



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAPHIA**

**EVIDÊNCIAS DE HIDROCARBONETOS PETROGÊNICOS NO
SEDIMENTO DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO NORDESTE
BRASILEIRO NA ÉPOCA DO DERRAMAMENTO DE ÓLEO DE 2019**

Discente: Eduardo José Araújo Correia Lima

Orientador: Dr. Gilvan Takeshi Yogui

Co-orientador: Dr. Lino Angel Valcárcel Rojas

RECIFE, PE

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Lima, Eduardo José Araújo Correia.

Evidências de hidrocarbonetos petrogênicos no sedimento da plataforma continental do Nordeste brasileiro na época do derramamento de óleo de 2019 / Eduardo José Araújo Correia Lima. - Recife, 2022.

101 : il., tab.

Orientador(a): Gilvan Takeshi Yogui

Coorientador(a): Lino Angel Valcárcel Rojas

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Oceanografia - Bacharelado, 2022.

Inclui referências, apêndices.

1. hidrocarboneto policíclico aromático. 2. hidrocarboneto alifático. 3. contaminação por óleo. 4. oceano atlântico sul. 5. oceanografia química. I. Yogui, Gilvan Takeshi. (Orientação). II. Rojas, Lino Angel Valcárcel. (Coorientação). III. Título.

500 CDD (22.ed.)

EDUARDO JOSÉ ARAÚJO CORREIA LIMA



**EVIDÊNCIAS DE HIDROCARBONETOS PETROGÊNICOS NO
SEDIMENTO DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO NORDESTE
BRASILEIRO NA ÉPOCA DO DERRAMAMENTO DE ÓLEO DE 2019**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Oceanografia, da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial para a
obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.
Área de concentração: Oceanografia Química

Orientador(a): Dr. Gilvan Takeshi Yogui

Co-orientador(a): Dr. Lino Angel Valcárcel
Rojas

RECIFE

2022

FICHA DE APROVAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA
BACHARELADO EM OCEANOGRAFIA
Av. Arquitetura, s/n 50740-550
Cidade Universitária, Recife, PE, Brasil
Fone: 81.2126-8746



ATA ESPECIAL Nº 38/2022

No dia primeiro do mês de dezembro de dois mil e vinte e dois, às 09h00min, reuniu-se, a Banca Examinadora para apresentação do Trabalho de Conclusão do Curso de Oceanografia do aluno **EDUARDO JOSÉ ARAÚJO CORREIA LIMA**, composta por Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui, Orientador e Presidente, Profa. Dra. Eliete Zanardi Lamardo e Prof. Dr. Antonio Vicente Ferreira Junior, tendo por título: **"Evidências de Hidrocarbonetos Petrogênicos no Sedimento da Plataforma Continental do Nordeste Brasileiro na Época do Derramamento de Óleo de 2019"**. Dando início à reunião, o Orientador e Presidente passou a palavra ao acadêmico, que fez a exposição do trabalho, respondendo, posteriormente, às perguntas formuladas pela Banca Examinadora. Encerrando os debates, a Banca Examinadora reuniu-se e considerou o aluno **APROVADO** atribuindo-lhe a NOTA FINAL 10,0. Nada mais havendo a tratar, lavrou-se a presente ata, que após lida e achada conforme foi assinada pelos membros da Banca Examinadora, pela acadêmica e pelo Secretário do Curso de Bacharelado em Oceanografia.

Recife, 01 de dezembro de 2022.

Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui (10,0) Gilvan Takeshi Yogui
Orientador e Presidente da Banca Examinadora

Profa. Dra. Eliete Zanardi Lamardo (10,0) Eliete Zanardi

Prof. Dr. Antonio Vicente Ferreira Junior (10,0) Antonio Vicente Ferreira Junior

Acad. Eduardo José Araújo Correia Lima Eduardo José Araújo Correia Lima

André Conceição Cordeiro André Conceição Cordeiro
Secretário do Curso de Bacharelado em Oceanografia

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Márcia do Carmo Araújo Correia Lima.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, meu maior exemplo de superação e dedicação, onde me inspiro todos os dias para ser alguém melhor.

A meu irmão, José Maria Araújo, meu tio Stephen Beltrão, minha tia Ana Lúcia e minha avó Maria José, que representam familiares queridos e estavam sempre disponíveis para me apoiar durante a graduação.

A meu orientador, Prof. Dr. Gilvan Takeshi Yogui, pelos ensinamentos, paciência, compreensão e sobretudo, pelo esforço para tornar seus alunos em oceanógrafos de alto nível.

A meu co-orientador, Dr. Lino Valcárcel Rojas, pela disponibilidade, humildade, paciência e ensinamentos oferecidos durante a construção da presente pesquisa.

Ao corpo docente do Centro de Tecnologia e Geociências, Centro de Ciências Biológicas, Departamento de Química, Área II e, principalmente, do Departamento de Oceanografia, pelos ensinamentos oferecidos através das disciplinas práticas e teóricas.

À equipe de técnicos e servidores do Departamento de Oceanografia e Museu de Oceanografia por todos os serviços oferecidos durante a minha graduação.

À equipe de técnicos, alunos, pesquisadores e professores do Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos (OrganoMAR) pela organização, profissionalismo, ajuda nos procedimentos laboratoriais e amizade, bem como pelo oferecimento da infraestrutura, instrumentos e equipamentos para a realização deste Trabalho de Conclusão de Curso.

À Profa. Dra. Mirella Borba Costa, junto com a equipe da Greenpeace, pela coleta e oferecimento de quatro amostras que compuseram o Trabalho de Conclusão de Curso.

Ao M.Sc. Daniel Galvão e à organização não-governamental Salve Maracáipe pela coleta e oferecimento de uma amostra que fez parte deste Trabalho de Conclusão de Curso.

Ao Laboratório de Oceanografia Geológica (Labogeo), especialmente ao Prof. Dr. Antônio Vicente Ferreira Junior, pelas análises granulométricas que fizeram parte deste Trabalho de Conclusão de Curso.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), através da Rede UFPE SOS Mar, atuante durante o derramamento de óleo de 2019, à Marinha do Brasil e ao Navio Hidroceanográfico Vital de Oliveira, bem como toda a equipe de profissionais que participou das coletas das amostras que fazem parte desta pesquisa de conclusão de curso.

Aos meus queridos amigos que me acompanharam durante a graduação.

À Lorena Bruneri Abdallah pelo companheirismo, motivação e alegria no ano de 2022.

Agradeço ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de PD&I da Resolução ANP nº 50/2015.

Ao Coordenador do PRH 38.1, Prof. Dr. Márcio Chagas, e ao professor do PRH 38.1, Paulo Estevão, pela formação na especialidade do programa.

À Mar Aberto – Empresa Júnior de Oceanografia, a qual tive o prazer de participar durante dois anos e que contribuiu positivamente para a minha formação como oceanógrafo.

A todos que não foram citados, mas fizeram parte da minha passagem no Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco.

O mar não é um obstáculo, é um caminho

Amyr Klink

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil ilustrativo do relevo oceânico, incluindo uma margem continental passiva...	13
Figura 2. Esquema geral da evolução da matéria orgânica, desde o início da deposição de sedimento até o estágio de metamorfismo. Legenda: CH = carboidratos; AA = aminoácidos; FA = ácidos fúlvicos; HA = ácidos húmicos; L = lipídios; HC = hidrocarbonetos; N, S, O = compostos orgânicos que contêm nitrogênio, enxofre e oxigênio.....	16
Figura 3. Exemplos de moléculas de hidrocarbonetos presentes no petróleo: A) octano, um hidrocarboneto alifático de cadeia aberta; B) naftaleno, um hidrocarboneto policíclico aromático.	18
Figura 4. Estrutura química dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.	22
Figura 5. Número de derramamentos anuais de petróleo de médio e grande porte, ocorridos entre 1970 e 2021. A linha vermelha no gráfico representa a média de derramamentos a cada dez anos.	24
Figura 6. Acidente da plataforma Deepwater Horizon no Golfo do México, Estados Unidos, em 2010.	25
Figura 7. Localidades atingidas pelas manchas de óleo de origem desconhecida nas regiões Nordeste e Sudeste a partir do final de agosto de 2019 até março de 2020.	27
Figura 8. Pelota de óleo depositada no sedimento de uma praia de Pernambuco em setembro de 2019.	29
Figura 9. Mapa batimétrico da plataforma continental de Sergipe e Alagoas.....	35
Figura 10. Sistema de drenagem na borda da plataforma continental da Bahia.....	36
Figura 11. Localização das estações de coleta de sedimento (pontos azuis) na plataforma continental externa da Região Nordeste, entre Natal/RN e Salvador/BA.	39
Figura 12. Localização das estações de coleta de sedimento (pontos vermelhos) na plataforma continental interna de Pernambuco.....	40
Figura 13. Aparato Soxhlet usado para extração de hidrocarbonetos das amostras de sedimento.	42
Figura 14. Colunas cromatográficas usadas para a purificação e separação dos extratos orgânicos.....	43
Figura 15. Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (GC-FID) e acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS).....	44
Figura 16. Exemplo de um trecho do cromatograma e do espectro de massas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.	47
Figura 17. Exemplo de um trecho do cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos.	48

Figura 18. Diagramas ternários de: (A) Shepard (1954) com a distribuição das frações de areia, silte e argila nas amostras de sedimento; e (B) Shepard modificado por Schlee (1973) que também leva em conta a distribuição da fração cascalho.	50
Figura 19. Perfis dos n-alcanos nas amostras de sedimento coletadas nas estações C1 a C5. .	55
Figura 20. Perfis dos n-alcanos nas amostras de sedimento coletadas nas estações P1, P3, P4, P5, P6 e P7.	60
Figura 21. Perfis dos n-alcanos nas amostras de sedimento coletadas nas estações P8, P9, P10, P11, P12 e P13.	61
Figura 22. Perfis dos n-alcanos nas amostras de sedimento coletadas nas estações P14, P15, P16, P17, P18 e P19.	62
Figura 23. Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e alquilados nas amostras de sedimento coletadas na plataforma continental interna de Pernambuco, evidenciando a distribuição dos compostos de baixo peso molecular (BPM) com 2-3 anéis e alto peso molecular (APM) com 4-6 anéis.	66
Figura 24. Razões diagnósticas entre os seguintes isômeros de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): fluoranteno/(fluoranteno+pireno) e antraceno/(antraceno+fenantreno). As linhas vermelhas pontilhadas indicam os limites sugeridos para as fontes de acordo com Yunker et al. (2002): petrogênica, pirolítica proveniente de combustão de petróleo e derivados e pirolítica proveniente de combustão de biomassa vegetal/carvão mineral.	67
Figura 25. Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras de sedimento coletadas na plataforma continental externa do Nordeste, evidenciando a distribuição dos compostos de baixo peso molecular (BPM) com 2-3 anéis e alto peso molecular (APM) com 4-6 anéis.	71
Figura 26. Razões diagnósticas entre os seguintes isômeros de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): fluoranteno/(fluoranteno+pireno) e antraceno/(antraceno+fenantreno). As linhas vermelhas pontilhadas indicam os limites sugeridos para as fontes de acordo Yunker et al. (2002): petrogênica, pirolítica proveniente de combustão de petróleo e derivados e pirolítica proveniente de combustão de biomassa vegetal/carvão mineral.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de compostos orgânicos pertencentes à classe dos hidrocarbonetos alifáticos.	19
--	----

Tabela 2. Razões diagnósticas entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos empregadas na inferência de fontes (YUNKER et al., 2002).....	23
Tabela 3. Critérios aceitáveis e resultados estatísticos básicos do controle de qualidade das análises de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos.....	46
Tabela 4. Resultados do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov nas variáveis do sedimento da plataforma externa do Nordeste. Valores de p inferiores a 0,05 indicam que os dados da variável não apresentam distribuição normal.	48
Tabela 5. Distribuição percentual das frações granulométricas, teor de carbonato de cálcio e teor de matéria orgânica nas amostras de sedimento da plataforma continental externa da Região Nordeste (P2 a P19), entre Natal/RN e Salvador/BA.	51
Tabela 6. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e índice preferencial de carbono (IPC) nas amostras de sedimento da plataforma continental interna de Pernambuco.	54
Tabela 7. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e índice preferencial de carbono (IPC) nas amostras de sedimento da plataforma continental externa do Nordeste.....	59
Tabela 8. Concentração total dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ΣHPAs), incluindo os alquilados, nos sedimentos (ng g^{-1}) coletados na plataforma continental interna de Pernambuco, com agrupamento segundo o número de anéis na estrutura molecular do composto.....	65
Tabela 9. Concentração total dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alquilados (ΣHPAs) nos sedimentos (ng g^{-1}) coletados na plataforma continental externa do Nordeste, com agrupamento segundo o número de anéis na estrutura molecular do composto.	70

RESUMO

O petróleo constitui a principal matriz energética mundial e a tendência é que ainda deva se manter no topo nas próximas décadas. As atividades de exploração, transporte e refino do petróleo bem como a produção de seus derivados resultam em uma enorme pressão ecológica, particularmente quando há acidentes de derramamento destes produtos no mar. Os hidrocarbonetos, principais constituintes do petróleo, são considerados contaminantes onipresentes nos compartimentos marinhos e, por este motivo, têm sido alvo frequente de estudos para avaliar a contaminação marinha por atividades antrópicas. Em 2019, um derramamento de óleo de origem desconhecida atingiu a costa brasileira, sendo considerado o maior acidente ambiental já registrado no Atlântico Sul. O presente estudo investigou evidências da presença de óleo em sedimentos superficiais na plataforma continental do Nordeste na ocasião deste evento, através das análises de hidrocarbonetos. As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) totais variaram entre 0,03 e 1,43 $\mu\text{g g}^{-1}$ (mediana = 0,09 $\mu\text{g g}^{-1}$). O perfil dos n-alcanos apresentou distribuição típica de contaminação por óleo em duas amostras costeiras (C4 e C5). Isso foi confirmado pelas razões diagnósticas IPC_{12-40} e pristano/fitano. Na plataforma externa, as concentrações de HAs foram baixas e associadas à origem natural (principalmente marinha) em quase todas as amostras. As exceções foram os sedimentos das estações P1, P5 e P14, que apresentaram sinais de contaminação petrogênica. Para as estações da plataforma interna de Pernambuco, as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) totais variaram entre 2,00 e 1.996 ng g^{-1} (mediana = 7,89 ng g^{-1}). Novamente, os sedimentos das amostras C4 e C5 exibiram evidências de contaminação por óleo. Essas duas amostras costeiras foram coletadas no Pontal do Cupe (litoral sul de Pernambuco), uma área diretamente afetada pela chegada de manchas de óleo em 2019. De uma maneira geral, as concentrações de HPAs foram baixas nos sedimentos da plataforma continental externa e semelhantes aos níveis de base da região. Entretanto, duas amostras (P1 e P5) apresentaram níveis de contaminação moderados. Os resultados das razões diagnósticas de HPAs nessas amostras sugeriram fontes petrogênicas, assim como ocorreu nas análises de HAs. Em conclusão, evidências robustas da presença de óleo foram encontradas em pelo menos duas amostras de sedimento coletadas em novembro de 2019 na plataforma externa da Região Nordeste, possivelmente relacionadas ao evento do derramamento de óleo ocorrido na mesma época, enquanto duas estações costeiras também apresentaram o mesmo indicativo.

Palavras-chave: hidrocarboneto policíclico aromático, hidrocarboneto alifático, contaminação por óleo, oceano atlântico sul, oceanografia química

ABSTRACT

The world energy matrix consists mainly of oil, a trend that probably will remain for the next decades. However, exploration, transportation and refining of oil, as well as the production of its derivatives result in ecological pressure, particularly in the case of accidental input of oil to the sea. Petroleum hydrocarbons, majority group in oil composition, are considered ubiquitous contaminants in marine compartments and have been frequently used for assessing anthropogenic contamination in the sea. In 2019, a mystery oil spill hit the Brazilian coast, an event that is considered the largest environmental disaster ever recorded in the South Atlantic. This study assessed aliphatic and aromatic hydrocarbons in surface sediments collected on the northeastern continental shelf of Brazil in late 2019 (oil spill aftermath). Concentration of aliphatic hydrocarbons (AHs) ranged from 0.03 to 1.43 $\mu\text{g g}^{-1}$ (median = 0.09 $\mu\text{g g}^{-1}$). The n-alkane profiles showed typical oil contamination in two samples (C4 and C5) collected in the inner shelf. This is confirmed by AH diagnostic ratios, including PCI_{12-40} and pristane/phytane. On the outer shelf, AH concentrations were low and associated with a natural origin (mainly marine) in almost all samples. The exceptions were sediments collected at sites P1, P5 and P14 that exhibited signs of petrogenic hydrocarbons. Concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) ranged from 2 to 1,996 ng g^{-1} (median = 7.89 ng g^{-1}). Once again, samples C4 and C5 exhibited evidence of oil contamination. Both are coastal sediments collected at Pontal do Cupe (southern coast of Pernambuco), an area where oil patches made landfall in 2019. Overall, concentrations of PAHs were low in the outer shelf sediments, and similar to the local baseline levels. However, two sites (P1 and P5) showed moderate contamination. PAH diagnostic ratios suggested petrogenic sources in both samples, confirming AH results. In conclusion, robust evidences of the presence of oil were found in at least two sediment samples collected in November, 2019 on the outer shelf off northeastern Brazil. This is possibly related to the oil spill event that hit the coast of Brazil in late 2019.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, oil contamination, south atlantic ocean, chemical oceanography

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	EMBASAMENTO TEÓRICO	13
2.1	PLATAFORMA CONTINENTAL	13
2.2	FORMAÇÃO DE HIDROCARBONETOS	15
2.3	PETRÓLEO	17
2.3.1.	Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)	18
2.3.2.	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	21
2.4	DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NO MUNDO	24
2.5	DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NA COSTA DO NORDESTE EM 2019	27
3.	OBJETIVOS	31
3.1	OBJETIVO GERAL	31
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4.	ÁREA DE ESTUDO	32
4.1	PLATAFORMA CONTINENTAL DO NORDESTE	32
4.1.1	Plataforma Continental do Rio Grande do Norte	33
4.1.2	Plataforma Continental da Paraíba	33
4.1.3	Plataforma Continental de Pernambuco	34
4.1.4	Plataforma Continental de Alagoas e Sergipe	35
4.1.5	Plataforma Continental da Bahia	36
5.	METODOLOGIA	39
5.1	COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	39
5.2	GRANULOMETRIA E TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO DE CÁLCIO	40
5.3	ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS	41
5.3.1	Preparação das amostras	41
5.3.2	Extração das amostras	41
5.3.3	Purificação e separação dos extratos	42
5.3.4	Determinação dos hidrocarbonetos	43

5.3.5	Controle de qualidade	45
5.3.6	Análise dos dados	47
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1	GRANULOMETRIA, MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO DE CÁLCIO	50
6.2	HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (HAs)	54
6.2.1	HAs na plataforma interna	54
6.2.2	HAs na plataforma externa	57
6.3	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)	64
6.3.1	HPAs na plataforma interna	64
6.3.2	HPAs na plataforma externa	68
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
9.	APÊNDICES	93

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é, de uma perspectiva mais ampla, uma mistura natural de hidrocarbonetos - encontrado em estado sólido, líquido ou gasoso - que apresenta características tóxicas ao meio ambiente e a organismos vivos (ASTM, 2005; CLARK e BROWN, 1977; WEIS, 2015). Ele é um importante combustível fóssil, encontrado em formações geológicas subterrâneas, e obtido normalmente por perfurações no assoalho marinho ou nos continentes (SPEIGHT, 2006). Mediante a complexidade química dessa mistura, bem como as particularidades de sua formação, cada óleo apresenta diferenciações nos aspectos físicos e químicos (SPEERS e WHITEHEAD, 1969; TISSOT e WELT, 1984).

Atualmente, o petróleo é a principal fonte energética da civilização humana, responsável por suprir mais de um terço da demanda global (BP, 2022; THOMAS, 2001). Embora hajam esforços para a mudança da matriz energética por fontes renováveis, as projeções até 2050 indicam que o petróleo deve se manter no topo da oferta de energia (IEA, 2021; EIA, 2022; RAKPHO e YAMAKA, 2021). Devido a sua versatilidade, seus derivados produzem uma ampla gama de produtos, tais como plásticos, tintas, borrachas, solventes e combustíveis (ex.: gasolina e diesel) (THOMAS, 2001). Por outro lado, as atividades antrópicas associadas à indústria do petróleo resultam em uma enorme pressão para o meio ambiente com o aumento de sua demanda (SUGANTHI e SAMUEL, 2012). Nesse contexto, destacam-se os derramamentos de óleo durante a exploração, transporte e refino de petróleo bruto (MARTINS et al., 2020; NRC, 2003; WEIS, 2015).

Historicamente, os primeiros registros de incidentes envolvendo derramamento de óleo no mar acompanham as primeiras décadas de prospecção no assoalho oceânico. Entre 1970 e 1990, período de intensa atividade exploratória, ocorreram 19 dos 20 maiores derramamentos no mundo, que juntos somam mais de 5 milhões de toneladas de petróleo liberados para o ambiente (ITOPF, 2021). A frequência desses acontecimentos reduziu substancialmente ao longo dos anos, juntamente com os avanços nas medidas de segurança. No entanto, a continuidade da ocorrência de desastres dessa ordem reflete um comportamento não passageiro (ITOPF, 2021). Várias incertezas estão presentes durante o armazenamento e transporte de petróleo e seus derivados, principalmente aqueles que envolvem o risco tecnológico (COSTA, 2003).

Entre os incidentes mais recentes, destaca-se o derramamento de óleo que atingiu o litoral brasileiro em 2019, considerado o maior desastre ambiental do Atlântico Sul (LIRA et

al., 2021; SOARES et al., 2020a). No total foram recolhidas cerca de 5.500 toneladas de resíduos contendo óleo, atingindo mais de 1.000 localidades, em 11 estados brasileiros, entre as regiões Nordeste e Sudeste (BRUM et al., 2020; IBAMA, 2020; LOURENÇO et al., 2020). Até hoje a causa e as condições do vazamento permanecem desconhecidas.

A principal hipótese sobre a origem do derramamento aponta que o petróleo foi derramado cerca de 700 km da costa a uma latitude de 10° S, sendo posteriormente transportado pela Corrente Sul-Equatorial até a plataforma continental da Região Nordeste (LESSA et al., 2021; ZACHARIAS et al., 2021). Em seguida, o óleo teria sido espalhado e redistribuído por correntes costeiras, como a deriva litorânea. Acredita-se na teoria de que parte do óleo tenha se associado à água e aumentado a sua densidade (processo de emulsificação). Por isso, uma parcela pode ter derivado em sub-superfície em direção ao litoral e outra sedimentado ao longo do caminho (LOURENÇO et al., 2020). Seguindo essa linha, eventos meteorológicos e oceanográficos podem ressuspender o material depositado e retorná-lo à coluna de água. Essa ideia é reforçada pelo reaparecimento de fragmentos de óleo em algumas praias do Nordeste nos anos posteriores ao evento de 2019 (IBAMA 2020; MARTINS e FREIRE, 2022).

Do ponto de vista químico, os hidrocarbonetos podem ser divididos em dois grandes grupos: alifáticos e aromáticos. A diferença entre esses dois grupos é que o segundo apresenta estruturas aromáticas em suas moléculas. O primeiro grupo é o mais abundante, seus compostos são poucos reativos, mais facilmente biodegradados e menos solúveis em água (BÍCEGO et al., 2008; KOLESNIKOVAS et al., 2009). Entre os hidrocarbonetos aromáticos, as moléculas com dois ou mais anéis benzênicos são conhecidas como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e representam uma fração pequena do petróleo bruto (NRC, 2003). Em contrapartida, tais moléculas possuem um maior potencial tóxico e têm sido associadas a efeitos negativos em diversos organismos, como desenvolvimento de câncer, mutações genéticas, asfixia, entre outros, que podem causar mortalidade (LI et al., 2012; NRC, 2003; SATCHEL, 1995).

Uma vez que o petróleo e seus derivados são introduzidos no mar, seus compostos originais são modificados por uma série de processos físicos, químicos e biológicos (intemperismo), em uma escala temporal variável em função das características do óleo e das condições do ambiente (BÍCEGO et al., 2008; SZEWCZYK, 2006). O processo de intemperismo provoca modificações na composição original do material vazado e consequentemente define seu comportamento e efeitos no ambiente (CETESB, 2010; COLOMBO et al., 2005).

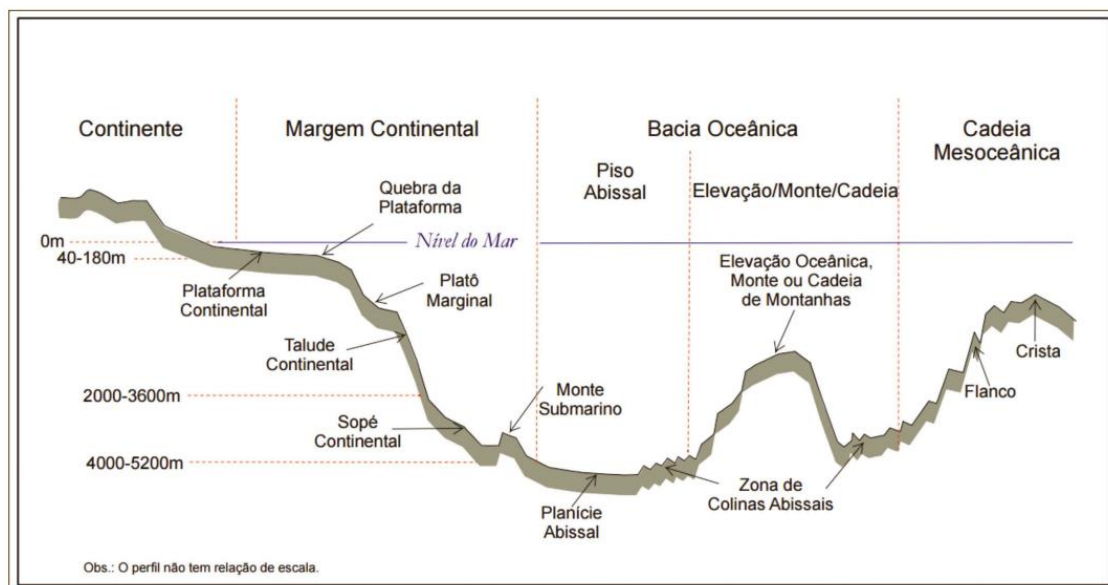
Devido às propriedades hidrofóbicas dos hidrocarbonetos, principalmente os HPAs de alto peso molecular, tendem a se adsorver ao material particulado em suspensão e ao sedimento, onde é lentamente degradado (ALBERS, 2003; BÍCEGO, 1996; YAMADA et al., 2003). Desta forma, o principal destino destes compostos no oceano é a linha de costa ou o leito marinho. Por isso, este último compartimento é considerado um sumidouro do petróleo derramado no oceano e, do ponto de vista ambiental, constitui uma importante matriz para estudo (GUSTAFSSON et al., 1997).

2 EMBASAMENTO TEÓRICO

2.1 PLATAFORMA CONTINENTAL

As margens continentais fazem parte das zonas de transição entre o continente e a bacia oceânica. Embora se situem abaixo do nível do mar, fazem parte do continente. De acordo com a sua morfologia e evolução tectônica, as margens continentais podem ser agrupadas em dois tipos principais: as margens passivas e ativas (SEIBOLD & BERGER, 2017). As margens continentais passivas são caracterizadas por uma crosta continental mais espessa e menos inclinada, em função da acumulação de sedimentos derivados dos continentes adjacentes. Em geral, a sedimentação nas margens passivas é maior do que nas margens ativas (SEIBOLD & BERGER, 2017). Essas margens são encontradas principalmente nas bordas do oceano Atlântico e apresentam feições fisiográficas como a plataforma, talude e sopé continental. Também podem conter outras feições como cânions submarinos, leques submarinos e platôs (Figura 1). A plataforma continental pode ser definida como a extensão da crosta continental submersa e antecede as outras duas feições no sentido continente-oceano (BAPTISTA NETO et al., 2004). Ela apresenta uma inclinação suave, na razão de 1 metro de profundidade para cada 1000 metros percorridos em direção ao mar (GARRISON, 2010). Sua coluna de água é relativamente rasa, a largura é variável e o leito é coberto por sedimentos resultantes da erosão da massa continental adjacente. Em termos de riqueza econômica, a plataforma continental é considerada a feição mais importante do fundo marinho, abrigando depósitos sedimentares, reservas de petróleo e minério (CAVALCANTI, 2011).

Figura 1. Perfil ilustrativo do relevo oceânico, incluindo uma margem continental passiva.



Fonte: Projeto REMAC (1977).

A plataforma continental brasileira é um produto da fragmentação do continente Gondwana (± 152 milhões de anos antes do presente) e consequente expansão do assoalho oceânico (GARRISON, 2010; MARTINS e CARNEIRO, 2012). Como resultado dos processos sofridos durante o desmembramento, ela apresenta uma largura inconstante ao longo de sua extensão, sendo mais estreita na porção central e larga em seus extremos (norte e sul).

Na costa da Região Nordeste, a plataforma continental possui uma área de 450.000 km² e está inserida em uma margem passiva, apresentando um talude com inclinação abrupta seguido por um sopé recoberto por sedimentos na transição entre as crostas continental e oceânica (ALMEIDA et al., 1981). A região apresenta um déficit de aporte sedimentar de origem continental, devido à ausência de grandes bacias hidrográficas e ao regime tropical-semiárido. Os rios de destaque na região são o Parnaíba e o São Francisco, responsáveis pela maior parte da carga sedimentar fluvial.

