



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA

LIA MARA BEZERRA SOARES

**INTEMPERISMO NATURAL DO ÓLEO QUE ATINGIU A COSTA DE  
PERNAMBUCO DURANTE O DESASTRE OCORRIDO NO SEGUNDO  
SEMESTRE DE 2019: COMPARAÇÃO ENTRE UM COSTÃO ROCHOSO  
(ITAPUAMA) E A FOZ DE UM RIO (MAMUCABAS)**

Recife

2023

LIA MARA BEZERRA SOARES

**INTEMPERISMO NATURAL DO ÓLEO QUE ATINGIU A COSTA DE  
PERNAMBUCO DURANTE O DESASTRE OCORRIDO NO SEGUNDO  
SEMESTRE DE 2019: COMPARAÇÃO ENTRE UM COSTÃO ROCHOSO  
(ITAPUAMA) E A FOZ DE UM RIO (MAMUCABAS)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Oceanografia.

Orientador (a): Gilvan Takeshi Yogui

Coorientador (a): Lino Angel Valcarcel Rojas

Recife

2023

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

Soares, Lia Mara Bezerra.

Intemperismo natural do óleo que atingiu a costa de Pernambuco durante o desastre ocorrido no segundo semestre de 2019: comparação entre um costão rochoso (Itapuama) e a foz de um rio (Mamucabas) / Lia Mara Bezerra Soares. - Recife, 2023.

74 : il., tab.

Orientador(a): Gilvan Takeshi Yogui

Coorientador(a): Lino Angel Valcarcel Rojas

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Oceanografia - Bacharelado, 2023.

Inclui referências, anexos.

1. Petróleo. 2. Cromatografia. 3. Hidrocarboneto Policíclico Aromático. 4. Degradação. I. Yogui, Gilvan Takeshi. (Orientação). II. Rojas, Lino Angel Valcarcel. (Coorientação). III. Título.

550 CDD (22.ed.)

À minha mãe, Mara Cristina.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe e melhor amiga, Mara Cristina, que sempre deu sua vida para que eu tivesse uma boa educação e seguisse os meus sonhos, mesmo que isso significasse sair de casa e ficar longe da família desde tão cedo. Mãe, obrigada por ser a minha maior inspiração, o meu maior exemplo de coragem, de determinação, de força e de sabedoria. O seu apoio desde sempre foi muito importante para que eu conseguisse entrar no curso que eu me identifico em uma boa universidade, obrigada por sempre acreditar em mim. Agradeço também a minha irmã, Lannya Carolina, por sempre ter me incentivado e pelos mais lindos sobrinhos que ganhei ao longo da graduação. Heitor Bezerra e Hugo Bezerra vão poder dizer que a titia Lia é oceanógrafa. Agradeço também ao meu pai, Juaceli Soares, e aos meus irmãos, Carlos Eduardo e Maria Eduarda, por todo o carinho e apoio. Essa vitória é nossa!

Agradeço ao Prof. Dr. Gilvan Yogui pela orientação e ensinamentos ao longo desses cinco anos de OrganoMar. Obrigada por me apresentar o fascinante mundo da geoquímica marinha. Também agradeço ao Lino Rojas pela coorientação e ajuda durante todas as análises realizadas. Obrigada pela paciência e pela disponibilidade em me ajudar. Aproveito para agradecer a todos os colegas que fazem parte do OrganoMar. Em especial, agradeço Daywison Silva pela ajuda na reta final desse trabalho.

Agradecimento a M.Sc Ítala Lima pela coleta das amostras de óleo de Itapuama que fazem parte deste trabalho. Assim como agradeço à prof. Dra. Beatrice Ferreira, bem como ao Programa Ecológico de Longa Duração Tamandaré Sustentável (PELD-TAMS) pelas coletas de óleo do Mamucabas que fizeram parte desse trabalho.

De maneira bem especial, agradeço a Beatriz Roldan e Gustavo Jannuzzi que foram dois irmãos que Recife me presenteou. Vocês foram essenciais durante esse período. Obrigada por todas os momentos, sou muito grata pela nossa amizade. Aproveito para agradecer aos demais amigos de curso que me acompanharam nessa jornada.

Agradecimento especial ao meu namorado Danylo Lima pela paciência nessa reta final e por todo apoio e companheirismo. Obrigada a Annanda Lima, Antônio Soares e Dadiane Lima. O apoio e incentivo de vocês é muito importante para mim.

Agradeço ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportando 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 Paulo Estevão, pela formação na especialidade do programa.

Um obrigada especial a Daniele Mallmann por ser a minha maior referência na oceanografia. Muito obrigada pelos ensinamentos. O estágio na Coordenadoria de Gestão Ambiental Portuária de SUAPE foi uma realização pessoal e profissional que me proporcionou uma infinidade de experiências e aprendizados. Obrigada a Danielle Cássia, serei eternamente grata pela oportunidade.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a mim. Obrigada pela persistência e pela determinação. Parabéns por concluir uma etapa tão sonhada, por realizar o seu sonho de se tornar oceanógrafa.

