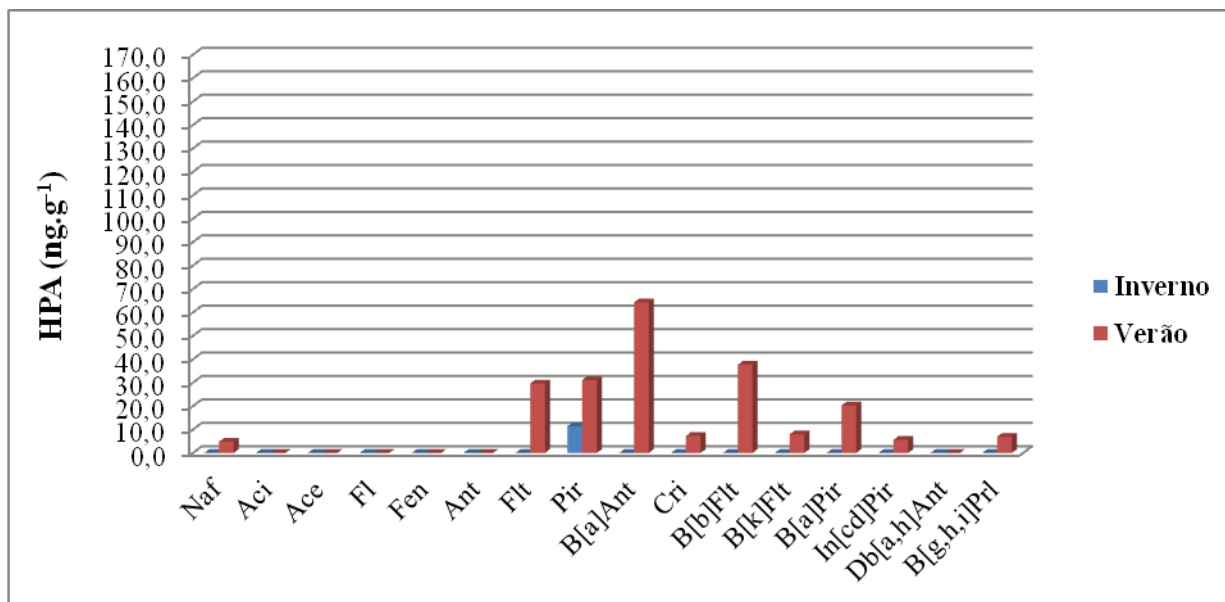
Dentre os pontos amostrados, destacam-se VB10 por apresentar a maior concentração nas duas estações, VB2 por apresentar no verão um aumento de quase 20 vezes

da concentração apresentada no inverno e por apresentarem concentrações expressivas VB9 e VB15 (Figura 21).

Tabela 21 – Distribuição dos HPA no estuário do rio Vaza Barris



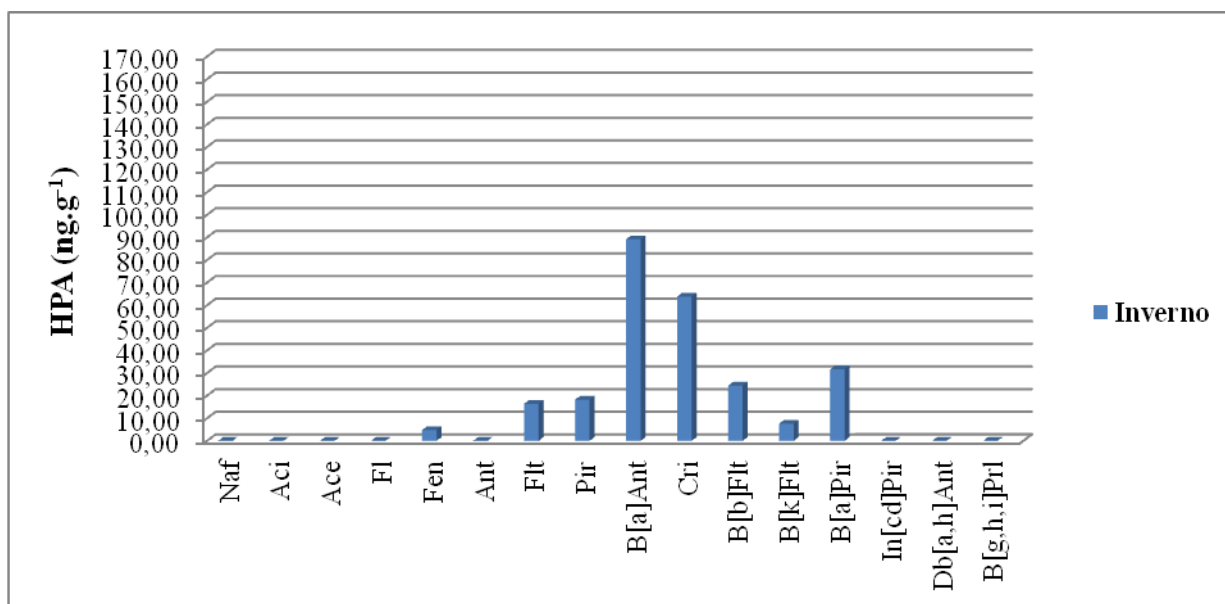
Dentre os pontos amostrados, os que apresentaram as maiores concentrações de HPA também apresentaram como característica comum à predominância de compostos de alta massa molecular, esse tipo de distribuição mostrou-se como padrão na maioria dos pontos analisados. Então foi realizada uma análise mais precisa nos pontos em destaque, para que seja estabelecido quais os HPA predominantes em cada ponto e assim definir seu real aporte (Figuras 22 a 25).

Figura 22 - Distribuição dos HPA em VB2

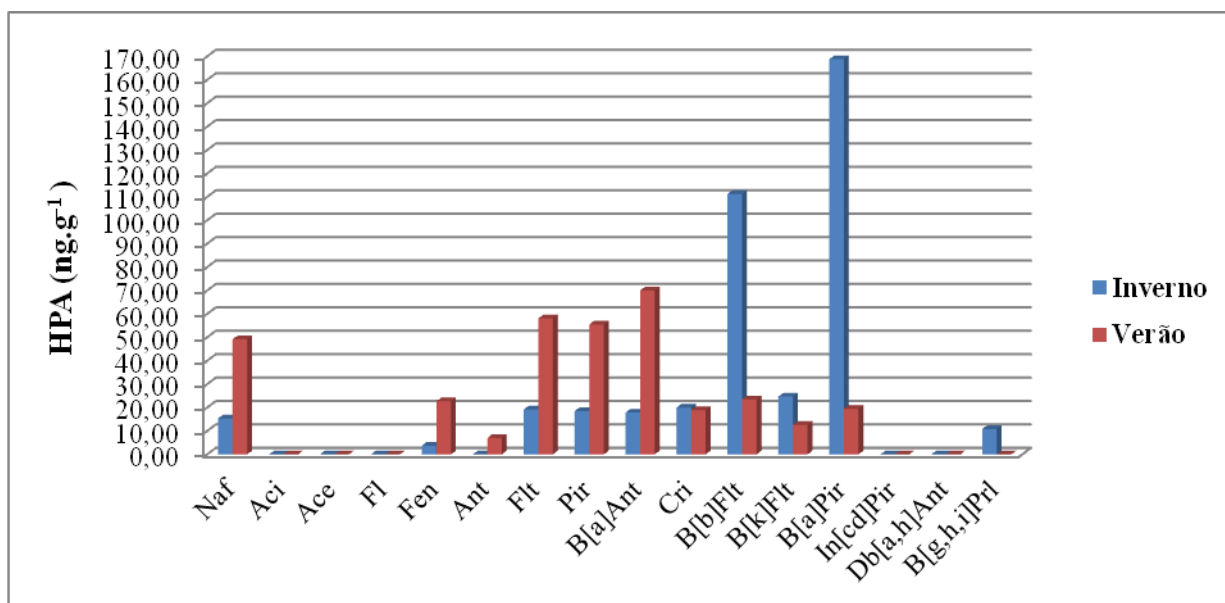
Em VB2 foi possível observar a predominância de compostos de alta massa molecular, e altas concentrações no verão, tendo como predominante o Benzo(a)antraceno. Apenas o Naftaleno foi quantificado como compostos de baixa massa molécula. Ainda no ponto supracitado, observou-se que a concentração de HPA no verão apresentou uma concentração quase 20 vezes maior que a concentração apresentada no inverno, variando de 11,4 ng.g⁻¹ a 215,2 ng.g⁻¹.

A discrepância nas concentrações apresentadas, também pode ser atribuída à presença de apenas 1 dos 10 composto apresentado no verão. No entanto, esse mesmo ponto apresentou um aumento de 24 vezes na percentagem da fração lama, 31 vezes no teor de MO e de 19 vezes na concentração de HA, corroborando com a matriz de correlação (Tabela 20) e destacando a relevância desses parâmetros na deposição dos hidrocarbonetos (GOMES & AZEVEDO, 2003).

O ponto VB9, somente foi analisado no inverno, devido à perda em análise da amostra da estação verão. Apresentou no somatório de todos os HPA concentração total de 255,97 ng.g⁻¹ no referido ponto, registrando a predominância do Benzo(a)antraceno composto de alta massa molecular e a presença do Fenantreno, como único composto de baixa massa molecular presente (Figura 23).

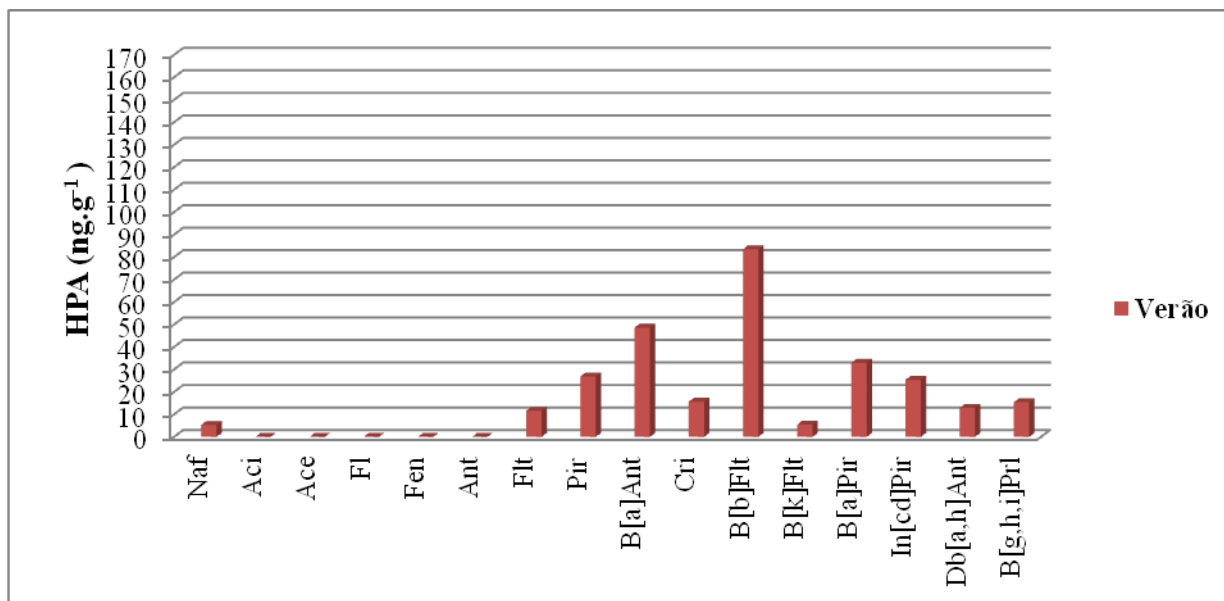
Figura 23 – Distribuição dos HPA em VB9

As concentrações totais de HPA em VB10 variaram entre 410,39 e 337,14 ng.g⁻¹ para o inverno e verão. Foi registrado a predominância do Benzo(a)pireno no inverno e Benzo(a)antraceno no verão. O Naftaleno, Fenantreno e Antraceno foram os únicos compostos de baixa massa molecular presentes neste ponto (Figura 24).

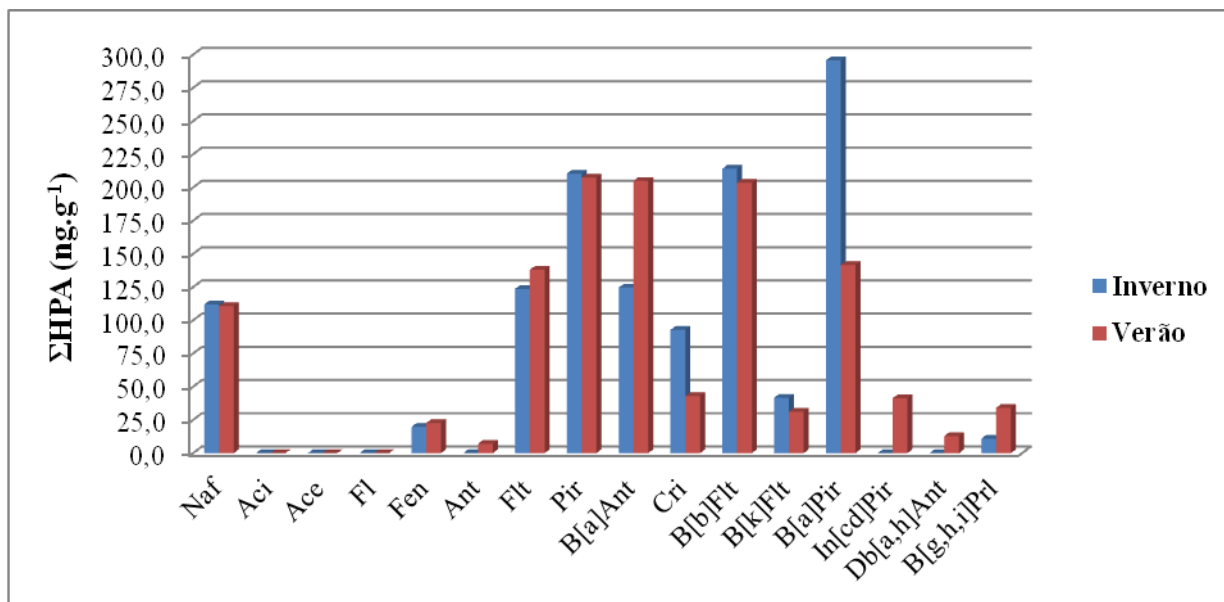
Figura 24 - Distribuição dos HPA em VB10

O ponto VB15 foi um dos pontos acrescentados na campanha do verão, apresentando no somatório de todos os HPA, concentração total de 283,6 ng.g⁻¹ tendo como composto predominante o Benzo(b)fluoranteno como HPA de alta massa molecular e somente o Naftaleno como composto de baixa massa molecular (Figura 25).

Figura 25 - Distribuição dos HPA em VB15



Analisando o somatório dos 16 HPA em todos os pontos no estuário (Figura 26), foi observado que os compostos de baixa massa molecular quase não foram registrados entre as estações, com exceção do Naftaleno, Fenantreno, Antraceno. Nessa análise é perceptível a predominância de compostos de alta massa molecular, registrando as maiores concentrações para Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(a)antraceno e Pireno. Esses compostos de alta massa molecular apresentam grande potencial carcinogênico e mutagênico (BEYER et al., 2010; CELINO & QUEIROZ, 2003; QUEIROZ, 2011).

Figura 26 – Somatório de todos os 16 HPA de todos os pontos do estuário do rio Vaza Barris

A alta concentração do Benzo(a)pireno e Benzo(a)antraceno, merece uma atenção especial, pois dentre os 16 HPA monitorados são considerados os mais tóxicos, além de serem classificados pela IARC e pela USEPA como genotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (MENICONI, 2007; DA LUZ, 2010).

No Brasil, como já visto, não há legislação que estabeleça padrões de qualidade para avaliar o efeito biológico relativo às concentrações de HPA em sedimento. Desse modo, se faz uso de valores orientados por órgãos e agências ambientais internacionais, *Environment Canada* do Canadá e NOAA dos Estados Unidos (Tabela 4) (QUEIROZ, 2011).

Os valores limítrofes estabelecidos pelo *Environment Canada* comparados com as concentrações de HPA no estuário, apontam em VB10 o Benzo(b)pireno no inverno e Naftaleno no verão, com concentrações acima do limite de PQT. No verão, VB9 também registrou o Benzo(a)antraceno com concentrações acima do mesmo limite. O limite de PQT determina o padrão da qualidade temporária do sedimento, compostos com valores acima do estabelecido, podem trazer riscos futuros ao ambiente (QUEIROZ, 2011).

Já com os valores limítrofes estabelecidos pelo NOAA, destaca-se no inverno o Naftaleno em VB8; Benzo(a)antraceno e Criseno em VB9; Naftaleno, Benzo(a)antraceno e Benzo(a)pireno em VB10; Benzo(a)antraceno e Benzo(a)pireno em VB11 e Naftaleno em VB12 com concentrações acima do TEL. O mesmo ocorreu no verão para o Benzo(a)antraceno em VB2; Naftaleno em VB8; Naftaleno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno e Benzo(a)antraceno em VB10; Benzo(a)antraceno em VB11; Naftaleno em VB12 e

Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno e Dibenzo[a,h]antraceno em VB15. O $\Sigma\text{HPA}_{\text{total}}$ para os pontos VB9 e VB10 no inverno e VB2, VB10 e VB15 no verão, também mostraram-se acima do TEL. O TEL (*threshold effects level*) é o limite de concentração onde acima dele pode haver risco potencial de efeitos adversos (QUEIROZ, 2011).

A ausência de alguns HPA de baixa massa molecular dentro da faixa de detecção pode ser causada por alterações térmicas na região estudada, uma vez que a mesma apresenta temperatura média anual de 30°C, com máxima de 37°C em janeiro e mínima de 23°C em julho. Temperaturas elevadas e intensa atividade solar podem provocar a degradação de compostos mais voláteis e menos persistentes, como os de baixa massa molecular. Fato que se comprovou no estuário por apresentar maiores concentrações no inverno, estação de menor temperatura e baixa incidência solar (SANTOS, 2011).

Os valores obtidos nesse estudo mostram-se superiores ao encontrado em outro estuário do mesmo estado, em estudo realizado por Santos (2011). Este estudo indicou um ambiente impactado por fontes petrogênicas e pirolíticas, porém não se encontra poluído por ter concentrações abaixo de 100,0 ng.g⁻¹. Os valores encontrados nesse estudo também foram comparados com valores encontrados na literatura no âmbito nacional e internacional (Tabela 22).