Em relação à sedimentação, os sedimentos depositados na plataforma do Nordeste são, na maior parte, produzidos no próprio sistema marinho (origem autóctone) e têm constituição carbonática, sendo basicamente oriundos da erosão de recifes costeiros e bancos de algas calcárias. Em menor proporção há contribuição de sedimentos oriundos da erosão de bacias hidrográficas no continente (origem alóctone). Estes são transportados em direção ao oceano pelos sistemas fluviais, sendo posteriormente redistribuídos na plataforma continental por correntes costeiras, como a deriva litorânea. De forma geral, a região possui um sistema misto

de sedimentação proveniente de fontes terrígenas e biogênicas (ALMEIDA et al., 1977; SANTOS, 2010; VITAL et al., 2005).

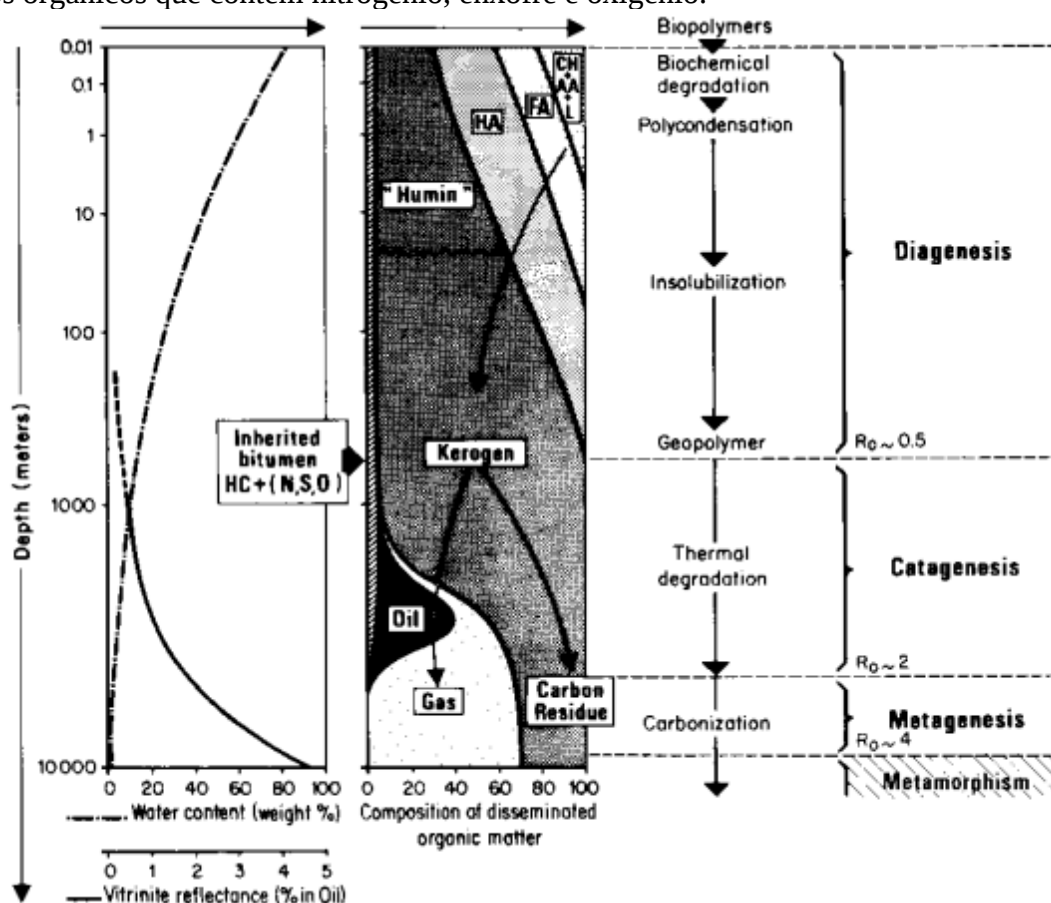
2.2 FORMAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

A constituição de uma reserva de hidrocarbonetos sofre influência da fonte de matéria orgânica e da intensidade dos processos termodinâmicos envolvidos. Quando a fonte do material orgânico é marinho, os hidrocarbonetos formados tendem a ser líquidos na forma de petróleo, enquanto vegetais terrestres tendem a dar origem ao carvão mineral (THOMAS, 2001). O petróleo é o resultado de uma sequência de estágios da maturação da matéria orgânica, derivada principalmente de fitoplâncton e zooplâncton, ao longo de dezenas de milhões de anos (CONNAN, 1974; LIBES, 2009). Eventualmente, vegetais superiores também podem originar o petróleo, sendo bem mais difícil de obter as condições ideais para tal formação (THOMAS, 2001).

A evolução da matéria orgânica acontece ao longo de estágios conhecidos como diagênese, catagênese e metagênese/metamorfismo, conforme ilustra o esquema da Figura 2. A diagênese é caracterizada pela alteração dos compostos orgânicos, através de uma combinação de processos bióticos e abióticos, que juntos resultam na produção do querogênio. Uma conjunção de fatores fundamentais controla essa transformação. Inicialmente, há uma ação de microorganismos em um sedimento rico em matéria orgânica sob condições anóxicas e, posteriormente, há reações químicas sob condições de elevada temperatura e pressão (SPEERS e WHITHEHEAD, 1969). Primeiramente, em um meio anóxico e a poucos metros do topo do sedimento, a matéria orgânica sofre decomposição mediada pela ação microbiana e é transformada em biopolímeros (LIBES, 2009; SELLEY e SONNENBERG, 2014). A permeabilidade do sedimento também deve favorecer a incorporação e preservação dos compostos orgânicos, bem como a consolidação dos depósitos sedimentares (especialmente quando a granulometria é dominada pela fração fina de silte e argila). Com a consolidação do sedimento e a expulsão da água intersticial, os compostos orgânicos são expostos a um aumento de temperatura e pressão, que por sua vez diminui as reações bióticas e acelera as reações abióticas, dando início à formação do querogênio (SELLEY e SONNENBERG, 2014). O termo querogênio é aplicado a uma mistura orgânica constituída principalmente por carbono, hidrogênio e oxigênio, que fica retida em rochas sedimentares (VANDENBROUCKE e LARGEAU, 2007). A fonte da matéria orgânica produzirá tipos diferentes de querogênio

(sapropélico, planctônico ou húmico), induzindo também o estado físico dos hidrocarbonetos que serão formados no estágio seguinte (catagênese) (LIBES, 2009; THOMAS 2011; TISSOT e WELTE, 1984). A diagênese ocorre nos primeiros milhares de anos após a deposição do sedimento, sob condições de baixa temperatura (inferiores a 65 °C) e pressão (poucas centenas de metros). No final desse estágio, a matéria orgânica restante na coluna estratigráfica é formada basicamente por querogênio.

Figura 2. Esquema geral da evolução da matéria orgânica, desde o início da deposição de sedimento até o estágio de metamorfismo. Legenda: CH = carboidratos; AA = aminoácidos; FA = ácidos fúlvicos; HA = ácidos húmicos; L = lipídios; HC = hidrocarbonetos; N, S, O = compostos orgânicos que contêm nitrogênio, enxofre e oxigênio.



Fonte: Tissot & Welte (1984).

A catagênese é o estágio no qual há a formação do petróleo, sendo conduzida por reações térmicas de craqueamento do querogênio sob condições intermediárias de temperatura em camadas mais profundas da coluna estratigráfica (até 5 km). O processo de maturação do petróleo ocorre na zona térmica de 60 a 150 °C, também conhecida como “janela de produção de óleo”, na qual o querogênio é convertido em petróleo líquido. As reações térmicas promovem as seguintes transformações: redução de ligações insaturadas a partir da incorporação de átomos

de hidrogênio (dando origem a hidrocarbonetos saturados); quebra das cadeias alifáticas longas e reações de condensação (dando origem a anéis alifáticos naftênicos); fusão de anéis aromáticos (dando origem a hidrocarbonetos monoaromáticos e policíclicos aromáticos) (LIBES, 2009). Algumas moléculas derivadas da matéria orgânica inicialmente depositada no sedimento preservam sua estrutura química ao longo dos estágios diagenético e catagenético, acumulando no petróleo. Tais moléculas são conhecidas como biomarcadores e têm sido empregadas na caracterização e identificação de diferentes reservas de petróleo.

O gás natural é o principal produto formado na faixa de temperatura entre 130 e 200 °C da catagênese, inclusive a partir do craqueamento do próprio petróleo. Acima de 200 °C os compostos residuais formados são basicamente gás carbônico, metano e grafite, caracterizando os estágios de metagênese e metamorfismo prematuro da rocha (LIBES, 2009; SELLEY e SONNENBERG, 2014).

Após sua formação, os hidrocarbonetos (petróleo e/ou gás natural) devem sofrer migração através do pacote estratigráfico, sendo transportados da rocha geradora para uma rocha reservatório com boa porosidade. Por fim, a existência de uma armadilha geológica (formada por rocha reservatório e rocha selante) permite a formação das jazidas de hidrocarbonetos economicamente viáveis de serem exploradas (LEINZ e AMARAL, 1966).

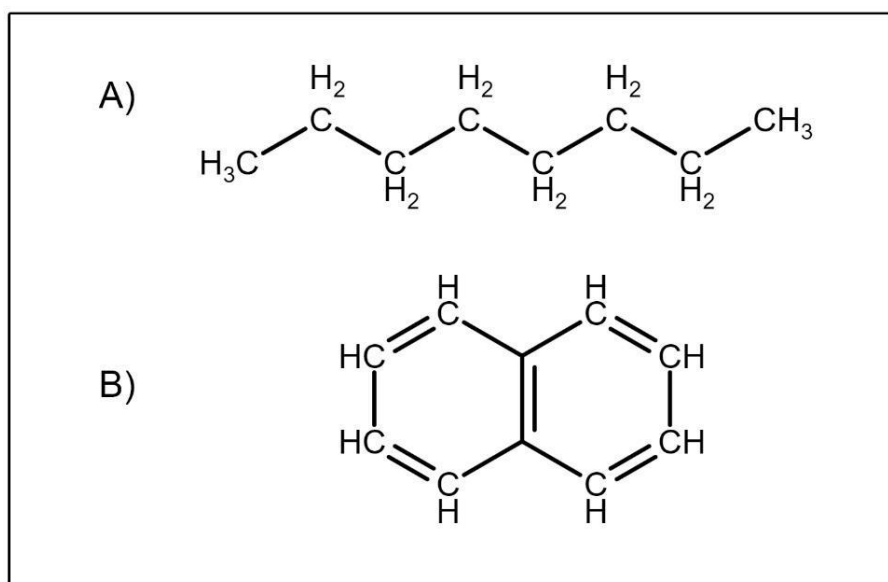
2.3 PETRÓLEO

Segundo Libes (2009), o petróleo pode ser definido como “qualquer mistura de hidrocarbonetos que pode ser extraída através de um tubo de perfuração”. De acordo com esta definição, o petróleo pode ser encontrado nos estados líquido, gasoso ou na forma condensado. O petróleo é um dos contaminantes mais encontrados no ambiente em nível mundial. Vários de seus compostos possuem características tóxicas, podendo se acumular em concentrações elevadas, persistindo durante muitos anos e sendo passíveis de bioacumulação (POTTERS, 2013; READMAN et al., 2002). Do ponto de vista químico, os compostos orgânicos que formam o petróleo são, em sua maioria, constituídos por átomos de carbono e hidrogênio. Tais compostos podem corresponder a até 98% do total. Em menor proporção, há compostos orgânicos que também apresentam átomos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais (CLARK e BROWN, 1977; NRC, 2003; POSTHUMA, 1977; SPEIGHT, 2006; THOMAS, 2001). Diante

da predominância dos hidrocarbonetos, este grupo é amplamente utilizado como indicador de poluição por petróleo.

Estima-se que até 20% dos compostos presentes no petróleo foram formados a partir de hidrocarbonetos diretamente sintetizados por organismos (LIBES, 2009). Entre eles, as microalgas são dominantes na contribuição da biomassa para a matéria orgânica precursora do petróleo. Em relação a sua estrutura química, o petróleo é separado em duas frações: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos que representam cerca de 85 e 15% da sua composição total, respectivamente (Figura 3).

Figura 3. Exemplos de moléculas de hidrocarbonetos presentes no petróleo: A) octano, um hidrocarboneto alifático de cadeia aberta; B) naftaleno, um hidrocarboneto policíclico aromático.



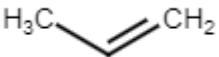
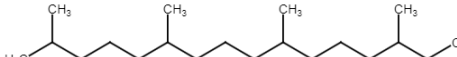
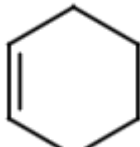
Fonte: O autor.

2.3.1. Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

Os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) são os principais constituintes do petróleo. Em relação a sua estrutura química, eles podem ser divididos em duas classes: saturados (ligações simples carbono-carbono) e insaturados (pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono), conforme ilustra a Tabela 1. A classe dos hidrocarbonetos saturados, também conhecidos como alcanos ou parafinas, pode ser subdividida em n-alcanos (cadeia linear), isoprenóides (cadeia ramificada) e cicloalcanos/naftenos (cadeia cíclica). A classe dos hidrocarbonetos insaturados é formada pelos alcenos (ligação dupla) e alcinos (ligação tripla) (THOMAS, 2011; UNEP, 1992; WEIS, 2015). A entrada dos HAs no ambiente pode acontecer por meio de fontes biogênicas (ex.: microalgas, macroalgas, bactérias e vegetais superiores) ou petrogênica (ex.:

exsudação natural de petróleo e derrames antrópicos) (CLARK e BLUMER, 1967; NELSON et al., 2016; SALIOT, 1981; VOLKMAN et al., 1992). Apesar de grande parte dos compostos alifáticos encontrados no ambiente serem derivados de fonte natural, a introdução antrópica é considerada uma fonte significativa (VOLKMAN et al., 1992).

Tabela 1. Exemplos de compostos orgânicos pertencentes à classe dos hidrocarbonetos alifáticos.

Classificação	Estrutura química	Fórmula molecular	Nomenclatura
n-alcanos		C_3H_8	Propano
n-alcenos		C_3H_6	Propeno
n-alcinos		C_6H_{10}	Hexino
Isoprenóides		$C_{20}H_{42}$	Fitano
Cicloalcanos		C_5H_{10}	Ciclopentano
Cicloalcenos		C_6H_{10}	Ciclohexeno

Fonte: O autor.

Os n-alcanos são os compostos orgânicos mais abundantes no petróleo bruto e no gás natural. Eles são formados por ligações simples e podem conter até 80 átomos de carbono em sua estrutura (LOPES et al., 2007; LUDWIG, 1965). A fórmula geral é C_nH_{2n+2} e são formados durante o estágio da catagênese, no qual os compostos insaturados tendem a reduzir suas ligações duplas e triplas a partir da incorporação de átomos de hidrogênio em sua estrutura (LIBES, 2009).

Os hidrocarbonetos saturados cíclicos (ou naftenos) possuem um ou mais anéis, cada um dos quais podendo ter uma ou mais cadeias laterais parafínicas. Eles são considerados menos tóxicos que o grupo dos hidrocarbonetos aromáticos e são mais facilmente

biodegradados na coluna de água (LOPES et al., 2007). Os hidrocarbonetos insaturados (ou olefinas) possuem ao menos uma ligação carbono-carbono dupla (alcenos) ou tripla (alcinos). Eles apresentam fórmulas gerais C_nH_{2n} e C_nH_{2n-2} , respectivamente. Embora sejam sintetizados em grandes quantidades por organismos biológicos, dificilmente são encontrados no petróleo bruto (WEIS, 2015).

A presença de n-alcanos na coluna de água ou no sedimento fornece importantes informações sobre a origem, transporte e destino desses compostos no meio ambiente, sendo frequentemente utilizados como marcadores geoquímicos (FERNANDES et al., 2022; VENTURINI et al., 2008). Por exemplo, parafinas de cadeia curta ímpar (C_{15} a C_{21}) são sintetizadas pelo fitoplâncton, com destaque para o n-alcano C_{17} (BLUMER et al., 1971; NRC, 2003). Já as macroalgas sintetizam n-alcanos na faixa de C_{13} a C_{26} , com dominância de C_{15} e C_{17} (BAPTISTA NETO et al., 2008). Por outro lado, plantas terrestres tendem a sintetizar preferencialmente n-alcanos de cadeias longas ímpares entre C_{17} e C_{37} (BAPTISTA NETO et al., 2008; EGLINTON et al., 1962; LIBES, 2009). A ocorrência de n-alcanos no petróleo é marcada por uma distribuição semelhante entre compostos com cadeias carbônicas ímpares e pares. Em função disso, a origem de n-alcanos em amostras ambientais tem sido comumente inferida a partir do índice preferencial de carbono (IPC). Este índice é calculado a partir da razão entre n-alcanos ímpares e pares conforme ilustrado na Equação 1. Seu resultado pode ser usado como indicativo de fonte antrópica ($IPC \approx 1$) ou biogênica ($IPC > 2,5$) (BRAY e EVANS, 1964; TISSOT e WELTE, 1984).

$$IPC_{12-40} = 0,5 \times \left[\frac{(C_{13} + C_{15} + \dots + C_{37} + C_{39})}{(C_{12} + C_{14} + \dots + C_{36} + C_{38})} + \frac{(C_{13} + C_{15} + \dots + C_{37} + C_{39})}{(C_{14} + C_{16} + \dots + C_{38} + C_{40})} \right] \quad (1)$$

Os isoprenóides são alcanos de cadeia ramificada derivados do isopreno e têm sido empregados como marcadores moleculares geoquímicos (FERNANDES et al., 2022). Nesse grupo destacam-se o pristano (P) e o fitano (F) que apresentam 19 e 20 átomos de carbono, respectivamente (VOLKMAN et al., 1992). A origem desses isoprenóides pode estar atrelada à síntese em organismos vivos e/ou à degradação do fitol (cadeia lateral da molécula de clorofila) durante a diagênese ou ao aporte de petróleo. Em condições anóxicas, a degradação da clorofila transforma o fitol em fitano, enquanto em condições oxidantes essa mesma transformação resulta em pristano (LIBES, 2009). Assim, a partir da razão entre esses dois compostos (pristano/fitano) é possível inferir condições diagenéticas no sedimento. No ambiente marinho é comum encontrar concentrações de pristano superiores ao fitano (NELSON

et al., 2016). Considerando que ambos ocorrem em proporções semelhantes no petróleo, também é possível usar a mesma razão para inferir fontes antrópicas ($P/F < 1,5$) ou biogênicas ($P/F = 3-5$) (STEINHAUER e BOEHM, 1992).

Os n-alcanos tendem a ser mais facilmente degradados por microorganismos do que os isoprenoides. Assim, compostos representativos desses grupos têm sido utilizados para avaliar o grau de intemperismo de hidrocarbonetos através das razões $n\text{-C}_{17}$ /pristano e $n\text{-C}_{18}$ /fitano. Quando o resultado dessas razões é superior a 1, sugere-se aporte recente (ou crônico) de hidrocarbonetos, enquanto valores inferiores a 1 são indicativos de material intemperizado (COLOMBO et al., 1989).

2.3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

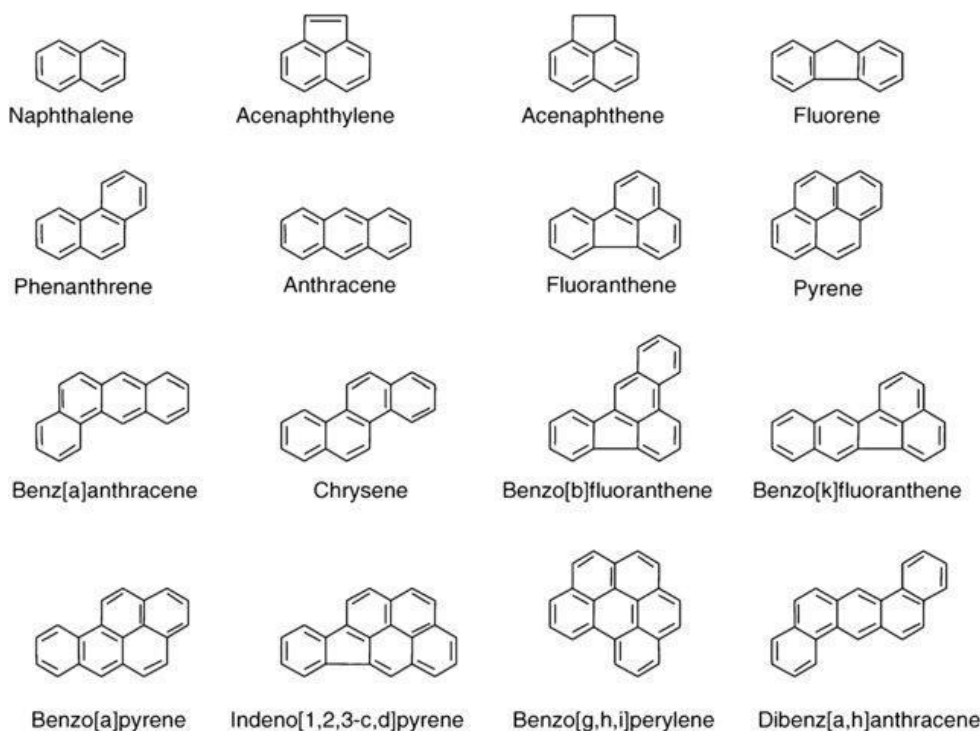
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos amplamente distribuídos no ambiente natural e apresentam elevado potencial tóxico (KARIYAWASAM et al., 2022; WANG et al., 2022). O grupo é caracterizado pela presença de dois ou mais anéis aromáticos condensados, podendo apresentar ramificações formadas por radicais alquilas. Em média, eles perfazem cerca de 15% do petróleo. Embora representem uma fração menos abundante, são muito utilizados em estudos ambientais para investigar fontes de contaminação, pois são fortemente associados a atividades antrópicas (THOMAS, 2001). O grupo ainda ganha destaque pelo efeito nocivo à biota e à saúde humana, apresentando comportamento carcinogênico, mutagênico e/ou teratogênico (COLE, 2017; LIBES, 2009; SPEIGHT, 2006; WEIS, 2015).

Com base no número de anéis aromáticos, os HPAs podem ser classificados em dois grupos: compostos com baixo peso molecular (BPM) - que possuem dois ou três anéis - e alto peso molecular (APM) - que possuem quatro ou mais anéis (ELDOS et al., 2022). O primeiro grupo é produzido mais facilmente em condições de baixa temperatura durante a diagênese, sendo encontrados em abundância no petróleo (ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 2001). Por esta razão, sua presença no ambiente tem sido associada ao aporte direto de petróleo bruto e seus derivados (YUNKER et al., 2002). Por outro lado, os compostos de alto peso molecular estão menos presentes no petróleo, sendo formados principalmente em condições de elevada temperatura, tais como aquelas observadas nos processos de queima de combustíveis fósseis (NEFF, 1979). À medida que aumenta o número de anéis aromáticos na molécula, suas propriedades lipofílicas tornam-se mais importantes e fazem com que eles apresentem

tendência de adsorção ao material particulado em suspensão e às partículas de sedimento (LOURENÇO et al., 2021). A resistência dos HPAs à biodegradação favorece sua persistência no sedimento e assimilação pela biota marinha, causando efeitos crônicos em função de sua toxicidade – sobretudo os compostos de maior peso molecular (BOULOUBASSI e SALIOT, 1993; CETESB, 2022).

Os HPAs recebem uma atenção especial, uma vez que são reconhecidos como compostos químicos perigosos a ecossistemas aquáticos e terrestres. Baseado na toxicidade destes compostos, a *Environmental Protection Agency* dos Estados Unidos (USEPA) incorporou 16 HPAs em sua lista de prioridades para o monitoramento de ambientes que foram impactados direta ou indiretamente por petróleo bruto e seus derivados. São eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[ghi]perileno (Figura 4).

Figura 4. Estrutura química dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.



Fonte: Lundstedt (2003).

A concentração e distribuição de HPAs no ambiente consiste em um importante instrumento para a elaboração de diagnósticos ambientais, permitindo fazer inferências sobre aportes, destino final desses compostos e diagnósticos da saúde ambiental (BOULOUBASSI e

SALIOT, 1993; COLOMBO et al., 1989). Do ponto de vista do enquadramento legal, as legislações ambientais costumam definir limites de concentração para os compostos mais tóxicos que podem causar danos a organismos vivos. No Brasil, a Resolução CONAMA nº 454/2012 é usada como referência para sedimentos sujeitos a operações de dragagem (BRASIL, 2012).

Anualmente são introduzidos cerca de 6,3 milhões de toneladas de petróleo e seus derivados no oceano, sendo que as atividades antrópicas são a principal fonte contribuidora (NRC, 2003). Tais atividades podem liberar HPAs pelo aporte direto do petróleo e seus derivados (fonte petrogênica) ou a partir da queima de combustíveis fósseis e biomassa vegetal (fonte pirolítica). As fontes petrogênicas normalmente estão associadas à presença abundante de compostos alquilados, enquanto as fontes pirolíticas são dominadas por compostos não alquilados (YUNKER et al., 2002). Por outro lado, os HPAs também podem derivar de fontes naturais, como incêndios florestais, erupções vulcânicas, processos biogênicos, processos diagenéticos ou, até mesmo, vazamento de reservatórios de hidrocarbonetos através de fissuras no assoalho oceânico (IMAM et al., 2022; POTTERS, 2013). No entanto, a contribuição dessas fontes é mínima quando comparada com as fontes antrópicas (NRC, 2003)

Algumas razões diagnósticas têm sido empregadas para investigar as possíveis fontes de HPAs para o ambiente. Elas têm sido usadas para fazer inferências sobre aportes petrogênicos ou pirolíticos, bem como processos de transporte atmosférico de HPAs (YUNKER et al., 2002). As razões utilizadas neste estudo podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2. Razões diagnósticas entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos empregadas na inferência de fontes (YUNKER et al., 2002).

Razões diagnósticas	Valor	Fonte
Ant/(Ant+Fen)	< 0,1	Petrogênica
	$\geq 0,1$	Pirolítica
	< 0,4	Petrogênica
Flu/(Flu+Pir)	0,4-0,5	Pirolítica (petróleo e derivados)
	> 0,5	Pirolítica (biomassa vegetal e carvão mineral)
	< 0,2	Petrogênica
IP/(IP+BP)	0,2-0,5	Pirolítica (petróleo e derivados)
	> 0,5	Pirolítica (biomassa vegetal e carvão mineral)

Legenda: Ant = antraceno; Fen = fenantreno; Flu = fluoranteno; Pir = pireno; IP = indeno[1,2,3-cd]pireno; BP = benzo[a]pireno

Fonte: O autor.

2.4 DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NO MUNDO

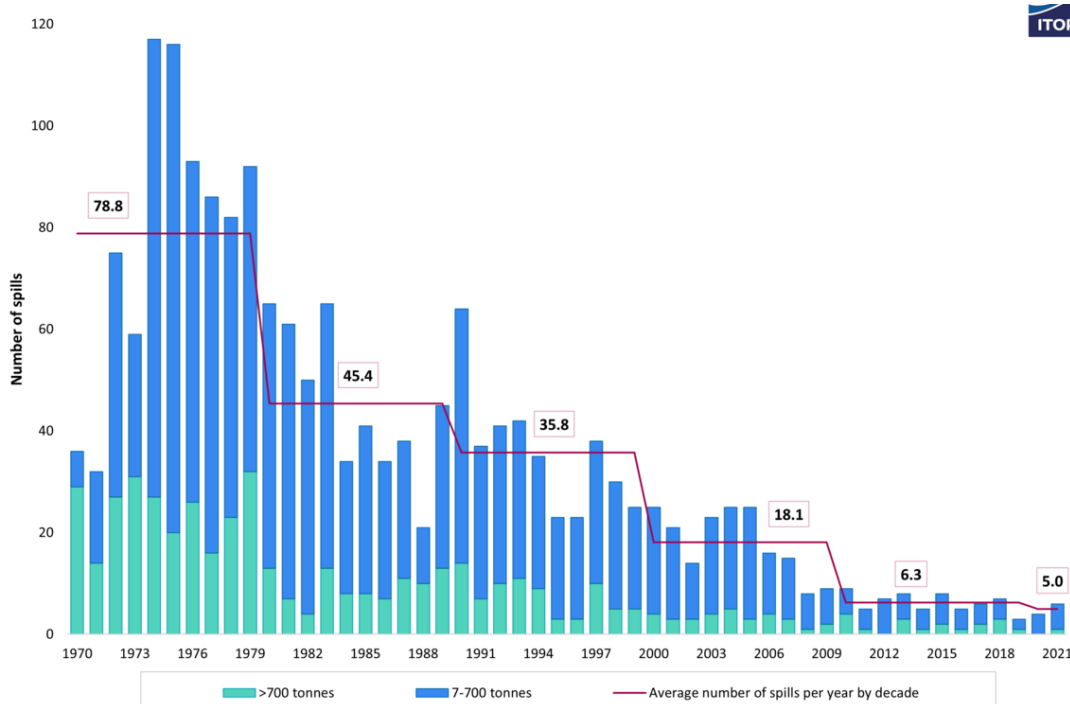
É evidente que, apesar de avanços em medidas técnicas de segurança, as atividades petrolíferas são acompanhadas de um risco inerente de vazamento de petróleo e seus derivados para diversos compartimentos ambientais. Uma vez que um acidente ocorre, prejuízos são causados à vida aquática, à pesca, ao turismo e à saúde humana. Diversos fatores de risco e acontecimentos podem induzir um cenário acidental, principalmente aqueles envolvendo falhas de equipamentos e falhas humanas (SANTOS, 2016). Da mesma forma, é atribuída uma atenção especial a acidentes derivados de petroleiros. É constatado que cerca de 13% da poluição causada por petróleo no oceano global envolve o transporte desta substância (CHEN et al., 2019).