## RESUMO

No segundo semestre de 2019, a maior parte da costa da Região Nordeste (incluindo o litoral de Pernambuco) foi atingida pelo mais extenso derrame de óleo já reportado no Brasil. Esse óleo, ainda encontrado nos ecossistemas impactados, pode causar efeitos negativos ao meio ambiente e aos seres humanos. Com o objetivo de estudar a degradação desse óleo ao longo do tempo, este trabalho caracterizou e avaliou o intemperismo natural em fragmentos de óleo coletados em um costão rochoso (Itapuama) e no leito de um rio (Mamucabas), na costa de Pernambuco até dois anos após o evento. Para isso, as amostras de óleo foram processadas em laboratório e injetadas em sistema de cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massas para determinar as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Comparando as amostras de óleo coletadas foi possível identificar uma redução na concentração dos HPAs totais ao longo do tempo, particularmente no primeiro ano pós-evento. No costão rochoso a concentração total de HPAs diminuiu de  $8368 \mu\text{g g}^{-1}$  para  $2893 \mu\text{g g}^{-1}$  no primeiro ano após o derrame, e para  $1484 \mu\text{g g}^{-1}$  após quase dois anos. Já na foz do rio, os HPAs totais variaram de  $11416 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $1741 \mu\text{g g}^{-1}$ . Através da interpretação dos compostos individualmente, foi possível determinar que os HPAs mais leves foram mais facilmente perdidos em função dos processos de intemperismo. Os compostos com menor grau de alquilação também foram mais facilmente perdidos. Desta forma, aumentou a contribuição dos compostos mais pesados e mais tóxicos para o somatório de HPAs. Este estudo também permitiu caracterizar o intemperismo de amostras expostas a diferentes condições intempéricas. Neste caso, as amostras aderidas a um costão rochoso em Itapuama sofreram maior degradação ao longo do tempo do que quando comparadas a fragmentos de óleo que foram enterrados na foz do Rio Mamucabas. Assim, pode-se afirmar que o enterramento do óleo conseguiu preservá-lo por mais tempo. Esses resultados são importantes para entender como o óleo tem se comportado dois anos após o acidente, podendo ser usado para embasar futuras pesquisas sobre seu intemperismo e políticas públicas com medidas de mitigação para as áreas atingidas pelo mais extenso derrame de óleo do Atlântico Sul.

**Palavras-chave:** petróleo; cromatografia; hidrocarboneto policíclico aromático; degradação;

## ABSTRACT

In late 2019 the northeastern coast of Brazil was impacted by the most extensive oil spill ever reported in the South Atlantic. Oil pellets still have been found on impacted ecosystems and may cause negative effects to the environmental and the man. This study investigated weathering of oil over time at two distinct geological environments in the coast of Pernambuco: a rocky shore (Itapuama) and a river mouth (Mamucabas Creek). Oil samples were processed in the laboratory and injected into a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS) for analyzing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In both study areas, concentration of total PAHs decreased over time, particularly in the first year post event. Low molecular weight PAHs were lost at a greater extent from remaining oil due to weathering processes. Lesser alkylated PAHs were also lost at a greater extent. As a consequence, the more toxic high molecular weight PAHs increased their proportion in the remaining oil residue. About two years post spillage, samples collected from oil patches on a rocky shore (Itapuama) were more weathered than oil pellets collected from the bottom of a river mouth (Mamucabas Creek). Thus, burial of oil seems to preserve it for a longer time. These findings are important for understanding the natural oil weathering two years after spill. In addition, it is a baseline for future long term research on oil weathering, and serves as a support for public policy actions in sites impacted by the most extensive oil spill ever reported in the South Atlantic.

**Keywords:** petroleum; chromatography; polycyclic aromatic hydrocarbon

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMP	Área Marinha Protegida
APA	Área de Proteção Ambiental
APACC	Área de Proteção Ambiental Costa dos Corais
CEM	Centro de Estudos do Mar
Dr.	Doutor
Dra.	Doutora
HMW	<i>High Molecular Weight</i> (Alto peso molecular)
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IOUSP	Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo
LABMAM	Laboratório de Estudos Marinho e Ambientais
LabQOM	Laboratório de Química Orgânica Marinha
LMW	Low Molecular Weight (Baixo peso molecular)
MS	Mass Spectrometer (Espectrômetro de massas)
MSc	Mestre
NIST	National Institute of Standards and Technology
PARNA	Parque Nacional Marinho
PI	Padrão Interno
PICG	Padrão Interno Cromatográfico
PELD-TAMS	Programa Ecológico de Longa Duração Tamandaré Sustentável
PNMFT	Parque Natural Municipal do Forte de Tamandaré
PUC-RIO	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
SIM	Selected Ion Monitoring
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFPR	Universidade Federal do Paraná