Tabela 22 - Concentrações de HPA encontrados nesse trabalho e comparados com o descrito na literatura

ÁREA MONITORADA	CONCENTRAÇÃO (ng.g ⁻¹)	REFERÊNCIA
Local		
Estuário do rio Vaza Barris, Brasil	0,09 - 410,4	Neste estudo
Estuário do rio Sergipe, Brasil	6,7 - 377,7	Santos, 2011
Nacional		
Estuário do rio Paraíba do Sul, Brasil	228,0 - 1814	Maiolli et al., 2011
Sistema estuário Mundaú- Manguaba, Brasil	221,0 - 1.243,0	Maiolli et al., 2011
Sistema estuário da Baía de Guaratuba, Brasil	1,5 - 3.270,0	Pietzsch et al., 2010
Sistema estuarino de Laguna, Brasil	1,1 - 250,1	Tarozo et al., 2010
Baía de Todos os Santos, Brasil	1,0 - 408,6	Celino & Queiroz, 2006
Canal de São Sebastião, Brasil	20,4 - 200,3	Medeiros & Bicego, 2004b
Baía e estuário de Santos Brasil	79,6 - 15.389,1	Medeiros & Bicego, 2004a
Internacional		
El-Tabbin, Egito	53,4 - 5.558,0	Havelcová et al., 2014
Keratsini–Drapetsona, Grecia	372,0 - 1.0374,0	Kapsimalis et al., 2014
Península da Malásia, Malásia	20,0 - 1.841,0	Retman et al., 2013
Mar Chukchi, Estados Unidos da América	129,0 - 974,6	Harvey et al., 2013
Oeste do mar da China, China	257,0 - 1.381,0	Deng et al., 2013

Sistema do rio Tuhai-Majia, China	311,7 - 3.736,3	Liu et al., 2012
Baía de Ushuaia, Argentina	nd - 120,0	Commendatore et al., 2012
Baía de Aliaga, Turquia	0,07 - 20,9	Neser et al., 2012
Delta do rio Pearl, China	52,7 - 717,0	Wang et al., 2010
Rio Huangpu, China	10,1 - 250,6	Liu et al., 2007
Estuário do rio Pearl, China	156,0 - 10.811,0	Chau, 2006

nd – Não detectado

Em virtude dos hidrocarbonetos apresentaram fontes variadas, para diagnosticar o seu aporte, foram utilizadas razões diagnósticas (Tabela 23) sugeridas por, Yunker et al. (2002), Meniconi (2000), Queiroz (2011) e Tobiszewski & Namiesnik (2012). No entanto, algumas dessas razões não foram eficazes, por não apresentarem hidrocarbonetos que a compõe detectáveis pelo método.

Tabela 23 - Resultado dos IRD para HPA no estuário do rio Vaza Barris

PONTOS	Flt / Pir		Naf/(Naf + Fe)		Flt/ Flt + Pir)		B[a]ant / Cri		B[a]ant / (B[a]ant + Cri)		Σ BMM / Σ AMM	
	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão
VB1	0,00	0,00	1,00	1,00	0,00	0,00	n.d	n.d	n.d	n.d	1,31	0,19
VB2	0,00	0,95	n.d	1,00	0,00	0,49	n.d	8,91	n.d	0,90	0,00	0,02
VB3	0,38	n.d	n.d	n.d	0,28	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,00	n.d
VB4	n.d	n.d	1,00	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
VB5	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
VB6	n.d	--	n.d	--	n.d	--	n.d	--	n.d	--	n.d	--
VB7	n.d	0,33	n.d	n.d	1,00	0,25	n.d	n.d	n.d	n.d	0,00	0,00
VB8	0,81	0,69	1,00	1,00	0,45	0,41	n.d	n.d	n.d	n.d	0,15	0,31
VB9	0,90	--	0,00	--	0,47	--	1,40	--	0,58	--	0,02	--
VB10	1,04	1,05	0,80	0,68	0,51	0,51	0,89	3,70	0,47	0,79	0,05	0,31
VP11	0,91	0,63	n.d	n.d	0,48	0,39	1,96	18,07	0,66	0,95	0,00	0,00
VB12	0,56	0,00	1,00	1,00	0,36	0,00	n.d	n.d	n.d	n.d	0,92	0,90
VB13	0,24	0,00	0,68	n.d	0,18	0,00	n.d	n.d	n.d	n.d	0,39	0,00
VB14	--	1,07	--	1,00	--	0,52	--	n.d	--	n.d	--	0,36
VB15	--	0,43	--	1,00	--	0,30	--	3,11	--	0,76	--	0,02

n.d – Não determinado em função da ausência do HPA usado para a razão

A razão Flt/Pir, segundo Sicre et al. (1987), é utilizada para diferenciar o aporte petrogênico (valores < 1) e pirolítico (valores > 1). As amostras do estuário no inverno, especificamente os pontos VB3, VB8, VB9, VB11, VB12 e VB13, apontam para um aporte petrogênico, enquanto o VB10 indicou aporte pirolítico. No verão, a mesma razão indicou para VB2, VB7, VB8, VB11 e VB15 fonte petrogênica e para VB10 e VB14 fonte pirolítica. Para esta razão, pode-se perceber que houve reprodutibilidade no diagnóstico para VB8 e VB11 como aporte petrogênico e VB10, aporte pirolítico nas duas estações.

Yunker et al. (2002) e Pies et al. (2008), utilizam a razão Naf/(Naf + Fe) que indica origem petrogênica quando apresenta valor menor do que 1 e, quando o valor se apresenta maior do que 1, indica origem pirolítica. Desse modo, essa razão indicou nas amostras de inverno, origem petrogênica em VB10 e VB13, e pirolítica, para os pontos VB1, VB4, VB8 e VB12. Para as amostras de verão, a razão indicou VB10 como origem petrogênica, enquanto em VB1, VB2, VB8, VB12, VB14 e VB15, aporte pirolítico, com reprodutibilidade no diagnóstico de aporte pirolítico para VB1, VB8 e VB12 e petrogênico para VB10 nas duas estações.

A razão Flt/(Flt + Pir) é empregada também com o objetivo de distinguir entre os aportes petrogênico, valores $< 0,4$, combustão de petróleo, com valores entre $0,4 - 0,5$ e combustão de biomassa para valores $> 0,5$ (YUNKER et al., 2002; DE LA TORRE-ROCHE et al., 2009; RAVINDRA et al., 2008). Com a aplicação dessa razão, no inverno houve indicativos de aportes petrogênico em VB3 e VB13, enquanto VB8, VB9, VB10, VB11 e VB12 e em VB7 ocorreu indicativo de aporte por combustão de biomassa. No verão, VB7 e VB15 foi indicado como aparente derrame de petróleo, enquanto VB2, VB8, VB10, VB11 e VB 14 como derivada da combustão de petróleo. Ocorrendo reprodutibilidade nas duas estações no diagnóstico para VB8, VB10 e VB11 como aporte pirolítico.

Parlanti (1990) sugere a razão B[a]Ant/Cri, onde o valor $< 0,4$ indica origem petrogênica e o valor $> 0,9$ indica fonte pirolítica. Sendo assim, foram observadas como fontes pirolíticas as amostras VB9, VB10 e VB11, no inverno, e VB2, VB10, VB11 e VB15, no verão, ocorrendo reprodutibilidade no diagnóstico para VB10 e VB11, em ambas as estações.

A razão B(a)Ant/(B(a)Ant + Cri) com valor $< 0,20$ é indicativo de aporte petrogênico; valor entre $0,20 - 0,35$ indica aporte por combustão de biomassa; e valor $>$

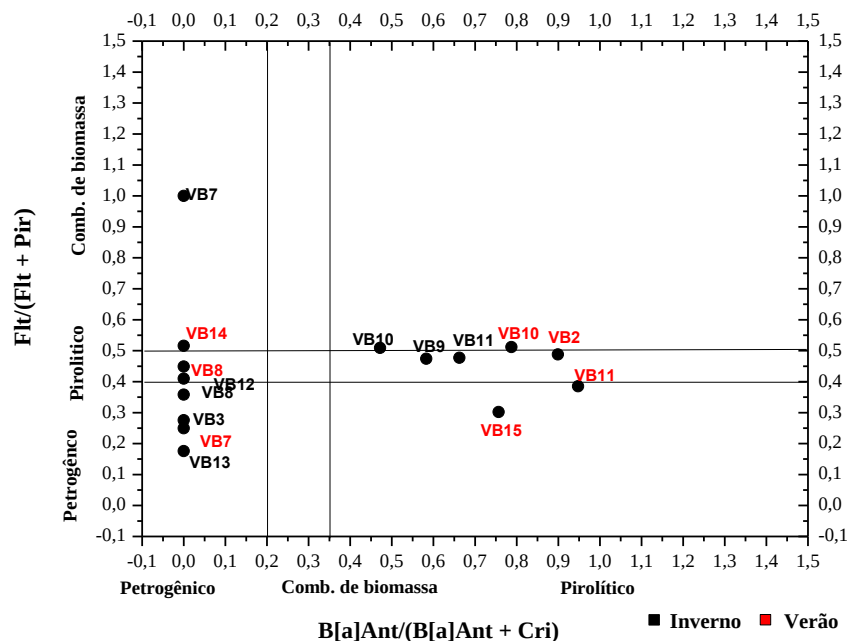
0,35 indica aporte pirolítico (AKYUZ & ÇABUK, 2010; OLIVEIRA et al., 2011). Nas amostras estudadas os valores para essa razão variaram entre 0,47 a 0,95, indicando aporte pirolítico.

A razão $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$, também utilizada no diagnóstico de hidrocarbonetos, quando apresenta valor < 1 , é indicativo de aporte pirolítico e valor > 1 é indicativo de aporte petrogênico (ZHANG et al., 2008). No inverno, esta razão indicou em VB1 um aporte petrogênico, enquanto em VB8, VB10, VB12 e VB13 aportes pirolíticos. No verão, houve somente indicativos de aportes pirolíticos nos pontos VB1, VB2, VB8, VB10, VB12, VB14 e VB15. Ocorreu reprodutibilidade no diagnóstico em VB8, VB10 e VB12 com indicativo de aporte pirolítico nas duas estações.

Considerando todos os IRD utilizados, 69,23% indicaram que as amostras possuem características de aporte pirolítico, 29,23% apontaram fonte petrogênica e apenas 1,54% como oriunda da combustão de biomassa. Mesmo com essas percentagens apontando para um maior aporte pirolítico, os resultados dessas razões mostraram-se divergentes em alguns dos pontos estudados.

Desse modo, para a obtenção de resultados mais conclusivos no que se refere ao aporte nesses pontos e, conseqüentemente, no estuário, optou-se por usar um diagrama de razões cruzadas entre $\text{B(a)Ant}/(\text{B(a)Ant} + \text{Cri})$ e $\text{Flt}/(\text{Flt} + \text{Pir})$, frequentemente utilizado para distinguir a mistura de aportes petrogênico, pirolítico e de combustão de biomassa (Figura 27) (YUNKER et al., 2002; MENICONI, 2007; TOBISZEWSKI & NAMIESNIK, 2012).

Figura 27 - Diagrama de razões cruzada entre $B(a)Ant/(B(a)Ant + Cri)$ e $Flt/(Flt + Pir)$



Considerando o diagrama da razão cruzada entre $B(a)Ant/(B(a)Ant + Cri)$ e $Flt/(Flt + Pir)$, foi possível distinguir os diferentes aportes nas duas estações. Pode-se notar que no inverno os pontos VB3, VB8 e VB13 apontam para um aporte petrogênico. Os pontos VB9 e VB11 no inverno indicaram aporte pirolítico. Os demais pontos no inverno apresentaram misturas de fontes, VB10 indicou mistura de aporte pirolítico e combustão de biomassa, VB7 apresentou uma evidente mistura de aporte petrogênico e combustão de biomassa e VB12 indicou a mistura de aporte pirolítico e petrogênico.

No verão, o ponto VB7 foi o único a indicar aporte petrogênico, assim como VB2 foi o único a indicar aporte pirolítico. Os demais pontos apresentaram uma mistura de fontes, VB8, VB11 e VB15 indicaram aporte petrogênico e pirolítico, VB10 indicou aporte pirolítico e combustão de biomassa e VB14 indicou aporte petrogênico e combustão de biomassa. Alguns pontos não puderam ser analisados pelo diagrama, graças à ausência dos HPA necessários para o uso das razões.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foi possível avaliar de forma quantitativa e qualitativa o aporte de Hidrocarbonetos Alifáticos (HA) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) no estuário do Rio Vaza Barris, através de sua distribuição espacial, verificando a ocorrência de alguns padrões de distribuição sazonal.

O sedimento estuarino mostrou-se rico em MO ($> 0,5\%$), sendo sua fonte muito variada, podendo provir de manguezais de suas margens fechadas, lixiviação urbana e de fontes autóctones. A fração lama apresentou-se fortemente correlacionada com a MO, que também apresentou uma forte correlação com os hidrocarbonetos, e por sua vez apresentou correlação moderada com a fração lama.

Baseado na distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos, podemos afirmar que o estuário do rio Vaza Barris apresenta fontes biogênicas de aporte terrestre. A grande maioria dos pontos amostrados nas duas estações registrou grande contribuição da decomposição de plantas terrestres superiores, exceto os pontos VB2 e VB3 no inverno, que demonstraram distribuições diferentes, com baixa concentração de *n*-alcanos, provavelmente causada pela baixa percentagem de lama e MO. Os pontos com maiores concentrações de *n*-alcanos estão situados próximos à cidade de São Cristóvão e foram registrados no inverno.

Os resultados dos IRD para os HA corroboraram com as hipóteses levantadas. Seu IPC assim como $\Sigma n\text{-alcanos}/n\text{-C}_{16}$ indicaram que o sedimento não possui contribuição de origem antrópica e nem sinais concretos de derrames de petróleo, mas sim de aporte biogênico. O RTA, assim como a razão BMM/AMM, possibilitou identificar no sedimento a predominância de aporte terrestre, provavelmente causada pela lixiviação continental.

Quanto aos HPA, sua distribuição também não foi homogênea, apresentando variações nas concentrações nos pontos, ao longo do estuário e durante as estações, registrando misturas de fontes. As maiores concentrações foram registradas no inverno, semelhante aos HA, destacando VB10, ponto próximo à cidade de São Cristóvão. Também houve concentrações expressivas em outros pontos ao longo do estuário.

Os pontos que registraram as maiores ou expressivas concentrações apresentaram características de mistura de aporte pirolítico e de combustão de biomassa, sendo observados, na maioria dos casos, a predominância de compostos de alta massa

molecular, tais como o Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(a)antraceno e Pireno, compostos estes derivados da combustão incompleta de combustíveis fósseis. Destaque para VB2, área do antigo porto de São Cristóvão, ora desativado, no entanto apresentou alta concentração de HPA no verão.

O estuário apresentou diferentes pontos com índices de aporte petrogênico em diferentes estações, porém, também apresentou forte tendência ao aporte pirolítico, retratando a mistura de fontes do estuário. As razões diagnósticas $B(a)Ant/(B(a)Ant + Cri)$ e $Flt/(Flt + Pir)$ indicaram diversidade no aporte, ou seja, corroboram com o diagnóstico de mistura de fontes (petrogênica, pirolítica e de combustão de biomassa).

A predominância do aporte pirolítico pode ser justificada devido à região estuarina em estudo ser um local de recreação, e também utilizado para práticas de pesca e navegação marítima de média e de pequeno porte. O tráfego terrestre e queimadas também contribuem com esse aporte, que pode ser direto (derrame de óleo) ou indireto, pela deposição atmosférica, lixiviação e derrames de córregos no estuário. Pode-se supor que os pontos “isolados” com IRD de fontes petrogênicas não provem de derrame de óleo ou vazamentos de combustíveis, uma vez que também não foram registrados na área IRD de aporte petrogênico para os HA e as concentrações estão abaixo do esperado de um ambiente poluído.

A distribuição de HPA no estuário apresentou concentrações expressivas de alguns dos 16 monitorados, sendo esses classificados pela IARC como genotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos. Tanto as concentrações individuais de alguns dos compostos, quanto o ΣHPA_{total} , registraram níveis de concentração acima do TEL (NOAA) e PQT (*Environment Canada*), podendo resultar em riscos futuros ao ambiente, assim com risco potencial de efeitos adversos, evidenciando assim um real impacto no ambiente.

Por fim, devido à vulnerabilidade do estuário do rio Vaza Barris, característica natural do sistema, e das atividades exercidas em seu entorno, pode-se caracterizá-lo como um ambiente pouco impactado por ações antrópicas e de aporte biogênica, onde ocorrem misturas de fontes. Destaca-se o aporte pirolítico. Suas características sedimentares, assim como teores de MO e teores de lama, podem garantir que a entrada de poluentes orgânicos ao sedimento fiquem registradas nesse compartimento ambiental e através do uso de marcadores geoquímicos, como os que aqui foram apresentados,

poderá ser possível acompanhar de forma preventiva o nível de impacto sofrido por esse sistema, sendo uma ferramenta importante e eficaz no monitoramento ambiental.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI, S., RAOUFI, Z., FAGHIRI I., SAVARI, A., NIKPOUR, Y., MANSOURI, A. **Contamination levels and spatial distributions of heavy metals and PAHs in surface sediment of Imam Khomeini Port, Persian Gulf, Iran.** *Marine Pollution Bulletin*, 71, 12, 336-345, 2013.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Resolução RE nº 899*, de 29/05/2003
- AKYÜZ, M., ÇABUK, H. **Gaseparticle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey.** *Science of the Total Environment*, 408, 5550 - 5558, 2010.
- ALDARONDO-TORRES, J. X., SAMARA, F., MANSILLA-RIVERA, I., AGA, D. S., RODRÍGUEZ-SIERRA, C. J. **Trace metals, PAHs, and PCBs in sediments from the Jobos Bay area in Puerto Rico.** *Marine Pollution Bulletin* 60, 1350 –1358, 2010.
- ALEIXO, L. A. G., TACHIBANA, T., CASAGRANDE, D. **Formas de introdução de óleo no ambiente aquático.** *Revista Integração*, n. 49, 2007.
- ALEXANDRE, M. R., HUANG, Y., MADUREIRA, L. A. S. **Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil.** *Geochimica Brasiliensis*, 20, 2, 208-218, 2006.
- ALMEIDA, M. A. B., SCHWARZBOLD, A. **Avaliação Sazonal da Qualidade das Águas do Arroio da Cria Montenegro, RS com Aplicação de um Índice de Qualidade de Água (IQA).** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, 8, 1, 81 - 97, 2003.
- ALVES, J. P. H. **Rio Sergipe entorno de Aracaju. In: Rio Sergipe: importância, vulnerabilidade e preservação.** Aracaju: OS Editora, 2006.
- ARREBOLA, J. P., PUMAREGA, J., GASULL, M., FERNANDEZ, M. F., MARTIN-OLMEDO, P., MOLINA-MOLINA, J. M., FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M., PORTA, M., OLEA, N. **Adipose tissue concentrations of persistent organic pollutants and prevalence of type 2 diabetes in adults from Southern Spain.** *Environmental Research*, 122, 31–37, 2013.
- BAIRD, C., CANN, M. **Química ambiental.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 844 p. 2002
- BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. – **Poluição marinha.** 440p - Rio de Janeiro: Interciência, 2008.
- BATAGLION, G. A., PUHL, P. R., RAU, M., DAMATTO, S. R., MADUREIRA, L. A. S. **Avaliação de Compostos Lipídicos em Ambiente Anóxico da Lagoa da Conceição, Ilha de Santa Catarina, Brasil.** *Revista Virtual de Química*, 4, 4, 474 - 489, 2012.
- 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*, 47, 77– 90, 1998.
- BERREDO, J. F., COSTA, M. L., PROGNE, M. DO P. S. **Efeitos das variações sazonais do clima tropical úmido sobre as águas e sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim, costa nordeste do Estado do Pará.** *Acta Amazonica*, 38, 3, 2008.
- BETTIN, S. M., FRANCO, D. W. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em aguardentes.** *Ciência Tecnologia e Alimentos*, Campinas, 25, 2, 234 - 238, 2005.
- BEYER, J., JONSSON, G., PORTE, C., KRAHN, M. M., ARIESE, F. **Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review.** *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 30, 224 - 244, 2010.