Seguindo essa abordagem, o ITOPF (*International Tanker Owners Pollution Federation*) fornece informações importantes sobre os acidentes (excluindo aqueles resultantes de atos de guerra) ocorridos no mundo desde 1970, cuja fonte poluidora envolva petroleiros, navios, FPSOs (*floating, production, storage and offloading*) e barcas. O conjunto de dados é agrupado por escala, sendo categorizado em pequeno (< 7 toneladas), médio (7-700 toneladas) e grande (> 700 toneladas).

Conforme ilustra a Figura 5, as três primeiras décadas de registros (1970-1999) foram marcadas por uma expressiva quantidade de ocorrências e, conseqüentemente, por grandes sequelas para o meio ambiente. Esse resultado é fortemente influenciado por grandes eventos, os quais elevaram o volume total de petróleo derramado em determinados anos. Nesse período foram registrados 19 dos 20 maiores vazamentos da história envolvendo petroleiros (ITOPF, 2018). Isso é exemplificado por acidentes como aquele ocorrido com o petroleiro *Atlantic Empress* em 1979, que introduziu cerca de 287.000 toneladas de petróleo bruto no ambiente marinho devido a um abaloamento no Mar do Caribe. Outros exemplos incluem o *Castillo de Bellver* (ocorrido em 1983) e o *ABT Summer* (ocorrido em 1991) que derramaram aproximadamente 250.000 e 260.000 toneladas de óleo no oceano, respectivamente (ITOPF, 2018).

Figura 5. Número de derramamentos anuais de petróleo de médio e grande porte, ocorridos entre 1970 e 2021. A linha vermelha no gráfico representa a média de derramamentos a cada

dez anos.



Fonte: ITOF (2021).

Ao longo do tempo tem sido observada uma diminuição substancial na média anual de vazamentos de petróleo, que declinou de 79 acidentes na década de 1970, para 6 acidentes na década de 2010. Essa tendência de queda é ainda mais significativa quando se leva em consideração o aumento temporal no comércio de petróleo e tráfego de embarcações. Isso indica um resultado positivo de esforços de prevenção e controle, bem como investimentos em tecnologias modernas norteadas pelo princípio da precaução que busca a redução do quadro de acidentes (CETESB, 2010; ITOF, 2021).

No entanto, mesmo em menor frequência esses episódios continuam a acontecer. Entre os acidentes da última década, destaca-se a explosão da plataforma *Deepwater Horizon* (Figura 6), da petrolífera *British Petroleum* (BP) no Golfo do México em 2010. Esse derramamento foi responsável pela introdução de cerca de 5 milhões de barris de petróleo no oceano, poluindo uma extensa região com várias manchas de óleo que derivaram em direção ao litoral norte-americano. O acidente resultou na perda de vidas humanas de trabalhadores da plataforma e graves danos ao meio ambiente marinho (MARTINHO, 2016).

Figura 6. Acidente da plataforma *Deepwater Horizon* no Golfo do México, Estados Unidos, em 2010.



Fonte: *DHSG (2011)*.

O mais recente acidente que incorporou a lista dos 20 maiores da história foi a explosão do petroleiro Sanchi (2018), carregado com mais de 113.000 toneladas de hidrocarbonetos (gás natural e óleo combustível), ocorrida em 2018 ao largo de Shanghai, China (ITOPF, 2021). O derramamento acarretou a morte de toda a tripulação do navio e em severos danos ambientais.

Assim que ocorre a entrada do petróleo no oceano, suas substâncias ficam expostas a efeitos físicos, químicos e biológicos, que coletivamente são chamados de intemperismo e determinam o destino e a permanência do óleo no ambiente marinho. A escala temporal e a intensidade desse intemperismo dependem da quantidade de petróleo derramado, bem como de fatores bióticos e abióticos. Em um primeiro momento, o intemperismo começa pelos estágios de espalhamento, evaporação e dispersão, que atuam diminuindo o impacto local. Em seguida, ocorre a emulsificação, dissolução na coluna de água, fotoxidação, sedimentação e biodegradação. A concentração e o destino final do petróleo variam de acordo com suas propriedades físico-químicas, que podem apresentar resistência a algum desses processos (por exemplo, a biodegradação) (MERHABY et al., 2019).

Devido à repetição desses eventos ao longo das décadas, o petróleo tem sido alvo frequente de investigações ambientais que buscam entender a origem, o tipo de produto e o impacto no ambiente (STOUT e WANG, 2016). Esses estudos costumam investigar as frações alifáticas e aromáticas do petróleo em matrizes como água, biota e sedimento. Assim, há um crescente número de publicações científicas sobre o tema, incluindo regiões costeiras e da plataforma continental (ex.: BRUM et al., 2020; LOURENÇO et al., 2020; VENTURINI et al.,

2008). Nesse sentido, a ciência emerge como uma importante aliada no embasamento de políticas para prevenção de vazamento de petróleo e recuperação de ecossistemas atingidos (GARCIA, 2004; NRC, 2003; YUNKER et al., 2002; ZANARDI-LAMARDO et al., 2013). O Golfo do México é um exemplo de região que têm seus níveis de hidrocarbonetos em sedimento muito bem documentados em publicações científicas, por ser uma área que experimenta uma forte atividade de exploração de petróleo e histórico de acidentes (ex.: ADHIKARI et al., 2016; HARDING et al., 2016; SNYDER et al., 2014).

2.5 DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NA COSTA DO NORDESTE EM 2019

No segundo semestre de 2019, o litoral brasileiro testemunhou o mais extenso desastre ambiental já registrado no Atlântico Sul. Um derramamento de petróleo de origem desconhecida atingiu uma zona costeira com mais de 3.000 km de extensão ao longo das regiões Nordeste e Sudeste do país, atingindo mais de 1.000 localidades em 11 estados brasileiros e 130 municípios - a maioria no Nordeste (Figura 7) (IBAMA, 2020; SOARES et al., 2020b). Estima-se que cerca de 5.500 toneladas de óleo (misturado a outros resíduos) foram retiradas da linha de costa ao longo de seis meses após a chegada dos primeiros fragmentos de óleo (BRUM et al., 2020). Entre as áreas afetadas estão ecossistemas sensíveis ao petróleo, como estuários, manguezais, recifes de coral e prados de fanerógamas, inclusive localizados dentro de unidades de conservação (MAGALHÃES et al., 2020; MAGRIS e GIARRIZZO, 2020). Estudos científicos revelaram que o óleo encontrado na costa brasileira é compatível com um óleo combustível (tipo bunker) produzido a partir de petróleo venezuelano (DE OLIVEIRA et al., 2020; REDDY et al., no prelo). Porém até hoje a causa, data e condições de vazamento permanecem desconhecidas (LESSA et al., 2021; LOURENÇO et al., 2020).

Figura 7. Localidades atingidas pelas manchas de óleo de origem desconhecida nas regiões Nordeste e Sudeste a partir do final de agosto de 2019 até março de 2020.



Fonte: IBAMA (2020).

Os primeiros registros de pelotas de óleo com aspecto de piche que encalharam nas praias ocorreram no final de agosto de 2019 (ARAÚJO et al., 2020; IBAMA, 2020). O primeiro estado a relatar esse petróleo foi a Paraíba. Em seguida, fragmentos esparsos foram avistados no litoral de Pernambuco (Figura 8). Inicialmente, os primeiros fragmentos noticiados eram pequenos e dispersos nas regiões encontradas. A partir do início de outubro, manchas maiores (incluindo manchas órfãs com dezenas de metros de extensão), começaram a surgir na divisa entre Sergipe e Bahia e migraram em direção ao norte, seguindo a deriva litorânea, para Alagoas e Pernambuco (IBAMA, 2020). Com isso, os estados do Nordeste entraram em estado de alerta. Apesar das investigações iniciais, nenhuma empresa atuante no Brasil nem navios transportando petróleo na costa brasileira notificaram algum tipo de vazamento.

Diante da descoordenada ação do poder público, grandes quantidades de óleo foram retiradas do mar a partir de esforços de voluntários da sociedade civil, mas a dinâmica das marés dificultou esse trabalho (BRUM et al., 2020; LOURENÇO et al., 2020). A oscilação semidiurna do nível de maré remobilizava fragmentos de volta para o mar na vazante e os depositava em outro local na enchente seguinte. Apenas em Pernambuco, estima-se que foram retiradas 1.500

toneladas de óleo (misturado com outros resíduos). Isso representa quase um terço de todo o óleo encalhado no litoral brasileiro em função desse evento.

Figura 8. Pelota de óleo depositada no sedimento de uma praia de Pernambuco em setembro de 2019.



Fonte: IBAMA (2020).

A principal linha de evidência apontou que esse óleo teria sido derramado a cerca de 700 km da costa do Brasil em uma latitude de 10° S, em águas oceânicas internacionais do Atlântico tropical. Em seguida, o óleo teria sido transportado pela Corrente Sul-Equatorial até a plataforma continental da Região Nordeste (LESSA et al., 2021; ZACHARIAS et al., 2021). Posteriormente, o material teria se espalhado e redistribuído por correntes costeiras (como a deriva litorânea) tanto para norte quanto para sul, encalhando na linha de costa desde o Maranhão até o Rio de Janeiro. Não se sabe exatamente quando o óleo foi derramado no oceano em função desse evento.

Devido à sua densidade, o óleo foi transportado em subsuperfície, possivelmente abaixo de 17 m de profundidade em águas oceânicas, dificultando sua visualização por imagens de satélites e sobrevoos em busca de evidências. (LESSA et al., 2021). Ao formar emulsão óleo-água, uma parte pode ter aumentado sua densidade e afundado, depositando-se no leito marinho (LOURENÇO et al., 2020). Neste caso, eventos meteorológicos esporádicos como as ondas de leste podem ou poderão ressuspender fragmentos de óleo e transportá-los até encalharem nas praias locais. Essa possibilidade é bastante factível, especialmente no caso de pelotas de óleo depositadas em águas rasas da plataforma continental interna. Essa hipótese tem sido comprovada com o reaparecimento de fragmentos de óleo em algumas praias do Nordeste nos

anos de 2020, 2021 e 2022. Tal ressurgimento coincidiu com períodos de regime de ondas mais energéticas (IBAMA 2020; MARTINS e FREIRE, 2022).

No litoral sul de Pernambuco, há evidências científicas de que existe óleo proveniente desse evento depositado no sedimento da plataforma continental interna (Daniel Galvão, comunicação pessoal; Mirella Costa, comunicação pessoal; Paulo Carvalho, comunicação pessoal). Também há comprovação científica de que esse óleo é proveniente da mesma fonte e conservou suas propriedades tóxicas quase intactas até chegar nas praias de Pernambuco (LOURENÇO et al., 2020).

O interesse científico para compreender os impactos ambientais desse derramamento de óleo tem gerado diversas pesquisas envolvendo efeitos na biota, população costeira, comportamento do óleo e seu provável deslocamento no oceano (ex.: CRAVEIRO et al., 2021; LESSA et al., 2021; LOURENÇO et al., 2020; MAGALHÃES et al., 2020). Mesmo assim, ainda não há estudos publicados sobre a presença de hidrocarbonetos associados ao acidente que teriam sido depositados nos sedimentos da plataforma continental do Nordeste. Assim, o presente estudo busca cobrir essa lacuna e pretende servir como base de comparação para futuras pesquisas na região.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Investigar possíveis evidências da passagem das manchas de óleo do derramamento de 2019 em sedimentos superficiais da plataforma continental da Região Nordeste, entre Natal/RN e Salvador/BA.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar as frações de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e policíclicos aromáticos (HPAs) no sedimento da plataforma continental do Nordeste;
- Inferir sobre as possíveis fontes de hidrocarbonetos nas amostras de sedimento da área de estudo;
- Avaliar o grau de contaminação por hidrocarbonetos no sedimento da área de estudo e comparar com sedimentos de outras áreas impactadas por hidrocarbonetos;
- Contribuir para o estabelecimento de linhas de base para as concentrações de HAs e HPAs no sedimento da plataforma continental do Nordeste.

4. ÁREA DE ESTUDO

4.1 PLATAFORMA CONTINENTAL DO NORDESTE

A plataforma continental do Nordeste, denominada de Província da Borborema (ALMEIDA et al., 1977) em função de seu formato de mosaico complexos, tem uma extensão de 450.000 km². Ela está localizada em uma margem passiva e estreita, com declives suaves e largura variando de 40 a 100 km (ALMEIDA et al., 1981; DIAS et al., 2013; DOMINGUEZ et al., 2013; MACEDO et al., 2020; VITAL et al., 2010). O padrão geológico da plataforma reflete processos sedimentares e hidrodinâmicos de alta energia, influenciados pela ação combinada do clima, ventos alísios, oscilação das marés e drenagem continental, bem como particularidades geológicas de cada região (DIAS et al., 2013; GOMES et al., 2014). O clima é regido especialmente pela Zona de Convergência Intertropical (ZCIT), que varia sua posição latitudinal com as mudanças na temperatura da superfície do mar no Oceano Atlântico. Por este motivo, a ZCIT migra em direção ao Nordeste entre dezembro e junho (DIAS et al., 2013; GARRISON, 2010). A drenagem continental exerce um baixo domínio devido ao clima semiárido de parte da Região Nordeste e da ausência de grandes bacias hidrográficas. Em relação à sedimentação, de maneira geral, a plataforma continental tem uma cobertura de material sedimentar misto tanto de origem terrígena quanto biogênica, sendo esta última bastante influenciada por detritos de algas calcárias (POGGIO et al., 2009; SANTOS, 2010). Entre as principais fontes que contribuem com sedimentos de natureza terrígena, destacam-se as bacias hidrográficas dos rios Parnaíba (cuja foz localiza-se entre MA e PI) e São Francisco (cuja foz localiza-se entre AL e SE).

A plataforma continental do Nordeste é subdividida em três seções, de acordo com seu relevo e feições geomorfológicas mais marcantes: (i) plataforma interna, com profundidade média de 20 metros e caracterizada por um relevo suave (com a presença de *beachrocks*, recifes de coral e canais submarinos), sedimento arenoso grosso com influência continental e biológica (principalmente) e ondulação moderada; (ii) plataforma média, com profundidade variando entre 20 e 40 metros e caracterizada por um relevo irregular e cobertura de sedimentos de origem biogênica; e (iii) plataforma externa com profundidade superior a 40 metros e caracterizada por granulometria variando entre areia, cascalho e lama, teor de carbonato de cálcio superior a 75%, relevo plano (com aumento de declividade em direção ao talude continental) e transporte sedimentar influenciado por agentes hidrodinâmicos (COUTINHO 1973; FERREIRA JÚNIOR et al., 2011; MACEDO et al., 2020). Após essa descrição geral, as

subseções seguintes descrevem em mais detalhes as plataformas continentais dos estados nos quais as amostras de sedimento deste trabalho foram coletadas.

4.1.1 Plataforma Continental do Rio Grande do Norte

A plataforma do Rio Grande do Norte está localizada na Bacia Potiguar (setor norte) e Bacia Pernambuco-Paraíba (setor leste). Ela é caracterizada como rasa e estreita, com relevo variando de plano a suavemente ondulado, tem uma largura média de 63 km e a quebra da plataforma localiza-se próximo à isóbata de 60 m (GOES e FERREIRA JR, 2017; VITAL et al., 2008). A região experimenta um clima que varia de tropical a semiárido e apresenta uma cobertura de sedimento misto formado por material siliciclástico (plataforma interna), carbonático-siliciclástico (plataforma média) e carbonático (plataforma externa), sendo este último oriundo majoritariamente de algas calcárias (GOES e FERREIRA JR, 2017; VITAL et al., 2005; VITAL et al., 2010). A distribuição de sedimentos e as feições do relevo são influenciadas especialmente pela ação de ventos, ondas e marés (VITAL et al., 2008).

As principais feições morfológicas identificadas na plataforma são dunas submarinas longitudinais (porção interna) e transversais (porção externa), vales incisos dos rios Açu e Apodi-Mossoró (principais bacias hidrográficas da região), arenitos de praia (*beachrocks*), cânions submarinos (que atravessam a plataforma até o talude continental) e uma baixa concentração de recifes de corais restritos a regiões mais isoladas e o platô do Rio Grande do Norte (ALMEIDA et al., 2015; GOMES e VITAL, 2010; SANTOS, 2010; VITAL et al., 2005; VITAL et al., 2008).

4.1.2 Plataforma Continental da Paraíba

A plataforma continental da Paraíba apresenta-se mais estreita ao norte (10 a 15 km) e larga ao sul (30 a 35 km), com profundidade inferior a 50 m. O relevo tem um gradiente suave e a cobertura sedimentar é dominada por sedimentos carbonáticos de origem biogênica, formados principalmente por algas calcárias (BARBOSA, 1987; COUTINHO e MORAIS, 1970; FONTES, 1999; GOES e FERREIRA JR, 2017;). A área experimenta poucas feições morfológicas, sendo que seus paleocanais são traços marcantes caracterizados por isóbatas suavizadas e atenuadas pelo aporte de sedimentos terrígenos de rios que deságuam na região e recobrem os ambientes submersos. Por sua vez, a plataforma externa é mais pronunciada ao sul do que ao norte, com sedimentos majoritariamente formados por material carbonático

(FONTES, 1999). O clima é tropical e úmido e a dinâmica marinha é regida pela atuação de ventos alísios de SE-E (FONTES, 1999).

4.1.3 Plataforma Continental de Pernambuco

A plataforma continental de Pernambuco apresenta, de forma geral, uma largura reduzida em praticamente toda a sua extensão com uma média de 35 km, podendo atingir até 50 km. É relativamente rasa quando comparada a outras plataformas brasileiras, com relevo suave e quebra da plataforma situada entre as isóbatas de 50 e 60 m (BAPTISTA NETO et al., 2004; CAMARGO et al., 2015; MANSO et al., 2003). Outra característica é a produção ativa de sedimentos carbonáticos biogênicos, induzida pelo desenvolvimento de algas calcárias no substrato marinho e motivada pela ausência de grandes rios que desembocam na região. Consequentemente há uma baixa drenagem do continente adjacente, essencialmente no caso de sedimentos finos (CAMARGO et al., 2015; CORREA et al., 2003; COUTINHO, 1973; DOMINGUEZ et al., 2009; MANSO, 1997). A cobertura sedimentar é formada por material terrígeno (limitado à porção interna) e biogênico (em toda a sua extensão) (ARAÚJO et al., 2004; BARCELLOS et al., 2013). As principais feições morfológicas são identificadas como recifes de coral, arenitos de praia (*beachrocks*), vales incisos e paleocanais (GOES e FERREIRA JUNIOR, 2017).

De acordo com as características batimétricas, tipo de sedimento e relevo, a plataforma pernambucana pode ser subdividida em três compartimentos: interno, médio e externo (ARAÚJO et al., 2004; COUTINHO, 1981, MANSO et al., 2018; VITAL, 2005). A porção interna é limitada pela isóbata de 20 m, possui um relevo relativamente plano e é marcada pela presença de arenitos de praia (*beachrocks*) paralelos à linha de costa, com destaque para a presença de algas calcárias que contribuem para o aporte de sedimentos de origem biológica. As principais feições morfológicas são pequenos paleocanais e bancos de sedimento, explicados pela ação direta da hidrodinâmica local a partir da interação com ondas, marés e ventos. A granulometria predominante são frações de areia média a grossa, com pouca presença de sedimentos finos (silte e argila). A cobertura sedimentar nessa porção interna é composta por material terrígeno e calcário biogênico. A plataforma média está limitada entre as isóbatas de 20 a 40 m. Constitui a unidade mais larga da província pernambucana (cerca de 20 km) e apresenta relevo irregular. Nela, há a presença de paleocanais esculpidos por antigos rios que cortavam a plataforma em épocas geológicas pretéritas. O sedimento é dominado por carbonato biogênico. A plataforma externa, por sua vez, se estende até a isóbata de 40-50 m, com quebra

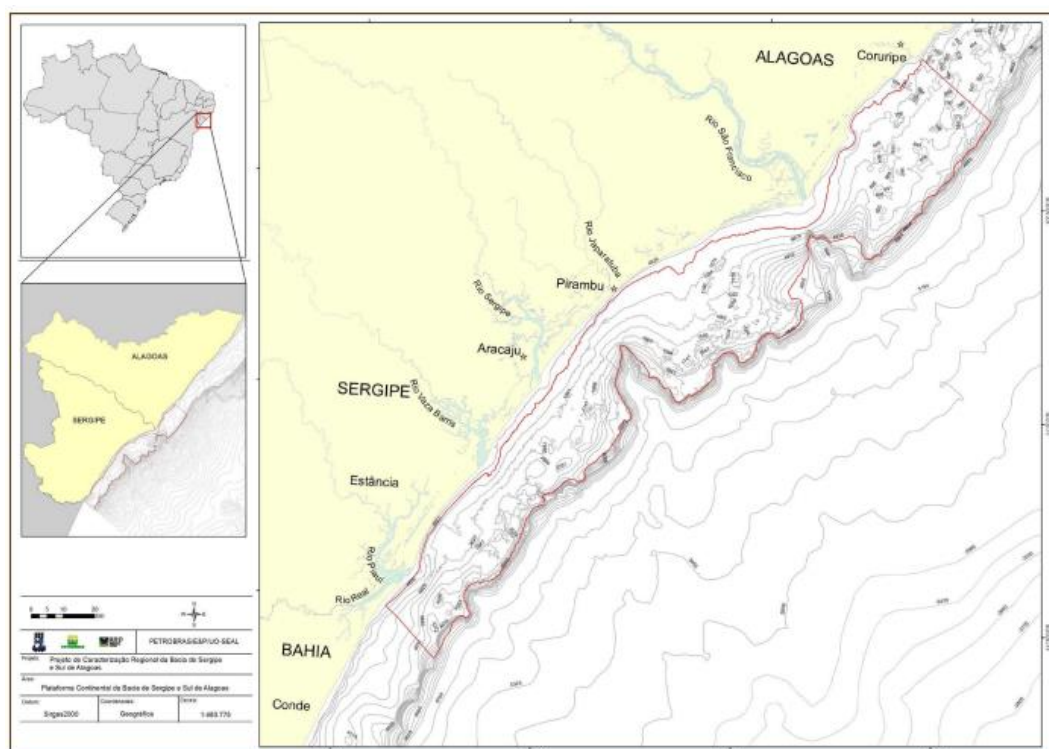
localizada entre 50 e 60 m. A cobertura sedimentar também é dominada por material carbonático (VALLE et al., 2020). A zona de transição da plataforma continental e assoalho oceânico é marcada por um extenso platô, que compreende desde 500 m de profundidade (região da quebra do talude continental) até a isóbata de aproximadamente 3000 m (MAGALHÃES et al., 2014)

4.1.4 Plataforma Continental de Alagoas e Sergipe

A plataforma de Sergipe-Alagoas (Figura 9) é uma das mais estudadas na margem continental brasileira devido às reservas de hidrocarbonetos encontradas em sua bacia, que conferem à mesma uma grande importância comercial (COSTA, 2000).

A plataforma continental de Sergipe-Alagoas (SE-AL) situa-se na bacia de mesmo nome, que se estende por uma área submersa de 32.000 km² adjacente aos estados de Alagoas e Sergipe (ANP, 2022). Ela é caracterizada por uma largura média de 33 km, sendo mais estreita no extremo sul de Sergipe (18 a 20 km) e mais larga no extremo norte de Alagoas (38 a 42 km) (COUTINHO, 1973; FONTES et al., 2017). O relevo é suave e as variações de largura se dão pela presença de cânions submarinos bem desenvolvidos, que começam próximo à desembocadura de rios e cortam a margem continental. Entre esses paleocanais, destacam-se os cânions do Rio São Francisco (largura máxima de 11 km) e Rio Japarutuba (largura máxima de 21 km) (FONTES et al., 2017; FRANÇA et al., 1976). Além de cânions, também são encontrados ao longo da plataforma outras feições morfológicas como recifes submersos, bancos carbonáticos e vales incisos.

Figura 9. Mapa batimétrico da plataforma continental de Sergipe e Alagoas.



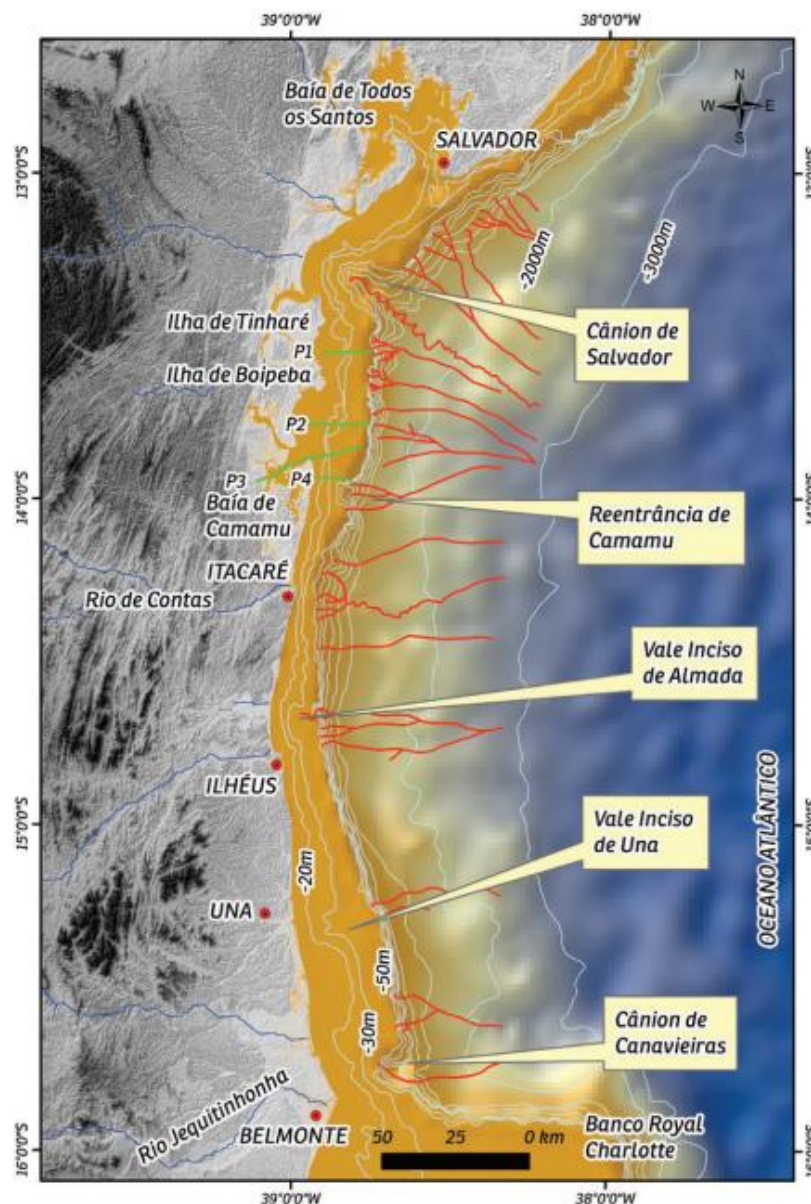
Fonte: FONTES et al., (2017).

Em relação à cobertura sedimentar, com exceção das áreas no entorno dos cânions, há predominância de sedimento carbonático biogênico ao longo de toda a plataforma. Na sua porção externa, por exemplo, encontra-se um amplo campo carbonático. Em contrapartida, sedimentos de origem terrígena são encontrados nas áreas de paleocanais, preenchendo-os parcialmente e formando fundos lamosos desde a costa até a quebra da plataforma (FIGUEIREDO JR et al., 2011).

4.1.5 Plataforma Continental da Bahia

A plataforma continental da Bahia está situada nas bacias sedimentares de Jacuípe, Camamu, Almada, Jequitinhonha, Cumuruxatiba e Mucuri que, em conjunto com as feições morfológicas, explicam as variações na sua largura (Figura 10). Ela é uma plataforma estreita, relativamente rasa e abriga o trecho mais estreito entre todas as plataformas sul-americanas, localizado adjacente à capital Salvador e medindo entre 5 e 11 km (COOKE et al., 2007; KNOPPERS et al., 1999; PEREIRA, 2009).

Figura 10. Sistema de drenagem na borda da plataforma continental da Bahia.



Fonte: Adaptado por Cobbold et al. (2010).

Considerando a batimetria da plataforma baiana, Barbosa (2012) a subdividiu em três compartimentos: norte, central e sul. A porção norte compreende a área desde a cidade de Salvador até a fronteira com o Estado de Sergipe. Ela é caracterizada como uma plataforma estreita, com média de 20 km e largura mínima de 5 km em frente a Salvador. Sua fisiografia apresenta relevo suave, com quebra localizada entre as isóbatas de 45 e 50 m. Ela está inserida na bacia sedimentar do Jacuípe (WANDERLEY FILHO e GRADDI, 1995). As principais feições morfológicas presentes nas plataformas média e externa são formadas por relevo positivo, como bancos de areia e recifes afogados (KIKUCHI, 2000; NUNES, 2003; TESTA, 2001). Na borda da plataforma interna, em frente às desembocaduras dos rios Joanes e Pojuca, há um sistema de “drenagem submarina”, ou seja, ramificações de cânions submarinos que

cortam a margem continental da plataforma até o talude. A cobertura sedimentar é formada por sedimentos arenosos distribuídos em toda a plataforma, com maior concentração na seção interna (até a isóbata de 30 m), constituídos essencialmente por quartzo. Já a porção externa possui uma predominância de sedimentos cascalhosos oriundos de algas calcárias.

O setor central estende-se da Baía de Todos os Santos até a foz do Rio Jequitinhonha. De maneira geral, esse trecho da plataforma é estreito, com largura média em torno de 20 km e mínima de 7 km. Assim como o compartimento norte, notam-se cânions submarinos ativos que atravessam a plataforma continental, como por exemplo os cânions de Salvador e Canavieiras que atuam como importantes conduítes de transporte de sedimento terrígeno para a bacia sedimentar (FERREIRA et al., 2009). Sua cobertura de sedimentos é semelhante àquela mencionada para o setor norte, com a presença de frações arenosas (mais abundantes na porção interna) e cascalhosas de natureza bioclástica (restritos à porção externa, a partir da isóbata de 30 m).