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.2 O PETRÓLEO .....	11
1.3 FONTES DE PETRÓLEO PARA O AMBIENTE MARINHO.....	11
1.4 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO NO AMBIENTE MARINHO.....	12
1.5 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	13
1.6 O DERRAME DE ÓLEO NO LITORAL BRASILEIRO EM 2019 .....	14
1.6.1 Impactos ambientais.....	15
1.6.2 Impactos socio-econômicos.....	15
<b>1.7 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DO INTEMPERISMO DO ÓLEO DE 2019 .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>17</b>
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>18</b>
3.1 ÁREA DE ESTUDO .....	18
3.1.1 Cabo de Santo Agostinho .....	19
3.1.2 Tamandaré.....	20
3.2 AMOSTRAGEM.....	21
3.2.1 Itapuama .....	21
3.2.2. Tamandaré.....	21
3.3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS EM LABORATÓRIO.....	22
3.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	23
3.4.1 OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA .....	23
3.4.2 PARÂMETROS ANALÍTICOS .....	25
3.4.3 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS ANALITOS DE INTERESSE.....	25
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>26</b>
4.1 ITAPUAMA.....	27
4.2 MAMUCABAS .....	35
4.3 COMPARAÇÃO ENTRE AS ÁREAS DE ESTUDO.....	41
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	<b>44</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>45</b>
<b>ANEXO A</b> .....	<b>51</b>
<b>ANEXO B</b> .....	<b>58</b>
<b>ANEXO C</b> .....	<b>63</b>
<b>ANEXO D</b> .....	<b>70</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.2 O PETRÓLEO

O petróleo é um combustível fóssil que ainda é a principal fonte de energia da sociedade humana em todo o planeta, sendo uma fonte não renovável e finita. A economia mundial é bastante dependente dos seus derivados, como gasolina, diesel e gás de cozinha (BÍCEGO et al., 2008; SADOVIK, 2022). Dentre as diversas aplicações da indústria petroquímica, inclui-se a produção de plástico, tecidos, calçados, cosméticos e outros. Apesar da sua ampla aplicação e importância social, política e econômica, o petróleo traz riscos tanto ao meio ambiente quanto aos seres humanos. Esses riscos são devido à sua composição química.

O petróleo é formado a partir de processos geoquímicos derivados da matéria orgânica de origem biológica, sendo constituído em sua maioria por hidrocarbonetos que representam aproximadamente 97% da sua composição química (BÍCEGO et al., 2008). A origem geológica do petróleo interfere nessa composição, visto que a proporção de diferentes grupos de compostos específicos varia de acordo com sua bacia de formação (OVERTON et al., 2022).

A composição química do petróleo pode ser dividida em quatro grupos considerando sua solubilidade em água. Do menos solúvel ao mais solúvel, são eles: hidrocarbonetos saturados (compostos por carbono e hidrogênio com ligações saturadas), hidrocarbonetos aromáticos (compostos por estrutura cíclica benzênica de carbono e hidrogênio, podendo ter cadeias saturadas), resinas (estruturas cíclicas de carbono, hidrogênio e um ou mais heteroátomo) e asfaltenos (moléculas maiores e mais complexas que as resinas) (NASEM, 2022). A fração mais tóxica desses hidrocarbonetos é conhecida como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e tipicamente representam 0,2 a 7% do petróleo bruto (NRC, 2003).

### 1.3 FONTES DE PETRÓLEO PARA O AMBIENTE MARINHO

Existem diversas fontes de introdução de petróleo para o ambiente marinho. NASEM (2022) apresentou uma estimativa quantitativa das fontes de aporte de petróleo e derivados no ambiente marinho dos Estados Unidos entre 2010 e 2019. São elas: fonte natural (sem incluir gás natural) – 100.000 t/ano; extração de petróleo (incluindo o acidente da Deepwater Horizon) – 66.550 t/ano; transporte de petróleo 818 t/ano; consumo de petróleo 1.200.399 t/ano. A introdução do petróleo de forma contínua e em pequena escala (ex.: deposição atmosférica e infiltração natural) tem um efeito diferente dos derramamentos acidentais, que podem ocorrer com diferentes volumes e intervalos de tempo (NASEM, 2022). Segundo Bícego et al. (2008) as principais causas de vazamento de petróleo de pequeno e médio porte no Brasil são operações de carga e descarga e abastecimento. Já vazamentos de grande porte são, geralmente, causados por encalhes e colisões. A Tabela 1 apresenta o histórico de acidentes envolvendo derramamento de petróleo no Brasil entre os anos 1999 e 2019. Na Baía de Guanabara (Rio de Janeiro) existe um histórico de aporte crônico de petróleo e casos corriqueiros de acidente com derramamento de óleo de pequeno porte (BÍCEGO et al., 2008). Entretanto, a ruptura de uma tubulação em 2000 causou um vazamento de médio-grande porte, derramando 1.300 m<sup>3</sup> de óleo combustível na baía (BÍCEGO et al., 2008). No Porto de Itaqui (Maranhão), uma falha no