BRESCIANI, L. F. V. **Avaliação da Composição Orgânica dos Sedimentos de Fundo da Lagoa da Conceição – Ilha de Santa Catarina – SC.** Santa Catarina, 131p. 1998. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, SC. Santa Catarina, 1998.

BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIERRAD, C., GARRIGUES, P. **Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary.** *Marine Chemistry*, 58, 85 - 97, 1997.

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

CARREIRA, R. S., ARAÚJO, M. P., COSTA, T. L. F., SPÖRL, G., KNOPPERS, B. A. **Lipids in the sedimentary record as markers of the sources and deposition of organic matter in a tropical Brazilian estuarine - lagoon system.** *Marine Chemistry*, 127 1–11, 2011.

CARREIRA, R. S.; RIBEIRO, P. V.; SILVA, C. E. M. **Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro.** *Química. Nova*, 32, 7, 1805 - 1811, 2009.

CARRERAS, H. A., CALDERÓN-SEGURA, M. E., GÓMEZ-ARROYO, S., MURILLO-TOVAR M. A., AMADOR-MUÑOZ, O. **Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba, Argentina.** *Environmental Pollution*, 178, 403 - 410, 2013.

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

CARVALHO, M. E. S., FONTES, A. L. **A Carcinicultura no Espaço Litorâneo Sergipano.** *Revista da Fapese*, 3, 1, 87-112, 2007.

CASTILLO, M. L. A., ALONSO, E. V., CORDERO, M. T. S., PAVÓN, J. M. C., DE TORRES, A. G. **Fractionation of heavy metals in sediment by using microwave assisted sequential extraction procedure and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Microchemical Journal*, 98, 234 - 239, 2011.

CAVALCANTE, R. M. **Otimização de metodologia de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza.** Fortaleza, CE 130p. 2007. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal do Ceará, CE. Ceará, 2007.

CAVALCANTE, R. M., LIMA, D. M., 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*, 31, 6, 1371-1377, 2008.

CAVALCANTE, R. M., SOUSA, F. W., NASCIMENTO, R. F., SILVEIRA, E. R., VIANA, R. B. **Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil.** *Science of the Total Environment*, 414, 287 - 292, 2012.

CAVALCANTE, R. M., SOUSA, F. W., NASCIMENTO, R. F., SILVEIRA, E. R., FREIRE, G. S.S. **The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments.** *Journal of Environmental Management*, 91, 328 - 335, 2009.

CAVALCANTE, R. M., SOUSA, F. W., NASCIMENTO, R. F., SILVEIRA, E. R., VIANA, R. B. **Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil.** *Science of the Total Environment*, 414, 287 - 292, 2012.

CELINO, J. J., QUEIROZ, A. F. S. **Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia.** *Revista Escola de Minas*, 59, 3, 265-270, 2006.

CHARLES, F., NOZAIS, C., PRUSKI, A. M., BOURGEOIS, S., MÉJANELLE, L., VÉTION, G., RIVIÈRE, B., COSTON-GUARINI, J. **Ecodynamics of PAHs at a peri-urban site of the French Mediterranean Sea.** *Environmental Pollution*, 171 256 – 264, 2012.

CHAU, K. W. **Persistent organic pollution characterization of sediments in Pearl River estuary.** *Chemosphere*, 64 1545 - 1549, 2006.

CHEN, C. W.; CHEN, C. F. **Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan.** *Marine Pollution Bulletin* 63 417 - 423, 2011.

CHRISTENSEN, J. H., TOMASI, G., SCOFIELD, A. L., MENICONICO, M. F. G. **A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.** *Environmental Pollution* 158 3290 – 3297, 2010.
Ciência Rural, Santa Maria, 35, 3, 748 -755, 2005.

COMMENDATORE, M. G., ESTEVES, J. L. **Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina).** *Marine Pollution Bulletin* 48 910 - 918, 2004.

COMMENDATORE, M. G., NIEVAS, M. L., AMIN, O., ESTEVES, J. L. **Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina).** *Marine Environmental Research* 74 20 – 31 2012.

CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Resolução nº 344, de 25 de março de 2004, 56-57p. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=445>> com acesso em 16 de Julho de 2014.

COTTA, J. A. O., REZENDE, M. O. O., LANDGRAF, M. D. **Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados.** *Química Nova*, 32, 8, 2026 -2033, 2009.

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

CULOTTA, L., DE STEFANO, C., GIANGUZZA, A., MANNINO, M. R., ORECCHIO, S. **The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy).** *Marine Chemistry* 99 117 - 127, 2006.

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

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

DAY, J., H. (ed.) (1981). **Estuarine ecology with particular reference to southern Africa.** A. A. Balkema, Rotterdam: 411pp. 1981.

- DE LA TORRE-ROCHE, R. J., LEE, W., CAMPOS-DÍAZ, S. I. **Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region.** *Journal of Hazardous Materials* 163 946 - 958, 2009.
- 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*, 50, 1223 - 1232, 2005.
- DENG, W., LI, X. G., LI, S. Y., MA, Y. Y., ZHANG, D. H. **Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis.** *Marine Pollution Bulletin*, 70 266 - 273, 2013.
- DINDERER, M. **From gullies to mountain belts: A review of sediment budgets at various scales.** *Sedimentary Geology*, 280, 21-59, 2012.
- DONG, T. T. T., LEE, B. **Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea.** *Chemosphere*, 74 1245 - 1253, 2009.
- EISLER, R. **Polycyclic aromatic hydrocarbon hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review.** *Contaminant Hazard Reviews Biological Report*, 85 1, 1 – 11, 1987.
- EMBRAPA. **Métodos de extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostra de solo, sedimento e lodo** / QUEIROZ, S. C. N., FERRACINI, V. L., DE SOUZA, D. R. C. – Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1516-4691, 2009.
- EMÍDIO, E. S., DÓREA, H. S. **Comparação entre as extrações ultra-som e Soxhlet para determinação de alcanos em sedimentos ambientais.** *Scientia Plena* 6, 0, 97202, 2010.
- ENVIRONMENTAL CANADA. **Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life.** Disponível em <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/psl1-lsp1/hydrocarb_aromat_polycycl/index-eng.php> com acesso em 16 de Julho de 2014.
- FAVROD, N. **Determinação de hidrocarbonetos do petróleo dissolvidos e / ou dispersos nas águas do complexo estuarino da Bacia do Pina – Bacia portuária (Porto do Recife).** Recife – PE. 45p. 2012. Monografia (Graduação). Centro de Ciências Biológicas. Bacharelado em Ciências Biológicas. Universidade Federal de Pernambuco , PE. Pernambuco, 2012.
- FILHO, P. J. S., DA LUZ, L. P., BETEMPS, G. R., CARAMÃO, E. B. **Evaluation of surface sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the “Saco do Laranjal” – (Patos Lagoon, Brazil).** *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1933 - 1937, 2012.
- FROEHNER, S., MARTINS, R. F. **Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba.** *Química Nova*, 31, 8, 2020 - 2026, 2008.
- GAO, X., CHEN, S. **Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 80 95 - 102, 2008.
- GIGER, W., STURM, M., STURM, H., SCHAFFNER, C. **$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Ratios in organic matter and hydrocarbons extracted from dated lake sediments.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research BS* 394-397, 1984.
- GOMES, A. O., AZEVEDO, D. A. **Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Tropical Recent Sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 3, 358-368, 2003.

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

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

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

HASSAN, J., IZADI, M., HOMAYONNEJAD, S. **Application of Low Density Homogeneous Liquid-Liquid Extraction Combined with GC for TPH and PAH Determination in Semi-micro Solid Samples.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24, 4, 639 - 644, 2013.

HAVELCOVÁ, M., MELEGY, A., RAPANT, S. **Geochemical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments of El-Tabbin, Egypt.** *Chemosphere*, 95, 63 - 74, 2014.

HORTELLANI, M. A., SARKIS, J. E. S., ABESSA, D. M. S., SOUSA, E. C. P. M. **Avaliação da contaminação por elementos metálicos dos sedimentos do estuário Santos – São Vicente.** *Química Nova*, 31, 1, 10-19, 2008.

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

HU, L., GUO, Z., FENG, J., YANG, Z., FANG, M. **Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China.** *Marine Chemistry* 113 197 - 211, 2009.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

IARC. (International Agency for Research on Cancer). **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures.** Volume 92. Disponível em <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/index.php>> com acesso em 16 de Julho de 2014.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Censo populacional, 2010** Disponível em <<http://www.censo2010.ibge.gov.br> com> acesso 17 de Julho de 2014.

IRIS. (Integrated Risk Information System). Compare IRIS Values. Disponível em <http://www.epa.gov/iris/search_keyword.htm> com acesso em 17 de Fevereiro de 2014.

IUPAC. (International Union of Pure and Applied Chemistry). Disponível em <<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/>> com acesso em 17 de Fevereiro de 2014.

JESUS, H. C., COSTA, E. A., MENDONÇA, A. S. F., ZANDONADE, E. **Distribuição de metais pesados em sedimentos do sistema estuarino da ilha de Vitória-ES.** *Química Nova*, 27, 3, 378-386, 2004.

JENKE, D. R. **Chromatographic Method Validation: A Review of Current Practices and Procedures. Part II. Guidelines for Primary Validation Parameterst.** *Instrumentation Science & Technology*, 26, 1 19 - 35, 1998.

- LOCATELLI, M. A. F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na Bacia do rio Atibaia.** 2006. 86p. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. São Paulo, 2006.
- KALANTZI, I., SHIMMIELD, T. M., PERGANTIS, S. A., PAPAGEORGIU, N., BLACK, K. D., KARAKASSIS, I. **Heavy metals, trace elements and sediment geochemistry at four Mediterranean fish farms.** *Science of the Total Environment*, 444, 128-137, 2013.
- KALLENBORN, R. **Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63, 100 - 107, 2006.
- KENNICUTT, M. C., BROOKS, J. M., McDONALD, T. J. **Origins of hydrocarbons in Bering Sea sediments-I. Aliphatic hydrocarbons and fluorescence.** *Organic Geochemistry*, 17, 1, 75-83, 1991.
- KILLOPS, S. D., MASSOUD, M. S., SCOT, A. C. **Biomarker characterisation of an oil and its possible source rock from off shore Korea Bay Basin.** *Applied Geochemistry*, 6, 143-157, 1991.
- KILLOPS, S., KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry.** Ed. Blackwell Publishing Ltd, 2nd ed. 2005.
- KLAASSEN, C. D. Casarett & Doull's Toxicology - **The Basic Science of Poisons.** New York: McGraw-Hill. 2001.
- KUCUKSEZGIN, F., PAZI, L.I., GONUL, T. **Marine organic pollutants of the Eastern Aegean: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Candarli Gulf surficial sediments.** *Marine Pollution Bulletin*, 64, 2569 – 2575, 2012.
- LACERDA, L. D. **Biogeoquímica de contaminantes no antropoceno.** *Oecologia Brasiliensis*, 11, 2, 297-301, 2007.
- LEE, B. K., DONG, T. T. T. **Effects of road characteristics on distribution and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust of Ulsan, Korea.** *Journal of Hazardous Materials*, 175, 540 - 550, 2010.
- LEITE, N. F., PERALTA-ZAMORA, P., MARCO TADEU GRASSI, M. T. **Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil.** *Journal of Environmental Sciences*, 23, 6, 904 – 911, 2011.
- LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica: Princípios, técnicas e métodos.** Rio de Janeiro CPRM, 1998.
- LIMA, M. B. **Distribuição e quantificação de hidrocarbonetos em sedimentos do estuário do rio Sergipe.** São Cristovão, 2012. 92p. Dissertação (Mestrado) - Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, SE. Sergipe, 2012.
- LIMA, M. B., FEITOSA, E. A., EMÍDIO, E. S., DÓREA, H. S., ALEXANDRE, M. R. **Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system.** *Marine Pollution Bulletin*, 64, 1721 - 1725, 2012.
- LIU, F., LIU, J., CHEN, Q., WANG, B., CAO, Z. **Pollution characteristics, ecological risk and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment from Tuhai-Majia River system, China.** *Procedia Environmental Sciences*, 13, 1301 – 1314, 2012.
- LIU, Y., CHEN, L., TANG, Y., HUANG, Q., ZHAO, J. **Determination of Trace Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Huangpu River Using High Performance Liquid Chromatography.** *Chinese Journal of Chromatography*, 25, 3, 356 – 361, 2007.
- LUIZ-SILVA, W., MATOS, R. H. R., KRISTOSCH, G. C., MACHADO, W. **Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP).** *Química Nova*, 29, 2, 256 - 263, 2006.

LUPORINI, G. **Um sistema de vigilância marítima aplicada à poluição marinha por petróleo no Brasil.** São Paulo – SP, 226p. 1996. Dissertação (Mestrado) Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, SP. São Paulo, 1996.

MACÍAS-ZAMORA, J. V. **Distribution of hydrocarbons in recent marine sediments off the coast of Baja California.** *Environmental Pollution*, 92, 1, 45-53, 1996.

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

MAIOLI, O. L. G., OLIVEIRA, C. R., DAL SASSO, M. A., MADUREIRA, L. A. S., AZEVEDO, D. A., AQUINO NETO, F. R. **Evaluation of the organic matter sources using the $\delta^{13}\text{C}$ composition of individual n-alkanes in sediments from Brazilian estuarine systems by GC/C/IRMS.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 114, 140 – 147, 2012.

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

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

MARTINS, C. C. **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunho de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico de introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho.** São Paulo – SP, 237p. 2005. Tese (Doutorado) Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, SP. São Paulo, 2005.

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

MARTINS, C. C., MAHIQUES, M. M., BÍCEGO, M. C., FUKUMOTO, M. M., MONTONE, R. C. **Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 54, 2, 240 - 246, 2007.

MEAD, R., XU, Y., CHONG, J., JAFFE, R. **Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of n-alkanes.** *Organic Geochemistry*, 36, 363 - 370, 2005.

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

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

MEDEIROS, P. M., BÍCEGO, M. C. **Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP – Brazil.** *Marine Pollution Bulletin*, 49 892 - 899, 2004b.

MELLO, M. R., GAGLIANONE, P. C., BRASSELL, S. C., MAXWELL, J. R. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian off shore oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5, 205 - 223, 1998.

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

MORA, S., TOLOSA, I., FOWLER, S. W., VILLENEUVE, J., CASSI, R., CATTINI, C. **Distribution of petroleum hydrocarbons and organochlorinated contaminants in marine biota and coastal sediments from the ROPME Sea Area during 2005.** *Marine Pollution Bulletin*, 60, 2323 - 2349, 2010.

MOREIRA, R. C. A., BOAVENTURA, G. R. **Referência geoquímica regional para a interpretação das concentrações de elementos químicos nos sedimentos da Bacia do Lago Paranoá – DF.** *Quim. Nova*, 26, 6, 812 - 820, 2003.

MOREIRA, L. M., RODRIGUES, M. R., OLIVEIRA, H. P. M., LIMA, A., SOARES, R. R. S., BATISTELA, V. R., GEROLA, A. P., HIOKA, N., SEVERINO, D., BAPTISTA, M. S., MACHADO, A. E. da H. **Influência de diferentes sistemas de solvente água-etanol sobre as propriedades físico-químicas e espectroscópicas dos compostos macrocíclicos feofitina e clorofila *a*.** *Química Nova*, 33, 2, 258 - 262, 2010.

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

MOTELAY-MASSÉIA, A., OLLIVON, D., GARBAN, B., CHEVREUIL, M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters.** *Atmospheric Environment*, 37, 3135 - 3146, 2003.

NEILSON, A. H. (Ed.). **PAHs and Related Compounds.** Series: The Handbook of Environmental Chemistry, Part 3 / 3I Subseries: Anthropogenic Compounds. Springer, 414p. 1998.

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

NIKOLAOU, A., KOSTOPOULOU, M., LOFRANO, G., MERIC, S., PETSAS, A., VAGI, M. **Levels and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments.** *Trends in Analytical Chemistry*, 28, 6, 653 - 664, 2009.

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

NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) **Squirts, Screening Quick Reference Tables, Hazmat Report 99.1.** Disponível em: <<http://response.restoration.noaa.gov>> com acesso em 17 de Julho de 2014.

NRC. Committee on biological markers of the National Research Council. **Biological markers in the environmental health research.** *Environmental Health Perspectives*, 74, 3 - 9, 1987.

OLIVEIRA, C., MARTINS, N., TAVARES, J., PIO, C., CERQUEIRA, M., MATOS, M., SILVA, H., OLIVEIRA, C., CAMÕES, F. **Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal.** *Chemosphere*, 01 011, 2011.

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

PAIVA, A. C. G. de; CHAVES, P. de T. da C.; ARAUJO, M. E. de. **Estrutura e organização trófica da ictiofauna de águas rasas em um estuário tropical**. Revista Brasileira de Zoologia, 25, 4, 2008.

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

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

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

PHILP, R.P. **Fossil fuel biomarkers. Methods in geochemistry and geophysics**. Elsevier. New York, 23, - 292, 1985.

PIES, C., HOFFMANN, B., PETROWSKY, J., YANG, Y., THOMAS A. TERNES, T. A., HOFMANN, T. **Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils**. *Chemosphere*, 72 1594 - 1601, 2008.

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

PRIEGO-CAPOTE, F., CASTRO, M. D. L. **Analytical uses of ultrasound I. Sample preparation**. *Trends in Analytical Chemistry*, 23, 9, 2004.

PRITCHARD, D. W. **Estuarine Hydrography** H.E. Landsberg (Ed.), *Advances in Geophysics* 1., Academic Press, New York. 243-280, 1952.