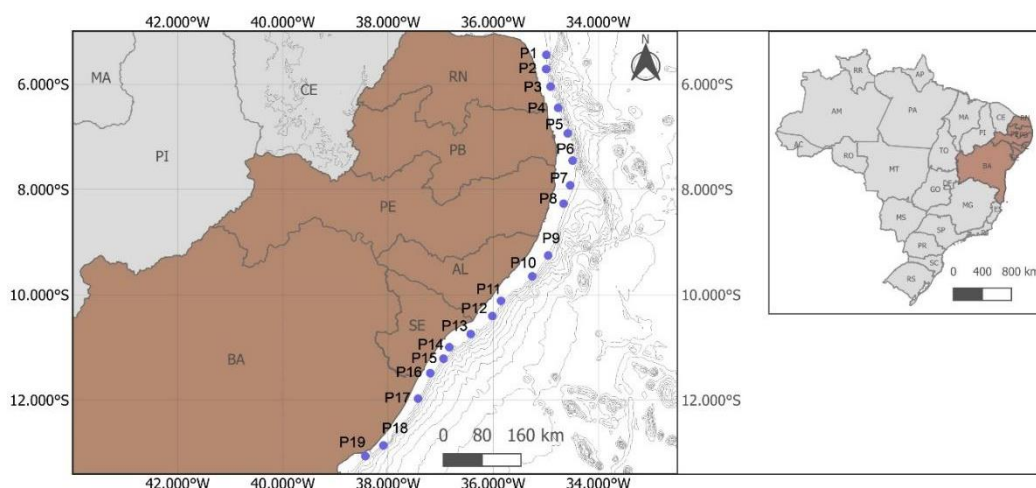
O compartimento sul está localizado entre os rios Jequitinhonha e Mucuri, representando a porção mais larga da plataforma da Bahia. Estende-se pelos bancos Royal Charlotte e de Abrolhos, podendo atingir até 200 km de largura a partir da linha de costa. Pelo fato de ser uma área maior, também é a menos documentada na plataforma continental da Bahia. Essa região é marcada por vales incisos escavados e pouco preenchidos com sedimento. Na região dos bancos Royal Charlotte e Abrolhos, a cobertura sedimentar é formada principalmente por material carbonático oriundo de algas calcárias e recifes de coral, sendo favorecida pelo baixo aporte de sedimento continental e reduzida profundidade (LEÃO et al., 2003). Na parte interna é encontrada uma maior proporção de sedimentos arenosos, enquanto na parte externa prevalecem sedimentos cascalhosos.

5. METODOLOGIA

5.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

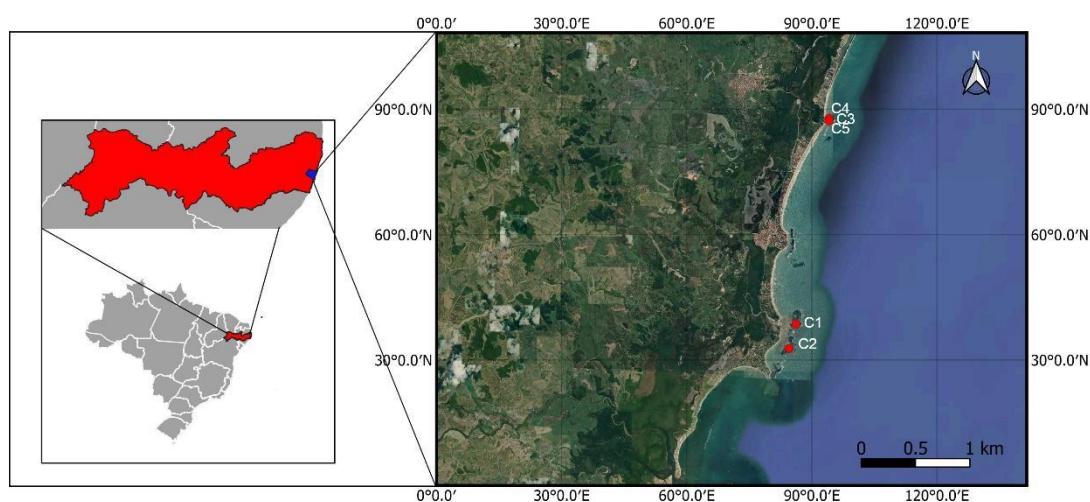
As coletas de sedimento foram efetuadas em três campanhas oceanográficas: uma na plataforma continental externa entre os estados do Rio Grande do Norte e Bahia (Figura 11), e duas na plataforma continental interna de Pernambuco (Figura 12). A primeira campanha aconteceu entre os meses de novembro e dezembro de 2019, a bordo do Navio de Pesquisa Hidroceanográfico (NPqHo) Vital de Oliveira, operado pela Marinha do Brasil. O intuito dessa campanha foi procurar manchas de óleo no mar e buscar possíveis evidências da passagem dessas manchas na coluna de água e/ou no sedimento. Com base nisso, foram coletadas 19 amostras (P1 a P19) de sedimento superficial próximo à quebra da plataforma continental entre Natal/RN e Salvador/BA. A segunda campanha também foi realizada em novembro e dezembro de 2019 em uma expedição liderada pelo Greenpeace. O intuito foi procurar evidências de óleo depositado no sedimento da zona costeira. Assim, um total de quatro amostras de sedimento foram coletadas em águas rasas no litoral sul de Pernambuco (C1 a C4). As amostras C1 e C2 foram coletadas próximo à foz do Rio Maracáipe, sendo a primeira no Pontal de Maracáipe e a segunda nos recifes da Praia de Serrambi. As amostras C3 e C4 foram coletadas no Pontal do Cupe. C3 era um sedimento sem contaminação visível de óleo, enquanto C4 era um sedimento visivelmente contaminado por óleo. Por fim, a terceira campanha foi promovida pela organização não governamental (ONG) Salve Maracáipe em julho de 2020, na qual coletou-se uma amostra de sedimento (C5), também no Pontal do Cupe, em um local reconhecidamente impactado pelo evento de 2019 (Figura 12).

Figura 11. Localização das estações de coleta de sedimento (pontos azuis) na plataforma continental externa da Região Nordeste, entre Natal/RN e Salvador/BA.



Fonte: O autor.

Figura 12. Localização das estações de coleta de sedimento (pontos vermelhos) na plataforma continental interna de Pernambuco.



Fonte: O autor.

5.2 GRANULOMETRIA E TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO DE CÁLCIO

As análises granulométricas foram feitas seguindo a metodologia descrita por Suguio (1973). Elas se baseiam na separação da parte mais grossa do sedimento (areia e cascalho) em um agitador eletromagnético e da porção mais fina (silte e argila) através do método da pipetagem em proveta de decantação. É importante ressaltar que essas análises foram realizadas somente nas amostras coletadas durante a campanha a bordo do NPqHo. Vital de Oliveira, isto porque as amostras costeiras foram encaminhadas diretamente para as análises de

hidrocarbonetos. Esses sedimentos foram classificados de acordo com o diâmetro dos grãos, sendo divididos em cascalho, areia, silte e argila.

Os teores de matéria orgânica (MO) e carbonato de cálcio (CaCO_3) nessas amostras foram determinados a partir de método gravimétrico, o qual é baseado na diferença de peso inicial e final da amostra após um tratamento químico. Para a determinação de matéria orgânica, uma alíquota da amostra (30 g) foi oxidada com peróxido de hidrogênio (10%) durante um período de 48 horas (SCHUMACHER, 2002). Para a determinação de carbonato de cálcio, uma alíquota da amostra (10 g) foi descarboxada com ácido clorídrico (10%) também durante um período de 48 horas. Os procedimentos descritos acima foram feitos por pesquisadores do Laboratório de Oceanografia Geológica (Labogeo) - parceiros na execução da presente pesquisa.

5.3 ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS

5.3.1 Preparação das amostras

Em laboratório, as amostras passaram por secagem, maceração e homogeneização. A secagem aconteceu pelo processo de liofilização para a retirada da umidade presente no sedimento. A maceração e homogeneização foram feitas usando almofariz e pistilo de porcelana para reduzir o tamanho dos grãos, de forma que passassem por uma peneira com malha de 500 μm . Isso aumenta a área superficial do sedimento e facilita a extração dos compostos orgânicos. Após esse preparo, as amostras peneiradas foram armazenadas em recipiente de vidro em temperatura ambiente. Os materiais e instrumentos utilizados durante a preparação foram inicialmente muflados e/ou lavados com solventes (metanol, diclorometano e n-hexano, nesta ordem) para a remoção de compostos orgânicos.

5.3.2 Extração das amostras

A extração dos hidrocarbonetos foi realizada em conjunto Soxhlet (Figura 13), conforme o método descrito por Maciel et al. (2015) e Maciel et al. (2016). Inicialmente foi estabelecido um controle de qualidade para cada lote extraído. Informações detalhadas sobre o controle de qualidade estão descritas na seção 5.3.5. Todas as amostras foram pesadas em uma balança analítica (5 a 15 g). Em seguida, foram adicionadas as soluções dos padrões internos (PI) de hidrocarbonetos alifáticos (hexadeceno, 800 $\mu\text{g/mL}$ e eicoseno, 700 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (acenafteno- D_{10} , fenantreno- D_{10} e criseno- D_{12} , 4.000 $\mu\text{g mL}^{-1}$), ambos a um volume de 100 $\mu\text{g/L}$, tanto nas amostras de sedimento quanto nos

controles de qualidade. No controle analítico e na matriz fortificada, além dos padrões já mencionados, também adicionou-se a solução fortificada contendo hidrocarbonetos alifáticos (n-C₈ a n-C₄₀, pristano e fitano) em uma concentração de 500 µg mL⁻¹. As soluções foram mantidas durante uma noite em temperatura ambiente. Com exceção do controle analítico, as demais amostras foram submetidas aos procedimentos descritos a seguir.

Figura 13. Aparato Soxhlet usado para extração de hidrocarbonetos das amostras de sedimento.



Fonte: OrganoMAR (2022).

A extração foi realizada com uma mistura de 80 mL de n-hexano e diclorometano (1:1, v/v) durante o período de 8 horas, com uso de cobre ativado em contato direto com o solvente para a remoção de enxofre do extrato. Os compostos orgânicos extraídos do sedimento ficaram dissolvidos na mistura de solventes. Após a extração, as amostras foram concentradas a 1 mL em um evaporador rotativo a vácuo e, quando necessário, em fluxo suave de nitrogênio. Os extratos foram armazenados em tubos de vidro, devidamente tampados e permaneceram em temperatura ambiente até o procedimento de purificação e separação.

5.3.3 Purificação e separação dos extratos

A partir da cromatografia por adsorção em coluna foi realizada a purificação e separação dos extratos, conforme o método descrito por Maciel et al. (2015) e Maciel et al. (2016). O objetivo destes tratamentos é reter potenciais interferentes, substâncias polares e eluir os compostos de interesse (hidrocarbonetos), separando o extrato em duas frações (alifáticos e policíclicos aromáticos). Para isso, uma coluna de vidro (Figura 14) foi preenchida (da base para o topo) com 3,2 g de sílica e 1,8 g de alumina (ambas 5% desativadas), além de 1 cm de sulfato de sódio anidro para reter traços de água existentes no extrato. Esta é a fase estacionária do processo cromatográfico. Os extratos foram transferidos para a coluna de vidro com o auxílio

de uma pipeta de Pasteur, lavando-se três vezes com n-hexano o tubo no qual o extrato estava armazenado a fim de evitar perdas dos analitos de interesse. Foi realizada, primeiramente, a eluição com 10 mL de n-hexano para obter a fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1). Em seguida, a coluna foi eluída com 15 mL de uma mistura de n-hexano e diclorometano (7:3, v/v) para recolhimento da fração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (F2). Esta fase é denominada de fase móvel.

Figura 14. Colunas cromatográficas usadas para a purificação e separação dos extratos orgânicos.



Fonte: OrganoMAR (2022).

A fim de preparar o material para a injeção no cromatógrafo a gás, as duas frações foram concentradas a 1 mL em um evaporador rotativo a vácuo e, quando necessário, em fluxo suave de nitrogênio. As amostras foram armazenadas em *vials* (pequenos frascos de vidro âmbar). Neles foram adicionadas as soluções de padrão interno cromatográfico (PICG) para hidrocarbonetos alifáticos (1-tetradeceno, 700 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (fluoreno- D_{10} e benzo[a]antraceno- D_{12} , 1000 ng mL^{-1}), ambas soluções foram injetadas a um volume de 100 μL . Os *vials* foram armazenados em freezer a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a injeção no cromatógrafo.

5.3.4 Determinação dos hidrocarbonetos

O sistema analítico é composto pelo cromatógrafo (*Agilent Technologies*) acoplado à um detector de ionização em chama (GC-FID) ou a um espectrômetro de massas (GC-MS) (Figura 15). O GC-FID tem uma coluna DB-5ms (5% fenilmetilpolisiloxano) com as seguintes

especificações: 25 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme da fase estacionária. O amostrador automático introduziu 1 μL de cada extrato em um injetor *split-splitless* operado em modo *split* (3:1). As temperaturas do injetor e detector foram fixadas em 300 e 320 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. O forno foi programado da seguinte maneira: temperatura inicial de 40 $^{\circ}\text{C}$, rampa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 60 $^{\circ}\text{C}$, rampa de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 290 $^{\circ}\text{C}$ (isotérmico por 5 minutos) e rampa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 300 $^{\circ}\text{C}$ (isotérmico por 15 minutos). He foi usado como gás de arraste com fluxo constante de 1,4 mL min^{-1} na coluna capilar. O gás auxiliar foi N_2 com fluxo constante de 25 mL min^{-1} no detector. H_2 e ar sintético (mistura de $\text{N}_2:\text{O}_2$, 4:1 v/v) foram empregados como gases de sustentação da chama do FID, com fluxos de 40 e 400 mL min^{-1} , respectivamente. O tempo de análise de cada amostra foi de 68 minutos.

O GC-MS utiliza uma coluna HP-5ms (5% fenilmetilpolisiloxano) com as seguintes especificações: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme da fase estacionária. A temperatura do forno foi configurada para operar da seguinte maneira: 60 $^{\circ}\text{C}$, rampa de 15 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 150 $^{\circ}\text{C}$, rampa de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 220 $^{\circ}\text{C}$ e rampa de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 300 $^{\circ}\text{C}$ (isotérmico por 10 minutos). A injeção automática do extrato (1 μL) foi feita em um injetor *split-splitless* operado em modo *splitless* (sem divisão de fluxo). A temperatura do injetor e da interface foram ajustadas para 300 $^{\circ}\text{C}$. Antes de fazer as injeções no instrumento, foi realizada a calibração automática (*autotune*) do espectrômetro de massas para verificar vazamento (a partir da intensidade das massas dos gases O_2 e N_2), estado da fonte de íons (voltagem) e sensibilidade do MS (abundância de três fragmentos de massa do óleo usado nessa calibração).

Figura 15. Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (GC-FID) e acoplado a espectrômetro de massas (GC-MS).



Fonte: OrganoMAR (2022).

Um pequeno volume dos extratos das amostras de sedimento e do controle de qualidade foi transferido para um inserto, contido dentro de um outro *vial*, que foi colocado no carrossel do amostrador automático. Os hidrocarbonetos alifáticos foram analisados no GC-FID, enquanto os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foram analisados no GC-MS. O tratamento dos dados brutos foi realizado em um *software* específico do GC-MS e GC-FID. De forma geral, para ambos, a análise se baseia na integração, identificação e quantificação dos compostos, a partir da leitura dos cromatogramas.

5.3.5 Controle de qualidade

Para avaliar a confiabilidade dos resultados analíticos, foram analisados os quatro controles de qualidade: branco (BCO), material de referência (MR), matriz fortificada (MF) e controle analítico (CA).

O branco é uma amostra livre dos analitos de interesse. Neste estudo foi usado sulfato de sódio anidro previamente calcinado a 450 °C durante 4 horas. Ele passou por todas as etapas de laboratório (extração, purificação, separação e injeção em cromatógrafo) juntamente com as amostras de sedimento. Caso sejam encontrados analitos de interesse no BCO, esse resultado deve ser subtraído de todas as amostras do lote analítico, assumindo a propagação do mesmo nível de contaminação nas mesmas.

A matriz fortificada é uma amostra na qual adiciona-se uma quantidade conhecida dos analitos de interesse antes da etapa de extração. Neste caso, calcula-se a recuperação da quantidade desses analitos após todo o processamento em laboratório e análise no cromatógrafo. A faixa de recuperação considerada adequada é entre 40 e 130% para 80% dos analitos considerados em um fortificado válido, isto é, cuja concentração no fortificado seja maior ou igual à concentração encontrada na amostra (SERICANO, 1998). No presente estudo, ela foi usada para avaliar a exatidão do método de alifáticos.

O material de referência (MR) é uma amostra de sedimento certificada por uma instituição internacional cujas concentrações dos analitos de interesse são conhecidas. Assim, calcula-se as concentrações desses analitos que passaram por todas as etapas metodológicas e compara-se com as concentrações especificadas no certificado de análise adquirido juntamente com o MR. A recuperação desses compostos no lote analítico deve estar em torno de 35% da faixa certificada para 80% dos analitos cuja concentração no material de referência seja maior que 10 vezes o limite de quantificação (LQ) (SERICANO, 1998). No presente estudo, o MR foi analisado em duplicata e seus resultados foram utilizados para avaliar a exatidão e a precisão

do método de aromáticos. Neste último caso, o coeficiente de variação (CV) entre as duplicatas deve ser inferior a 20% para 80% dos analitos cuja concentração no MR seja maior que 10 vezes o LQ (SERICANO, 1998).

O CA não se caracteriza como uma amostra que passa por processamento em laboratório. Ele é simplesmente constituído por uma solução que contém as mesmas quantidades dos padrões adicionados às amostras: padrões internos, fortificados e padrões internos cromatográficos. Ele não passa pelos processos de extração, purificação e separação, mas é analisado no cromatógrafo. Os seus resultados são usados para calcular a recuperação dos padrões internos e verificar a integridade das soluções usadas no controle de qualidade do lote analítico.

Por fim, na etapa de injeção dos extratos no cromatógrafo é utilizada uma solução nomeada como VerCal, que é um ponto intermediário da curva analítica do método. O objetivo é verificar a qualidade da curva analítica, bem como detectar problemas no funcionamento do GC-FID e do GC-MS. A quantificação dos analitos de interesse deve ficar em torno de 20% da concentração alvo dos mesmos na solução VerCal. Esta solução foi injetada a cada 10-12 horas de análise instrumental.

Os resultados resumidos do controle de qualidade das análises químicas, bem como sua comparação com os critérios aceitáveis podem ser observados na Tabela 3. Uma vez que esses resultados se enquadram na faixa de critérios pré-definidos para o controle de qualidade, a confiabilidade dos resultados analíticos está garantida. Os limites de quantificação (LQ) dos analitos de interesse no instrumento foram calculados pela razão entre a concentração mais diluída da curva analítica e a massa da amostra extraída (RESENDE, 2015). Os valores de LQ foram $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$ para cada n-alceno e isoprenóide e variaram de 0,19 a $0,20 \mu\text{g g}^{-1}$ para os alifáticos resolvidos totais. No caso dos HPAs, os valores de LQ variaram entre 0,06 e $0,07 \text{ ng g}^{-1}$. Todas as concentrações calculadas de HAs e HPAs neste trabalho são expressas com base no peso seco do sedimento.

Tabela 3. Critérios aceitáveis e resultados estatísticos básicos do controle de qualidade das análises de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos.

Controle de qualidade	Critério aceitável	Resultado médio (%)	Desvio padrão (%)	N
VerCal	80 - 120%	102	18	305
PI	40 - 120%	64	25	141
MF	40 - 130%	95	24	55
MR	65 - 135%	102	37	48
CV (MR)	< 20%	12	8	34

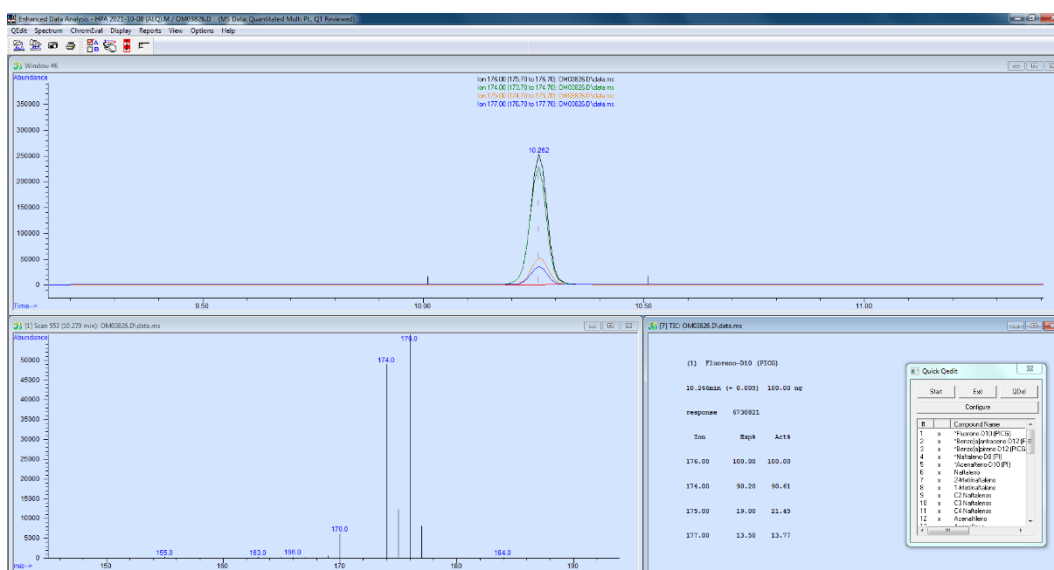
Legenda: N = tamanho amostral; VerCal = verificação da curva de calibração; PI = padrão interno; MF = matriz fortificada; MR = material de referência; CV = coeficiente de variação

Fonte: O autor.

5.3.6 Análise dos dados

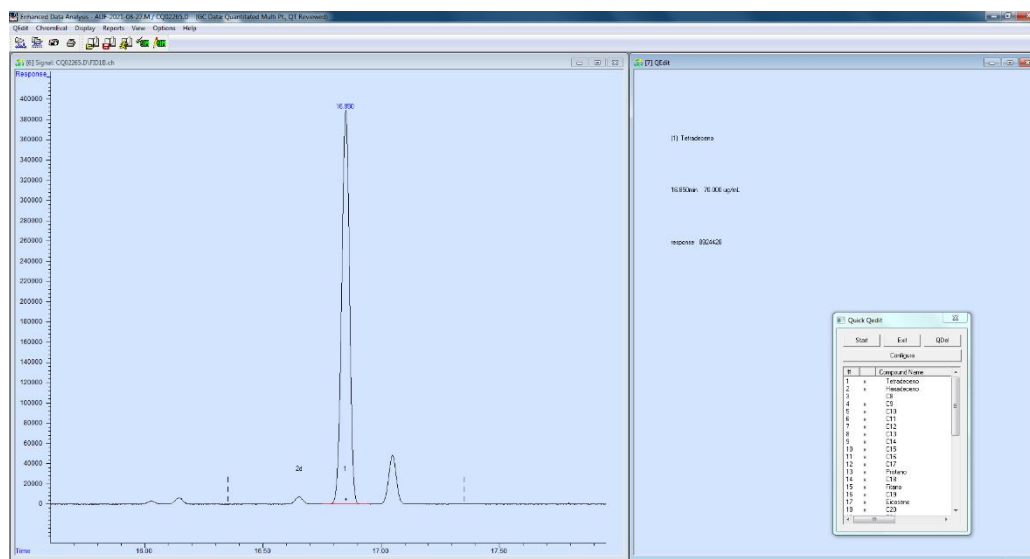
O tratamento dos dados brutos foi realizado em um *software* específico (ChemStation Data Analysis). De forma geral, esse tratamento se baseia na integração, identificação e quantificação dos analitos de interesse nos cromatogramas. No caso específico do GC-FID, os analitos sofrem combustão quando entram em contato com a chama do detector. Essa combustão gera um sinal elétrico que é emitido para o computador. A leitura do resultado bruto também é feita na forma de um cromatograma, cujo gráfico é a resposta do instrumento em termos de sinal elétrico (eixo y) pelo tempo de análise (eixo x) da amostra (Figura 17). Os resultados relevantes obtidos durante a integração dos cromatogramas foram representados graficamente e compilados em tabelas. No GC-MS, as moléculas dos analitos são ionizadas e fragmentadas. Uma vez convertidos em íons, esses fragmentos são agrupados de acordo com a sua razão m/z (massa/carga), separados e detectados (SKOOG et al., 2008). Neste último estágio, o instrumento gera um cromatograma para todos os analitos e um espectro de massas para cada analito. Este último é um gráfico que representa a abundância relativa dos fragmentos (íons m/z) de uma molécula (eixo y) pela massa desses fragmentos (eixo x) (Figura 16).

Figura 16. Exemplo de um trecho do cromatograma e do espectro de massas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.



Fonte: O autor.

Figura 17. Exemplo de um trecho do cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos.



Fonte: O autor.

Para as análises estatísticas, usou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov para avaliar a normalidade das seguintes variáveis do sedimento: cascalho (%), areia (%), silte (%), argila (%), matéria orgânica (%), carbonato de cálcio (%), HAs totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e HPAs totais (ng g^{-1}) (Tabela 4). Com exceção da fração areia e HAs totais, os demais parâmetros não apresentaram uma distribuição normal (Tabela 4). Por este motivo, utilizou-se a análise de correlação de Spearman (teste não paramétrico) para investigar possíveis associações entre os parâmetros do sedimento. O nível considerado para a significância dessa análise foi 0,05. Todas as análises estatísticas foram realizadas no software SPSS 25.0.

Tabela 4. Resultados do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov nas variáveis do sedimento da plataforma externa do Nordeste. Valores de p inferiores a 0,05 indicam que os dados da variável não apresentam distribuição normal.

Parâmetro	p
Cascalho	0,001
Areia	0,14
Silte	0,003
Argila	< 0,0001
Matéria orgânica	< 0,0001
Carbonato de cálcio	0,027

HAs totais	0,14
------------	------

HPAs totais	< 0,0001
-------------	----------

Fonte: O autor.

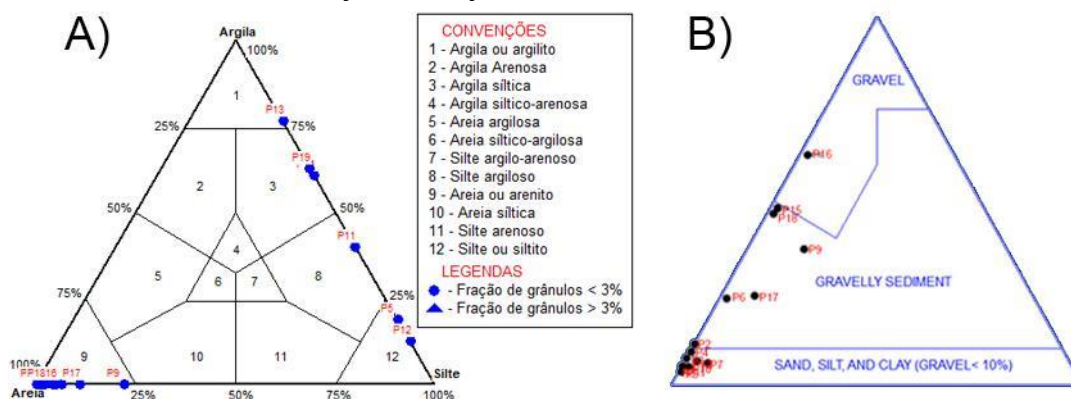
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 GRANULOMETRIA, MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO DE CÁLCIO

A Tabela 5 apresenta a distribuição das frações granulométricas nas amostras de sedimento, bem como seus teores de carbonato de cálcio (CaCO_3) e matéria orgânica (MO). Não foi realizada análise granulométrica nas amostras de sedimento coletadas na plataforma interna de Pernambuco (C1 a C5) e em uma amostra coletada na plataforma externa do Rio Grande do Norte (P1) por limitação da quantidade de material sedimentar. Visualmente, as amostras que não foram caracterizadas quanto à sedimentologia possuíam, aparentemente, grãos de areia média e cascalho, provavelmente relacionados à fonte de ambiente recifal. É válido ressaltar que algumas amostras (P5, P6, P7, P9 e P18) apresentaram somatório de CaCO_3 e MO superior a 100%. Isso se deve ao fato do método empregado na determinação de MO ser semi-quantitativo (SCHUMACHER, 2002), com tendência de superestimar o teor de matéria orgânica sedimentar.

Em relação à granulometria, observa-se que as frações grossas (areia e cascalho) foram dominantes no sedimento da maioria das amostras, particularmente a fração areia (0,063 a 2 mm de diâmetro). Sedimentos finos foram predominantes em apenas seis amostras: três dominadas por silte (P5, P11 e P12) e três por argila (P13, P14 e P19). A fim de classificar esses sedimentos, os dados foram plotados nos diagramas ternários de Shepard (1954) – que considera apenas as distribuições de areia, silte e argila – e Shepard modificado por Schlee (1973) – que considera também a presença de cascalho nas amostras (Figura 18).

Figura 18. Diagramas ternários de: (A) Shepard (1954) com a distribuição das frações de areia, silte e argila nas amostras de sedimento; e (B) Shepard modificado por Schlee (1973) que também leva em conta a distribuição da fração cascalho.



Fonte: O autor.