abastecimento de um navio foi responsável pelo derrame de 5.000 m<sup>3</sup> de óleo (MATOS et al., 2019). Acidentes envolvendo embarcação também ocasionam derrames, como o ocorrido em 2000 no Canal de São Sebastião (São Paulo). Na época, uma embarcação colidiu com o píer e derramou cerca de 83 m<sup>3</sup> de óleo na zona costeira, atingindo áreas de praia, manguezal e costão rochoso (MENICONI et al., 2002). Outros derivados do petróleo também constam no histórico brasileiro recente. Em 2001, houve o derramamento de 5.000 m<sup>3</sup> de nafta em Paranaguá e três anos depois houve a explosão de um navio que derramou 500 t de óleo combustível (BÍCEGO et al., 2008). A perfuração de um poço na Bacia de Campos (Rio de Janeiro) em 2011 foi responsável pelo vazamento de 590 m<sup>3</sup> de petróleo, um vazamento considerado de grande porte (MATOS et al., 2019). Em 2015, um terminal no Porto de Santos se incendiou durante nove dias e seus resíduos foram despejados no ambiente estuarino. O derrame de óleo mais recente impactou as costas das regiões Nordeste e Sudeste em 2019, sendo também o maior em extensão no Brasil com mais de 6.435 m<sup>3</sup> de óleo + resíduos recolhidos pelo governo (REDDY et al., 2022).

Tabela 1. Histórico dos acidentes envolvendo derrame de petróleo ocorridos ao longo da costa brasileira entre 1999 e 2019. Fontes: BÍCEGO et al. (2008), MATOS et al. (2019); MENICONI et al. (2002); REDDY et al. (2022).

Ano	Local	Volume derramado (m <sup>3</sup> )	Material derramado	Evento
1999	Porto de Itaqui (Maranhão)	2.000	Óleo	Falha em uma tubulação de óleo
2000	Baía de Guanabara (Rio de Janeiro)	1.300	Óleo combustível	Ruptura de uma tubulação
2000	Porto de Itaqui (Maranhão)	5.000	Óleo	Falha em abastecimento de um navio
2000	Canal de São Sebastião (São Paulo)	83	Óleo combustível	Colisão de uma embarcação com um píer
2001	Complexo Estuarino de Paranaguá (Paraná)	5.000	Nafta	Vazamento de um navio
2004	Complexo Estuarino de Paranaguá (Paraná)	500.000	Óleo combustível	Explosão de um navio
2011	Bacia de Campos (Rio de Janeiro)	590	Petróleo	Vazamento de barris de petróleo de uma plataforma
2015	Santos	Desconhecido	Resíduo de combustível e produtos químicos	Incêndio em um terminal que durou 9 dias
2019	Nordeste e sudeste brasileiro	6.435	Óleo	Maior derramamento de óleo em extensão no litoral brasileiro

#### 1.4 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE PETRÓLEO NO AMBIENTE MARINHO

Ao ser derramado em ambiente marinho, o óleo pode sofrer diversos processos físicos, biológicos e químicos que alteram sua composição original e o degradam (LI et al., 2021). Logo após o derrame de um óleo típico (isto é, menos denso que a água do mar) acontece seu espalhamento na superfície do oceano, isto é, uma expansão

horizontal que afeta a posição da mancha e depende de suas propriedades físicas como densidade, viscosidade e tensão superficial (SZEWCZYK, 2006). Espalhamento, evaporação, dissolução e emulsificação são processos que ocorrem nos momentos iniciais do derrame de um óleo típico, enquanto biodegradação, foto-oxidação e sedimentação ocorrem mais lentamente (a partir de uma semana até vários meses) (KERAMEA et al., 2021; LI et al., 2021). A evaporação remove a fração mais volátil do óleo, aumentando a sua viscosidade e diminuindo sua toxicidade (BÍCEGO et al., 2008; LI et al., 2021; WEIS, 2015). A taxa de evaporação é influenciada pela velocidade do vento, propriedades físicas do óleo, superfície da mancha, pressão de vapor, espessura da mancha, temperatura e radiação solar, sendo responsável pela perda de 40 a 75% do volume de um óleo típico em casos de derrame (BÍCEGO et al., 2008; SZEWCZYK, 2006). A dissolução remove os compostos de acordo com a sua solubilidade em água, mas também depende do espalhamento da mancha, da taxa de dispersão, da temperatura e turbulência da água (LOURENÇO et al., 2020; SZEWCZYK, 2006). A emulsificação é um processo complexo que forma emulsões de água em óleo, podendo conter de 20 a 80% de água e sendo capaz de modificar consideravelmente a densidade e a viscosidade do óleo (BÍCEGO et al., 2008; SZEWCZYK, 2006). Com a emulsificação do óleo, os compostos mais hidrossolúveis tendem a se dissolver na água. A biodegradação também remove preferencialmente os hidrocarbonetos menos saturados (LOURENÇO et al., 2020). A foto-oxidação atua preferencialmente nos hidrocarbonetos alquilados e é influenciada pela incidência da luz solar (SILVA et al., 2021). O óleo pode, também, aderir-se ao material particulado em suspensão na coluna de água, dependendo do grau de dispersão, turbidez da água e contaminação do ambiente costeiro (SZEWCZYK, 2006).