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

RAU, M., BATAGLION, G. A., MADUREIRA, L. A. S. **Avaliação de Biomarcadores Geoquímicos e Salinidade em Perfis Sedimentares na Lagoa do Ribeirão em Paulo Lopes, SC**. *Revista Virtual de Química*, 5 2, 201 - 221, 2013.

RAVINDRAA, K., WAUTERS, E., GRIEKEN, R. V. **Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses**. *Science of the Total Environment*, 396, 100 - 110, 2008.

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

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

RETMAN, A., ZAKARIA, M. P., JUAHIR, H., ARIS, A. Z., ZALI, M. A., KASIM, M. F. **Chemometric techniques in distribution, characterisation and source apportionment of polycyclic aromatic**

hydrocarbons (PAHS) in aquaculture sediments in Malaysia. *Marine Pollution Bulletin* xxx xxx-xxx, 2013.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C. M. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** *Química Nova*, 27, 5, 771 - 780, 2004.

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

SANTOS, A. P. **Determinação de Compostos Organoclorados e Hidrocarbonetos Poliaromáticos na Lagoa de Carapicuíba – SP.** São Carlos, 2007. 96p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SANTOS, A. S. O. **Estudo comparativo entre extração Soxhlet e ultra-som para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos do estuário do rio Sergipe por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas.** São Cristovão, 2011. 81p. Dissertação (Mestrado) - Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2011.

SANTOS, M., CAVALCANTI, L., MATOS, H. R., SCHAEFFER-NOVELLI, Y., CUNHA-LIGNON, M. L., BITENCOURT, M. D., KOEDAM, N., DANDOUH-GUEBAS, F. **Anthropogenic activities on mangrove areas (Sao Francisco River Estuary, Brazil Northeast): A GIS-based analysis of CBERS and SPOT images to aid in local management.** *Ocean & Coastal Management*, 89, 39 - 50, 2014.

SANTOS, R. V. S., SEVERI, W. **Variação espacial e temporal de ovos e larvas de peixes em um estuário tropical.** Recife – PE, 2012. 62p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Recursos Pesqueiros e Aquicultura da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Pernambuco, 2012.

SEMARH/SRH. **Centro de Metrologia de Sergipe, Caracterização Climática.** Disponível em <<http://www.semarh.se.gov.br/meteorologia/modules/tinyd0/index.php?id=45>> com acesso em 16 de Julho de 2014.

SHABIR, G. A. **Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis: Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Food and Drug Administration, the US Pharmacopeia and the International Conference on Harmonization.** *Journal of Chromatography A*, 987, 57 - 66, 2003.

SHIRDAM, R., FARAHANI, A., KHAJAVI, F., BAGHAI, P. **The Comparison of Silica Gel-Alumina Sorbents for Separation of PAHs and PCBs.** *Iranian Journal of. Chemistry and Chemical Engineering*, 26, 2, 2007.

SICRE, M.-A., Maxty, J.-C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaigts, J. **Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin.** *Atmospheric Environment*, 21, 2247 - 2259, 1987.

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

SILVA, T. F., AZEVEDO, D. A., AQUINO NETO, F. R. **Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 3, 628 - 637, 2007.

SILVA, T. R. S., LOPES S. R. P., SPÖRL, G., KNOPPERS, AZEVEDO, D. A. **Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system.** *Microchemical Journal*, 109, 178 - 188, 2012.

SIMONEIT, B. R. T., SUMMONS, R. E., JAHNKE, L. L. **Biomarkers as tracers for life on early earth and mars.** *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 28, 475 - 483, 1998.

SONG, Y. F., JING, X. FLEISCHMANN, S., WILKE, B. M. **Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments.** *Chemosphere*, 48 993 - 1001, 2002.

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

TANG, H. P. **Recent development in analysis of persistent organic pollutants under the Stockholm Convention.** *Trends in Analytical Chemistry*, 45, 2013.

TAROZO, R., FRENA, M., MADUREIRA, L. A. S. **Geochemical Markers as a Tool to Assess Sedimentary Organic Matter Sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21,12, 2308 - 2318, 2010.

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

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

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

TRAPP, S., MATTHIES, M. **Chemodynamics and environmental modeling.** Heidelberg: Springer, 285p. 1998.

USEPA. Wastes - Hazardous waste – **Test methods. Method 3540C Soxhlet Extraction.** Revision 3 December 1996. Disponível em <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm> com acesso em 17 de Julho de 2014.

USEPA. Wastes - Hazardous waste – **Test methods. Method 3550C ultrasonic extraction,** Revision 3 February 2007. Disponível em < http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm> com acesso em 17 de Julho de 2014.

USEPA. Wastes - Hazardous waste – **Test methods. Method 3600C Cleanup.** Revision 3 December 1996. Disponível em < http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm> com acesso em 17 de Julho de 2014.

USEPA. Wastes - Hazardous waste – **Test methods. Method 3611b Alumina column cleanup and separation of petroleum wastes.** Revision 2 December 1996. Disponível em < http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm> com acesso em 17 de Julho de 2014.

USEPA. Wastes - Hazardous waste – **Test methods. Method 3630C Silica gel cleanup.** Revision 3 December 1996. Disponível em < http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm> com acesso em 17 de Julho de 2014.

USEPA. Wastes - Hazardous waste – **Test methods. Method 8270D Semivolatile organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS),** Revision 4 January 1998. Disponível em <

http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/online/3_series.htm> com acesso em 17 de Julho de 2014.

VALENTE, R et al., **Conservação de aves migratórias neárticas no Brasil**. Conservação Internacional, Belém, 400 p. 2011.

VASCO, A. N., MELLO JÚNIOR, A. V., SANTOS, A. C. A. S., RIBEIRO, D. O., TAVARES, E. D. NOGUEIRA, L. C. **Qualidade da água que entra no estuário do rio Vaza Barris pelo principal fluxo de contribuição de água doce**. *Scientia Plena* 6, 102 – 401, 2010.

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

VOLKMAN, J. K. **Lipid Markers for Marine Organic Matter**. *The Handbook of Environmental Chemistry* Vol. 2, 27 - 70, 2006.

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

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

VOUDRIAS, E. A., SMITH, C. L. **Hydrocarbon Pollution from Marinas in estuarine sediments**. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 22, 271 - 284, 1986.

WANG, H-S., CHENG, Z., LIANG, P., SHAO, D-D., KANG, Y., WU, S-C., WONG, C. K. C., WONG, M. H. **Characterization of PAHs in surface sediments of aquaculture farms around the Pearl River Delta**. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 900 - 906, 2010.

WANG, Y. F., TAM, N. F. Y. **Natural attenuation of contaminated marine sediments from an old floating dock- Part I: Spatial and temporal changes of organic and inorganic pollutants**. *Science of the Total Environment*, 420, 90-99, 2012.

WENTWORTH, C.K. **A scale of grade and class terms for clastic sediments**. *Journal of Geology*, 30, 377-392, 1922.

XIE, S., PAAU, M. C., LI, C F., XIAO, D., CHOI, M. M. F. **Review: Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction**. *Journal Chromatography A*, 1217, 2306 - 2317, 2010.

XUE, W., WARSHAWSKY, D. **Metabolic activation of polycyclic and heterocyclic aromatic hydrocarbons and DNA damage: A review**. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 206 73 - 93, 2005.

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

YUNKER, M. B., MACDONALD, R. W. **Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada**. *Organic Geochemistry* 34 1429 - 1454, 2003.

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

ZHANG, W., ZHANG, S., WAN, C., YUE, D., YE, Y., WANG, X. **Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall.** *Environmental Pollution* 153, 594 - 601, 2008.

APÊNDICE

PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

INVERNO					
Pontos	Salinidade (ups)	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Turbidez (m)
VB1	33,35	40,53	18,5	7,98	1,83
VB2	28,99	35,74	22	7,76	2,1
VB3	31,03	37,99	21	7,86	2,31
VB4	30,65	37,57	18	7,89	1,57
VB5	30,45	37,35	18	7,83	1,83
VB6	29,50	36,3	21	7,78	1,66
VB7	27,90	34,52	24	7,61	1,4
VB8	26,54	33	18	7,69	1,13
VB9	23,70	29,79	26	7,76	1,1
VB10	21,53	27,3	21	7,48	0,85
VB11	18,33	23,58	27	7,41	0,75
VB12	28,16	34,81	28	7,71	1,1
VB13a	26,69	33,17	27	7,86	0,22
VB13b	26,69	33,17	27	7,86	0,22
VB13c	26,69	33,17	27	7,86	0,22
Média	27,45 ± 4,16	33,97 ± 4,70	22,27 ± 3,75	7,74 ± 0,16	1,37 ± 0,59

VERÃO					
Pontos	Salinidade (ups)	Condutividade (mS.cm ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Turbidez (m)
VB1	34,52	44,38	24	7,7	0,66
VB2	34,64	44,51	29	7,8	0,5
VB3	34,97	44,89	31	7,5	0,6
VB4	34,77	44,66	32	7,9	0,46
VB5	35,41	45,4	31	7,5	0,85
VB6	35,80	45,84	20,5	7,3	0,79
VB7	35,81	45,85	31	7,5	0,8
VB8	33,18	42,83	14,5	7,6	0,71
VB9	33,23	42,89	29,5	7,3	0,96
VB10	32,62	42,18	26,5	7,3	0,49
VB11	30,16	39,32	31	7,5	0,6
VB12	33,21	42,86	32	7,4	0,26
VB13	31,77	41,2	19	7,4	0,18
VB14	29,98	39,1	26	7,3	0,83
VB15	28,94	37,88	19	7,2	0,5
Média	33,27 ± 2,20	42,92 ± 2,55	26,40 ± 5,70	7,5 ± 0,2	0,61 ± 0,22

GRANULOMETRIA É TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA (MO)

INVERNO			
Pontos	Areia (%)	Lama (%)	MO (%)
VB1	95,10	4,90	1,51
VB2	99,23	0,77	0,20
VB3	99,68	0,32	0,18
VB4	97,42	2,58	1,07
VB5	99,38	0,62	0,38
VB6	98,88	1,12	0,32
VB7	99,78	0,22	1,01
VB8	66,91	33,09	12,10
VB9	98,38	1,62	10,77
VB10	72,85	27,15	8,11
VB11	72,75	27,25	5,77
VB12	67,11	32,89	11,26
VB13a	89,80	10,20	9,08
VB13b	78,95	21,05	10,57
VB13c	84,04	15,96	11,30
Média	88,02 ± 12,93	11,98 ± 12,93	5,57 ± 4,98
RSD%	14,68	107,88	89,50
VERÃO			
Ponto	Areia (%)	Lama (%)	MO (%)
VB1	88,52	11,48	5,29
VB2	81,17	18,83	6,30
VB3	98,24	1,76	0,76
VB4	88,49	11,51	3,30
VB5	95,92	4,08	1,57
VB6	99,77	0,23	0,48
VB7	99,84	0,16	0,63
VB8	79,89	20,11	15,89
VB9	87,61	12,39	7,64
VB10	77,57	22,43	11,24
VB11	82,58	17,42	6,24
VB12	78,55	21,45	13,88
VB13	88,75	11,25	4,78
VB14	71,78	28,22	11,25
VB15	75,96	24,04	6,78
Média	86,31 ± 9,07	13,69 ± 9,07	6,40 ± 4,86
RSD%	10,51	66,27	76,02

ÍNDICES E RAZÃO DIAGNOSTICA DOS *n*-ALCANOS

INVERNO					
Ponto	IPC	RTA	BMM/AMM	Pri/Fit	Σalinfáticos/ <i>n</i> -C ₁₆
VB1	1,52	2,88	0,29	0,93	53,72
VB2	--	< LD	--	--	--
VB3	--	< LD	0,19	--	--
VB4	1,62	4,29	0,21	0,83	89,25
VB5	1,14	3,21	0,14	--	--
VB6	1,35	3,53	0,20	--	69,86
VB7	1,64	4,90	0,15	--	--
VB8	3,54	12,39	0,09	--	168,64
VB9	3,27	12,81	0,10	0,97	179,51
VB10	5,25	15,83	0,08	0,91	263,22
VB11	4,92	15,91	0,08	0,75	302,12
VB12	3,40	11,79	0,12	1,07	143,55
VB13a	3,75	14,18	0,09	0,98	200,40
VB13b	4,36	14,54	0,08	0,98	200,02
VB13c	4,51	11,43	0,1	0,88	256,48
VERÃO					
Ponto	IPC	RTA	BMM/AMM	Pri/Fit	Σalinfáticos/ <i>n</i> -C ₁₆
VB1	2,39	19,7	0,16	1,54	111,77
VB2	2,59	19,48	0,14	1,57	113,47
VB3	1,05	25,05	0,18	--	--
VB4	2,11	23,21	0,14	0,93	122,70
VB5	1,66	25,22	0,2	--	84,62
VB7	1,15	23,82	0,19	0,9	97,02
VB8	3,68	21,25	0,06	--	--
VB10	4,06	17,98	0,09	1,23	226,62
VB11	4,44	16,36	0,07	0,81	254,61
VB12	3,85	23,21	0,08	0,98	234,45
VB13	2,62	21,47	0,12	0,9	160,49
VB14	3,03	14,77	0,13	0,93	136,77
VB15	3,39	27,29	0,11	0,96	160,56

CONCENTRAÇÕES DE N-ALCANOS NOS PONTOS DO ESTUÁRIO – INVERNO ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB12	VB13a	VB13b	VB13c
<i>n</i>-C₁₂	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	0,01	< LD	< LD	0,01	0,01	0,01	0,01
<i>n</i>-C₁₃	< LD	< LD	< LD	0,03	< LD	< LD	< LD	0,01	0,01	0,01	< LD	0,02	0,01	0,01	0,02
<i>n</i>-C₁₄	0,02	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD	0,01	0,02	0,01	< LD	0,01	0,01	0,02	0,01
<i>n</i>-C₁₅	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,04	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05
<i>n</i>-C₁₆	0,04	< LD	< LD	0,03	< LD	0,02	< LD	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
<i>n</i>-C₁₇	0,07	0,04	< LD	0,04	0,04	0,04	0,04	0,08	0,09	0,15	0,13	0,08	0,09	0,15	0,11
Pristano	0,03	< LD	< LD	0,03	< LD	< LD	< LD	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
<i>n</i>-C₁₈	0,05	0,05	< LD	0,05	< LD	0,05	0,05	0,05	0,06	0,07	0,07	0,06	0,06	0,07	0,06
Fitano	0,03	< LD	< LD	0,04	< LD	< LD	< LD	< LD	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03
<i>n</i>-C₁₉	0,06	< LD	< LD	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,10	0,12	0,07	0,09	0,10	0,15
<i>n</i>-C₂₀	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,09	0,12	0,07	0,08	0,09	0,10
<i>n</i>-C₂₁	0,09	< LD	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,12	0,13	0,17	0,15	0,11	0,20	0,18	0,43
<i>n</i>-C₂₂	0,10	< LD	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,15	0,15	0,11	0,12	0,13	0,13
<i>n</i>-C₂₃	0,12	< LD	0,11	0,12	0,11	0,12	0,12	0,15	0,16	0,22	0,22	0,14	0,18	0,20	0,19
<i>n</i>-C₂₄	0,09	< LD	0,09	0,11	0,09	0,09	0,10	0,14	0,15	0,16	0,15	0,11	0,14	0,14	0,13
<i>n</i>-C₂₅	0,13	< LD	0,12	0,14	0,12	0,13	0,14	0,24	0,26	0,37	0,30	0,20	0,31	0,37	0,33
<i>n</i>-C₂₆	0,12	< LD	< LD	0,14	0,13	0,13	0,14	0,16	0,18	0,23	0,20	0,15	0,22	0,21	0,20
<i>n</i>-C₂₇	0,15	< LD	< LD	0,17	0,14	0,15	0,18	0,45	0,51	0,72	0,65	0,39	0,66	0,82	0,69
<i>n</i>-C₂₈	0,14	< LD	< LD	0,15	0,14	0,14	0,15	0,26	0,32	0,35	0,33	0,23	0,33	0,39	0,32
<i>n</i>-C₂₉	0,23	< LD	< LD	0,23	0,15	0,18	0,28	1,27	1,49	2,41	2,31	1,14	1,96	2,49	2,04
<i>n</i>-C₃₀	0,14	< LD	< LD	0,15	0,13	0,14	0,15	0,25	0,27	0,35	0,32	0,23	0,26	0,38	0,30
<i>n</i>-C₃₁	0,17	< LD	< LD	0,18	0,14	0,16	0,20	0,55	0,72	1,52	1,39	0,73	0,61	1,08	0,85
<i>n</i>-C₃₂	< LD	< LD	< LD	0,13	0,12	< LD	< LD	0,16	0,18	0,35	0,23	0,17	0,16	0,22	0,18
<i>n</i>-C₃₃	< LD	< LD	< LD	0,14	< LD	< LD	< LD	0,29	0,33	0,91	0,81	< LD	0,27	0,50	0,38
<i>n</i>-C₃₄	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,17	< LD	0,18	< LD	0,14	0,13	< LD
Σn-alcanos	1,91	0,19	0,61	2,26	1,67	1,73	1,93	4,56	5,43	8,50	7,96	4,18	6,03	7,82	6,78

CONCENTRAÇÕES DE N-ALCANOS NOS PONTOS DO ESTUÁRIO – VERÃO ($\mu\text{g.g}^{-1}$)