Tabela 5. Distribuição percentual das frações granulométricas, teor de carbonato de cálcio e teor de matéria orgânica nas amostras de sedimento da plataforma continental externa da Região Nordeste (P2 a P19), entre Natal/RN e Salvador/BA.

	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19
%Cascalho	10,7	7,87	8,74	0,00	23,6	5,91	4,40	37,0	4,38	0,00	0,00	0,00	0,00	47,6	62,4	24,2	46,9	0,00
%Areia	88,9	91,9	90,5	0,00	74,6	88,1	94,3	49,0	95,1	0,00	0,00	0,00	0,00	50,2	35,6	67,4	51,8	0,00
%Silte	0,24	0,14	0,75	81,8	1,70	5,91	1,26	13,9	0,44	60,0	87,5	23,5	39,3	2,14	1,91	8,30	1,18	37,2
%Argila	0,00	0,00	0,00	18,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	40,0	12,5	76,4	60,6	0,00	0,00	0,00	0,00	62,7
%CaCO ₃	99,5	84,1	96,0	98,6	99,1	99,5	95,0	99,4	97,3	87,2	82,1	81,1	66,8	92,6	80,8	93,8	99,5	41,6
%MO	1,60	1,13	1,67	4,87	1,73	3,47	2,37	4,73	1,17	3,50	5,07	6,10	2,87	4,07	3,17	4,87	4,87	5,90

Legenda: CaCO₃ = carbonato de cálcio; MO = matéria orgânica

Fonte: O autor.

O teor de carbonato de cálcio no sedimento variou de 41,6 a 99,6% (Tabela 5). A maioria das amostras apresentou valores superiores a 80%. As exceções foram as estações P14 e P19, que também apresentaram maior presença de sedimento fino. Considerando que a plataforma continental do Nordeste é coberta, quase que inteiramente, por sedimentos carbonáticos, esse resultado corrobora a prevalência de sedimentos autóctones de origem biogênica na plataforma externa da área de estudo. A análise de correlação de Spearman mostrou uma correlação positiva moderada entre CaCO_3 e a fração areia ($r_s = 0,52$; $p = 0,03$) no sedimento da plataforma externa.

De acordo com os resultados da Tabela 5, o teor de MO no sedimento variou de 1,13 (P3) a 6,10% (P13). Teores acima de 5% indicam sedimentos ricos em matéria orgânica (TYSON, 1995). As amostras que apresentaram sedimentos ricos em MO foram constituídas principalmente por partículas finas (silte e argila), que tendem a facilitar a adsorção de compostos orgânicos. As amostras de maiores teores de MO foram coletadas nas adjacências da desembocadura do Rio São Francisco (SE/AL), uma região contemplada pela ação de transporte de material terrígeno pelo cânion Rio São Francisco e Japarutuba, e da Baía de Todos os Santos (BA), impulsionado pela circulação sentido norte da pluma do estuário (CIRANO e LESSA, 2007; RIBEIRO et al., 2021). Por outro lado, as regiões cujas características sedimentológicas indicaram sedimentos mais grossos apresentaram um teor de matéria orgânica inferior a 4%. A análise de correlação de Spearman revelou uma forte correlação positiva entre a MO e a fração silte ($r_s = 0,72$; $p = 0,001$) no sedimento da plataforma externa.

O conjunto de amostras coletado na plataforma continental do Rio Grande do Norte (RN) foi classificado como areia (P3 e P4) e sedimento cascalhoso (P2). Estes dados corroboram a caracterização prévia dessa plataforma externa, composta por sedimentos mais grossos (PIERRI, 2015). A influência terrígena ocorre em áreas dominadas por areia quartzoza (FRANÇA, 1979; PIERRI, 2015. VITAL et al., 2005). Entretanto, os elevados teores de CaCO_3 nessas amostras ($> 84\%$) revelaram que seus grãos de areia e cascalho têm origem carbonática biogênica (Tabela 5).

A plataforma paraibana registrou a presença de silte (P5) e sedimento cascalhoso (P6). A existência de sedimento cascalhoso nessa plataforma está relacionada com a presença de sedimentos carbonáticos de origem biogênica, que cobrem quase que totalmente a plataforma externa da Paraíba (BARBOSA, 1987). Os elevados teores de CaCO_3 nessas amostras ($> 98\%$) corroboram a origem biogênica mencionada na literatura nesta região. E sugerem que o silte

encontrado na estação P5 provavelmente também tem origem marinha a partir da fragmentação de grãos maiores.

As amostras da plataforma continental de Pernambuco (P7 e P8) foram classificadas como areia, que representou mais de 88% da distribuição total. Resultados semelhantes foram reportados na plataforma externa norte de Pernambuco em estudos prévios, e observaram uma diminuição gradativa do tamanho de grãos com a aproximação da costa e dos sistemas estuarinos (BARCELLOS et al., 2017; VALLE et al., 2020). Quanto à origem, os elevados teores de CaCO_3 ($> 95\%$) indicaram a presença de sedimentos carbonáticos autóctones (Tabela 5).

Os sedimentos da plataforma continental de Alagoas foram classificados como cascalhoso (P9), areia (P10), silte argiloso (P11) e silte (P12). Observa-se que a granulometria diminuiu em direção a Sergipe. Nesta região existe uma forte influência da foz do Rio São Francisco na distribuição de sedimentos finos no setor sul da plataforma alagoana, facilitado pela feição do cânion do Rio São Francisco, que transporta sedimentos terrígenos pela plataforma e talude continental (FONTES et al., 2017). Este comportamento pode ter contribuído para a composição encontrada, visto que o teor de CaCO_3 diminuiu nas estações P11 e P12 quando comparado às amostras coletadas no norte de Alagoas (Tabela 5).

A plataforma continental de Sergipe apresentou uma dominância de sedimentos finos ao norte (argila na amostra P13 e argila siltosa na estação P14), uma área também sob influência do Rio São Francisco (FONTES et al., 2017). Em contrapartida, houve uma predominância de sedimentos grossos (cascalhoso na estação P15 e cascalho na estação P16) na porção sul da plataforma externa (Tabela 5).

Em última análise, a plataforma continental da Bahia resultou em amostras classificadas como sedimento cascalhoso (P17 e P18) e argila siltosa (P19). O elevado conteúdo de argila e silte nesta última provavelmente é uma contribuição do material terrígeno exportado pela Baía de Todos os Santos. Corroborado pelo menor teor de CaCO_3 (Tabela 5). O transporte de sedimento siliciclástico em direção ao talude nessa área é facilitado pela reduzida largura da plataforma ao largo de Salvador (BARBOSA, 2012).

6.2 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (HAs)

6.2.1 HAs na plataforma interna

Os resultados das análises dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) nas amostras costeiras (C1 a C5) podem ser observados na Tabela 6. As concentrações de alifáticos totais (ΣAlif) variaram de 0,03 (C2) a 1,43 $\mu\text{g g}^{-1}$ (C4). Assim como os alifáticos totais, as concentrações de n-alcenos ($\Sigma\text{n-Alc}$) também foram baixas, com média de 0,56 $\mu\text{g g}^{-1}$ e variação de 0,03 a 1,24 $\mu\text{g g}^{-1}$, indicando que os HAs dessas amostras são basicamente constituídos por n-alcenos. A amostra C4 foi coletada em um local visivelmente contaminado por óleo sedimentado, enquanto não se observou o mesmo nas amostras C3 e C5 que foram coletadas na mesma área recifal (Pontal do Cupe). A mistura complexa não resolvida (MCNR) não foi observada em nenhuma das amostras costeiras. Isso indica que os ΣAlif encontrados nelas (particularmente em C4 e C5) não apresentavam um estado avançado de intemperismo.

As concentrações encontradas de ΣAlif ($0,60 \pm 0,63 \mu\text{g g}^{-1}$) e $\Sigma\text{n-Alc}$ ($0,56 \pm 0,57 \mu\text{g g}^{-1}$) na zona costeira de Pernambuco foram baixas quando comparadas a outros ambientes costeiros em áreas urbanas ou sob influência de contaminação aguda por óleo. Por exemplo, amostras em sedimento no estuário do Rio Capibaribe (PE), localizado na Região Nordeste do Brasil, apresentou concentrações totais de hidrocarbonetos alifáticos variando de 7,5 a 190 $\mu\text{g g}^{-1}$ e os n-alcenos variando abaixo do limite de detecção (LD<) a 9,47 $\mu\text{g g}^{-1}$. Na plataforma adjacente ao estuário, a concentração média de $\Sigma\text{n-Alc}$ foi de 3,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (MACIEL et al., 2016). Na região portuária de Suape (PE), as concentrações de $\Sigma\text{n-Alc}$ (C12-C35) em sedimentos variaram entre <LQ a 6,84 $\mu\text{g g}^{-1}$, com uma média de 2,42 $\mu\text{g g}^{-1}$ (LEMOS, 2013). Em janeiro de 2000, após um derramamento de 340.000 galões de óleo combustível na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro), foram medidos em sedimentos uma concentração média de $\Sigma\text{n-Alc}$ 13,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (MENICONI e GABARDO, 2002). Por outro lado, as concentrações estudadas foram semelhantes às encontradas em sedimentos do canal de São Sebastião, no litoral norte de São Paulo, 10 dias após um derramamento de óleo ($\Sigma\text{n-Alc}$ média = 0,58 $\mu\text{g g}^{-1}$) (MENICONI e GABARDO, 2002).

Tabela 6. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e índice preferencial de carbono (IPC) nas amostras de sedimento da plataforma continental interna de Pernambuco.

	C1	C2	C3	C4	C5
ΣAlif	1,07	0,03	0,05	1,43	0,44
IPC_{12-40}	4,15	NC	NC	1,22	1,48

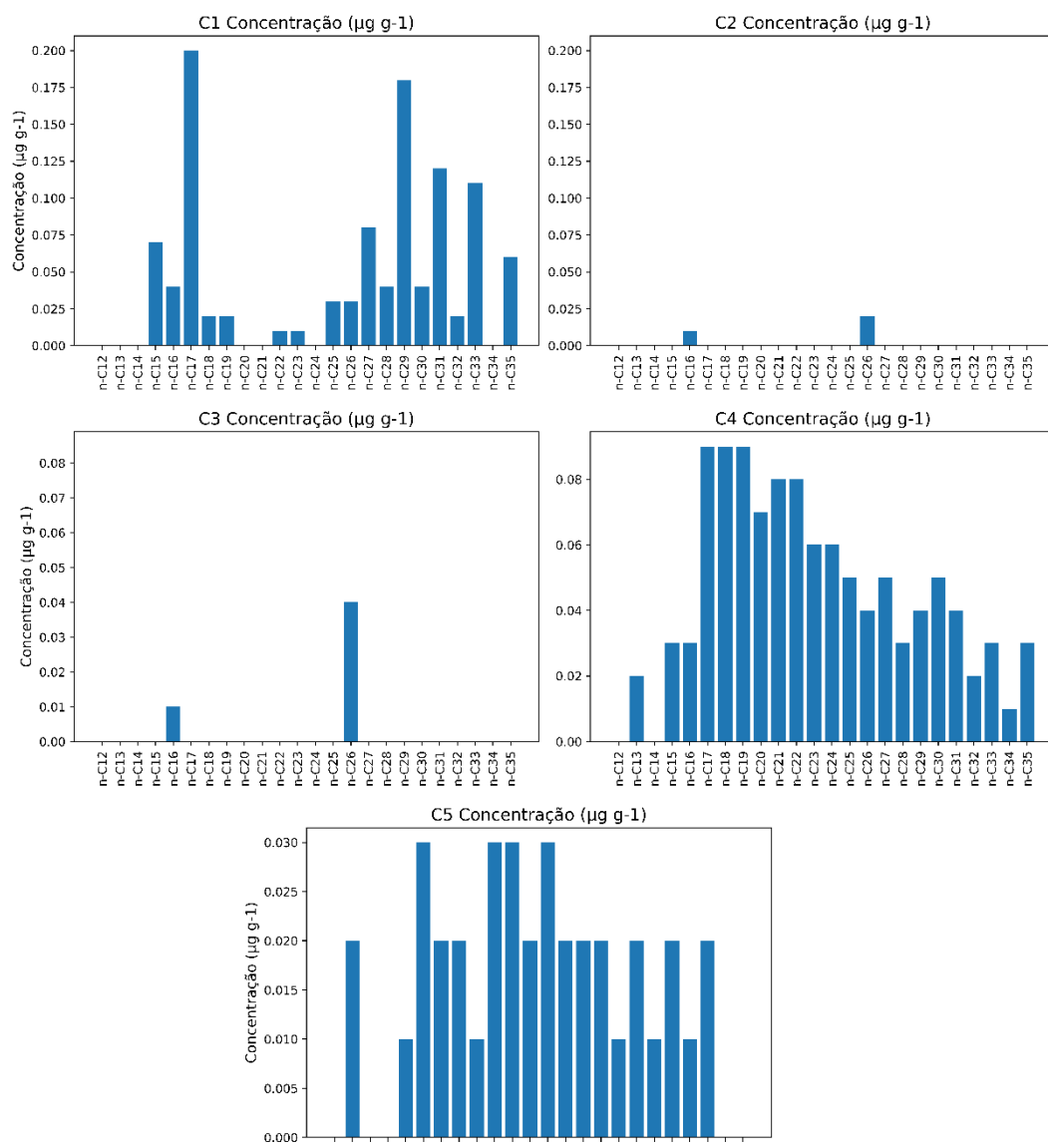
Legenda: ΣAlif = hidrocarbonetos alifáticos totais; IPC_{12-40} = índice preferencial de carbono calculado para os n-alcenos entre C₁₂ e C₄₀; NC = não calculável

Fonte: O autor.

Os n-alcanos constituem um grupo importante de hidrocarbonetos alifáticos e têm sido empregados na indicação de origem dos mesmos em amostras de sedimento. A partir da proporção entre compostos com cadeias ímpares e pares de carbono, é possível sugerir se houve contribuição natural ou aporte de petróleo na amostra (VOLKMAN et al., 1992). As duas fontes são diferenciadas pela preferência de síntese de n-alcanos ímpares em relação aos pares em organismos vivos, enquanto no petróleo não há esse tipo de predominância (VOLKMAN et al., 1992).

A fim de fazer inferências nesse sentido, calculou-se o índice preferencial de carbono entre n-C12 e n-C40 (IPC12-40). Os resultados do IPC12-40 estão expostos na Tabela 6. Foi possível calculá-los para três das cinco amostras costeiras. Tais resultados apontaram que as amostras coletadas nas estações C4 e C5 apresentaram evidências de fonte antrópica, enquanto a estação C1 apresentou hidrocarbonetos de fonte biogênica. O gráfico com os perfis de n-alcanos foi elaborado a fim de avaliar visualmente a origem desses compostos (Figura 19). Os perfis das estações C4 e C5 apresentaram uma distribuição semelhante entre os n-alcanos pares e ímpares, concordando com os resultados da razão IPC e revelando uma clara contaminação de óleo proveniente do evento de derramamento. Perfil de distribuição semelhante foi observado em uma praia no Golfo do México contaminada pelo derramamento de óleo da Deepwater Horizon (URBANO et al., 2013). Ambas as amostras (C4 e C5) foram coletadas no Pontal do Cupe, na época do derramamento de óleo (dezembro/2019) e seis meses após o evento (julho/2020), respectivamente. Em contrapartida, o perfil de n-alcanos na amostra C1 apresentou uma predominância de compostos naturais de origem tanto marinha quanto terrestre, evidenciados pela dominância dos compostos n-C17 (sintetizado por fitoplâncton e macroalgas) e n-C29 (sintetizado por vegetais superiores), respectivamente. Os perfis das amostras que exibiram as menores concentrações de Σ n-Alc (C2 e C3) apresentaram somente os compostos n-C16 e n-C26 em níveis muito baixos, não sendo possível inferir sobre a origem dos mesmos.

Figura 19. Perfis dos n-alcanos nas amostras de sedimento coletadas nas estações C1 a C5.



Fonte: O autor.

A razão entre os isoprenóides pristano e fitano (P/F) também foi empregada nas amostras costeiras para investigar as fontes de hidrocarbonetos no sedimento. Essa razão só pôde ser calculada na amostra C4, resultando em um valor de 0,53. Isso reforça a ideia de contaminação por óleo do evento de 2019 nesse sedimento. Da mesma forma, aplicou-se as razões n-C₁₇/pristano e n-C₁₈/fitano que são úteis para indicar a degradação de hidrocarbonetos alifáticos no sedimento. Elas puderam ser calculadas somente nas amostras coletadas em C4 e C5. A amostra C4 apresentou uma razão n-C₁₇/pristano de 1,33, indicando um recente aporte de óleo no sedimento. Por outro lado, a razão n-C₁₈/fitano revelou valores decrescentes de 0,68 na estação C4 para 0,45 na estação C5. Considerando que ambas as amostras foram coletadas no Pontal do Cupe com uma diferença de seis meses entre as datas de amostragem, esse

resultado é um indício de que o óleo acumulado no sedimento já se encontrava em um estágio inicial de intemperismo. Vale lembrar que a coleta da amostra C5 ocorreu em julho de 2020, seis meses após a coleta da amostra C4 (dezembro de 2019). Desta forma, os hidrocarbonetos estiveram mais expostos aos processos de intemperismo no sedimento da amostra C5.

6.2.2 HAs na plataforma externa

Os resultados das análises dos HAs nas estações da plataforma continental externa do Nordeste podem ser visualizados na Tabela 7. As concentrações de alifáticos totais variaram de 0,01 (P9, P11 e P15) a 0,41 $\mu\text{g g}^{-1}$ (P19), apresentando concentração média de 0,10 $\mu\text{g g}^{-1}$. As concentrações de $\Sigma\text{n-Alc}$ nesses sedimentos foram iguais às concentrações de ΣAlif , revelando que estes são formados somente por n-alcanos. A análise da correlação de Spearman revelou uma significativa associação positiva moderada entre as concentrações de ΣAlif e o percentual de argila nos sedimentos da plataforma externa ($r_s = 0,52$; $p = 0,03$). Este resultado concorda com a tendência de hidrocarbonetos se adsorverem principalmente a partículas finas (silte e argila) (TOLOSA et al., 2004). No entanto, não foram observadas correlações significativas de ΣAlif com silte ($r_s = 0,24$; $p = 0,35$) e MO ($r_s = 0,12$; $p = 0,64$).

As concentrações de ΣAlif e $\Sigma\text{n-Alc}$ nos sedimentos da plataforma continental externa do Nordeste foram relativamente mais baixas do que aquelas encontradas na plataforma interna de Pernambuco. A concentração de ΣAlif foi inferior àquela em Qaruh Island, localizado em Kuwait, 4 meses após a Guerra do Golfo (1991), onde sofreu aporte agudo de petróleo ($\Sigma\text{Alif} = 27 \mu\text{g g}^{-1}$), enquanto a concentração de $\Sigma\text{n-Alc}$ esteve na mesma ordem de magnitude do mesmo ambiente ($\Sigma\text{n-Alc} = 0,17 \mu\text{g g}^{-1}$) (FOWLER et al., 1993). Da mesma forma, a concentração de $\Sigma\text{n-Alc}$ foi semelhante ao medido em sedimentos na costa de Kuwait ($\Sigma\text{n-Alc} = 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$), em uma área que apresenta atividade da indústria do petróleo (SAEED et al., 2018). Os resultados encontrados no presente trabalho também estão na mesma ordem de magnitude daqueles encontrados na plataforma continental externa do Rio Grande do Norte (média de $\Sigma\text{Alif} = 0,61 \mu\text{g g}^{-1}$ e $\Sigma\text{n-Alc} = 0,56 \mu\text{g g}^{-1}$) e Sergipe (média de $\Sigma\text{Alif} = 0,44 \mu\text{g g}^{-1}$ e $\Sigma\text{n-Alc} = 0,41 \mu\text{g g}^{-1}$) (CARNEIRO e AGUELHO, 2018; WAGNER et al., 2011).

Tabela 7. Concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) e índice preferencial de carbono (IPC) nas amostras de sedimento da plataforma continental externa do Nordeste.

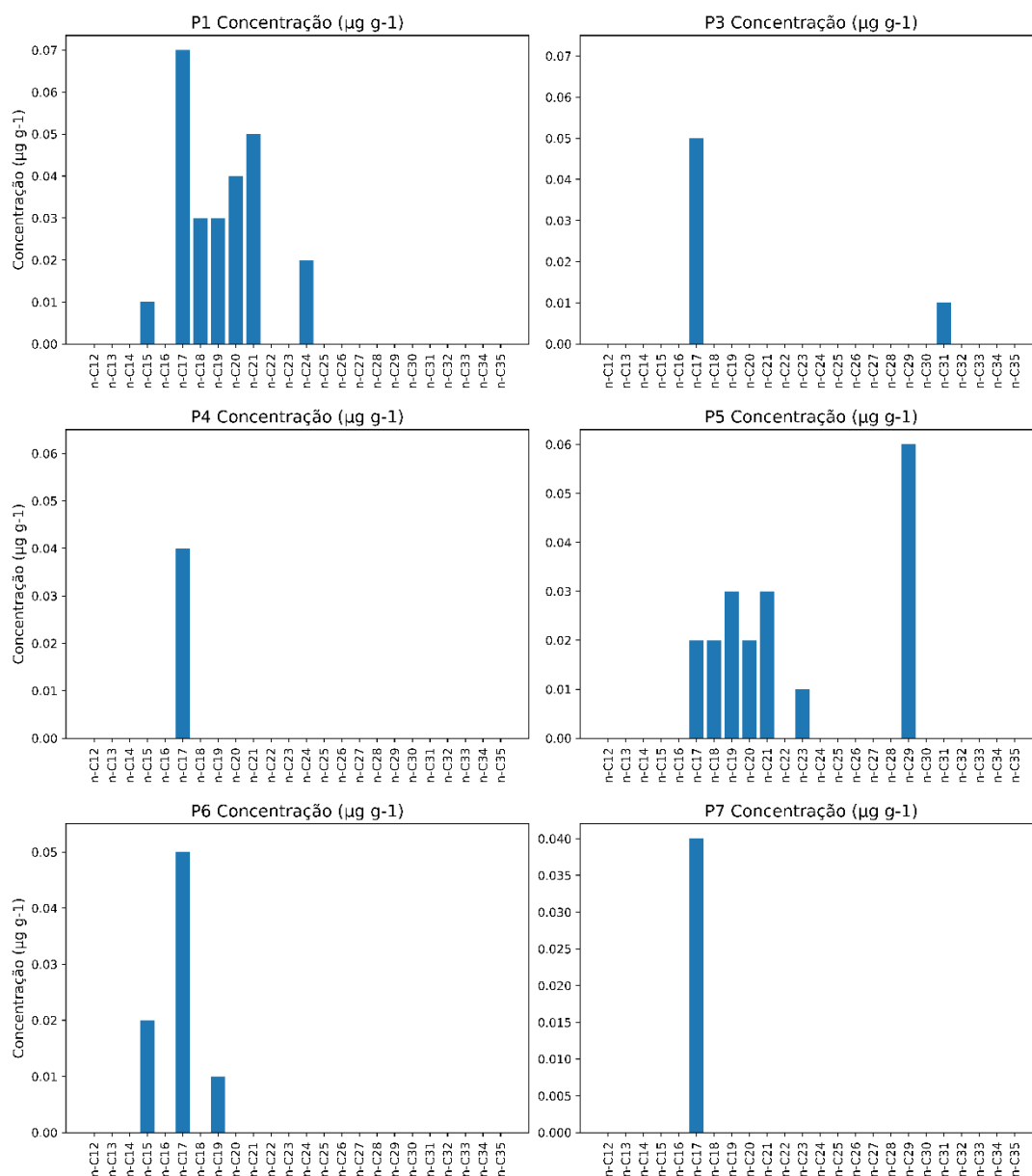
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	C1	C2	C3	C4	C5
ΣAlif	0,26	<L Q	0,06	0,04	0,19	0,08	0,04	0,10	0,01	0,12	0,01	0,07	0,15	0,16	0,01	0,07	0,11	0,04	0,41	1,07	0,03	0,05	1,43	0,44
IPC_{12-40}	1,70	NC	NC	NC	3,44	NC	NC	NC	NC	NC	NC	4,28	NC	3,23	NC	NC	7,94	NC	9,83	4,15	NC	NC	1,22	1,48

Legenda: ΣAlif = hidrocarbonetos alifáticos totais; IPC_{12-40} = índice preferencial de carbono calculado para os n-alcanos entre C_{12} e C_{40} ; NC = não calculável

Fonte: O autor.

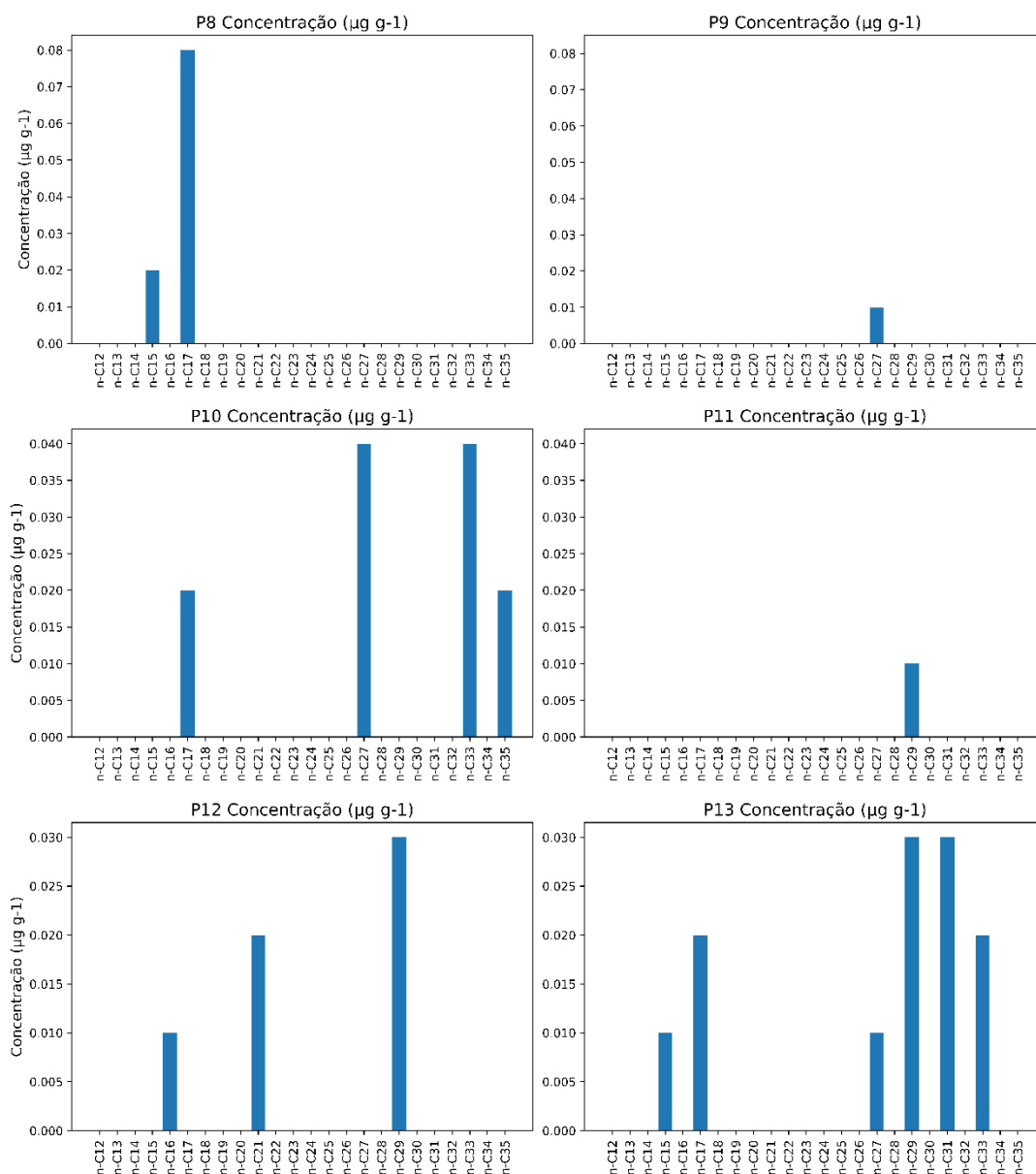
Para analisar melhor a origem dos compostos encontrados, calculou-se o índice preferencial de carbono entre $n\text{-C}_{12}$ e $n\text{-C}_{40}$ (IPC_{12-40}). Esses resultados podem ser visualizados na Tabela 7. Foi possível calculá-los somente em 6 das 19 amostras coletadas na plataforma continental externa do Nordeste. Com base no IPC_{12-40} , apenas a estação P1 ($\text{IPC}_{12-40} = 1,70$) apresentou um valor que aponta uma influência de fonte mista (antrópica e biogênica), enquanto as demais indicam fonte biogênica. Nesse sentido, perfis dos n -alcanos foram elaborados para auxiliar a visualização dos mesmos (Figuras 20 a 22). Nos perfis das estações P1, P5 e P14, observa-se uma prevalência de compostos na faixa de $n\text{-C}_{15}$ a $n\text{-C}_{21}$ sem dominância evidente de cadeias ímpares sobre pares. De certa maneira, isso se assemelha aos perfis observados nas amostras costeiras C4 e C5 e pode estar associado à ocorrência de componentes leves presentes no petróleo (FIGUEIREDO, 1999). O perfil da estação P1 sugere influência marinha (com uma maior contribuição de $n\text{-C}_{17}$) em oposição às estações P5 e P14, com evidências de influência terrígena pela presença de $n\text{-C}_{27}$ e $n\text{-C}_{29}$ (Figuras 20 a 22). Em contrapartida, os perfis das estações P3, P4, P6, P7 e P8 apresentaram uma influência predominantemente marinha, enquanto as estações P9, P11 e P12 apresentaram influência terrígena. Nas demais estações, os perfis de n -alcanos apresentaram uma predominância de compostos naturais tanto de origem terrígena quanto marinha, evidenciado pela presença de compostos como $n\text{-C}_{15}$, $n\text{-C}_{17}$, $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$ e $n\text{-C}_{33}$. Em resumo, n -alcanos de origem marinha prevaleceram na plataforma externa do RN, PB e PE, onde não há bacias hidrográficas de médio ou grande porte desembocando no oceano. Ao sul (AL, SE e BA), além da influência marinha, também foi observada uma influência terrígena nos sedimentos da plataforma externa. Esses resultados são corroborados pela presença de sedimento fino nas estações correspondentes a plataforma continental de Alagoas e Sergipe, evidenciando a influência do Rio São Francisco (divisa entre AL e SE) pela plataforma e talude continental. A plataforma continental da Bahia também apresentou sedimento argila siltosa, expondo uma contribuição do material terrígeno exportado pela Baía de Todos os Santos, e facilitado pela reduzida largura da plataforma ao largo de Salvador (BARBOSA, 2012).