### 1.5 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os HPAs (fração mais tóxica do petróleo) possuem dois ou mais anéis benzênicos em sua estrutura, são quimicamente estáveis e de difícil degradação (BÍCEGO et al., 2008; NRC, 2003; WEIS, 2015). Esses compostos são hidrofóbicos e lipofílicos além de apresentar elevados pontos de fusão e ebulição e baixa pressão de vapor. Em função dessa baixa solubilidade em água, os HPAs tendem a se adsorver à matéria orgânica sedimentar. Logo, apresentam baixa taxa de evaporação e dissolução em ambientes aquáticos (OLIVEIRA, 2016). Quanto maior a massa molecular de um HPA, menor sua solubilidade em água e pressão de vapor (ALBERS, 2003). Porém, na água os compostos mais leves apresentam um maior risco por serem mais solúveis e, conseqüentemente, mais biodisponíveis, causando efeitos tóxicos (BÍCEGO et al., 2008). O número de anéis aromáticos também está diretamente relacionado com a tendência de causar câncer (carcinogenia), mutações genéticas (mutagenia) e má formação de fetos (teratogenia) (CABRAL, 2014; ELDOS et al., 2022; WEIS, 2015). Por conta dessas características, os HPAs já foram relacionados a efeitos deletérios em organismos aquáticos, incluindo o desenvolvimento de câncer e mutações em crustáceos, moluscos e peixes (ALBERS, 2003; BÍCEGO et al., 2008; CABRAL, 2014; KAMAL et al., 2004; NRC, 2003; OLIVEIRA, 2016; TUVIENKE, 1995; WEIS, 2015). A introdução dos HPAs no ambiente pode ser por meio da combustão (fonte pirolítica) de matéria orgânica e derivados de petróleo ou por meio do aporte direto de petróleo e seus derivados (fonte

petrogênica) (SOARES et al., 2020). Entre os HPAs estudados neste trabalho estão aqueles que fazem parte da lista elaborada pela USEPA (United States Environmental Protection Agency) com os 16 HPAs potencialmente tóxicos considerados prioritários em estudos ambientais (Tabela 2) (SANTOS, 2017; RESENDE, 2015).

Tabela 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) listados pela USEPA (Agência Americana de Proteção Ambiental).

<b>Composto</b>	<b>Número de anéis</b>
Naftaleno	2
Acenaftileno	3
Acenafteno	3
Fluoreno	3
Fenantreno	3
Antraceno	3
Fluoranteno	4
Pireno	4
Benzo[a]antraceno	4
Criseno	4
Benzo[b]fluoranteno	5
Benzo[k]fluoranteno	5
Benzo[a]pireno	5
Dibenzo[a,h]antraceno	5
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6
Benzo[ghi]perileno	6

Quando um HPA possui pelo menos um radical alquila, ele é chamado de HPA alquilado. Esse grupo alquilado é instável, sendo perdido facilmente durante a combustão (SAHA et al., 2009). Devido a isso, os grupos alquilas não são encontrados em grandes quantidades nos HPAs de origem pirolítica, mas são predominantes nos HPAs de origem petrogênica (SAHA et al., 2009).

## 1.6 O DERRAME DE ÓLEO NO LITORAL BRASILEIRO EM 2019

De agosto de 2019 a março de 2020, o litoral brasileiro foi impactado por um derrame de óleo que atingiu 11 estados das regiões Nordeste e Sudeste (IBAMA, 2019). Reddy et al. (2022) apontaram que este foi o maior acidente em extensão envolvendo derrame de óleo no Brasil. Além disso, Magris e Giarrizzo (2020) defenderam que o Brasil é um dos países mais vulneráveis a impactos ambientais e sociais oriundos de acidentes como este. Tal argumento está baseado no aumento do tráfego marítimo que aumentou a pressão sobre os ecossistemas e também no avanço nas operações de exploração e produção de petróleo e gás nas zonas costeiras e offshore do país (MAGRIS e GIARRIZZO, 2020). Até fevereiro de 2020

foram notificadas 159 ocorrências de animais oleados (vivos ou mortos) associados ao derrame de 2019, incluindo aves, mamíferos aquáticos, tartarugas marinhas e outros (IBAMA, 2020). Soares et al. (2020) destacaram que esse acidente apresentou particularidades que dificultaram sua comparação com outros casos de derramamento de petróleo, seja pelas características do derrame, das regiões atingidas, do número de unidades de conservação afetadas ou pela ausência/falha nas medidas tomadas pelo governo federal. A chegada do óleo na costa brasileira causou elevados riscos à biota, à sociedade e à economia (ARAÚJO et al., 2020; BONTEMPO et al., 2022; CÂMARA et al., 2021; LIMA, 2022; LOURENÇO et al., 2020). Sabe-se que, apesar de ter se espalhado por grande parte da costa brasileira, as manchas de óleo são provenientes da mesma fonte (LOURENÇO et al., 2020). Zacharias et al. (2021) estimou o volume inicial de óleo derramado entre 5.000 e 12.500 m<sup>3</sup>. A hipótese desses autores é que o derramamento foi causado por problemas de fluviabilidade em um petroleiro, fato que teria resultado na perda de parte da sua carga. Após o derramamento, o óleo pode começar a sofrer alterações físicas e químicas, isto é, intemperismo por processos bióticos e/ou abióticos (STOUT e WANG, 2007; OLIVEIRA, 2020). Lourenço et al. (2020) afirmou que o óleo que chegou à linha de costa teve pouca exposição à atmosfera e ainda apresentava hidrocarbonetos alifáticos leves, indicando que não havia sido intemperizado de maneira significativa. Parte do óleo que chegou às praias ficou associado ao sedimento, podendo eventualmente ser disponibilizado para a coluna de água.