	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB7	VB8	VB10	VB11	VB12	VB13	VB14	VB15
<i>n</i> -C ₁₂	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	0,00	0,00	0,00
<i>n</i> -C ₁₃	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
<i>n</i> -C ₁₄	0,01	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	0,01	0,01	0,01	0,01
<i>n</i> -C ₁₅	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03	0,08	0,04
<i>n</i> -C ₁₆	0,03	0,03	< LD	0,02	0,02	0,02	< LD	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
<i>n</i> -C ₁₇	0,09	0,09	0,04	0,05	0,05	0,04	0,09	0,11	0,07	0,07	0,08	0,07	0,07
Pristano	0,05	0,05	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
<i>n</i> -C ₁₈	0,07	0,06	< LD	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,05
Fitano	0,03	0,03	< LD	0,03	< LD	0,03	< LD	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
<i>n</i> -C ₁₉	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,07	0,08	0,07	0,08	0,07	0,07	0,07
<i>n</i> -C ₂₀	0,09	0,08	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,14	0,09	0,08	0,08	0,07	0,08
<i>n</i> -C ₂₁	0,11	0,11	0,10	0,11	0,11	0,10	0,14	0,18	0,13	0,13	0,14	0,11	0,13
<i>n</i> -C ₂₂	0,13	0,12	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11
<i>n</i> -C ₂₃	0,14	0,14	0,11	0,13	0,12	0,12	0,18	0,21	0,16	0,17	0,16	0,14	0,14
<i>n</i> -C ₂₄	0,12	0,12	0,09	0,11	0,10	0,10	0,14	0,15	0,17	0,12	0,12	0,10	0,11
<i>n</i> -C ₂₅	0,19	0,21	0,12	0,17	0,14	0,13	0,30	0,37	0,24	0,27	0,23	0,18	0,22
<i>n</i> -C ₂₆	0,16	0,16	0,13	0,14	0,13	0,14	0,20	0,21	0,18	0,17	0,17	0,14	0,14
<i>n</i> -C ₂₇	0,31	0,34	0,15	0,26	0,17	0,15	0,60	0,72	0,60	0,52	0,41	0,30	0,36
<i>n</i> -C ₂₈	0,21	0,23	0,14	0,18	0,15	0,15	0,32	0,32	0,28	0,26	0,21	0,19	0,18
<i>n</i> -C ₂₉	0,74	0,78	0,19	0,57	0,27	0,17	1,79	2,03	2,39	1,44	0,89	0,81	0,92
<i>n</i> -C ₃₀	0,22	0,20	0,14	0,18	0,15	0,15	0,32	0,30	0,23	0,27	0,19	0,18	0,18
<i>n</i> -C ₃₁	0,43	0,47	< LD	0,31	0,19	0,14	0,93	0,85	0,62	1,01	0,57	0,53	0,56
<i>n</i> -C ₃₂	0,15	0,15	< LD	0,15	< LD	0,14	0,19	0,19	0,16	0,21	0,17	0,16	0,16
<i>n</i> -C ₃₃	0,20	0,23	< LD	0,17	< LD	0,12	0,40	0,44	0,26	0,50	< LD	0,35	0,37
<i>n</i> -C ₃₄	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Σn-alcenos	3,61	3,71	1,53	2,95	1,97	2,17	5,97	6,65	5,94	5,63	3,77	3,74	3,96

ÍNDICES E RAZÃO DIAGNOSTICA DOS HPA – INVERNO

Pontos	Fen / Naf	Flt / Pir	Naf / (Naf + Fe)	Flt / (Flt + Pir)	B[a]Ant / Cri	B[a]Ant / B[a]Ant + Cri	In[cd]Pir / (In[cd]Pir + B[ghi]Prl)	ΣBMM / ΣAMM
VB1	0,00	0,00	1,00	0,0	--	--	--	1,31
VB2	--	0,00	--	0,0	--	--	--	0,00
VB3	--	0,38	--	0,3	--	--	--	0,00
VB4	0,00	--	1,00	--	--	--	--	--
VB5	--	--	--	--	--	--	--	--
VB6	--	--	--	--	--	--	--	--
VB7	--	--	--	1,0	--	--	--	0,00
VB8	0,00	0,81	1,00	0,4	--	--	--	0,15
VB9	--	0,90	0,00	0,5	1,40	0,58	--	0,02
VB10	0,24	1,04	0,80	0,5	0,89	0,47	--	0,05
VB11	--	0,91	--	0,5	1,96	0,66	--	0,00
VB12	0,00	0,56	1,00	0,4	--	--	--	0,92
VB13a	--	0,00	--	0,0	--	--	--	0,00
VB13b	1,04	0,32	0,49	0,2	--	--	--	0,48
VB13c	0,14	0,39	0,88	0,3	--	--	--	0,69

ÍNDICES E RAZÃO DIAGNOSTICA DOS HPA - VERÃO

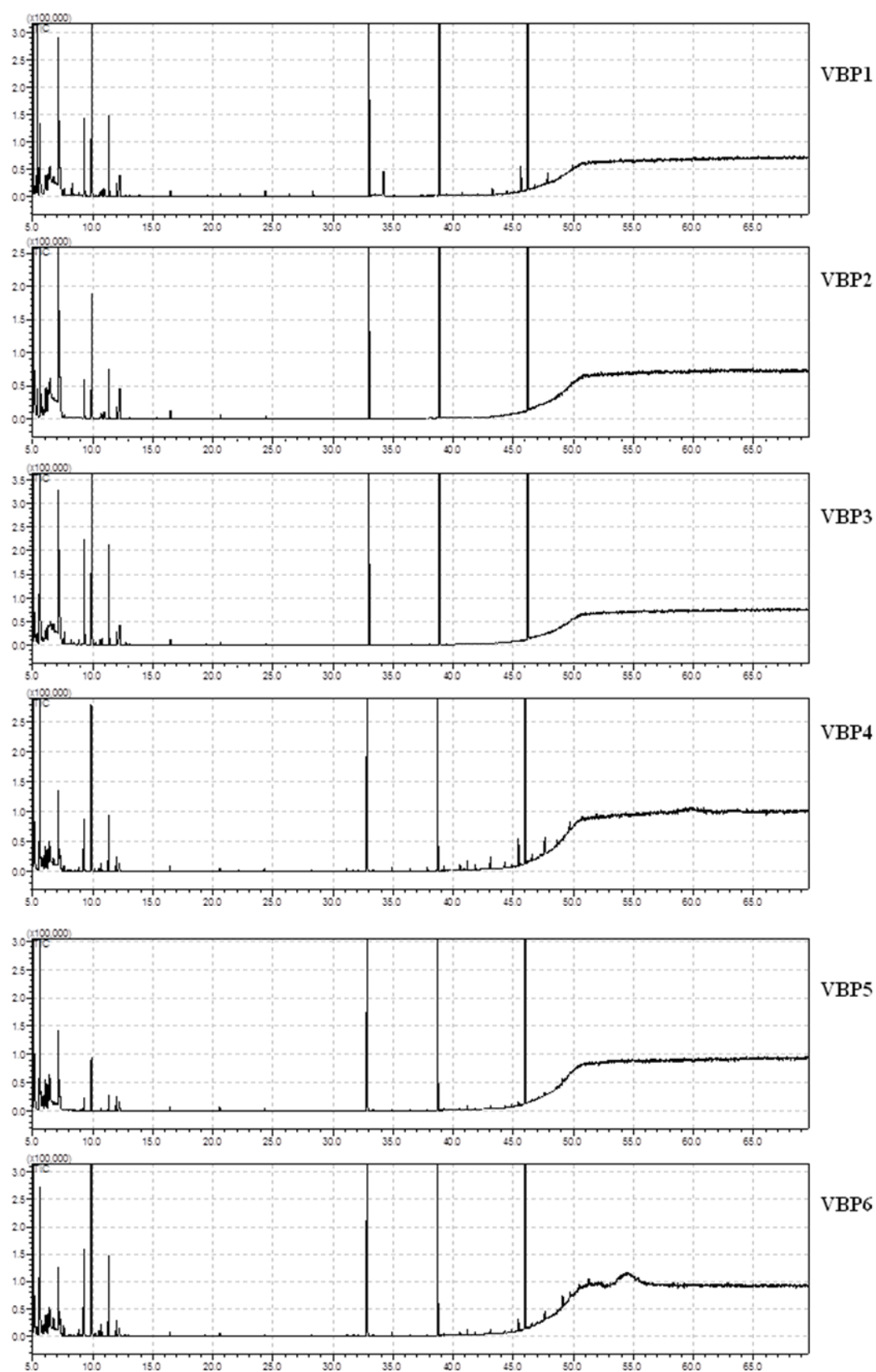
Pontos	Fen / Naf	Flt / Pir	Naf / (Naf + Fe)	Flt / (Flt + Pir)	B[a]Ant / Cri	B[a]Ant / B[a]Ant + Cri	In[cd]Pir / (In[cd]Pir + B[ghi]Prl)	ΣBMM / ΣAMM
VB1	0,00	0,00	1,00	0,0	--	--	--	0,19
VB2	0,00	0,95	1,00	0,5	8,91	0,90	0,45	0,02
VB3	--	--	--	--	--	--	--	--
VB4	--	--	--	--	--	--	--	--
VB5	--	--	--	--	--	--	--	--
VB6	--	--	--	--	--	--	--	--
VB7	--	0,33	--	0,2	--	--	--	0,00
VB8	0,00	0,69	1,00	0,4	--	--	--	0,31
VB9	--	--	--	--	--	--	--	--
VB10	0,46	1,05	0,68	0,5	3,70	0,79	--	0,31
VB11	--	0,63	--	0,4	18,07	0,95	0,46	0,00
VB12	0,00	0,00	1,00	0,0	--	--	--	0,90
VB13	--	0,00	--	0,0	--	--	--	0,00
VB14	0,00	1,07	1,00	0,5	--	--	--	0,36
VB15	0,00	0,43	1,00	0,3	3,11	0,76	0,62	0,02

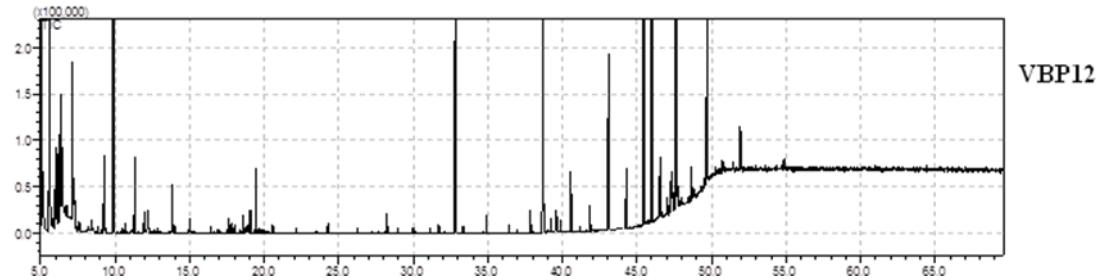
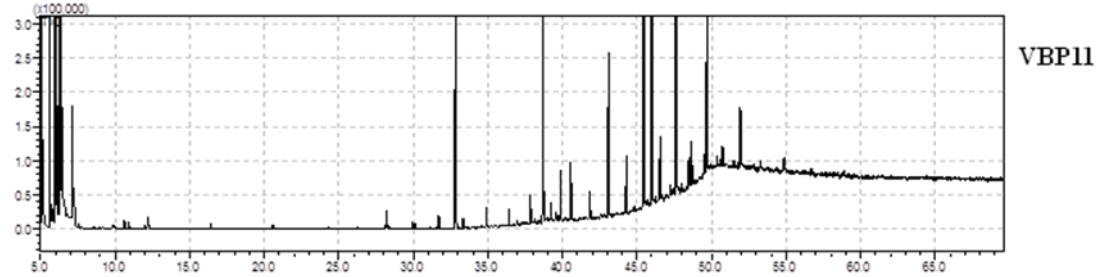
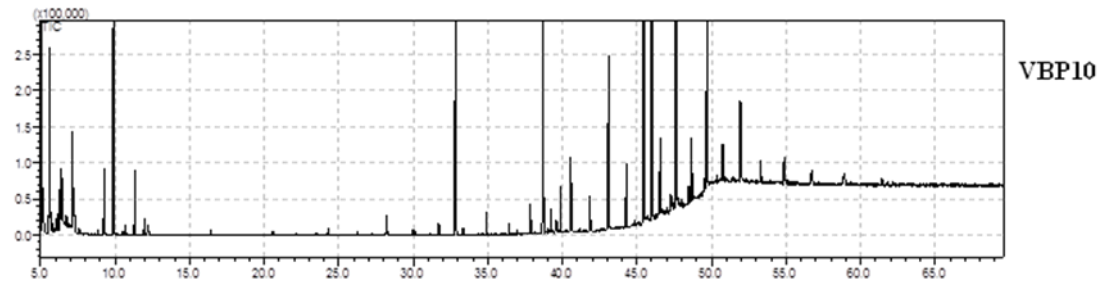
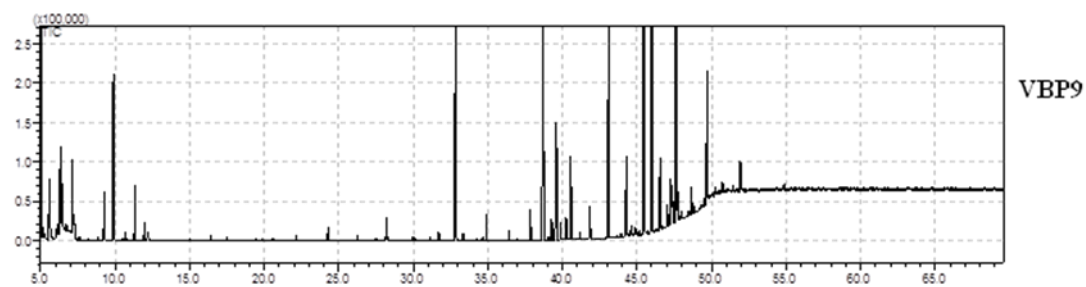
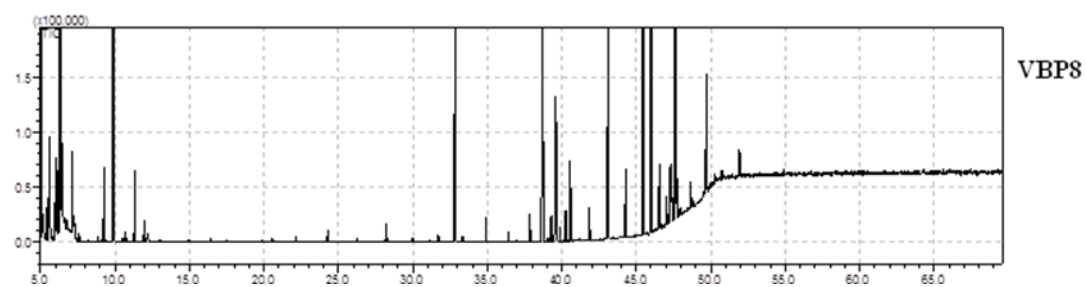
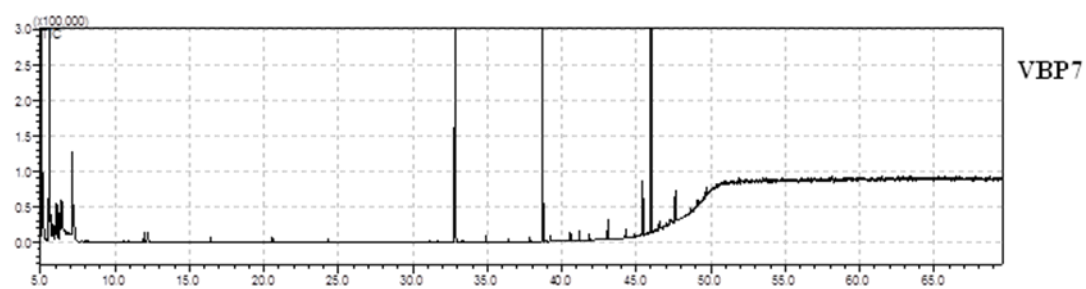
CONCENTRAÇÕES DE HPA NOS PONTOS DO ESTUÁRIO – INVERNO (ng.g⁻¹)

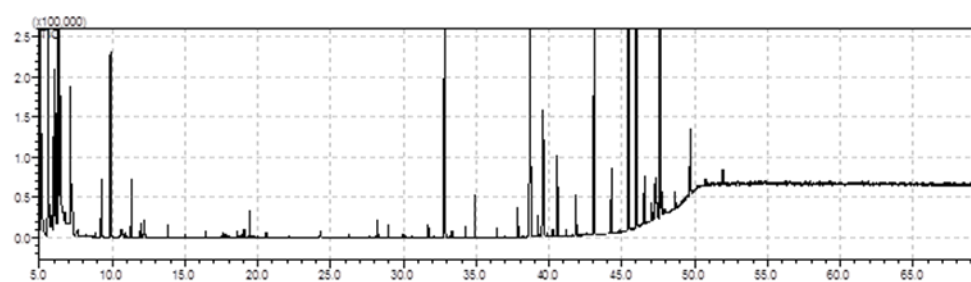
HPA	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB12	VB13a	VB13b	VB13c
Naf	13,61	0,00	<LD	4,07	<LD	<LD	<LD	19,83	<LD	15,40	<LD	20,24	<LD	6,45	32,30
Aci	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fen	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,77	3,74	<LD	<LD	<LD	6,73	4,51
Ant	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Flt	<LD	<LD	10,87	<LD	<LD	4,76	4,15	24,34	16,40	19,16	22,18	7,86	<LD	6,69	7,23
Pir	10,41	11,39	28,56	<LD	<LD	<LD	<LD	29,90	18,20	18,49	24,30	14,09	16,19	20,62	18,32
B[a]Ant	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	89,14	17,89	17,60	<LD	<LD	<LD	<LD
Cri	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	63,81	20,02	8,97	<LD	<LD	<LD	<LD
B[b]Flt	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	35,10	24,41	111,23	30,60	<LD	<LD	<LD	12,79
B[k]Flt	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,60	24,75	9,32	<LD	<LD	<LD	<LD
B[a]Pir	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	41,07	31,64	168,86	39,42	<LD	<LD	<LD	14,68
In[cd]Pir	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Db[a,h]Ant	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
B[g,h,i]Prl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10,84	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ΣHPA	24,02	11,39	39,43	4,07	0,00	4,76	4,15	150,24	255,97	410,39	152,39	42,19	16,19	40,50	89,84

CONCENTRAÇÕES DE HPA NOS PONTOS DO ESTUÁRIO – INVERNO (ng.g⁻¹)

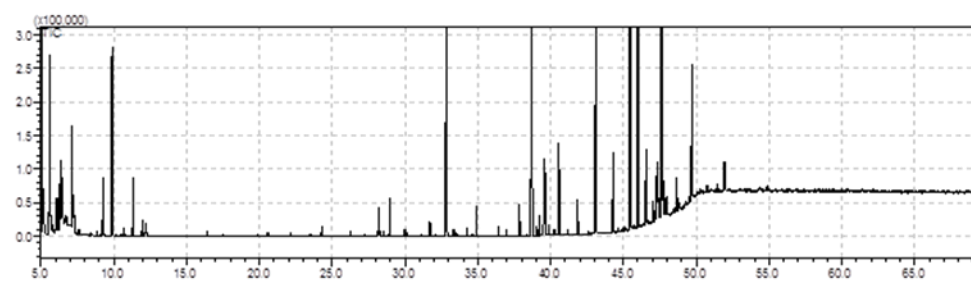
HPA	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB7	VB8	VB10	VB11	VB12	VB13	VB14	VB15
Naf	8,53	4,81	<LD	<LD	<LD	<LD	15,56	49,17	<LD	20,49	<LD	6,93	5,32
Aci	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fen	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	22,75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ant	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Flt	<LD	29,64	<LD	<LD	<LD	6,18	9,70	58,11	12,75	<LD	<LD	10,01	11,63
Pir	9,22	31,08	<LD	<LD	<LD	18,60	13,97	55,47	20,36	9,58	12,86	9,40	26,88
B[a]Ant	<LD	64,21	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	70,03	22,04	<LD	<LD	<LD	48,63
Cri	<LD	7,21	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	18,90	1,22	<LD	<LD	<LD	15,65
B[b]Flt	12,10	37,64	<LD	<LD	<LD	<LD	8,99	23,49	37,92	<LD	<LD	<LD	83,50
B[k]Flt	5,20	7,90	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	12,66	<LD	<LD	<LD	<LD	5,45
B[a]Pir	19,21	20,27	<LD	<LD	<LD	<LD	17,77	19,50	18,97	13,06	<LD	<LD	32,92
In[cd]Pir	<LD	5,60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	10,25	<LD	<LD	<LD	25,38
Db[a,h]Ant	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	12,86
B[g,h,i]Prl	<LD	6,88	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	11,81	<LD	<LD	<LD	15,42
ΣHPA	54,26	215,24	<LD	<LD	<LD	24,78	65,99	337,14	135,30	43,13	12,86	26,34	283,64