Figura 20. Perfis dos n -alcanos nas amostras de sedimento coletadas nas estações P1, P3, P4, P5, P6 e P7.



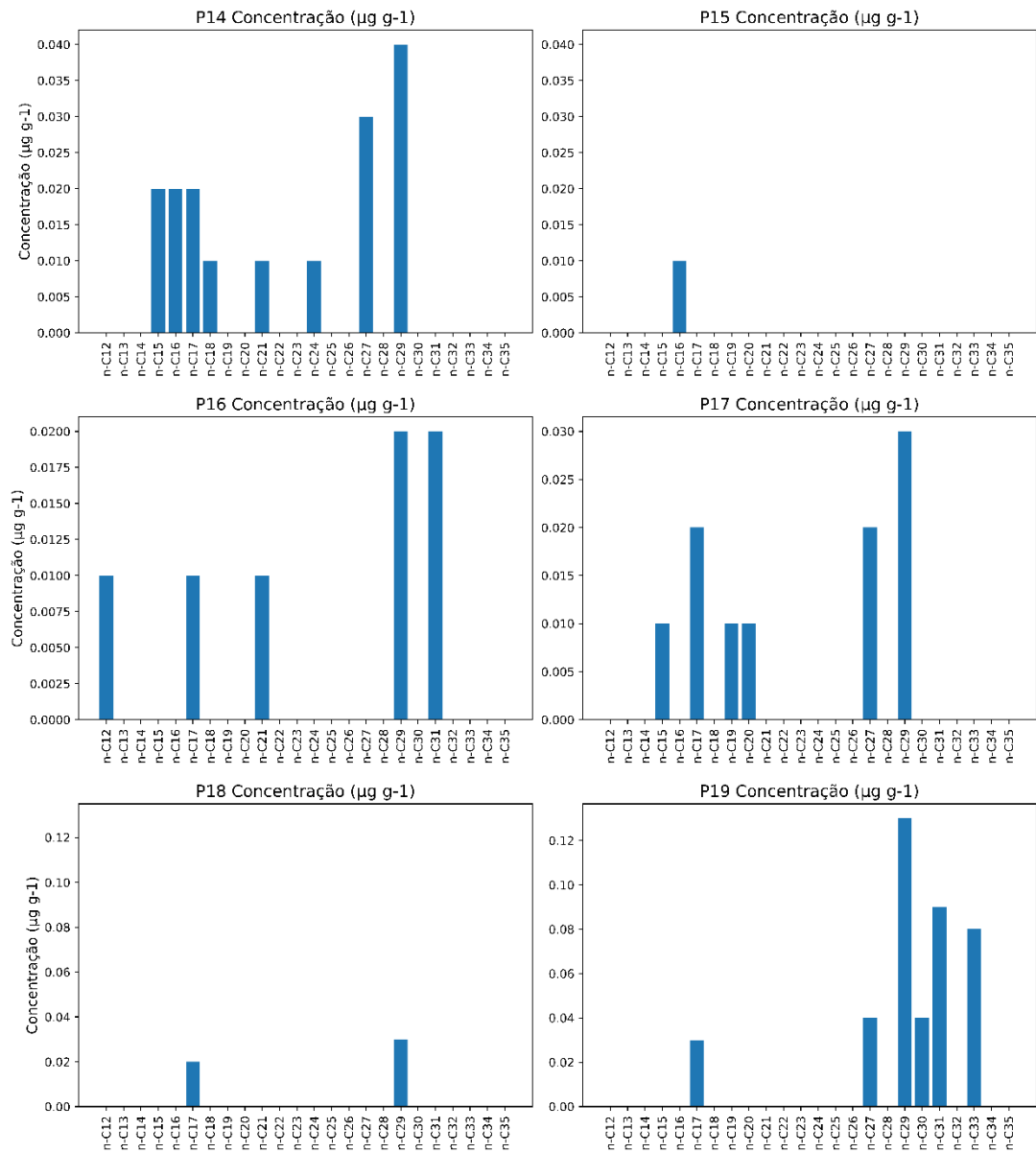
Fonte: O autor.

Figura 21. Perfis dos n-alcenos nas amostras de sedimento coletadas nas estações P8, P9, P10, P11, P12 e P13.



Fonte: O autor.

Figura 22. Perfis dos n-alcenos nas amostras de sedimento coletadas nas estações P14, P15, P16, P17, P18 e P19.



Fonte: O autor.

6.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

A presença dos HPAs no sedimento marinho é quase onipresente, podendo estar associada a fontes naturais ou antrópicas – com predomínio destas últimas (GEVAO et al., 1998; GEVAO et al., 2016). A origem natural, embora tenha uma menor contribuição, está atrelada a processos que envolvem elevadas temperaturas, como a combustão incompleta de biomassa vegetal (processo pirolítico), a introdução de petróleo por fissuras no assoalho oceânico ou até a síntese por organismos marinhos. A origem antrópica está associada a dois processos, o pirolítico, provocado pela combustão incompleta de petróleo e seus derivados, ou petrogênico, relacionado a introdução direta por aporte de petróleo bruto e seus refinados no ambiente (BOEHM et al., 2001). A partir da análise das razões diagnósticas entre isômeros dos HPAs é possível inferir essa origem (pirolítica ou petrogênica). Além disso, no caso de origem pirolítica, ainda é possível inferir o processo envolvido: queima de derivados de petróleo ou biomassa vegetal/carvão mineral.

6.3.1 HPAs na plataforma interna

Os HPAs foram encontrados em todas as amostras da plataforma continental interna de Pernambuco. O somatório das concentrações dos HPAs ($\sum$ HPAs) - incluindo compostos alquilados e não alquilados - variou entre 2,00 (C2) e 1996 (C4) ng g⁻¹, com média de 509 ng g⁻¹ (Tabela 8). Segundo Baumard et al. (1998), a contaminação por HPAs no sedimento pode ser classificada em quatro níveis: baixa (0 – 100 ng g⁻¹); moderada (100 – 1.000 ng g⁻¹); alta (1.000 – 5.000 ng g⁻¹) e muito alta (> 5.000 ng g⁻¹). Com base nessa classificação, as duas amostras coletadas em Maracaípe (C1 e C2) se enquadram em baixa contaminação, enquanto as amostras do Pontal do Cupe refletem níveis de baixa (C3), moderada (C5) e alta (C4) contaminação. Embora as amostras C3 e C4 tenham sido coletadas em uma mesma área de recife de coral (distância de 45 metros) e no mesmo dia, os níveis de contaminação distintos podem ser explicados pela identificação a olho nu de pequenas gotículas de óleo na amostra C4, favorecido pela característica mais abrigada do local. Da mesma forma, a diferença de concentrações de $\sum$ HPAs nas amostras C4 e C5, coletados na mesma estação de coleta, é um sinal da ação do intemperismo no sedimento, visualizado pela análise dos hidrocarbonetos alifáticos. Vale destacar que as formas alquiladas de fluoreno, fenantreno e antraceno foram as principais responsáveis por elevar as concentrações $\sum$ HPAs nas estações com maiores níveis de contaminação. Entre elas, a amostra C4 também exibiu uma elevada contribuição das formas alquiladas de fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno e criseno.

Tabela 8. Concentração total dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Σ HPAs), incluindo os alquilados, nos sedimentos (ng g^{-1}) coletados na plataforma continental interna de Pernambuco, com agrupamento segundo o número de anéis na estrutura molecular do composto.

	2	3 anéis		4 anéis			5 anéis				6 anéis						Σ HPAs
	Naf	Acenafti	Acenafta	Flu	Fen	Ant	Fluoran	Pir	B[a]A	Cri	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DA	IP	B[ghi]P	
C1	0,94	0,46	<LQ	0,29	3,03	0,50	3,99	3,66	1,92	1,76	5,08	1,98	3,16	nd	7,20	4,91	48,63
C2	0,15	<LQ	nd	<LQ	0,10	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	nd	<LQ	<LQ	2,00
C3	0,24	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	nd	<LQ	<LQ	4,26
C4	0,15	<LQ	<LQ	0,24	12,48	0,64	3,98	21,28	15,64	36,53	6,38	1,18	8,00	<LQ	0,76	3,91	1.996,11
C5	0,21	<LQ	<LQ	0,87	9,00	0,15	0,86	4,41	3,09	7,91	1,74	0,26	1,35	0,52	0,40	0,80	491,68

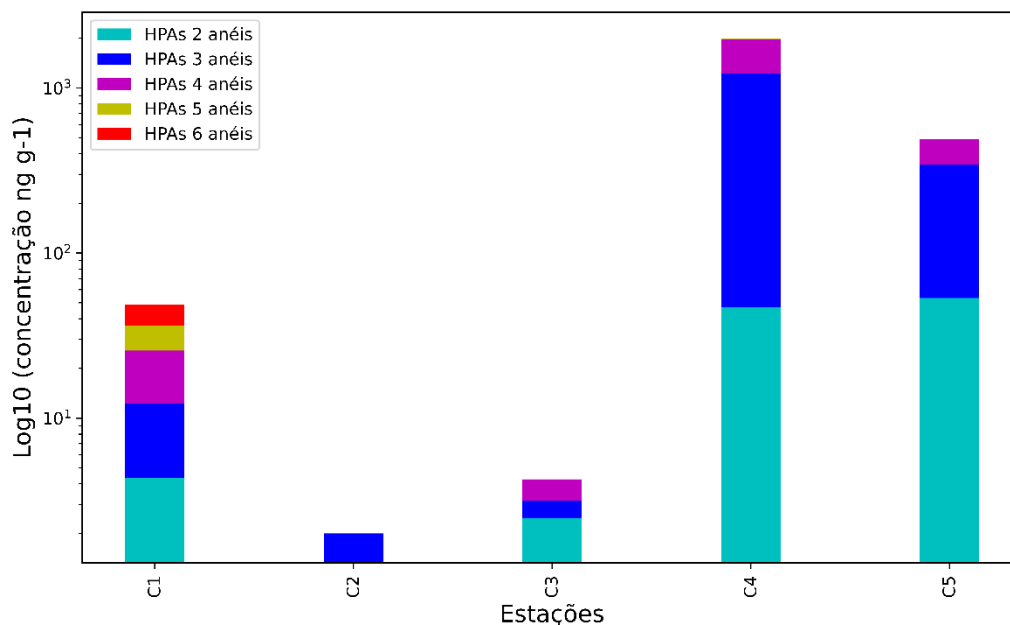
Legenda: Naf = naftaleno; Acenafti = acenaftileno; Acenafta = acenafteno; Flu = fluoreno; Fen = fenantreno; Ant = antraceno; Fluoran = fluoranteno; Pir = pireno; B[a]A = benzo[a]antraceno; Cri = criseno; B[b]F = benzo[b]fluoranteno; B[k]F = benzo[k]fluoranteno; B[a]P = benzo[a]pireno; DA = dibenzo[a,h]antraceno; IP = indeno[1,2,3-cd]pireno; B[ghi]P = benzo[ghi]perileno; Σ HPAs = somatório dos HPAs; nd = não detectado; <LQ = abaixo do limite de quantificação

Fonte: O autor.

As amostras costeiras C4 e C5 apresentaram, respectivamente, concentrações de Σ HPAs superior e na mesma ordem de magnitude àquelas registradas no sedimento da plataforma continental do Golfo do México ($80 - 600 \text{ ng g}^{-1}$) um ano após o acidente da Deepwater Horizon (ROMERO et al., 2015; SNYDER et al., 2014). Em contraste, seus níveis de contaminação foram inferiores às concentrações médias observadas em estudos em ambientes de praia após o acidente da Deepwater Horizon. Este é o caso de Fourchon Beach (Σ HPAs = 7.150 ng g^{-1}) e Ilha de Elmer (Σ HPAs = 7.400 ng g^{-1}) no Golfo do México, seis meses após o evento (URBANO et al., 2013). As concentrações nas amostras C4 e C5 também foram superiores àquelas encontradas em ambientes costeiros impactados por contaminação crônica de óleo na costa do Nordeste. Por exemplo, no sedimento do estuário do Rio Capibaribe (média de Σ HPAs = $222,71 \text{ ng g}^{-1}$) e estuário do Rio Potengi (RN) foram encontradas uma média de Σ HPAs igual a 8.096 ng g^{-1} , respectivamente (QUEIROZ, 2011; REZENDE, 2015).

Para investigar a origem dos HPAs nas amostras de sedimento da plataforma continental interna de Pernambuco, foram analisadas as proporções e a razão entre os compostos de baixo peso molecular (BPM) e alto peso molecular (APM). O resultado da razão BPM/APM auxilia na identificação da origem (petrogênica ou pirolítica) desses compostos. O valor da razão $\text{BPM/APM} > 1$ sugere contribuição predominante de aporte de petróleo e seus derivados, enquanto a razão $\text{BPM/APM} < 1$ indica maior influência de fontes pirolíticas (SOCLO et al., 2000). No presente estudo, foram usados os compostos naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno (e suas formas alquiladas) como HPAs de BPM. Em contrapartida, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[ghi]perileno (e suas formas alquiladas) foram usados como HPAs de APM. Em todas as amostras, a proporção de compostos de BPM foi superior à de compostos de APM (Figura 23), sugerindo que existe uma predominância de fonte petrogênica de HPAs.

Figura 23. Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e alquilados nas amostras de sedimento coletadas na plataforma continental interna de Pernambuco, evidenciando a distribuição dos compostos de baixo peso molecular (BPM) com 2-3 anéis e alto peso molecular (APM) com 4-6 anéis.



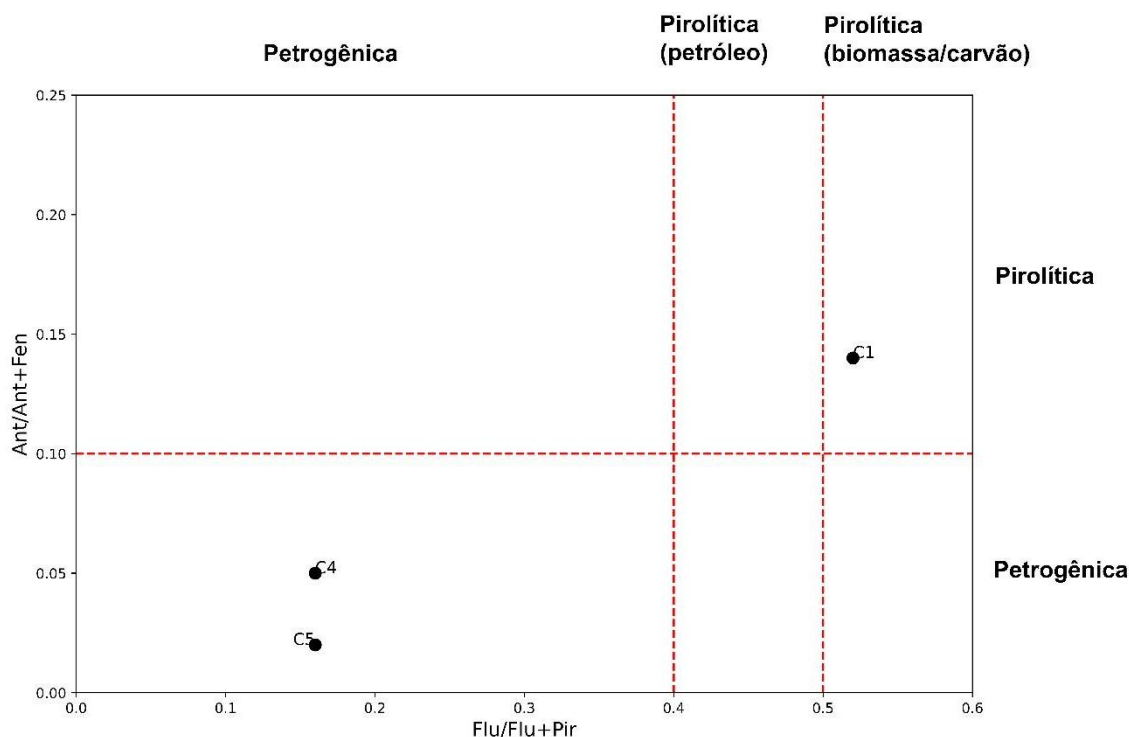
Fonte: O autor.

Neste estudo também foi empregada outra abordagem para auxiliar na identificação da fonte dos HPAs (pirolítica ou petrogênica) e diferenciar possíveis processos de combustão (petróleo e derivados, biomassa vegetal ou carvão mineral). Algumas razões diagnósticas foram calculadas utilizando isômeros de HPAs. As razões aplicadas nesse estudo foram: antraceno/(antraceno+fenantreno) $[Ant/(Ant+Fen)]$, fluoranteno/(fluoranteno+pireno) $[Flu/(Flu+Pir)]$ e indeno[1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno+benzo[ghi]perileno) $[IP/(IP+BP)]$ (YUNKER et al., 2002). Levando em consideração as razões listadas acima, os compostos fenantreno, pireno e benzo[ghi]perileno são bem mais abundantes no petróleo do que seus isômeros antraceno, fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]pireno, respectivamente (BUDZINSKI et al., 1997; FROEHNER et al., 2010; SOCLO et al., 2000).

Os resultados das razões $Ant/(Ant+Fen)$ e $Flu/(Flu+Pir)$ indicaram fontes de HPAs tipicamente petrogênicas no sedimento das amostras C4 e C5 (Figura 24). Em contraste, as razões diagnósticas indicaram fonte pirolítica relacionada à queima de biomassa vegetal/carvão mineral na amostra C1 (Figura 24). Esta fonte de combustão foi confirmada pela razão $IP/(IP+BP)$ e provavelmente está associada à queima das folhas da cana-de-açúcar antes da colheita dos toletes. Esta é a principal planta cultivada na agricultura do litoral sul de Pernambuco. Não foi possível calcular as razões diagnósticas na amostra C2 e C3.

Figura 24. Razões diagnósticas entre os seguintes isômeros de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): fluoranteno/(fluoranteno+pireno) e antraceno/(antraceno+fenantreno). As linhas vermelhas pontilhadas indicam os limites sugeridos para as fontes de acordo com Yunker

et al. (2002): petrogênica, pirolítica proveniente de combustão de petróleo e derivados e pirolítica proveniente de combustão de biomassa vegetal/carvão mineral.



Legenda: Ant = antraceno; Fen = fenantreno; Flu = fluoranteno; Pir = pireno

Fonte: O autor.

6.3.2 HPAs na plataforma externa

Os HPAs foram encontrados em todas as estações de amostragem da plataforma continental externa do Nordeste. As concentrações de $\sum$ HPAs (incluindo compostos alquilados e não alquilados) variaram entre 1,2 (P4) e 143,13 ng g⁻¹ (P1) (Tabela 9), com média de 21,9 ng g⁻¹ e mediana de 6,7 ng g⁻¹. Segundo a análise de correlação de Spearman, não foram observadas associações significativas entre as concentrações dos $\sum$ HPAs e os percentuais de cascalho ($r_s = -0,46$; $p = 0,85$), areia ($r_s = -0,54$; $p = 0,19$), silte ($r_s = 0,36$; $p = 0,14$), argila ($r_s = 0,40$; $p = 0,98$) e MO ($r_s = 0,31$; $p = 0,20$). As partículas finas possuem maior capacidade de adsorver contaminantes hidrofóbicos como os HPAs (KOWALSKA et al., 1994). A ausência de correlação significativa entre $\sum$ HPAs e as frações silte e argila pode ser explicada pela predominância das frações grossas (cascalho e areia) na maioria das estações de coleta na plataforma continental externa do Nordeste. Vale observar que a maioria das estações que exibiram as menores concentrações de $\sum$ HPAs foram justamente aquelas que também apresentaram sedimentos compostos por mais de 90% de areia carbonática. Esse tipo de

sedimento é menos propenso a acumular MO devido à sua baixa capacidade de troca de cátions, isto é, sítios ativos que facilitam a adsorção de compostos orgânicos.

As estações P1 ($\sum\text{HPAs} = 143,13 \text{ ng g}^{-1}$) e P5 ($\sum\text{HPAs} = 110 \text{ ng g}^{-1}$), localizadas na plataforma continental do Rio Grande do Norte e Paraíba, respectivamente, apontaram um nível moderado de contaminação (BAUMARD et al., 1998). Estas estações apresentaram concentrações semelhantes àsquelas encontradas em sedimentos impactados por derramamento de óleo, como é o caso do acidente na plataforma Deepwater Horizon. Concentrações médias de $\sum\text{HPAs}$ no sedimento do Golfo do México de 141 ng g^{-1} e 170 ng g^{-1} , respectivamente (ROMERTO et al., 2015; SNYDER et al., 2014). As concentrações de HPAs nas amostras P1 e P5 também foram superiores às concentrações encontradas nas amostras C1, C2 e C3 da plataforma interna. Por outro lado, observou-se que as mesmas apresentaram concentrações inferiores às encontradas nas estações C4 e C5, enquadrando-se no mesmo nível de contaminação desta última, reforçando a hipótese da presença do mesmo óleo na plataforma interna e externa.

Tabela 9. Concentração total dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alquilados (Σ HPAs) nos sedimentos (ng g^{-1}) coletados na plataforma continental externa do Nordeste, com agrupamento segundo o número de anéis na estrutura molecular do composto.

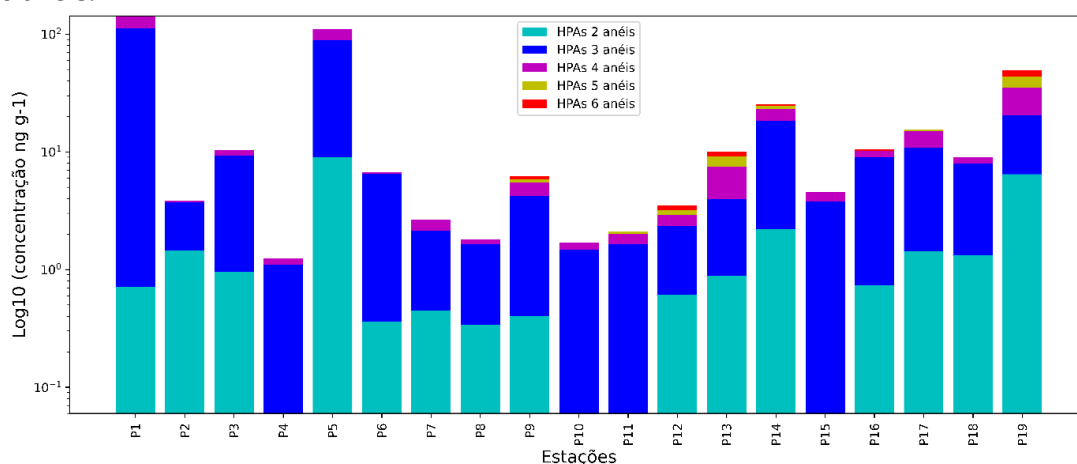
	2	3 anéis				4 anéis				5 anéis				6 anéis			Σ HPAs
	Naf	Acenafti	Acenafta	Flu	Fen	Ant	Fluoran	Pir	B[a]A	Cri	B[b]F	B[k]F	B[a]P	DA	IP	B[ghi]P	
P1	<LQ	nd	nd	<LQ	2,67	nd	4,50	24,56	nd	0,07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	143,13
P2	0,11	<LQ	<LQ	0,08	0,27	<LQ	<LQ	0,07	<LQ	<LQ	nd	<LQ	nd	nd	<LQ	<LQ	3,87
P3	0,22	<LQ	<LQ	<LQ	0,25	<LQ	0,13	0,76	nd	<LQ	nd	<LQ	nd	nd	<LQ	<LQ	10,28
P4	<LQ	nd	nd	<LQ	<LQ	nd	<LQ	0,08	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,24
P5	0,10	<LQ	0,09	0,44	5,60	0,12	3,11	15,53	nd	0,10	<LQ	<LQ	nd	nd	nd	nd	109,5
P6	0,12	<LQ	nd	<LQ	0,23	<LQ	<LQ	0,17	<LQ	<LQ	nd	<LQ	nd	nd	<LQ	<LQ	6,75
P7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,16	nd	0,11	0,40	nd	<LQ	<LQ	<LQ	nd	nd	nd	nd	2,66
P8	0,12	<LQ	<LQ	<LQ	0,16	<LQ	<LQ	0,16	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ	1,8
P9	0,06	<LQ	<LQ	<LQ	0,30	<LQ	0,20	0,43	0,07	0,11	0,23	0,09	0,08	nd	0,22	0,13	6,21
P10	nd	<LQ	nd	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,08	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,68
P11	0,06	<LQ	nd	nd	0,14	nd	0,11	0,17	<LQ	<LQ	nd	0,10	nd	nd	nd	nd	2,11
P12	0,28	<LQ	nd	<LQ	0,23	<LQ	0,15	0,16	0,09	0,11	0,15	0,07	0,08	<LQ	0,12	0,19	3,53
P13	0,24	<LQ	nd	0,06	0,49	<LQ	0,81	1,00	0,55	0,48	0,65	0,35	0,59	0,08	0,41	0,49	10,02
P14	0,42	<LQ	<LQ	0,14	1,40	0,13	0,79	2,41	0,23	0,29	0,42	0,46	0,32	nd	0,36	0,39	25,22
P15	<LQ	<LQ	nd	<LQ	0,28	<LQ	0,16	0,44	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,54
P16	0,22	<LQ	nd	<LQ	0,74	<LQ	0,21	0,62	<LQ	0,08	0,09	<LQ	<LQ	nd	0,10	0,14	10,48
P17	0,09	<LQ	<LQ	0,07	0,53	<LQ	0,55	2,44	0,07	0,14	0,25	<LQ	0,13	nd	nd	nd	15,36
P18	0,27	<LQ	<LQ	<LQ	0,34	<LQ	0,18	0,76	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	nd	<LQ	0,07	9,02
P19	0,57	0,10	0,07	0,20	1,35	0,16	2,34	2,69	1,86	1,94	3,15	1,91	2,90	nd	2,72	3,00	49,44

Legenda: Naf = naftaleno; Acenafti = acenaftileno; Acenafta = acenafteno; Flu = fluoreno; Fen = fenantreno; Ant = antraceno; Fluoran = fluoranteno; Pir = pireno; B[a]A = benzo[a]antraceno; Cri = criseno; B[b]F = benzo[b]fluoranteno; B[k]F = benzo[k]fluoranteno; B[a]P = benzo[a]pireno; DA = dibenzo[a,h]antraceno; IP = indeno[1,2,3-cd]pireno; B[ghi]P = benzo[ghi]perileno; Σ HPAs = somatório dos HPAs; nd = não detectado; <LQ = abaixo do limite de quantificação

Fonte: O autor.

Para investigar as fontes dominantes dos HPAs foi analisada a distribuição dos compostos de BPM e APM (Figura 25) e calculada a razão entre ambos (BPM/APM). Em todas as estações de amostragem, a proporção de compostos de BPM foi superior à de compostos de APM, sendo o primeiro grupo responsável por elevar as concentrações de Σ HPAs nas estações com nível de contaminação moderada. Os mesmos compostos de BPM que foram dominantes nas amostras da plataforma interna também foram observados nas estações da plataforma externa. O resultado da razão BPM/APM apontou que, com exceção das estações P13 e P19, as demais amostras apresentaram maior influência de fonte petrogênica.

Figura 25. Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras de sedimento coletadas na plataforma continental externa do Nordeste, evidenciando a distribuição dos compostos de baixo peso molecular (BPM) com 2-3 anéis e alto peso molecular (APM) com 4-6 anéis.



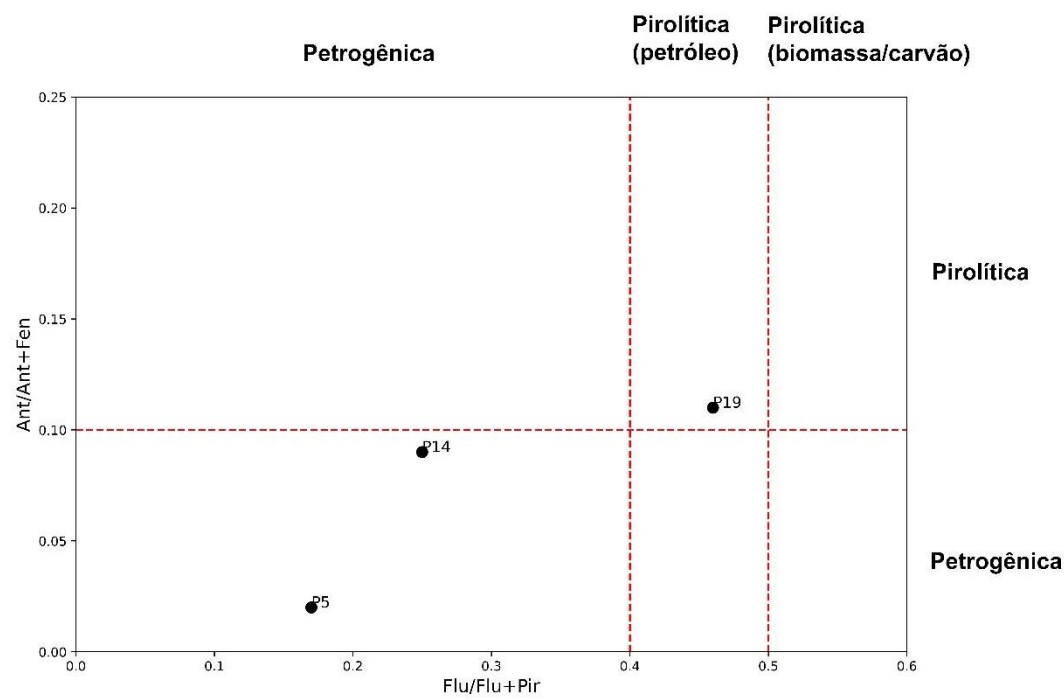
Fonte: O autor.