#### 1.6.1 Impactos ambientais

O óleo derramado em 2019 atingiu duas unidades de conservação que são altamente vulneráveis a impactos ambientais: a Área de Proteção Ambiental (APA) Costa dos Corais e o Parque Nacional Marinho (PARNA) dos Abrolhos (SOARES et al., 2020). Ambas possuem um importante papel tanto para a manutenção da biodiversidade como de bens e serviços ecossistêmicos (SOARES et al., 2020). Logo após o evento, Magris e Giarrizzo (2020) já haviam demonstrado preocupação com as chances de contaminação recorrente ao longo do tempo. Isso porque o óleo depositado no sedimento marinho é influenciado por eventos naturais (ex.: passagem de frentes meteorológicas) que podem disponibilizá-lo novamente na coluna de água, oferecendo risco para essas unidades de conservação.

Soares et al. (2020) mencionaram a fragmentação do óleo e a sua introdução na teia alimentar marinha, constatando que micropartículas de óleo são capazes de acumular em diferentes níveis tróficos (ex.: ovos e estágios larvais, peixes, moluscos, crustáceos, etc). Além disso, também foi relatada a presença do óleo em animais migratórios e espécies ameaçadas, aumentando a preocupação com problemas ecológicos e socioeconômicos (SOARES et al., 2020).

#### 1.6.2 Impactos socio-econômicos

O derrame do óleo também afetou o comércio de pescado e o turismo, paralisando as atividades e gerando desemprego (ARAÚJO et al., 2020). A venda de mariscos, ostras, mexilhões e caranguejos teve uma queda entre 80 a 100% no estado de Pernambuco entre a segunda quinzena de outubro e a primeira semana de novembro de 2019 (ARAÚJO et al., 2020). Além desses efeitos econômicos e da exposição ao óleo durante as atividades de limpeza da linha de costa, os pescadores artesanais também ficaram vulneráveis ao desenvolvimento de distúrbios de saúde

mental (PENA et al., 2020) que foram agravados pela subsequente pandemia de Covid-19 (ZACHARIAS et al., 2021).

Câmara et al. (2021) estudaram a vulnerabilidade socioeconômica em alguns locais atingidos pelo óleo. Em seu estudo, os autores contabilizaram 53 localidades em 12 cidades em Pernambuco que foram atingidas pelo óleo. Por conta da falta de medidas de gestão, estratégias de resposta e aplicação de políticas públicas, essas localidades sofreram efeitos mais graves e de longo prazo (SOARES et al., 2020). Diversas falhas na conduta do governo foram citadas por Pena et al. (2020). Dentre elas, pode-se destacar: a não instalação de um gabinete de crise sanitária, a não disponibilização de serviços de urgência e atenção básica, a falta de apoio financeiro a laboratórios que pudessem avaliar a qualidade do pescado, a falta de capacitação dos profissionais de saúde, dentre outros. As diversas falhas na tomada de decisão por parte do governo levaram à mobilização de mutirões de voluntários para a realização da limpeza das áreas afetadas pelo derrame do óleo. O despreparo do governo e suas ações ineficientes e demoradas deram espaço para que a população, sem nenhuma instrução e sem material de segurança necessário, trabalhasse na retirada do óleo com as próprias mãos.

#### 1.7 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DO INTEMPERISMO DO ÓLEO DE 2019

A investigação do intemperismo do óleo após a chegada das grandes manchas na costa brasileira em outubro de 2019 é fundamental para entender o impacto de longo prazo nos ecossistemas atingidos. Isso possibilita estudar como está ocorrendo a perda dos seus compostos mais tóxicos a partir de processos de intemperismo natural e como a composição desse óleo está sendo alterada. Tendo conhecimento dessas informações, será possível planejar medidas mitigatórias mais eficazes e que considerem o comportamento dos compostos tóxicos presentes nesse óleo diante dos processos de degradação ao longo do tempo.

## **2. OBJETIVO**

Este trabalho teve como objetivo investigar as alterações ocorridas ao longo do tempo na composição de HPAs em amostras de óleo coletadas em duas áreas distintas (costão rochoso de Itapuama no Cabo de Santo Agostinho e desembocadura do Rio Mamucabas em Tamandaré) do litoral sul de Pernambuco, que foram diretamente impactadas pelo derramamento de óleo ocorrido em 2019.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 ÁREA DE ESTUDO

Este estudo investigou amostras de óleo coletadas em duas áreas da costa de Pernambuco que foram bastante atingidas pelo derrame ocorrido no segundo semestre de 2019. As amostragens foram feitas no costão rochoso localizado no limite sul da Praia de Itapuama (município de Cabo de Santo Agostinho) e na foz do Rio Mamucabas (município de Tamandaré) (Figura 1). O clima do litoral sul de Pernambuco é caracterizado por dois períodos sazonais distintos: uma estação seca de setembro a fevereiro e outra chuvosa de março a agosto (APAC, 2023).