CROMATOGRAMA DOS HA - INVERNO

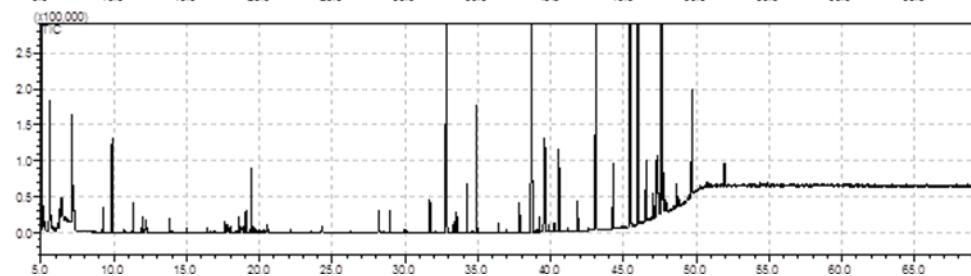




VBP13a

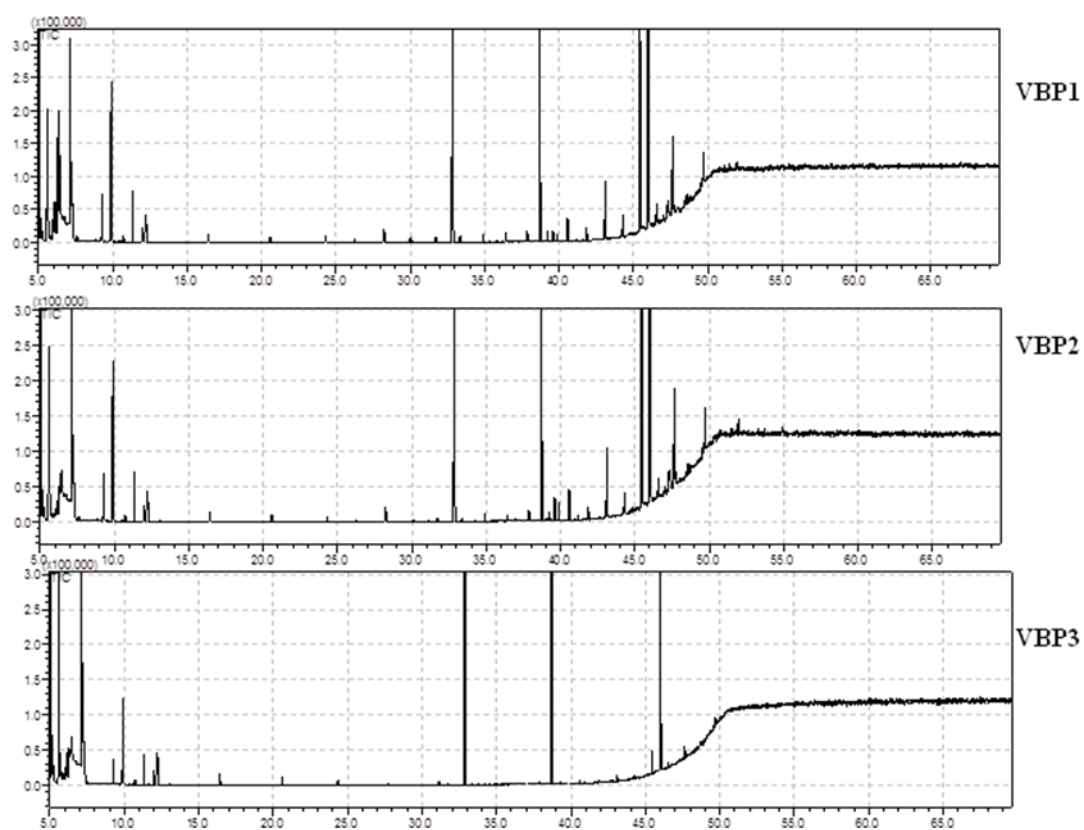


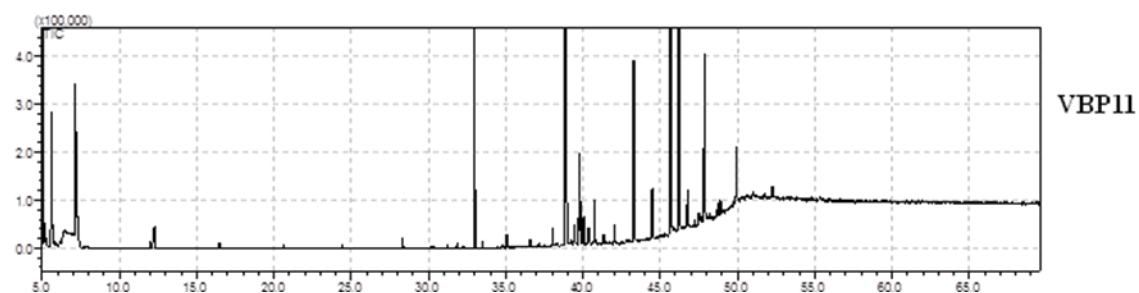
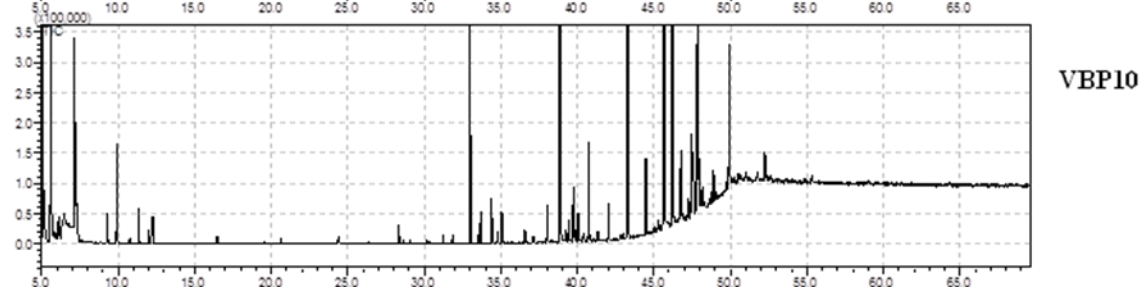
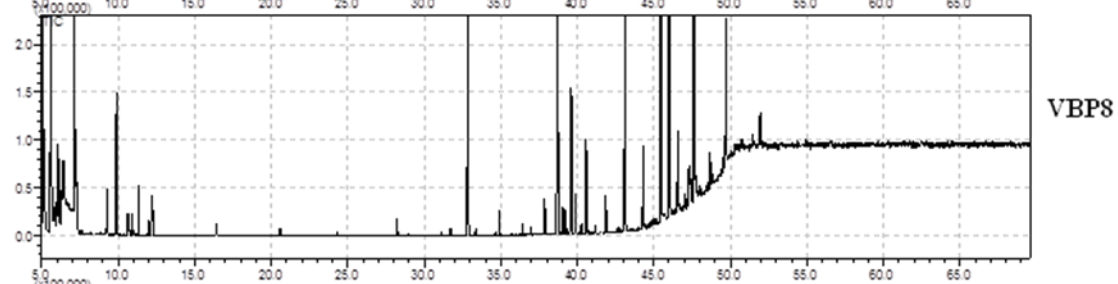
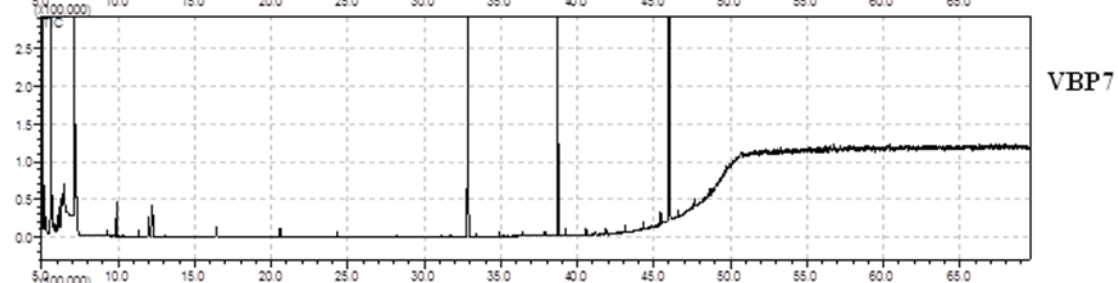
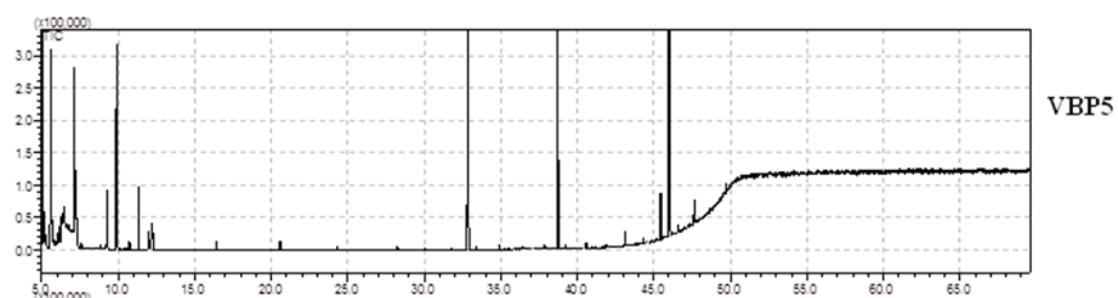
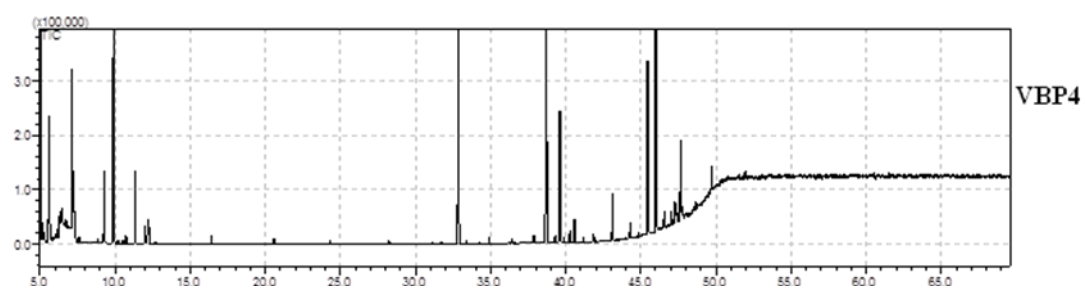
VBP13b