Além da razão BPM/APM, também foram calculadas as razões diagnósticas utilizadas nas estações da plataforma continental interna. Não foi possível calcular essas razões em todas as amostras. Os resultados das razões Ant/(Ant+Fen) e/ou Flu/(Flu+Pir) sugeriram HPAs de origem petrogênica na maioria das estações (P1, P2, P3, P5, P6, P7, P8, P9, P14, P15, P16, P17 e P18), corroborando os resultados da razão BPM/APM. Fonte tipicamente pirolítica proveniente da combustão de petróleo e derivados foi observada somente no sedimento da estação P19. Este resultado foi confirmado pela razão IP/(IP+BP) e provavelmente foi influenciado pela proximidade com a Região Metropolitana de Salvador. Não foi possível calcular para as estações P11, P12 e P13, os valores da razão Ant/(Ant+Fen), mas a presença de fenantreno nas três estações é um indicativo de HPAs petrogênicos. Os valores da razão Flu/(Flu+Pir) indicaram fonte pirolítica (combustão de petróleo e derivados). Fonte mista foi

observada pela razão $IP/(IP+BP)$ nas estações P12 e P13. A fim de se observar os resultados visualmente, as razões diagnósticas $Flu/(Flu+Pir)$ e $Ant/(Ant+Fen)$ foram plotadas na Figura 26

Nela, excluiu-se as estações nas quais não foi possível calcular uma das duas razões diagnósticas e também aquelas onde o resultado de uma das razões foi igual a zero. Com base nesses critérios, apenas três amostras foram plotadas na Figura 26. Elas são três das quatro estações com maior concentração de Σ HPAs, seguindo a ordem: P5 (segunda maior concentração), P19 (terceira maior concentração) e P14 (quarta maior concentração). De acordo com a Figura 26, os resultados de P5 e P14 indicam contribuição petrogênica nos sedimentos coletados nas plataformas continentais da Paraíba e Sergipe, respectivamente. Por outro lado, houve influência pirolítica associada a queima de petróleo e seus derivados na estação P19, situada na plataforma continental da Bahia e próximo à Baía de Todos os Santos - uma área que abriga o pólo petroquímico mais antigo do país e exibe intenso tráfego de embarcações (ROCHA et al., 2012). A estação P14 está sob influência do cânion do Japaratuba e ao sul da desembocadura do Rio São Francisco. Em um estudo pretérito, Carneiro e Arguelho (2018) encontraram na mesma região Σ HPAs variando entre 0,76 e 18,5 ng g⁻¹. Segundo os autores, essa faixa de contaminação perfaz a linha de base de HPAs na plataforma continental de Sergipe e Alagoas.

Figura 26. Razões diagnósticas entre os seguintes isômeros de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): fluoranteno/(fluoranteno+pireno) e antraceno/(antraceno+fenantreno). As linhas vermelhas pontilhadas indicam os limites sugeridos para as fontes de acordo Yunker et al. (2002): petrogênica, pirolítica proveniente de combustão de petróleo e derivados e pirolítica proveniente de combustão de biomassa vegetal/carvão mineral.



Fonte: O autor.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As amostras de sedimento provenientes da zona costeira de Pernambuco foram coletadas em áreas nas quais reconhecidamente chegaram manchas de óleo durante o evento de derramamento ocorrido em 2019. Em dezembro de 2019, em uma amostra coletada na praia do Cupe, havia gotículas visíveis de óleo, o que resultou em maiores concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos entre as amostras coletadas na plataforma continental interna. Os resultados sugerem a influência de fonte petrogênica nos sedimentos da Praia do Cupe, com visível intemperismo do óleo na amostra coletada seis meses após o evento. Os níveis de HPAs nas duas amostras coletadas na praia do Cupe evidenciaram contaminação alta e moderada, respectivamente.

O sedimento da plataforma continental externa do Nordeste é constituído predominantemente por areia carbonática, apresentando baixas concentrações de matéria orgânica. Sedimentos finos prevaleceram somente nas proximidades de João Pessoa, no entorno da foz do Rio São Francisco e ao largo da Baía de Todos os Santos. Os hidrocarbonetos alifáticos presentes no sedimento apresentaram um baixo nível quando comparados aos resultados da região costeira de Pernambuco e estão relacionados principalmente com a produção biológica autóctone (algas calcárias) e/ou alóctone (vegetação terrestre). É evidente a influência ao norte de Rio Grande do Norte, e há indícios da presença de componentes leves do óleo nas estações adjacentes ao Rio Grande do Norte, Paraíba e Sergipe, se assemelhando ao perfil de n-alcanos das amostras da praia do Cupe. Os resultados de hidrocarbonetos evidenciaram um aporte antrópico e petrogênico em algumas estações, sendo uma ao norte do Rio Grande do Norte, uma na Paraíba e uma em Sergipe.

Em conclusão, este estudo forneceu evidências robustas da presença de óleo em pelo menos duas amostras de sedimento coletadas na plataforma continental externa da Região Nordeste: uma no Rio Grande do Norte (P1) e outra na Paraíba (P5). A estação P14 (Sergipe) também mostrou indícios de influência petrogênica, embora as concentrações de hidrocarbonetos tenham refletido um baixo nível de contaminação que é compatível com a linha de base da região. A presença desse óleo pode estar associada ao derramamento ocorrido no segundo semestre de 2019 ao largo da costa brasileira. Entretanto, esses resultados precisariam ser confirmados a partir da análise de biomarcadores de petróleo nas mesmas amostras de sedimento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Organic Pollutants in Aqueous-Solid Phase Environments: Types, Analyses and Characterizations. In: BARCELÓ, D.; KOSTIANOV, A. G. (Eds.). **The Handbook of Environmental Chemistry**, p. 1–105, 2001.
- ADHIKARI, P. L.; MAITI, K.; OVERTON, E. B.; ROSENHEIM, B. E.; MARX, B. D. Distributions and accumulation rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northern Gulf of Mexico sediments. **Environmental Pollution**, v. 212, p. 413–423, 2016.
- ALBERS, P. Petroleum And Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Handbook of Ecotoxicology**, Second Edition, 2003.
- ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; NEVES, B. B. N.; FUCK, R. A. Brazilian structural provinces: An introduction. **Earth-Science Reviews**, v. 17, n. 1-2, p. 1–29, abr. 1981.
- ALMEIDA, F.F.M., HASUI, Y., BRITO NEVES, B.B., FUCK, R.A. 1977. Províncias Estruturais Brasileiras. In: SBG, Simp. de Geol. do Nordeste, 8, Campina Grande – PB... **Resumo**, Atas, 363-391.
- ALMEIDA, N. M. DE; VITAL, H.; GOMES, M. P. Morphology of submarine canyons along the continental margin of the Potiguar Basin, NE Brazil. **Marine and Petroleum Geology**, v. 68, p. 307–324, 2015.
- ANP. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: set. 2022
- ARAÚJO, E. M.; WANDERLEY DE MELO, P.; ARAÚJO, C. Cristiano Wellington Noberto Ramalho 2. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 36, n. 1, p. 230319, 2020.
- ARAUJO, T. C. M., SEOANE, J. C. S., COUTINHO, P. N. Geomorfologia da plataforma continental de Pernambuco. **Oceanografia – Um cenário tropical**, p. 39-57, 2004.
- ASTM. **Petroleum products, lubricants, and fossil fuels**. U.S. Annual Book of ASTM Standards, 2005.
- BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. **Introdução a Geologia Marinha**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2004, pp. 31-52.
- BAPTISTA NETO, J. A.; SILVA, C. G. Morfológica dos oceanos, in: BAPTISTA NETO, J.A.; PONZI, V.R.A.; SICHEL, S.E. (orgs.). **Introdução à Geologia Marinha**. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2004. pp. 31-52.

BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. **Poluição marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. 412 p.

BARBOSA, C. M. B. M. Sedimentos Carbonáticos da Plataforma Continental do Estado da Paraíba. **Tropical Oceanography**, v. 20, n. 1, 1987.

BARBOSA, J. S. F. **Geologia da Bahia**. Bahía: CBPM, 2012. 644 p.

BARCELLOS, R. L.; MELO, M. C. S. S.; OLIVEIRA, L. E. E.; MANZO, V. A. V. Aspectos sedimentológicos e batimétricos da plataforma continental norte de Pernambuco - Brasil. **Estudos Geológicos**, v. 27, n. 1, p. 17-30, 2017.

BARCELLOS, R. R.; CAMARGO, J. M. R.; FERREIRA JR, A. C.; ARAÚJO, T. C. M.; CONTI, L. A.; VITAL, E. Geomorfologia da Plataforma Continental Sul do Estado de Pernambuco, 2013. **Anais... XIV Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário** [online]. Disponível: <https://www.abequa.org.br/trabalhos/quatmar_2014_17.pdf>. Acesso: 14 abr. 2022.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 765–776, 1998.

BICEGO, M. C.; ZANARDI, E.; ITO, R. G; WEBER, R. R. Três anos de avaliação de hidrocarbonetos fosseis e biogênicos em sedimentos marinhos da Baía do Almirantado. 1996, **Anais**. São Paulo: Instituto Oceanográfico, 1996.

BÍCEGO, M. C.; ZANARDI-LAMARDO, E.; WEBER, R. R. Distribuição dos hidrocarbonetos. In: PIRESVANIN, A. M. S. (Ed.). **Oceanografia de um ecossistema subtropical: plataforma de São Sebastião**, SP. São Paulo: Edusp, 2008. p. 123-139.

BLUMER, M.; GUILLARD, R. R. L.; CHASE, T. Hydrocarbons of marine phytoplankton. **Marine Biology**, v. 8, n. 3, p. 183–189, mar. 1971.

BLUMER, M.; MULLIN, M. M.; THOMAS, D. W. Pristane in zooplankton. **Science**, v. 140, p. 974, 1963.

BOEHM, P. D.; PAGE, D. S.; BURNS, W. A.; BENCE, W.; MANKIEWICZ, P. J.; BROWN, J. S. Resolving the Origin of the Petrogenic Hydrocarbon Background in Prince William Sound, Alaska. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 3, p. 471–479, 2001.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, p. 145-161, 1993.

BP. **Statistical Review of World Energy**. Reino Unido: British Petroleum, 57 p. 2022

BRASIL. 2012. Resolução CONAMA N° 454/2012, de 11 de novembro de 2012. **Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional**. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2012/res_conama_454_2012_materialserdragadoemaguasjurisdicionaisbrasileiras.pdf>. Acesso em: 05 maio. 2022.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, p. 2-15, 1964.

BRUM, H. D.; CAMPOS-SILVA, J. V.; OLIVEIRA, E. G. Brazil oil spill response: Government inaction. **Science**, v. 367, n. 6474, p. 155–156, 2020.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 85–97, 1997.

CAMARGO, J. M. R.; ARAÚJO, T. C. M.; FERREIRA, B. P.; MAIDA, M. Topographic features related to recent sea level history in a sediment-starved tropical shelf: Linking the past, present and future. **Regional Studies in Marine Science**, v. 2, p. 203–211, 2015.

CARNEIRO, M. E. R.; ARGUELHO, M. L. P. M. **Plataforma Continental de Sergipe e Alagoas: geoquímica sedimentar e comunidade bêntica**. Editora UFS, 442 p. 2018.

CAVALCANTI, V. M. M. **Plataforma continental: a última fronteira da mineração brasileira**. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2011, p. 96.

CETESB, 2010. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/07/HPAs-Hidrocarbonetos-Polic%C3%ADclicos-Arom%C3%A1ticos.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2022.

CETESB. Aspectos físicos e químicos. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/caracteristicas-do-oleo/aspectos-fisicos-e-quimicos/>>. Acesso em: 10 jun. 2022.

CHEN, J.; ZHANG, W.; WAN, Z.; LI, S.; HUANG, T.; FEI, Y. Oil spills from global tankers: Status review and future governance. **Journal of Cleaner Production**, v. 227, p. 20–32, 2019.

CIRANO, M.; LESSA, G. C. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 25, p. 4. 2007.

CLARK JR., R. C.; BLUMER, M. DISTRIBUTION OF n -PARAFFINS IN MARINE ORGANISMS AND SEDIMENT¹. **Limnology and Oceanography**, v. 12, n. 1, p. 79–87, 1967.

CLARK JR., R.C.; BROWN, D.N. **Petroleum properties and analyses in biotic and abiotic systems**. In: MALIS. D.C., ed. Effects of petroleum on Arctic and Subarctic environments in organisms. V.1 Nature and fate of petroleum. New York, Academic press. p-1-89. 1977.

COBBOLD, P. R.; GILCHRIST, G.; SCOTCHMAN, I.; CHIOSSI, D.; CHAVES, F. F.; SOUZA, F. G. S. Large submarine slides on a steep continental margin (Camamu Basin, NE Brazil). **Journal of the Geological Society**, London, v. 167, p. 583-592, 2010.

COLE, C. M. **Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites**. CRC Press, 2017, 312p.

COLOMBO, J. C.; BARREDA, A.; BILOS, C.; CAPPELLETTI, N.; MIGOYA, M. C.; SKORUPKA, C. Oil spill in the Río de la Plata estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. **Environmental Pollution**, v. 134, n. 2, p. 267–276, mar. 2005.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J. A. Determination of hydrocarbons sources using n -alkanes and polyaromatic hydrocarbons distribution indexes. Case study: Río de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 888-894, 1989.

CONNAN, J. Time-temperature relation in oil genesis. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 58, p. 2516–2521, 1974.

COOKE, C. V.; MADUREIRA, L. S. P.; GRIEP, G. H.; PINHO, M. P. Análise de dados de ecoissonagem de fundo oriundos de cruzeiros realizados entre Fortaleza (CE) e - 83 - Chuí (RS) com enfoque na morfologia e tipos de fundo. **Revista Brasileira de Geofísica**, 25(4): 443-457, 2007.

CORREA, I. C. S.; MANSO, V. A. V.; GUERRA, N. C. Morfologia e Sedimentologia da Plataforma Continental Interna entre as Praias Porto de Galinhas e Campos - Litoral Sul de Pernambuco, Brasil. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 30, n. 2, p. 17-25, 2003.

COSTA, A. P. A. **Quantificação do impacto de incertezas e análise de risco no desenvolvimento de campos de petróleo**. 2003. 239 f. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

COSTA, V. L. F. **Caracterização geológica com base em pesquisa bibliográfica da Bacia de Sergipe-Alagoas**. 2000. 107 f. Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

COUTINHO, P. N. **Geologia marinha da plataforma continental Alagoas-Sergipe**. 112 f. 1973. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

COUTINHO, P. N. Sedimentação na plataforma continental Alagoas-Sergipe. **Arquivos de Ciências do Mar**, Fortaleza, v. 21, n. 1–2, p. 1–18, 1981.

COUTINHO, P. N.; MORAIS, J. O. Distribucion de los sedimentos en la Plataforma Continental Norte y Nordeste del Brasil. **Arquivos de Ciências do Mar**, v. 10, p. 79-90, 1970.

CRAVEIRO, N.; ALVES, R. V. A.; SILVA, J. M.; VASCONCELOS, E.; ALVES-JUNIOR, F. A.; ROSA-FILHO, J. S. Immediate effects of the 2019 oil spill on the macrobenthic fauna associated with macroalgae on the tropical coast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, p. 112107, 1 abr. 2021.

DE OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; CERQUEIRA, J. R.; SOARES, S; A. R.; GARCIA, K. S.; FILHO, A. P.; ROSA, M. L. S.; SUZART, C. M.; PINHEIRO, L. L.; MOREIRA, T. A. Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: Forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material. **Marine Pollution Bulletin**, v. 160, p. 111597. 2020.

DHSG. **Final Report on the Investigaton of the Macondo Well Blowout**. California, Deepwater Horizon Study Group, 2011. 129 p.

DIAS, F. J. S.; CASTRO, B. M.; LACERDA, L. D. Continental shelf water masses off the Jaguaribe River (4S), northeastern Brazil. **Continental Shelf Research**, v. 66, p. 123–135, 2013.

DOMINGUEZ, J. M. L.; SILVA, R. P.; NUNES, A. S.; FREIRE, A. F. M. The narrow, shallow, low-accommodation shelf of central Brazil: Sedimentology, evolution, and human uses. **Geomorphology**, v. 203, p. 46–59, 2013.

DOMINGUEZ, J. M. L.; POGGIO, C. A.; SOUZA, F. B. C.; ALVES, O. F. S. A. Distribution of biogenics components in the sediment of the area of Salvador Channel, Todos os Santos Bay, Bahia. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 1, n. 1, p. 10-15, 2009.

EGLINGTON, G.; GONZALEZ, J.; HAMILTON, R. J.; RAPHAEL, R. A. Hydrocarbons constituents of wax coating of plants leaves. **A taxonomic survey. Phytochemistry**, v. 1, p. 89-109, 1962.

EIA. Annual Energy Outlook 2022. Disponível em <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/AEO2022_ReleasePresentation.pdf>. Acesso em: 25 ago. 2022.

ELDOS, H. I.; ZOUARI, N.; SAEED, S.; AL-GHOUTI, M. Recent advances in the treatment of PAHs in the environment: Application of nanomaterial-based technologies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 7, p. 103918, 2022.

FERNANDES, G. M.; MARTINS, D. A.; SANTOS, R. P.; SANTIAGO, I. S.; NASCIMENTO, L. S.; OLIVEIRA, A. H. B.; YAMAMOTO, F. Y.; CAVALCANTE, R. M. Levels, source appointment, and ecological risk of petroleum hydrocarbons in tropical coastal ecosystems (northeast Brazil): Baseline for future monitoring programmes of an oil spill area. **Environmental Pollution**, v. 296, p. 118709, 2022.

FERREIRA JUNIOR, A. V.; ARAÚJO, T. C. M.; VIEIRA, M. M.; NEUMANN, V. H.; GREGÓRIO, M. N. Petrologia dos arenitos de praia (beachrocks) na costa central de Pernambuco. **Revista Geociências**, v. 30, v. 4, p. 545-559, 2011.

FERREIRA, T. S.; CAIXETA, J. M.; LIMA, F. D. Controle do embasamento no rifteamento das bacias de Camamu e Almada. **Boletim de Geociências da Petrobrás**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 1, p. 69-88, 2009.

FIGUEIREDO JR, A. G.; FONTES, L. C. S.; SANTS, L. A.; SANTOS, J. R.; MENDONÇA, J. B. S.; VIEIRA, L. R. S. Geomorfologia da plataforma continental da Bacia Sergipe-Alagoas. 2011. **Anais...** Online: XIII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário ABEQUA, 2011.

FIGUEIREDO, L. H. M. **Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores**. 189 f. Tese (Doutorado), Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

FONTES, L. C. S.; KOWSMANN, R. O.; PUGA-BERNABÉU, A. **Geologia e Geomorfologia da Bacia de Sergipe-Alagoas**. Sergipe: Editora UFS, 2017. 264 P.

FONTES, M. L. **Sedimentos superficiais da Plataforma Continental Interna do Estado da Paraíba**. 1999. 119 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

FOWLER, S. W.; READMAN, J. W.; OREGIONI, B.; VILLENEUVE, J. P.; MCKAY, K. Petroleum hydrocarbons and trace metals in nearshore Gulf sediments and biota before and after the 1991 war: An assessment of temporal and spatial trends. **Marine Pollution Bulletin**, v. 27, p. 171–182, 1993.

FRANÇA, A. M. C. **Geomorfologia da margem continental leste brasileira e da bacia oceânica adjacente**, in: Chaves, H. A. F. (ed.). Geomorfologia da margem continental brasileira e das áreas adjacentes. (Relatório Final). PETROBRÁS/CENPES/DINTEP. Projeto REMAC, Rio de Janeiro, pp. 92-123, 1979.

FRANÇA, A. M. C.; COUTINHO, P. N.; SUMMERHAYES, C. P. Sedimentos Superficiais da Margem Continental Nordeste Brasileira. **Revista Brasileira de Geociências**, Rio de Janeiro, v. 6, n. 2, p.147-164, 1976.

FROEHNER, S.; MACENO, M.; DA LUZ, E. C.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. **Environmental monitoring and assessment**, 168(1-4), 205-213, 2010.

GARCIA, M.R.D. **Contribuição de efluentes urbano-industriais na contaminação por HPAs dos sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos (Rio Grande, RS)**. 107 f. Dissertação (Mestrado), Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande, 2004.

GARRISON, T. **Fundamentos de oceanografia**. Cengage Learning, 2010. 480 p.

GEVAO, B.; BOYLE, E. A.; CARRASCO, G. G.; GHADBAN, A. N.; ZAFAR, J.; BAHLOUL, M. Spatial and temporal distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Northern Arabian Gulf sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1-2, p. 218–224, 2016.

GEVAO, B.; JONES, K. C.; HAMILTON-TAYLOR, J. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and processing in a small rural lake, Cumbria UK. **Science of The Total Environment**, v. 215, n. 3, p. 231–242, 1998.

GOES, E. R.; FERREIRA JR, A. V. Caracterização morfossedimentar da Plataforma Continental Brasileira. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 10, n. 5, p. 1595-1613. 2017.

GOMES, M. P.; VITAL, H. Revisão da compartimentação geomorfológica da Plataforma Continental Norte do Rio Grande do Norte, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 40, n. 3, p. 321-329, 2010.

GOMES, M. P.; VITAL, H.; BEZERRA, F. H. R.; DE CASTRO, D. L.; MACEDO, J. W. D. P. The interplay between structural inheritance and morphology in the Equatorial Continental Shelf of Brazil. **Marine Geology**, v. 355, p. 150-161, 2014.

GUSTAFSSON, Ö.; GSCHWEND, P. M. Soot as a Strong Partition Medium for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aquatic Systems. **ACS Symposium Series**, p. 365–381, 1997.

HARDING, V.; CAMP, J.; MORGAN, L. J.; GRYKO, J. Oil residue contamination of continental shelf sediments of the Gulf of Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1-2, p. 488–495, 2016.

IBAMA, 2020. Manchas de óleo no litoral brasileiro. Disponível em: < <http://www.ibama.gov.br/manchasdeoleo>> Acesso em: 05 abr. 2022.

IEA, 2021. World Energy Outlook. Disponível em: < <https://iea.blob.core.windows.net/assets/4ed140c1-c3f3-4fd9-acae-789a4e14a23c/WorldEnergyOutlook2021.pdf>> Acesso em: 02 jun. 2022.

IMAM, A.; SUMAN, S. K.; KANAUIA, P. K.; RAY, A. Biological machinery for polycyclic aromatic hydrocarbons degradation: A review. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126121, 2022.

ITOPF, 2018. **Oil Tanker Spill Statistics 2017**. International Tanker Owners Pollution Federation, London, 15p.

ITOPF, 2021. Tanker spill statistics 2021. Disponível em: < <https://www.itopf.org/news-events/news/tanker-spill-statistics-2021/>>. Acesso em: 02 abr. 2022.

KARIYAWASAM, T.; DORAN, G. S.; HOWITT, J. A.; PRENZLER, P. D. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in soils and sediments: Sustainable approaches for extraction and remediation. **Chemosphere**, v. 291, p. 132981, 2022.

KIKUCHI, R.K.P. **Evolução Holocênica dos Recifes e da Comunidade de Corais Hermatípicos na Plataforma Continental Norte do Estado da Bahia**. 2000. 138 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia, Bahía.

KNOPPERS, B.; EKAU, W.; FIGUEREDO, A.G. The coast and shelf of east northeast Brazil and the material transport. **Geo-Marine Letters**, v. 19, p. 171-178, 1999.

KOLESNIKOVAS, C.; OLIVEIRA, E.; DUARTE, U. Avaliação de risco toxicológico para hidrocarbonetos totais de petróleo em forma fracionada aplicada à gestão e monitoramento de água subterrânea em um complexo industrial. **Águas Subterrâneas**, São Paulo, v. 23, n. 01, p. 31-44, 2009.

KOWALSHA, M.; GULLER, H.; COCKE, D.L. Interactions of clay minerals with organic pollutants. **The Science of the Total Environment**, v. 141, p. 223-240, 1994.

LEÃO, Z. M. A. N.; KIKUCHI, R. K. P.; TESTA, V. Corals and coral reefs of Brazil. In: CORTÉS, J. (Ed.). **Latin American coral reefs**. Amsterdam: Elsevier, p. 9-52, 2003.

LEINZ, V.; AMARAL, S. E. Geologia geral. São Paulo: **Companhia Editora Nacional**, 1966. 512 p.

LEMO, R. T. O. **Origem e distribuição de hidrocarbonetos no estuário de Suape - PE**. 2013. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco.

LESSA, G. C.; TEIXEIRA, C. E. P.; PEREIRA, J.; SANTOS, F. M. The 2019 Brazilian oil spill: Insights on the physics behind the drift. **Journal of Marine Systems**, v. 222, 2021.

LI W.H.; TIAN Y.Z.; SHI G.L.; GUO C.S.; LI X.; FENG Y.C. Concentrations and sources of PAHs in surface sediments of the Fenhe reservoir and watershed, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 75, n. 1, p. 198–206, 2012.

LIBES, S. M. Introduction to marine biogeochemistry. **Elsevier science & technology books**, 2009. 909 p.

LIRA, A. L. O.; CRAVEIRO, N.; SILVA, F. F.; FILHO, J. S. R. Effects of contact with crude oil and its ingestion by the symbiotic polychaete *Branchiosyllis* living in sponges (*Cinachyrella*

sp.) following the 2019 oil spill on the tropical coast of Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 801, p. 149655. 2021.

LOPES, C.F; MILANELLI, J.C.C.; POFFO, I.R.F. **Ambientes costeiros contaminados por óleo: procedimentos de limpeza - Manual de orientação**. Secretaria de Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 2007.

LOURENÇO, R. A.; COMBI, T.; ALEXANDRE, M. R.; SASAKI, S. T.; ZANARDI-LAMARDO, E.; YOGUI, G. T. Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, p. 111219. 2020.

LOURENÇO, R. TANIGUCHI, S.; SILVA, J.; GALLOTA, F. D. C.; BÍCEGO, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine mammals: A review and synthesis. **Marine Pollution Bulletin**, v. 171, p. 11269. 2021.

LUDWIG, J. F. Analysis of Microcrystalline Waxes by Gas-Liquid Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 13, p. 1732-1737, 1965.

LUNDSTEDT, S. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. **Umea University**, 2003. p. 56.

MACÊDO, R. J. A.; PEREIRA, N. S.; MANSO, V. A. V. Morphometric analysis of the Inner Continental Shelf in northeastern Brazil for seabed geomorphic classification. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 104, p. 102847. 2020.

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

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

MAGALHÃES, J. R.; BARBOSA, J. A.; OLIVEIRA, J. T. C.; LIMA FILHO, M. F. Characterization of the ocean-continent transition in the Paraíba Basin and natal platform region, NE Brazil. **Rev. Bras. Geofísica**, v. 32, p. 481-496. 2014.

MAGALHÃES, K. M.; BARROS, K. V. S.; LIMA, M. C. S.; ROCHA-BARREIRA, C. A.; ROSA FILHO, J. S.; SOARES, M. O. Oil spill + COVID-19: A disastrous year for Brazilian seagrass conservation. **Science of The Total Environment**, v. 764, p. 142872. 2020.

MAGRIS, R. A.; GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, p. 110961. 2020.

MANSO, V. A. V.; CORREA, I. C. S.; GUERRA, N. Morfologia e Sedimentologia da Plataforma Continental Interna entre as Praias Porto de Galinhas e Campos - Litoral Sul de Pernambuco, Brasil. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 17-25, 2003.

MANSO, V. A. V.; COUTINHO, P. N.; PEDROSA, F. J.; MACEDO, R. J.; SILVA, A. C.; GOIS, L. A.; BARCELLOS, R. L.; ARRUDA, S. D.; JUNIOR, C. F. A. S.; MADRUGA FILHO, J. D.; ARRAIS, M. S. M. C.; MADRUGA, M. M. D. Pernambuco. In: MUEHE, D. (ed.). **Panorama da erosão costeira no Brasil**. Brasília, DF: MMA, 2018. p. 345–379.

MANSO, V.A.V. **Geologia da planície costeira e da plataforma continental interna adjacente da região entre Porto de Galinhas e Tamandaré – litoral Sul de Pernambuco**. 1997. 171 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Rio Grande do Sul.

MARTINHO, H. M. G. Petróleo no ambiente marinho e os impactos ambientais e socioeconômicos. **Atas de Saúde Ambiental**, v. 1, p. 190-205, 2016.

MARTINS, F.; FREIRE, S. 2022. Manchas de óleo reaparecem no litoral nordestino. Disponível em: < <https://www.cnnbrasil.com.br/nacional/manchas-de-oleo-reaparecem-no-litoral-nordestino/#:~:text=Em%20dezembro%20de%202021%2C%20a,2019%20e%20mar%C3%A7o%20de%202020>>. Acesso em: 10 jun. 2022.