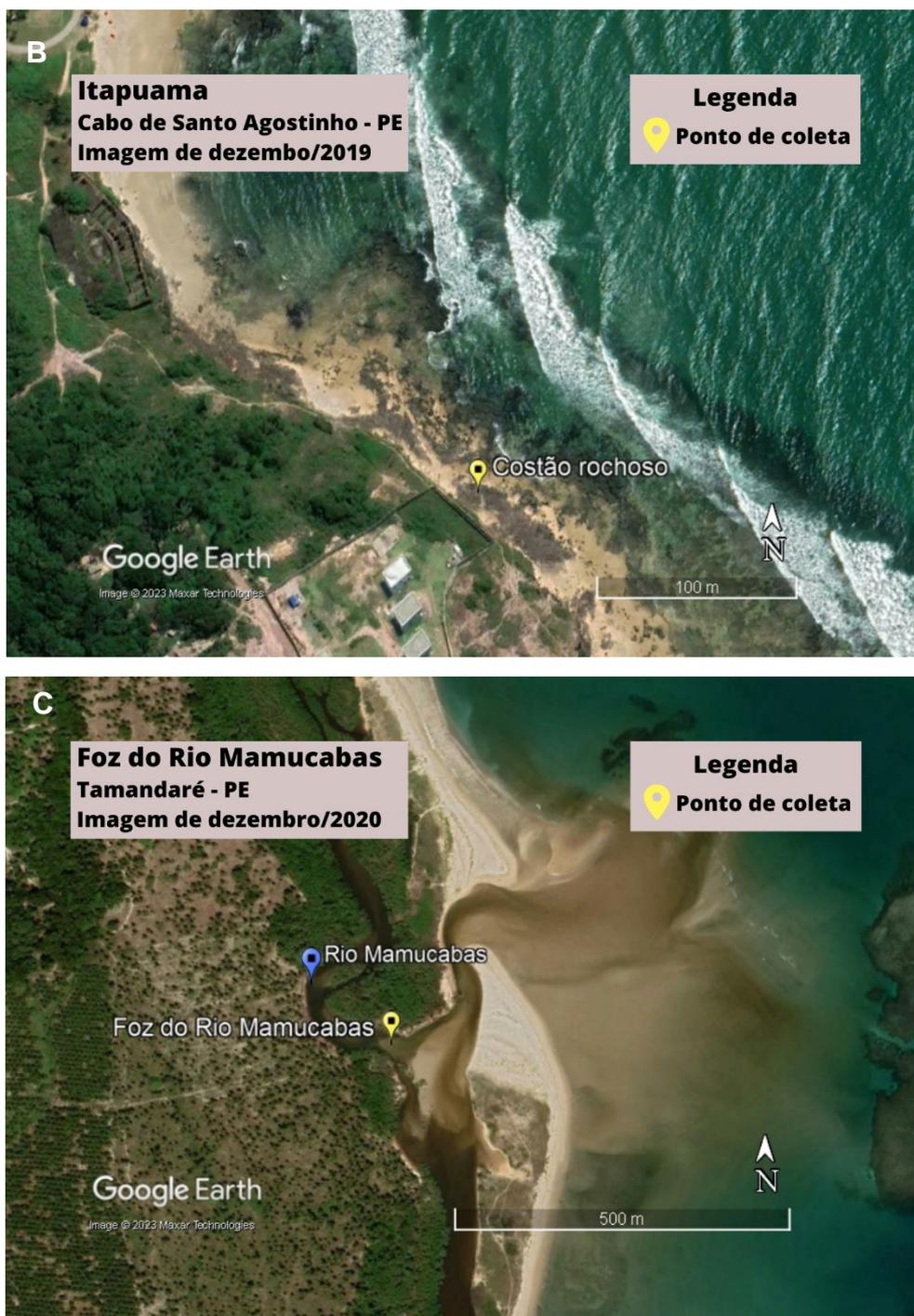


Figura 1. (A) Localização dos municípios de Cabo de Santo Agostinho e Tamandaré no litoral de Pernambuco. (B) Área de estudo na Praia de Itapuama (Cabo de Santo Agostinho) com a identificação do costão rochoso no qual foram coletadas as amostras de óleo. (C) Área de estudo na Praia da Boca da Barra (Tamandaré) com a identificação da desembocadura do Rio Mamucabas, local onde foram coletadas as amostras de óleo.

### 3.1.1 Cabo de Santo Agostinho

O clima do município de Cabo de Santo Agostinho é caracterizado por dois períodos sazonais distintos: uma estação seca de setembro a fevereiro e outra chuvosa de março a agosto (APAC, 2023). As amostragens foram realizadas em um costão rochoso impregnado com óleo. Na Figura 1b é possível visualizar a localização

desse costão no limite sul da Praia de Itapuama. Na Figura 2 é possível observar manchas de óleo aderido ao costão rochoso (setas vermelhas). Em períodos de maré alta, parte desse costão rochoso fica submerso na água do mar.