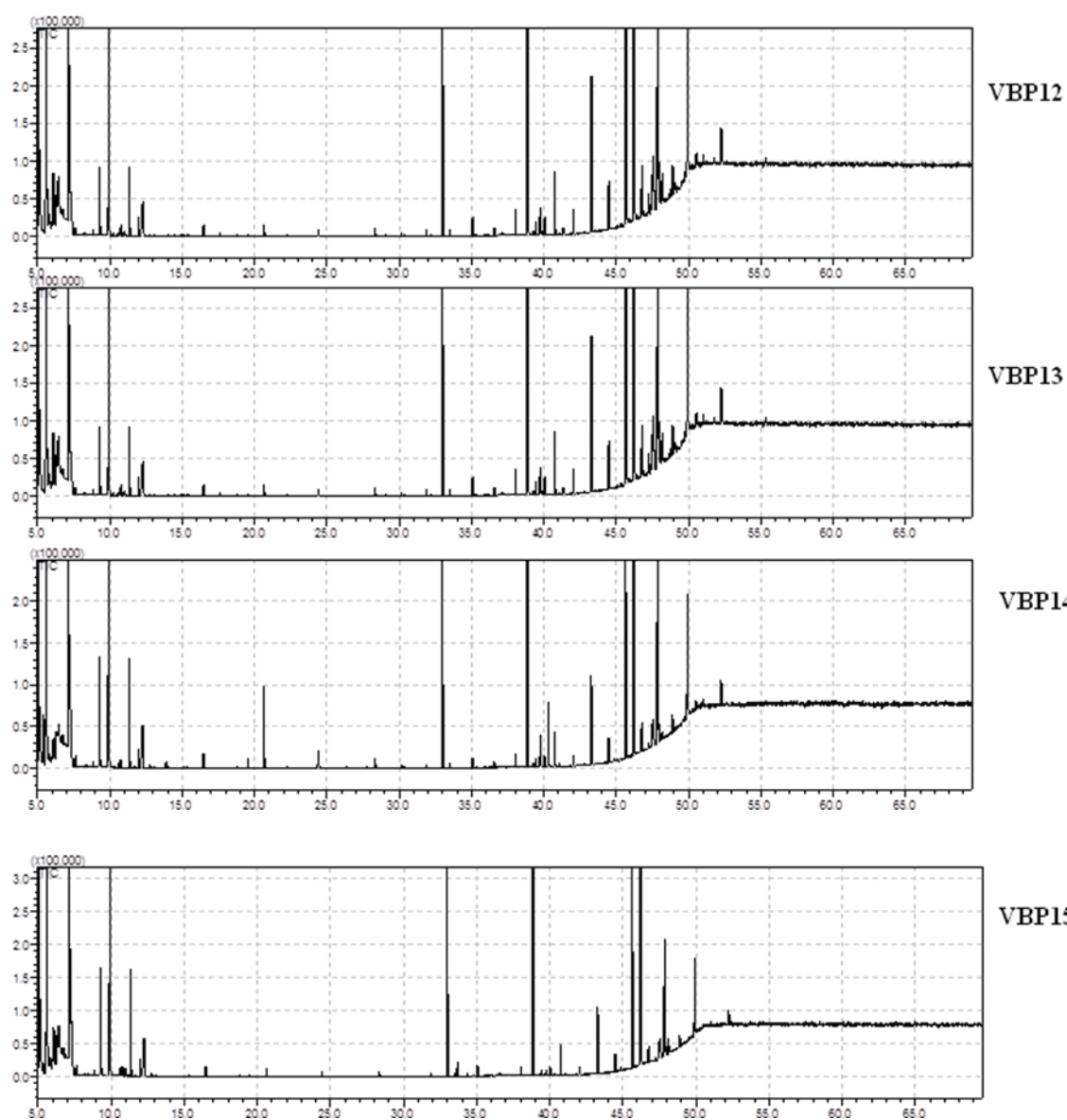


VBP13c

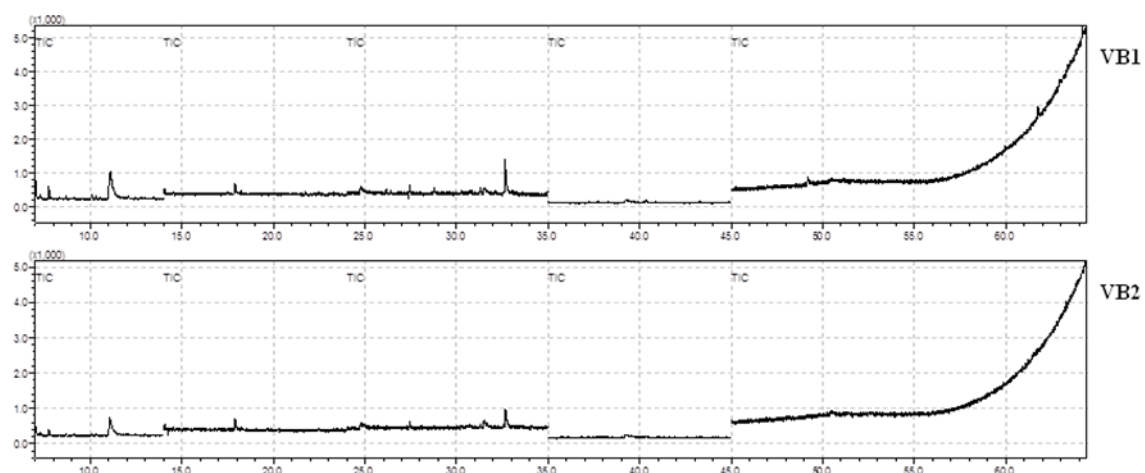
CROMATOGRAMA DOS HA – VERÃO

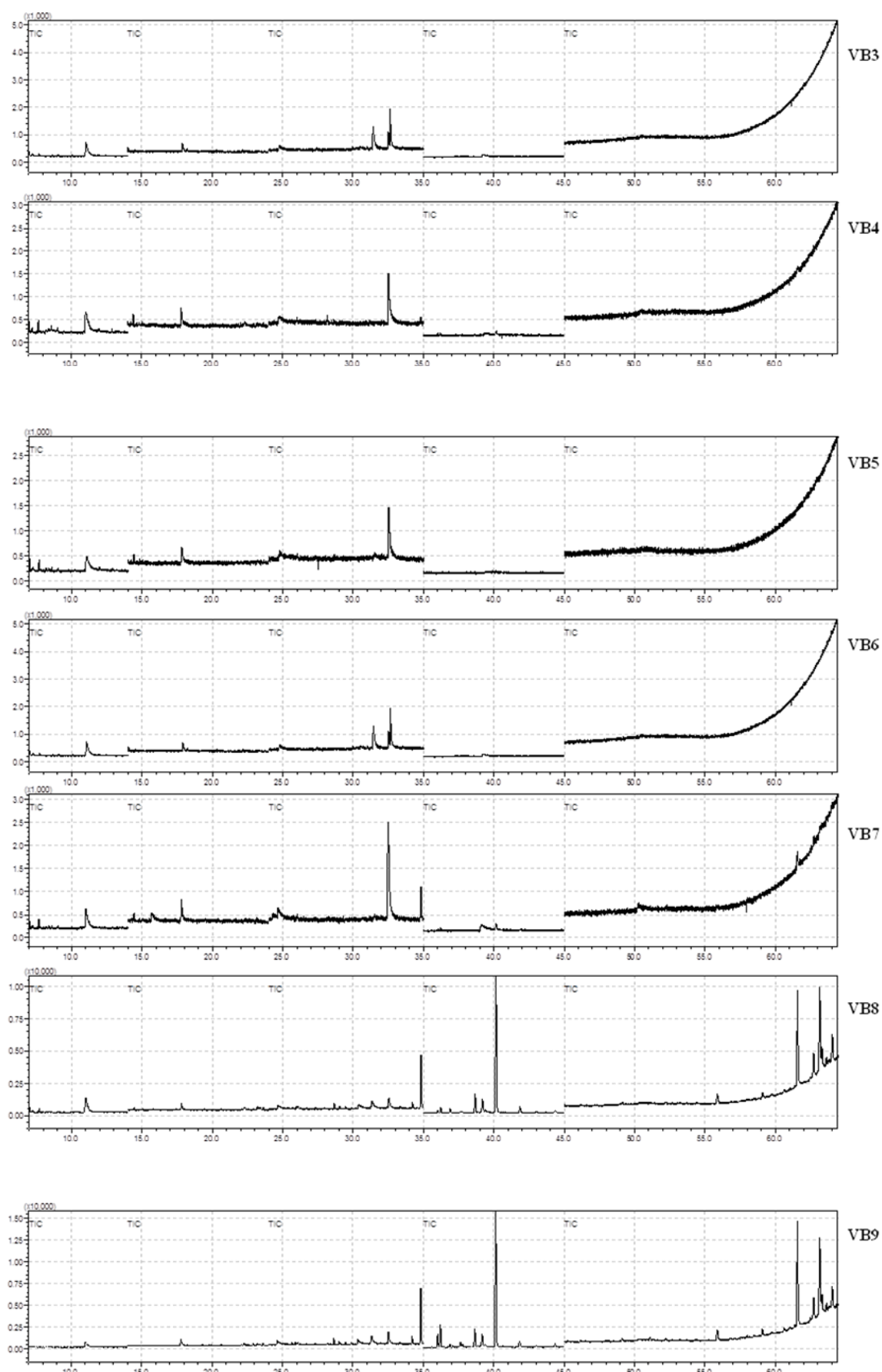


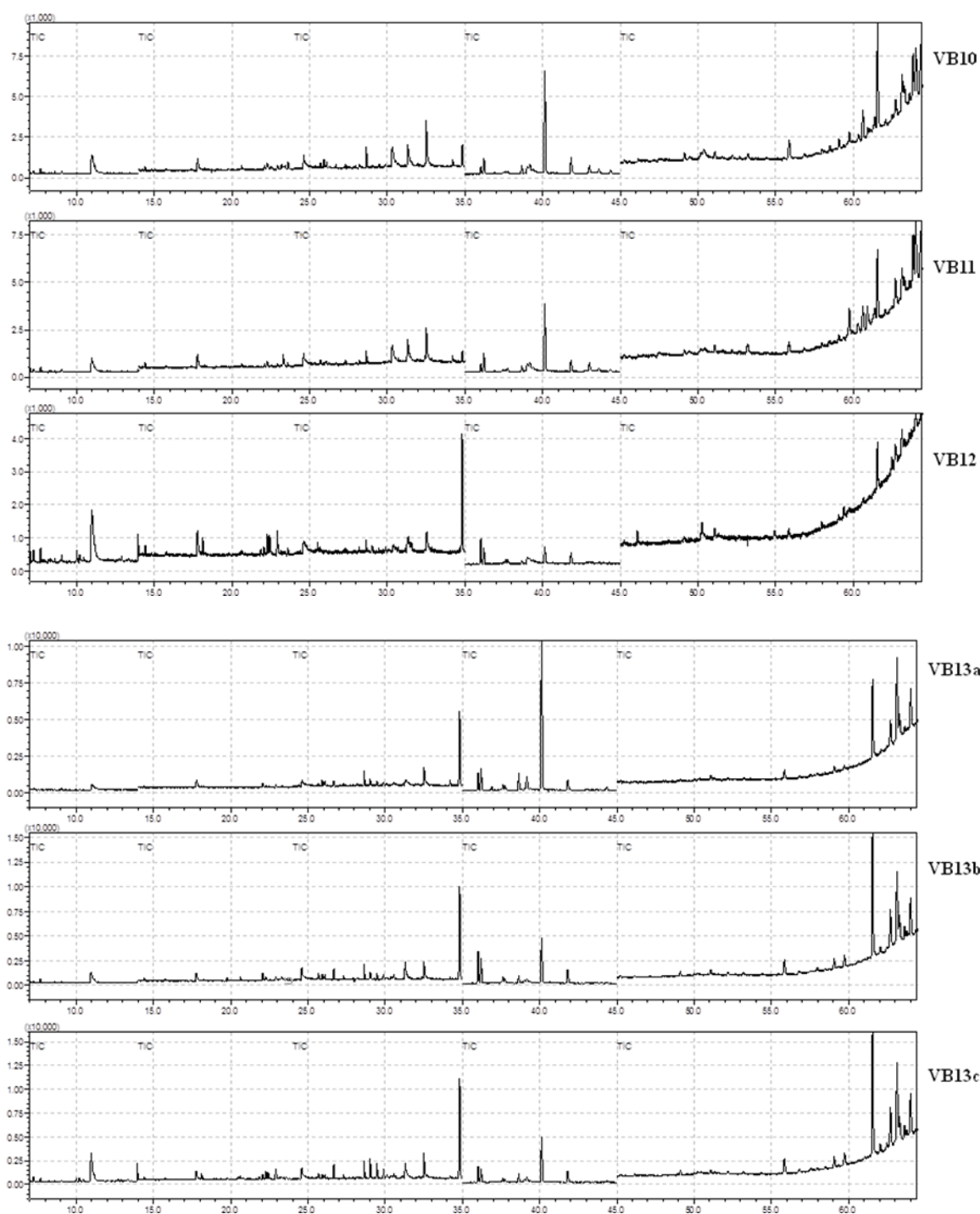


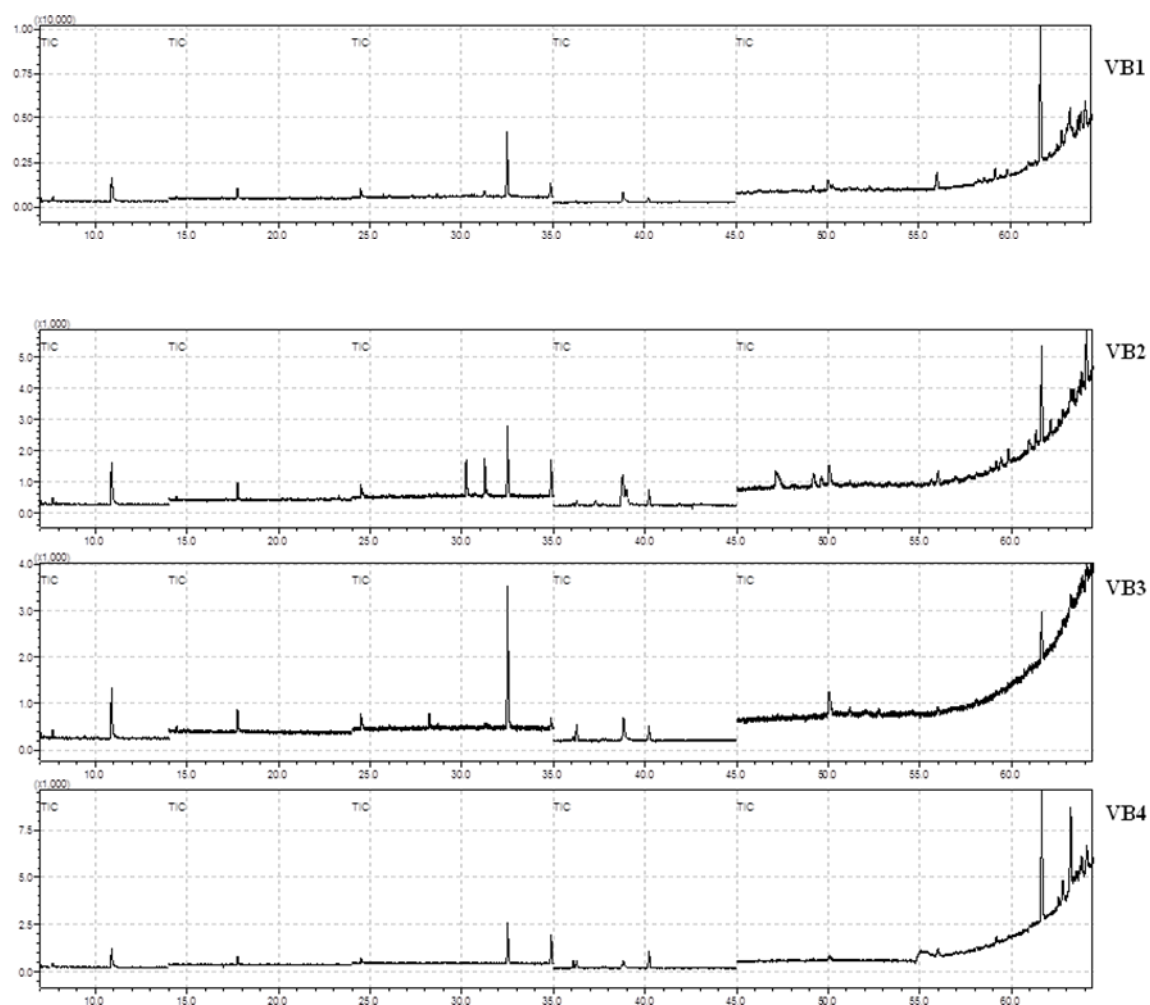


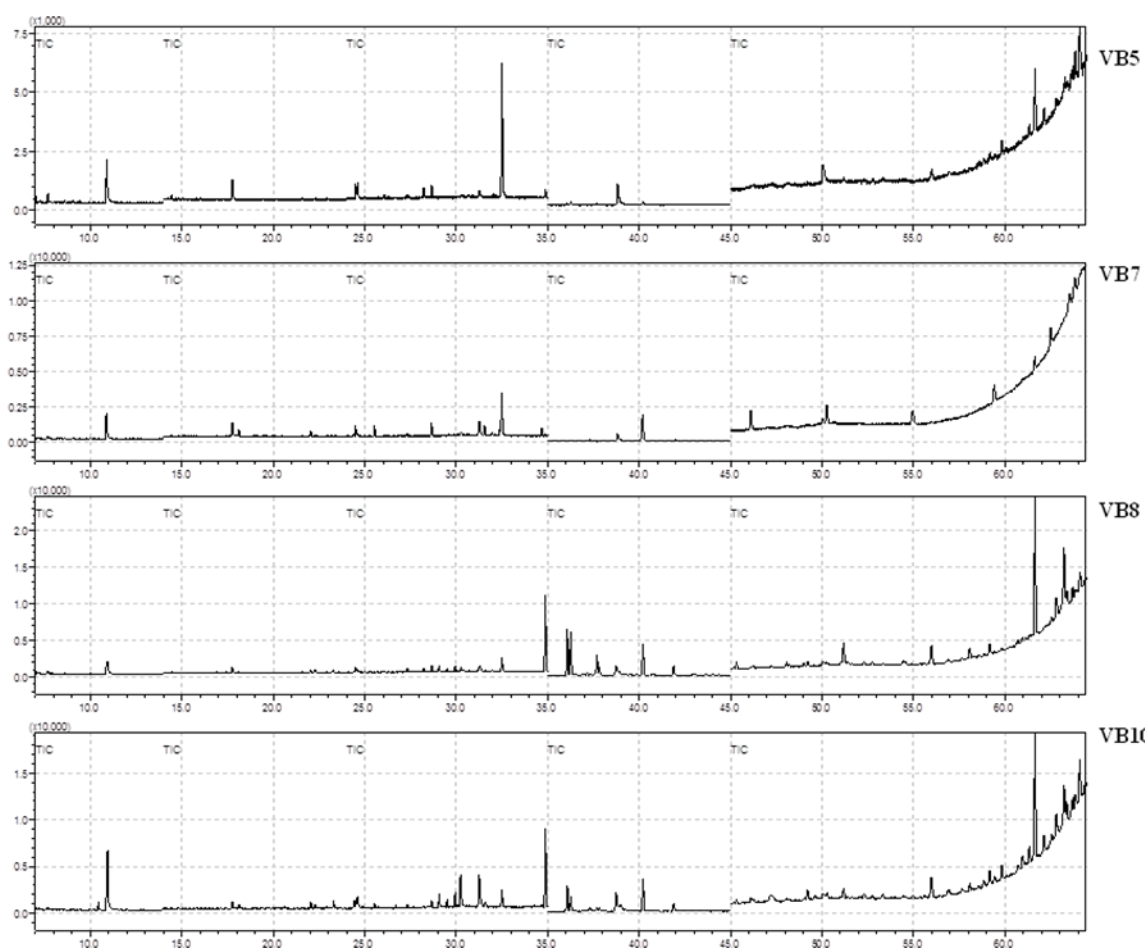
CROMATOGRAMA DOS HPA - INVERNO

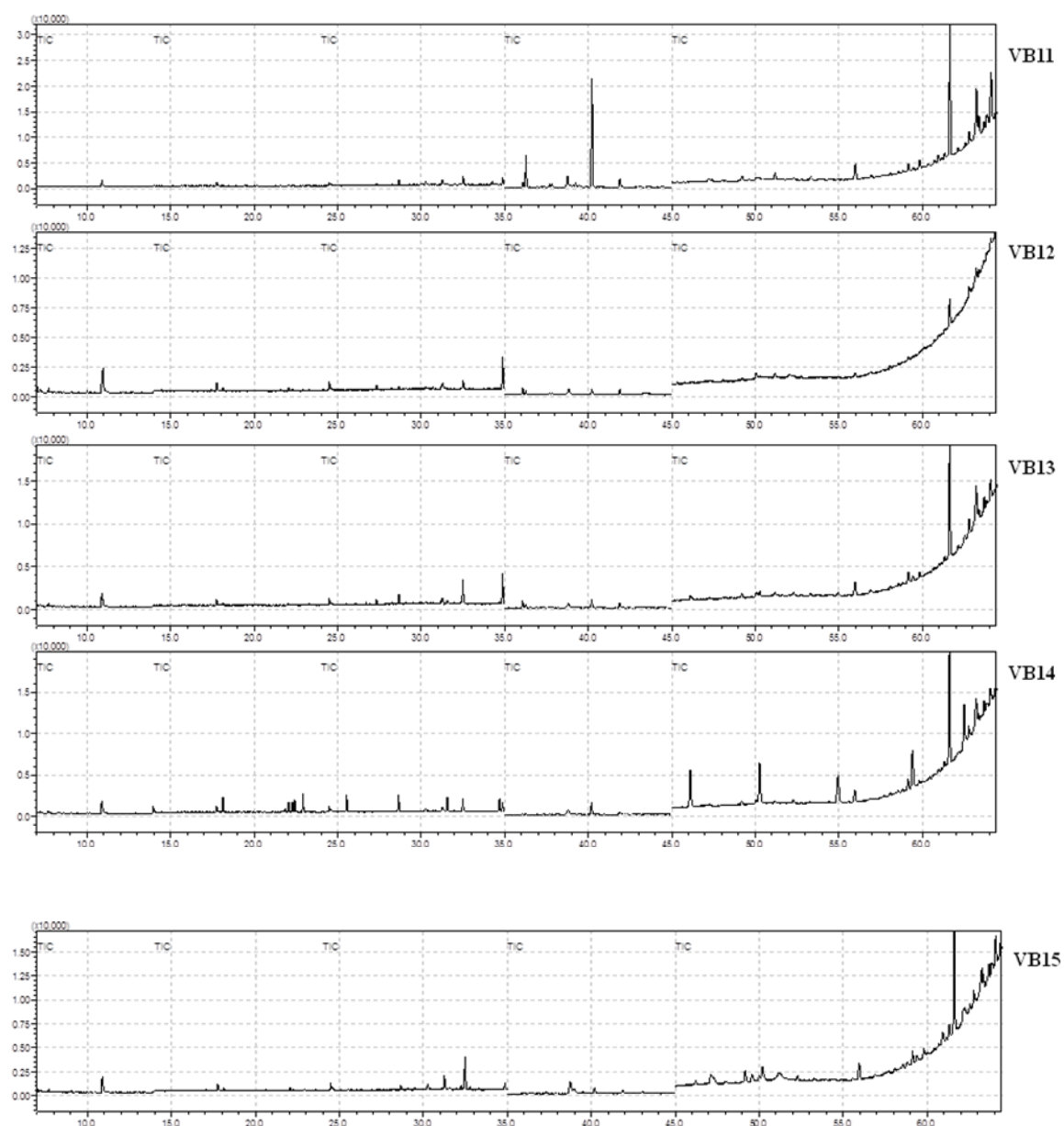






CROMATOGRAMA DOS HPA - VERÃO





RECUPERAÇÃO DO P-TERFENIL- d_{14}

INVERNO	Ponto	Recuperação (%)
	VB1	134,11
	VB2	82,33
	VB3	163,16
	VB4	121,97
	VB5	179,39
	VB6	109,41
	VB7	141,83
	VB8	102,31
	VB9	78,68
	VB10	105,98