MARTINS, A. B.; ASSIS, A. H. S.; FILHO, M. S. C.; HATJE, V.; MOREIRA, I. T. A.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in oysters from Todos os Santos Bay (Bahia, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 151, p. 110781. 2020.

MARTINS, J. R. S.; CARNEIRO, C. D. R.; Plataforma Continental Jurídica, recursos do pré-sal e o ensino de Geociências. **TERRÆ**, v. 9, p. 61-109, 2012.

MENICONI, M. F. G.; GABARDO, I. T. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization - Case Studies. **Environmental Forensics**, v. 3, p. 303-321. 2002.

MERHABY, D; RABODONIRINA, S.; NET, S.; OUDDANE, B.; HALWANI, J. Overview of sediments pollution by PAHs and PCBs in mediterranean basin: Transport, fate, occurrence, and distribution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, p. 110646, 2019.

NEFF, J. M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects**. London: Applied Science Publishers Ltd, 1979. 262p.

NELSON, R. K.; AEPPLI, C.; SAMUEL, J. CHEN, H.; OLIVEIRA, A. H.; EISERBECK, C.; GAINES, R. B.; GRICE, K; GROS, J.; HALL, G. H.; KOOLEN, H.; LEMKAU, K.; SWARTHOUT, B.; VALENTINE, D.; WHITE, H. K. Applications of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC× GC) in Studying the Source, Transport, and Fate of Petroleum Hydrocarbons in the Environment. In: STOUT, S. A.; WANG, Z. (Ed.). **Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics**. 2016.

NRC (National Research Council). **Oil in the Sea – inputs, fates and effects**. Washington: National Academy Press, Washington, 2003. 265 p.

NUNES, A. S. **Habitats essenciais para os peixes explorados pela frota “linheira” do Porto de Santana, Rio Vermelho, Salvador – Bahia**. 2003. 171 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

OLIVEIRA, A. H. B. **Diagnóstico da contribuição de fontes de poluição na costa de Fortaleza usando marcadores moleculares de petróleo e cromatografia bidimensional abrangente**. 134 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

ORGANOMAR. Instrumentos Analíticos. Disponível em: <<https://www.ufpe.br/organomar/infraestrutura/instrumentos-analiticos>>. Acesso em: 08 maio 2022.

PEREIRA, P.M.S. **A Sedimentação Areno-Lamosa do Baixo da Boca do Rio, Salvador, Bahia**. Monografia (Graduação), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

PIERRI, G. C. S. **Caracterização geomorfológica e sedimentar de uma plataforma continental: área Pirangi (Nordeste do Brasil)**. 2015. 168 f. Tese (doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

POGGIO, C. A.; SOUZA, F. B. C.; ALVES, O. F. S.; DOMINGUEZ, J. M. L. Distribuição dos componentes biogênicos nos sedimentos da área do Canal de Salvador, Baía de Todos os Santos, Bahia. **Quaternary and Environmental Geoscience**, v. 01, n. 01, p. 10-15, 2009. Disponível: <http://dx.doi.org/10.5380/abequa.v1i1.13992> Acesso 12 out. 2014.

POSTHUMA, J. The composition of petroleum. **Rapp. P. v. reun. Cons. perm. int. Explor. Mer**, p. 7-16, 1977.

POTTERS, G. **Marine Pollution**. Brookboon, 2013. p. 231.

RAKPHO, P.; YAMAKA, W. The forecasting power of economic policy uncertainty for energy demand and supply. **Energy Reports**, v. 7, p. 338–343, 2021.

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

REDDY, C.M; NELSON, R. K.; HANKE, U. M.; CUI, X.; SUMMONS, R. E.; VALENTINE, D. L.; RODGERS, R. P.; CHACÓN-PATIÑO, M. L.; NILES, S. F.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; CAVALCANTE, R. M.; SOARES, M. O.; OLIVEIRA, OLIVEIRA, A. H. B.; WHITE, H. K.; SWARTHOUT, R. F.; LEMKAU, K. L.; RADOVIC, J. R. Synergy of analytical approaches enables a robust assessment of the Brazil mystery oil spill. **Energy & Fuels**, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.2c00656.

REMAC. **Reconhecimento global da margem continental brasileira: Projeto REMAC: coletânea de trabalhos técnicos, 1971 a 1975**. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES/DINTEP, 1977. 162 p.

RIBEIRO, R. F.; DOMINGUEZ, J. M. L.; SANTOS, A. A.; RANGEL, A. G. A. N. Continuous canyon-river connection on a passive margin: The case of São Francisco Canyon (eastern Brazil). **Geomorphology**, v. 375, p. 107549. 2021.

ROCHA, G. O.; GUARIEIRO, A. L. N.; ANDRADE, J. B.; EÇA, G. F.; ARAGÃO, N. M.; AGUIAR, R. M.; KORN, M. G. A.; BRITO, G. B.; MOURA, C. W. N.; HATJE, V. Contaminação na Baía de Todos os Santos. **Revista Virtual de Química**. v. 4, p. 583-6410, 2012.

ROMERO, S. C.; SCHWING, P. T.; BROOKS, G. R.; LARSON, R. A.; HASTINGS, D. W.; ELLIS, G.; GODDARD, E. A.; HOLLANDER, D. J. Hydrocarbons in Deep-Sea Sediments

following the 2010 Deepwater Horizon Blowout in the Northeast Gulf of Mexico. **PLoS ONE**, v. 10, p. e0128371, 2015.

SAEED, T.; ALSHIMMARI, H.; AHMAD, N.; AL-MUTAIRI, A.; ABDULLAH, H. Hydrocarbon Pollution of Kuwait Bay: Differentiation of Petrogenic, Anthropogenic and Biogenic Hydrocarbons. **Advances in Science, Technology & Innovation**, p. 421-423. 2018.

SALIOT, A. Natural hydrocarbons in seawater. In: Duursma, E. K. & DAWSON, R. eds. **Marine Organic Chemistry: Evolution, composition, interaction and chemistry of organic matter in seawater**. Amsterdam, Elsevier, 1981. 327-374p

SANTOS, J. R., 2010. **Caracterização Morfodinâmica e Sedimentologia da Plataforma Continental Rasa na APA Estadual dos Recifes de Corais - RN**. 73 f. Dissertação (Mestrado). Natal, UFRN.

SANTOS, W. R. A importância da inspeção em dutos submarinos na prevenção de riscos ambientais em águas oceânicas. In: Semana Oficial da Engenharia e de Agronomia, 2016. **Anais...** Foz do Iguaçu. Disponível em: <https://xdocz.com.br/doc/analise-de-risco-dutos-jn6k34vgqx8r>. Acesso em: 10 jun. 2022.

SATCHER, D. M. D. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. 458 p.

SCHLEE, J. Atlantic Continental Shelf and Slope of the United States - Sediment Texture of the Northeastern Part. **Geological Survey Professional Paper**, 492 - 635, 1973.

SCHUMACHER, B.A. Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments. **Environmental Protection Agency**, Washington DC, 2002.

SELLEY. R. C.; SONNENBERG, S. A. **Elements of Petroleum Geology**. 3th ed. Chicago: Academic Press, 2014. 507 p.

SERICANO, J.L 1998. Quantitative determination of chlorinated hydrocarbons by gas chromatography/electron capture detection. **Texas A&M University, Geochemical and Environmental Research Group, Standard Operating Procedure SOP-9810**, Revision 3, 29p.

SEIBOLD, E. & BERGER, W.H. 4th Edition. **The Sea Floor. An introduction to Marine Geology**. SpringerVerlag, Berlin, 268 p. 2017.

SHEPARD, F. P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. **Journal of Sedimentary Research**, v. 24, p. 151-158. 1954.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. Fundamentos de química analítica. **Thomson**. 8th ed. Estados Unidos, 2008. 999 p.

SNYDER, R. A.; EDERINGTON-HAGY, M.; HILEMAN, F.; MOSS, J. A.; AMICK, L.; CARRUTH, R.; HEAD, M.; MARKS, J.; TOMINACK, S.; JEFFREY, W. H. Polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations across the Florida Panhandle continental shelf and slope after the BP MC 252 well failure. **Marine Pollution Bulletin**, v. 89, n. 1, p. 201–208, 2014.

SOARES, M. O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; PAIVA, S. V.; TAVARES, T. C. L.; GARCIA, T. M.; ARAÚJO, J. T.; CAMPOS, C. C. ; FERREIRA, S. M. C.; MATTHEWS-CASCON, H.; FROTA, A.; MONT'ALVERNE, C. F.; SILVA, S. T.; RABELO, E. F.; BARROSO, C. X.; FREITAS, J. E. P.; JÚNIOR, M. M.; CAMPELO, R. P. S.; CAVALCANTE, R. M. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, v. 115, p. 103879. 2020b.

SOARES, M. O.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; ROSSI, S.; TAVARES, T.; CAVALCANTE, R. M. Brazil oil spill response: Time for coordination. **Science**, v. 367, n. 6474, p. 155–155, 2020a.

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

SPEERS, G.C.; WITHEHEAD, E.V. Crude petroleum. In: Eglington, G. & Murphy, N.T.J., eds. Organic geochemistry. Berlin, **Springer-Verlag**. p. 639-675. 1969.

SPEIGHT, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. Taylor & Francis Groupd, LLC, 2006. 954 p.

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**, v. 3, p. 223-253, 1992.

STOUT, S. A.; WANG, Z. **Standard handbook oil spill environmental forensics**. Academic Press, 2016. 1107 p.

SUGANTHI, L.; SAMUEL, A. A. Energy models for demand forecasting—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 2, p. 1223–1240, 2012.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973. 317 p.

SZEWCZYK, S. B. O. Processos envolvidos em um derramamento de óleo no mar. In: Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica, 2006. **Resumos...** Porto Alegre, p.14-24, 2011.

TESTA, V. **Projeto Zona Marinha: APA Litoral Norte**. Salvador: Programa de Planejamento e Gerenciamento para a APA Litoral Norte, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 267 p.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. Springer-Verlag, 1984. p. 699.

TOLOSA, I., DE MORA, S., SHEIKHOESLAMI, M. R., VILLENEUVE, J. P., BARTOCCI, J., CATTINI, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 1, p. 44-60, 2004.

TYSON, R. V. Abundance of Organic Matter in Sediments: TOC, Hydrodynamic Equivalence, Dilution and Flux Effects. **Sedimentary Organic Matter**, p. 81–118, 1995.

UNEP. **Determination of petroleum hydrocarbons in sediments**. Reference Methods for Marine Pollution Studies, v. 20, p. 75, 1992.

URBANO, M.; ELANGO, V.; PARDUE, J. H. Biogeochemical characterization of MC252 oil: sand aggregates on a coastal headland beach. **Marine Pollution Bulletin**, v. 77, p. 189-191. 2013.

VALLE, M. M.; MANSO, V. A. V.; ASSIS, H. M. B.; BEZERRA, R. G.; MELO, R. G. **Potencialidades dos granulados marinhos da Plataforma Continental rasa de Pernambuco**. CPRM, 2020. p. 70.

VANDENBROUCKE, M.; LARGEAU, C. Kerogen origin, evolution and structure. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 719-833, 2007.

- VARDING, V.; CAMP, J.; MORGAN, L. J.; GRYKO, J. Oil residue contamination of continental shelf sediments of the Gulf of Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1-2, p. 488–495, 2016.
- VENTURINI, N.; MUNIZ, P.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C.; TOMMASI, L. R. Petroleum contamination impact on macrobenthic communities under the influence of an oil refinery: Integrating chemical and biological multivariate data. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 78, n. 3, p. 457–467, 2008.
- VITAL, H.; GOMES, M. P.; TABOSA, W. F.; FRAZÃO, E. P.; LUIZ, C. Characterization of Brazilian Continental Shelf Adjacent to Rio Grande do Norte State, NE Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 58, p. 43-54, 2010.
- VITAL, H.; STATTEGGER, K.; AMARO, V. E.; SCHWARZER, K.; FRACAO, E. P.; TABOSA, W. F.; SILVEIRA, I. M. A modern high-energy siliciclastic/carbonate platform: Continental Shelf Adjacent to Northern Rio Grande do Norte State, Northeastern Brazil. **Journal of Sedimentary Research**, v. 90, p. 175-188, 2008.
- VITAL, J.; ESTEVES, L. S.; ARAÚJO, T. C. PATCHINEELAM, S. M. Oceanografia geológica e geofísica da Plataforma Continental Brasileira, in: Souza, C. R. G., Suguio, K., Oliveira, A. M. S., Oliveira, P. E. **Quaternário do Brasil**. Editora Holos, Ribeirão Preto, 2005. pp. 153-175.
- VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR JR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, v. 112, p. 203-219, 1992.
- WAGENER, A. L. R.; CARREIRA, R. S.; HAMACHER, C.; SCOFIELD, A. L.; FARIAS, C. A.; CORDEIRO, L. G. M. S.; LUZ, L. G.; BAÊTA, A. P.; KALAS, F. A. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1877-1882, 2011.
- WANDERLEY FILHO, J. R.; GRADDI, J. C. S. V. Estilos estruturais da Bacia do Jacuípe. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE ESTUDOS TECTÔNICOS, 5., 1995, Gramado. **Anais...** Gramado: SBG, 1995. p. 325-326
- WANG, N.; WANG, L.; ZHI, Y.; HAN, J.; ZHANG, C.; WU, X.; ZHANG, J.; WANG, L.; FAN, B.; XU, S.; ZHENG, Y.; LIN, S.; WU, R.; WEI, Y.; LIU, Z. Coking and decoking

chemistry for resource utilization of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and low-carbon process. **Journal of Energy Chemistry**, v. 76, p. 105-116. 2022.

WEIS, J. S. **Marine Pollution: what everyone needs to know**. Oxford University Press, 2015. 273 p.

YAMADA, M.; TAKADA, H.; TOYODA, K.; YOSHIDA, A.; SHIBATA, A.; HIDEAKI, N.; WADA, M.; NISHIMURA, M.; OKAMOTO, K.; OHWADA, K. Study on the fate of petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the effect of chemical dispersant using an enclosed ecosystem, mesocosm. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, n. 1, p. 105–113, 2003.

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

ZACHARIAS, D. C.; GAMA, C. M.; FORNARO, A. Mysterious oil spill on Brazilian coast: Analysis and estimates. **Marine Pollution Bulletin**, v. 165, p. 112125. 2021.

ZANARDI-LAMARDO, E.; BICEGO, M.C.; WEBER, R.R., 2013. The fate of an oil spill in São Sebastião channel: a case study. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 61, p. 93-104, 2013.

9. APÊNDICES

Apêndice A. Localização e data de amostragem de sedimento nas estações de coleta.

ESTAÇÃO	DATA DE COLETA	LATITUDE	LONGITUDE
P1	28/11/2019	05° 26' 39,000" S	034° 59' 11,880" W
P2	28/11/2019	05° 42' 54,420" S	034° 59' 31,920" W
P3	27/11/2019	06° 02' 49,500" S	034° 54' 26,700" W
P4	27/11/2019	06° 27' 06,060" S	034° 45' 53,640" W
P5	27/11/2019	06° 56' 15,540" S	034° 34' 52,800" W
P6	27/11/2019	07° 27' 15,480" S	034° 29' 16,560" W
P7	26/11/2019	07° 55' 26,820" S	034° 32' 02,400" W
P8	26/11/2019	08° 16' 17,100" S	034° 39' 34,800" W
P9	26/11/2019	09° 15' 30,540" S	034° 57' 13,140" W
P10	25/11/2019	09° 39' 14,520" S	035° 15' 21,560" W
P11	09/12/2019	10° 07' 05,700" S	035° 50' 57,960" W
P12	09/12/2019	10° 24' 29,220" S	036° 00' 59,580" W
P13	09/12/2019	10° 44' 59,280" S	036° 25' 32,880" W
P14	10/12/2019	11° 00' 00,540" S	036° 49' 58,980" W
P15	10/12/2019	11° 13' 03,180" S	036° 56' 40,260" W
P16	10/12/2019	11° 29' 33,900" S	037° 11' 43,500" W
P17	10/12/2019	11° 58' 38,280" S	037° 25' 38,940" W
P18	11/12/2019	12° 51' 56,520" S	038° 05' 09,960" W
P19	11/12/2019	13° 04' 10,320" S	038° 25' 46,980" W
C1	25/11/2019	08° 32' 31,800" S	034° 59' 47,650" W
C2	25/11/2019	08° 33' 08,430" S	034° 59' 58,190" W
C3	07/12/2019	08° 27' 23,460" S	034° 58' 56,820" W
C4	07/12/2019	08° 27' 22,210" S	034° 58' 57,600" W
C5	20/07/2020	08° 27' 22,350" S	034° 58' 57,700" W

<i>n</i> -C ₃₇	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd
<i>n</i> -C ₃₈	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd
<i>n</i> -C ₃₉	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	0,03
<i>n</i> -C ₄₀	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	nd
Pristano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,07	nd
Fitano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,13	0,04

Legenda: nd = não detectado; concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$); LQ < 0,01

Apêndice C, Concentrações (ng g⁻¹) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento das estações de coleta,

Analito	Anéis	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Naftaleno	2	< 0,06	0,11	0,22	< 0,06	0,10	0,12	< 0,07	0,12	0,06	nd
1-Metilnaftaleno	2	nd	< 0,07	< 0,06	< 0,06	0,13	< 0,06	< 0,07	< 0,06	< 0,06	nd
2-Metilnaftaleno	2	nd	< 0,07	0,07	< 0,06	0,20	< 0,06	< 0,07	< 0,06	< 0,06	< 0,06
C ₂ -Naftalenos	2	nd	0,38	0,16	< 0,06	1,43	0,09	0,13	0,08	0,10	nd
C ₃ -Naftalenos	2	0,09	0,62	0,25	< 0,06	3,30	0,08	0,13	0,08	0,12	< 0,06
C ₄ -Naftalenos	2	0,62	0,35	0,26	< 0,06	3,84	0,07	0,19	0,07	0,11	nd
Acenaftileno	3	nd	< 0,07	< 0,06	nd	< 0,06	< 0,06	< 0,07	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Acenafteno	3	nd	< 0,07	< 0,06	nd	0,09	nd	< 0,07	< 0,06	< 0,06	nd
Fluoreno	3	< 0,06	0,08	< 0,06	< 0,06	0,44	< 0,06	< 0,07	< 0,06	< 0,06	< 0,06
C ₁ -Fluorenos	3	0,66	0,38	0,45	0,07	3,56	0,15	0,12	0,16	0,15	< 0,06
C ₂ -Fluorenos	3	9,42	0,36	1,06	0,18	10,61	0,55	0,30	0,18	0,39	0,18
C ₃ -Fluorenos	3	26,48	0,34	3,29	nd	15,86	1,24	0,18	0,20	0,34	0,07
Fenantreno	3	2,67	0,27	0,25	< 0,06	5,60	0,23	0,16	0,16	0,30	< 0,06
Antraceno	3	nd	< 0,07	< 0,06	nd	0,12	< 0,06	nd	< 0,06	< 0,06	< 0,06
C ₁ -Fenantrenos + C ₁ -Antracenos	3	21,81	0,39	0,99	0,29	17,71	1,29	0,43	0,23	1,11	0,40
C ₂ -Fenantrenos + C ₂ -Antracenos	3	31,95	0,34	1,54	0,39	17,43	1,75	0,38	0,26	1,10	0,51
C ₃ -Fenantrenos + C ₃ -Antracenos	3	13,82	0,11	0,63	0,16	7,04	0,74	0,13	0,11	0,35	0,24
C ₄ -Fenantrenos + C ₄ -Antracenos	3	3,72	< 0,07	0,16	< 0,06	1,80	0,20	< 0,07	< 0,06	0,08	0,07
Fluoranteno	4	4,50	< 0,07	0,13	< 0,06	3,11	< 0,06	0,11	< 0,06	0,20	< 0,06
Pireno	4	24,56	0,07	0,76	0,08	15,53	0,17	0,40	0,16	0,43	0,08
C ₁ -Fluorantenos + C ₁ -Pirenos	4	1,71	nd	< 0,06	0,06	0,95	0,07	< 0,07	nd	0,15	0,06
C ₂ -Fluorantenos + C ₂ -Pirenos	4	0,77	nd	< 0,06	< 0,06	0,43	< 0,06	< 0,07	nd	0,10	0,06
C ₃ -Fluorantenos + C ₃ -Pirenos	4	0,20	nd	< 0,06	nd	0,13	< 0,06	nd	nd	< 0,06	nd
Benzo[a]antraceno	4	nd	nd	< 0,06	nd	nd	< 0,06	nd	nd	0,07	nd

Criseño	4	0,07	< 0,07	< 0,06	< 0,06	0,10	< 0,06	< 0,07	< 0,06	0,11	< 0,06
C ₁ -Benzo[a]antracenos + C ₁ -Criseños	4	0,06	nd	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,07	nd	0,08	< 0,06
C ₂ -Benzo[a]antracenos + C ₂ -Criseños	4	nd	< 0,07	0,08	nd	nd	< 0,06	nd	nd	0,09	nd
C ₃ -Benzo[a]antracenos + C ₃ -Criseños	4	nd	0,09	< 0,06	nd	nd	< 0,06	nd	< 0,06	nd	nd
Benzo[b]fluoranteno	5	nd	nd	nd	nd	< 0,06	nd	< 0,07	nd	0,23	nd
Benzo[k]fluoranteno	5	nd	< 0,07	< 0,06	nd	< 0,06	< 0,06	< 0,07	nd	0,09	nd
Benzo[a]pireno	5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,08	nd
Dibenzo[a,h]antraceno	5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	nd	< 0,07	< 0,06	nd	nd	< 0,06	nd	nd	0,22	nd
Benzo[ghi]perileno	6	nd	< 0,07	< 0,06	nd	nd	< 0,06	nd	< 0,06	0,13	nd

Legenda: nd = não identificado; concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$); LQ < 0,06 e < 0,07

Analito	Anéis	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19
Naftaleno	2	0,06	0,28	0,24	0,42	< 0,06	0,22	0,09	0,27	0,57
1-Metilnaftaleno	2	nd	< 0,06	0,06	0,13	< 0,06	< 0,07	< 0,07	0,06	0,25
2-Metilnaftaleno	2	< 0,06	0,12	0,11	0,21	< 0,06	0,12	0,09	0,13	0,48
C ₂ -Naftalenos	2	nd	0,14	0,20	0,45	< 0,06	0,17	0,55	0,21	2,38
C ₃ -Naftalenos	2	< 0,06	0,07	0,16	0,44	< 0,06	0,13	0,41	0,40	2,19
C ₄ -Naftalenos	2	nd	< 0,06	0,11	0,56	< 0,06	0,10	0,29	0,25	0,58
Acenaftileno	3	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,07	< 0,07	< 0,06	0,10
Acenafteno	3	nd	nd	< 0,06	< 0,06	nd	nd	< 0,07	< 0,06	0,07
Fluoreno	3	nd	< 0,06	0,06	0,14	< 0,06	< 0,07	0,07	< 0,06	0,20
C ₁ -Fluorenos	3	0,08	0,11	0,27	0,53	0,09	0,45	0,26	0,33	0,77
C ₂ -Fluorenos	3	0,13	0,13	0,55	1,67	0,29	0,56	0,92	0,63	1,23
C ₃ -Fluorenos	3	nd	0,14	0,09	2,32	0,38	0,51	1,42	1,11	0,80
Fenantreno	3	0,14	0,23	0,49	1,40	0,28	0,74	0,53	0,34	1,35
Antraceno	3	nd	< 0,06	< 0,06	0,13	< 0,06	< 0,07	< 0,07	< 0,06	0,16
C ₁ -Fenantrenos + C ₁ -Antracenos	3	0,57	0,45	0,75	3,99	1,11	2,40	1,89	1,23	3,04

C ₂ -Fenantrenos + C ₂ -Antracenos	3	0,49	0,48	0,62	4,08	1,18	2,49	2,77	1,87	4,14
C ₃ -Fenantrenos + C ₃ -Antracenos	3	0,16	0,18	0,20	1,58	0,37	0,92	1,26	0,84	1,70
C ₄ -Fenantrenos + C ₄ -Antracenos	3	< 0,06	< 0,06	0,06	0,36	0,09	0,23	0,27	0,21	0,49
Fluoranteno	4	0,11	0,15	0,81	0,79	0,16	0,21	0,55	0,18	2,34
Pireno	4	0,17	0,16	1,00	2,41	0,44	0,62	2,44	0,76	2,69
C ₁ -Fluorantenos + C ₁ -Pirenos	4	0,08	< 0,06	0,22	0,41	0,08	0,12	0,29	0,11	1,31
C ₂ -Fluorantenos + C ₂ -Pirenos	4	< 0,06	< 0,06	0,08	0,17	0,07	0,07	0,18	< 0,06	0,77
C ₃ -Fluorantenos + C ₃ -Pirenos	4	nd	< 0,06	< 0,06	0,07	< 0,06	< 0,07	0,12	< 0,06	0,58
Benzo[a]antraceno	4	< 0,06	0,09	0,55	0,23	nd	< 0,07	0,07	< 0,06	1,86
Criseo	4	< 0,06	0,11	0,48	0,29	< 0,06	0,08	0,14	< 0,06	1,94
C ₁ -Benzo[a]antracenos + C ₁ -Criseos	4	< 0,06	< 0,06	0,20	0,17	< 0,06	< 0,07	0,13	< 0,06	1,44
C ₂ -Benzo[a]antracenos + C ₂ -Criseos	4	nd	< 0,06	0,11	0,21	nd	< 0,07	0,13	< 0,06	1,01
C ₃ -Benzo[a]antracenos + C ₃ -Criseos	4	nd	0,08	< 0,06	0,14	nd	< 0,07	0,12	< 0,06	0,79
Benzo[b]fluoranteno	5	nd	0,15	0,65	0,42	nd	0,09	0,25	< 0,06	3,15
Benzo[k]fluoranteno	5	0,10	0,07	0,35	0,46	nd	< 0,07	< 0,07	< 0,06	1,91
Benzo[a]pireno	5	nd	0,08	0,59	0,32	nd	< 0,07	0,13	< 0,06	2,90
Dibenzo[a,h]antraceno	5	nd	< 0,06	0,08	nd	nd	nd	nd	< 0,06	0,52
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	nd	0,12	0,41	0,36	nd	0,10	nd	< 0,06	2,72
Benzo[ghi]perileno	6	nd	0,19	0,49	0,39	nd	0,14	nd	0,07	3,00

Legenda: nd = não identificado; concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$); LQ < 0,06 e < 0,07

Analito	Anéis	C1	C2	C3	C4	C5
Naftaleno	2	0,94	0,15	0,24	0,15	0,21
1-Metilnaftaleno	2	0,12	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
2-Metilnaftaleno	2	0,26	< 0,06	0,09	0,06	0,09
C ₂ -Naftalenos	2	1,06	0,41	0,71	1,49	1,27

C ₃ -Naftalenos	2	1,55	0,58	1,08	12,18	22,20
C ₄ -Naftalenos	2	0,40	0,18	0,36	32,96	29,60
Acenaftileno	3	0,46	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Acenafteno	3	< 0,07	nd	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Fluoreno	3	0,29	< 0,06	< 0,06	0,24	0,87
C ₁ -Fluorenos	3	0,91	0,12	0,18	22,03	21,06
C ₂ -Fluorenos	3	0,64	0,13	0,18	114,22	43,98
C ₃ -Fluorenos	3	0,12	0,07	0,09	189,51	48,56
Fenantreno	3	3,03	0,10	< 0,06	12,48	9,00
Antraceno	3	0,50	< 0,06	< 0,06	0,64	0,15
C ₁ -Fenantrenos + C ₁ - Antracenos	3	0,97	0,08	< 0,06	153,35	42,00
C ₂ -Fenantrenos + C ₂ - Antracenos	3	0,56	0,11	< 0,06	301,02	58,31
C ₃ -Fenantrenos + C ₃ - Antracenos	3	0,27	0,07	0,09	247,38	43,03
C ₄ -Fenantrenos + C ₄ - Antracenos	3	0,13	< 0,06	0,11	135,68	24,59
Fluoranteno	4	3,99	< 0,06	< 0,06	3,98	0,86
Pireno	4	3,66	< 0,06	< 0,06	21,28	4,41
C ₁ -Fluorantenos + C ₁ -Pirenos	4	0,65	< 0,06	< 0,06	98,22	17,71
C ₂ -Fluorantenos + C ₂ -Pirenos	4	0,20	< 0,06	0,16	140,85	25,21
C ₃ -Fluorantenos + C ₃ -Pirenos	4	0,15	< 0,06	0,19	117,46	22,30
Benzo[a]antraceno	4	1,92	< 0,06	< 0,06	15,64	3,09
Criseno	4	1,76	< 0,06	< 0,06	36,53	7,91
C ₁ -Benzo[a]antracenos + C ₁ - Crisenos	4	0,56	< 0,06	0,20	114,40	21,58
C ₂ -Benzo[a]antracenos + C ₂ - Crisenos	4	0,37	< 0,06	0,28	122,01	23,06
C ₃ -Benzo[a]antracenos + C ₃ - Crisenos	4	0,20	< 0,06	0,29	80,57	15,52
Benzo[b]fluoranteno	5	5,08	< 0,06	< 0,06	6,38	1,74

Benzo[k]fluoranteno	5	1,98	< 0,06	< 0,06	1,18	0,26
Benzo[a]pireno	5	3,16	< 0,06	< 0,06	8,00	1,35
Dibenzo[a,h]antraceno	5	0,63	nd	< 0,06	1,57	0,57
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	7,20	< 0,06	< 0,06	0,76	0,40
Benzo[ghi]perileno	6	4,91	< 0,06	< 0,06	3,91	0,80

Legenda: nd = não identificado; concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$); LQ < 0,06 e < 0,07