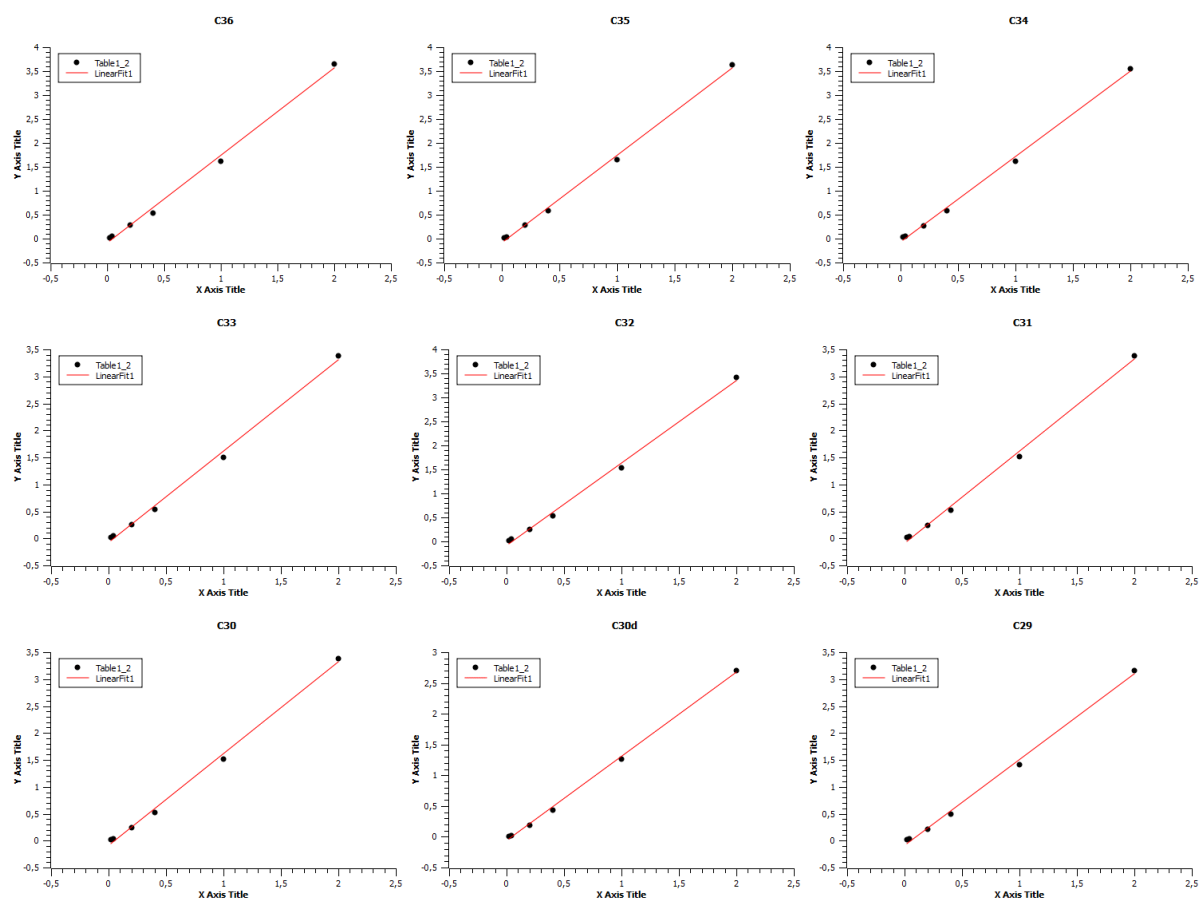
	VB11	123,30
	VB12	
	VB13a	104,69
	VB13b	80,40
	VB13c	107,90
VERÃO	VB1	
	VB2	
	VB3	
	VB4	
	VB5	
	VB6	
	VB7	148,14
	VB8	116,08
	VB9	
	VB10	107,68
	VB11	101,83
	VB12	45,46
	VB13	155,26
	VB14	78,83
	VB15	
	Média	113,75 ± 32,20
	RSD (%)	28,31

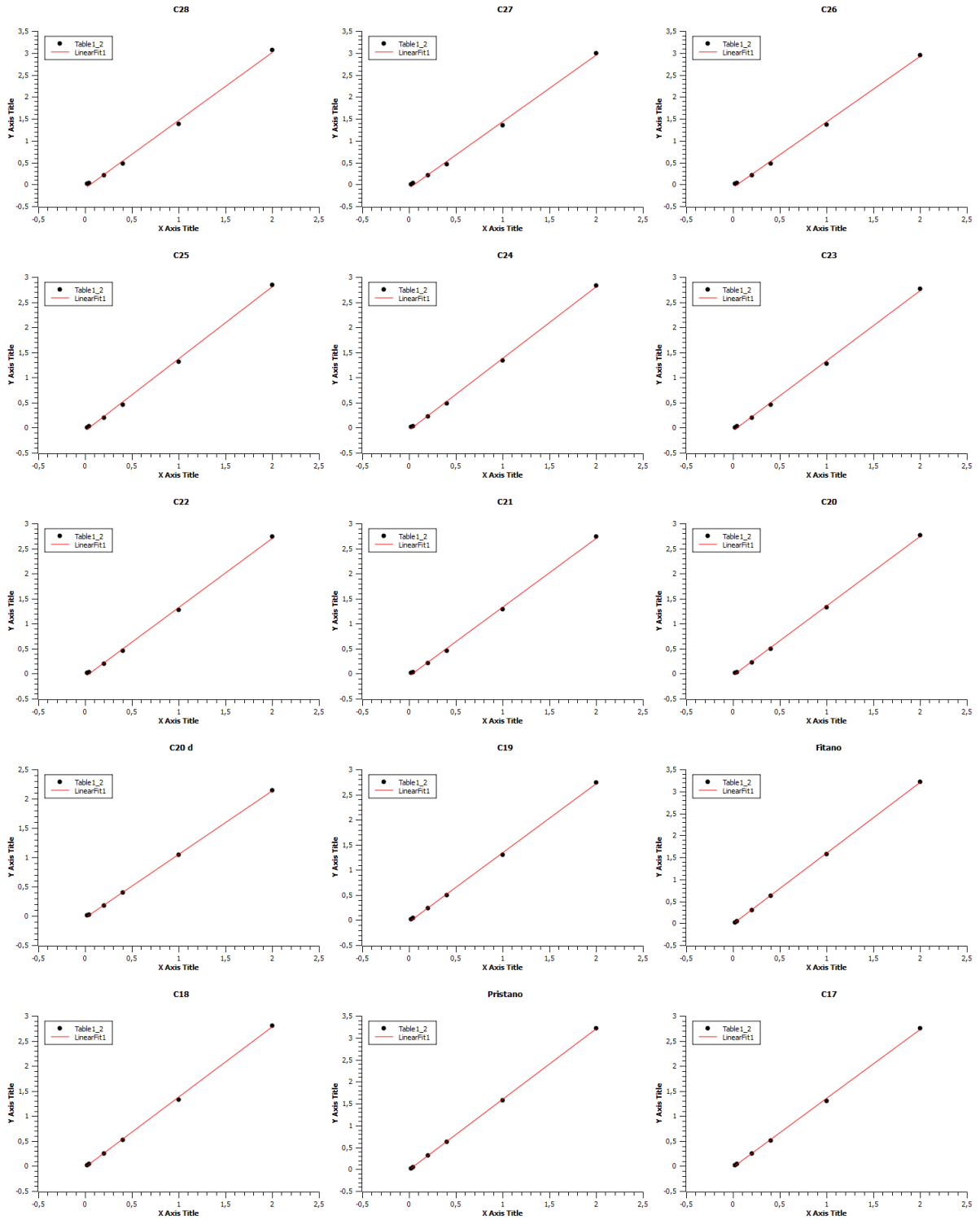
RECUPERAÇÃO DO n -C₂₀ E n -C₃₀

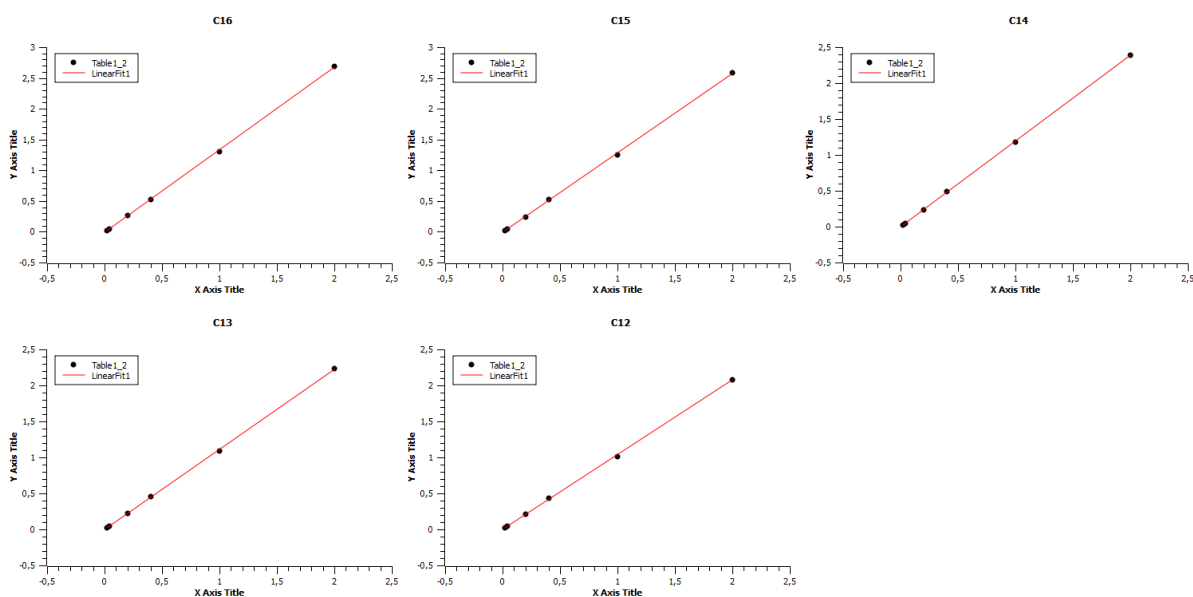
	INVERNO		VERÃO
Pontos	Recuperação (%)	Pontos	Recuperação (%)
VB1	94,10	VB1	75,54
	71,48		68,11
VB2	76,33	VB2	69,14
	53,34		62,35
VB3	108,95	VB3	85,14
	75,28		67,63
VB4	70,63	VB4	64,27
	62,67		57,58
VB5	77,09	VB5	85,85
	68,40		70,14
VB6	79,05	VB6	
	62,60		75,89
VB7	65,08	VB7	
	60,25		61,67
VB8		VB8	
VB9		VB9	
VB10	74,57	VB10	52,29

	75,35		54,77		
VB11	62,09	VB11			
	64,98				
VB12		VB12	60,17		
			56,81		
VB13a	55,88	VB13	55,49		
	52,55		55,87		
VB13b	52,45	VB14	50,74		
	51,63				
VB13c	58,51	VB15	90,85		
	56,65		77,12		
				Média	67,27 ± 12,63
				RSD (%)	18,78

Curvas analíticas dos HA





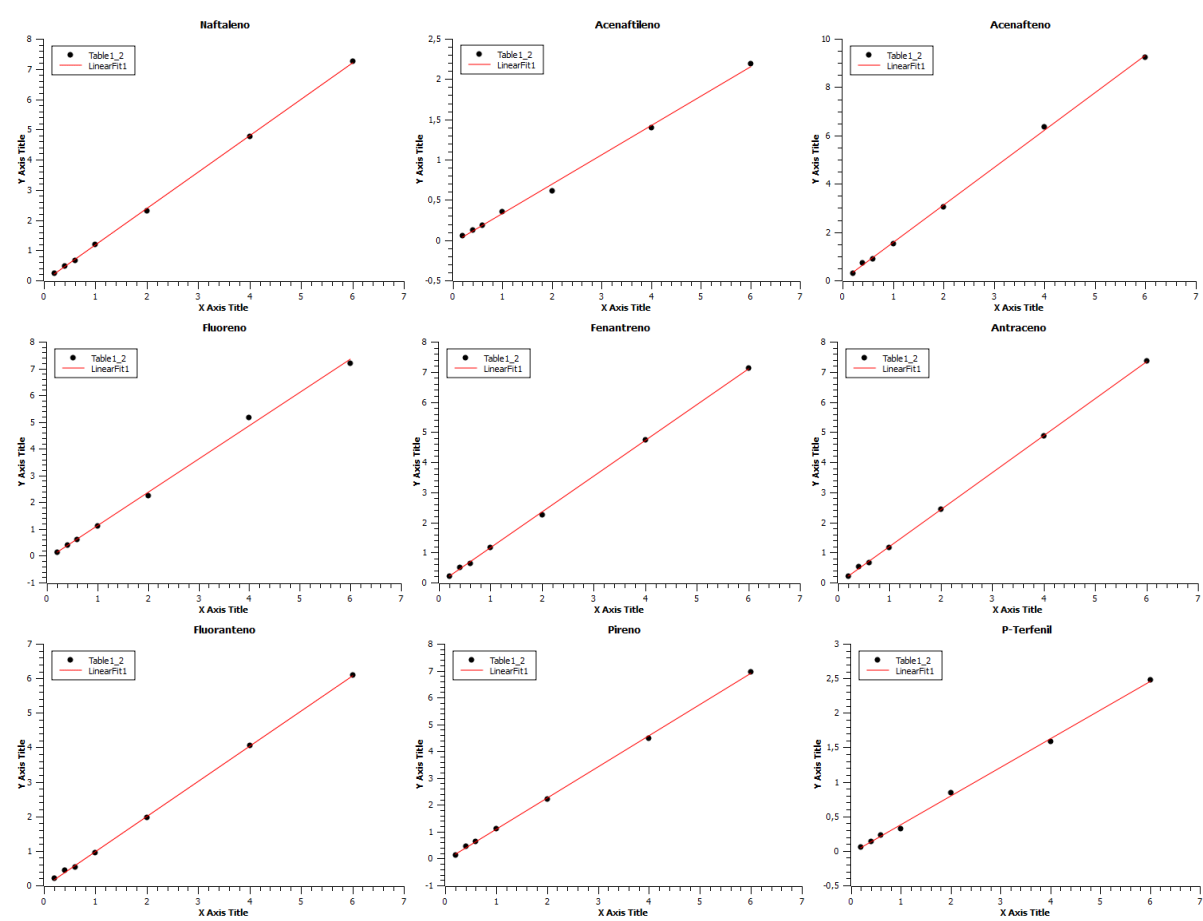


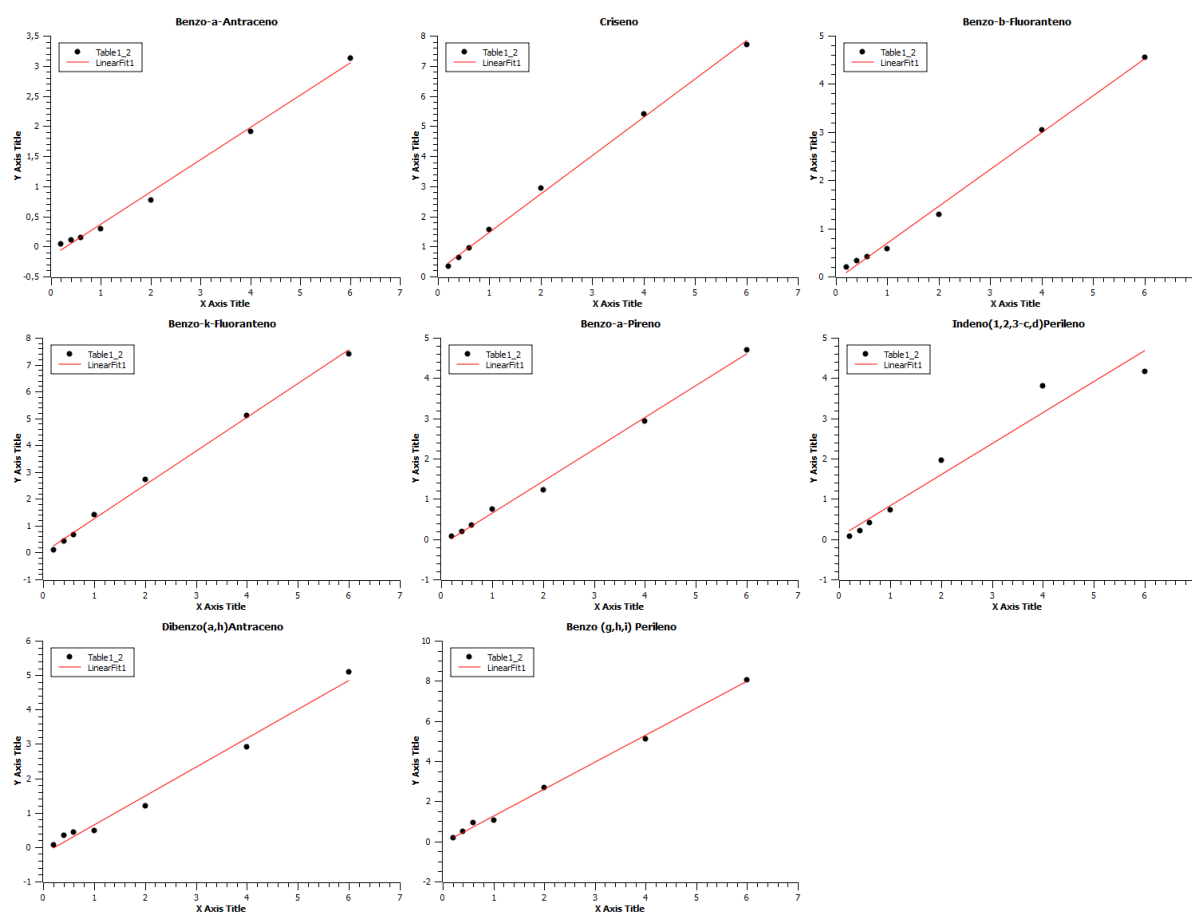
DADOS DA CURVA ANALÍTICA DOS HA

HA	a	b	r
C12	1,0368315	0,000808281	0,99983
C13	1,1152521	0,003246652	0,99987
C14	1,1948823	0,003525613	0,99996
C15	1,2927366	0,009666062	0,99981
C16	1,3443625	0,012035281	0,99984
C17	1,3733461	0,022959922	0,9997
PRISTANO	1,6119236	0,016051908	0,99996
C18	1,4039521	0,028429188	0,99972
FITANO	1,6118465	0,018437061	0,99998
C19	1,3755737	0,032996061	0,99971
C20D	1,083352	0,027840712	0,999922
C20	1,3903617	0,037302662	0,99977
C21	1,3779755	0,048849715	0,99946
C22	1,3807769	0,055564125	0,99928
C23	1,3934569	0,061040692	0,99913
C24	1,4291135	0,049402279	0,99957
C25	1,4382299	0,066112073	0,9991
C26	1,4934044	0,070257424	0,99902

C27	1,5135772	0,078930912	0,9986
C28	1,5461161	0,079479825	0,9987
C29	1,5934839	0,084301878	0,9984
C30D	1,3709197	0,065333087	0,9993
C30	1,7021855	0,087695786	0,9984
C31	1,7051279	0,086364607	0,9985
C32	1,7186699	0,081300475	0,9984
C33	1,6898332	0,073503256	0,9982
C34	1,7847664	-0,07099657	0,9986

CURVAS ANALÍTICAS DOS HPA





DADOS DA CURVA ANALÍTICA DOS HPA

HPA	a	b	r
Naf	2,41605	-0,03944	0,99987
Aci	0,730189	-0,03606	0,9986
Ace	3,095913	0,014541	0,9997
Fl	2,486436	-0,11746	0,9985
Fen	2,380602	-0,03632	0,99979
Ant	2,456696	-0,03198	0,99989
Flt	2,03833	-0,03115	0,99981
Pir	2,315588	-0,05922	0,99976
p-terfenild14	0,830839	-0,03398	0,99927
B[a]Ant	1,072272	-0,17343	0,9971
Cri	2,545387	0,208138	0,99901
B[b]Flt	1,528575	-0,06336	0,9978

B[k]Flt	2,514427	-0,00038	0,9987
B[a]Pir	1,582257	-0,14599	0,9979
In[cd]Pir	1,542183	0,057668	0,9741
Db[a,h]Ant	1,679795	-0,19392	0,993
B[g,h,i]Prl	2,676011	-0,06933	0,9987