Figura 2. Manchas de óleo impregnadas nas rochas localizadas no limite sul da Praia de Itapuama, município de Cabo de Santo Agostinho (PE). As setas vermelhas indicam a localização de manchas de óleo. A régua vermelha possui 30 cm e foi posicionada para ter uma escala do tamanho real da mancha. Fonte: LIMA (2022)

A primeira mancha de óleo chegou na Praia de Itapuama no dia 24 de outubro de 2019 (IBAMA, 2019). O município do Cabo de Santo Agostinho foi o mais afetado durante o evento no estado de Pernambuco (Bontempo et al., 2022). Ao longo da sua linha de costa foram recolhidas aproximadamente 1.032 toneladas de óleo misturado com outros resíduos (ex.: areia). As fraturas nas rochas favoreceram a incrustação do óleo neste costão rochoso (Figura 2) (BONTEMPO et al., 2022). Essa é uma região de grande importância para o turismo e para a pesca artesanal locais (LIMA, 2022).

### 3.1.2 Tamandaré

Semelhante ao Cabo de Santo Agostinho, o clima do município de Tamandaré é caracterizado por dois períodos sazonais distintos: uma estação seca de setembro a fevereiro e outra chuvosa de março a agosto (APAC, 2023). O litoral de Tamandaré está inserido na Área de Proteção Ambiental Costa dos Corais (APACC). No município também há uma unidade de proteção integral, o Parque Natural Municipal do Forte de Tamandaré (PNMFT) (GRANDE, 2018). Tais fatos reforçam a importância de estudar o óleo que chegou na foz do Rio Mamucabas, que está inserida na APACC.

Tamandaré foi o segundo município de Pernambuco mais impactado pelo evento de 2019. Ao longo da sua linha de costa, o governo de Pernambuco recolheu mais de 200 toneladas de óleo misturado com resíduos. Os primeiros fragmentos de óleo chegaram em Tamandaré no dia 7 de setembro de 2019 (IBAMA, 2019). Entretanto, grandes manchas de óleo entraram no estuário do Rio Mamucabas somente na segunda quinzena de outubro de 2019. Em meio ao processo de limpeza da área, uma parte desse óleo foi enterrada no leito do rio devido ao contínuo transporte de sedimento pelas correntes de maré e pela própria corrente de vazão do rio. Esse óleo permaneceu enterrado até eventualmente aflorar na superfície em função de processos erosivos. Na desembocadura do Rio Mamucabas, os fragmentos de óleo investigados no presente estudo foram coletados sobre o sedimento no leito do rio.

## 3.2 AMOSTRAGEM

### 3.2.1 Itapuama

Em Itapuama, o óleo estava aderido ao costão rochoso (Figura 3a). As amostras foram coletadas pela pesquisadora M.Sc. Ítala Lima da Universidade Federal de Pernambuco. A coleta foi feita com o auxílio de uma colher de aço inoxidável e o óleo foi armazenado em um recipiente de alumínio, ambos previamente limpos (Figura 3b). As amostragens foram realizadas entre dezembro de 2019 e maio de 2022, contemplando períodos de estiagem e chuvoso. No total foram coletadas 5 amostras de óleo em triplicata e 6 em duplicata nesse interstício de 30 meses após o evento.

O costão rochoso de Itapuama fica parcialmente submerso durante a maré alta. Em tese, neste período, o óleo estaria mais suscetível à ação física de ondas e processos bioquímicos, como dissolução, emulsificação e biodegradação. Em contrapartida, durante a maré baixa o óleo permaneceria mais exposto à radiação solar, favorecendo processos como evaporação e foto-oxidação (RADOVIC et al., 2014). As amostras foram coletadas na mesma área, mas não necessariamente na mesma mancha. Em cada mês, as amostras foram coletadas em triplicata e a interpretação dos dados foi feita com base na concentração média.

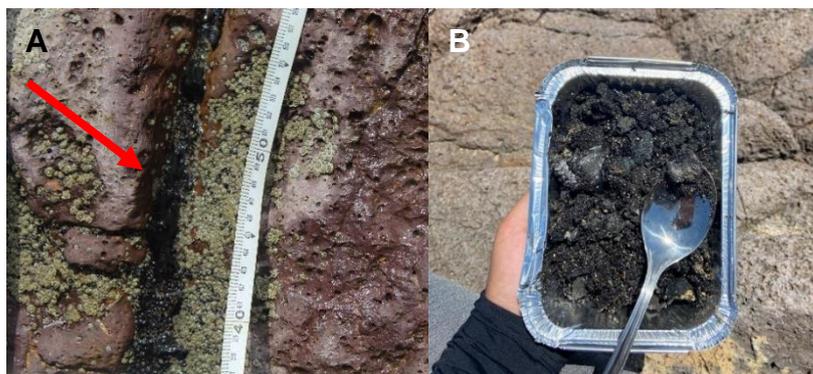


Figura 3. Óleo aderido à superfície do costão rochoso da Praia de Itapuama, município do Cabo de Santo Agostinho (PE): (A) costão rochoso com óleo; (B) óleo coletado em bandeja de alumínio. A seta vermelha indica a localização da mancha de óleo. A fita métrica foi usada para servir como escala e mede cerca de 20 cm. Fonte: LIMA (2022).

### 3.2.2. Tamandaré

A primeira coleta de óleo na desembocadura do Rio Mamucabas foi realizada na época de chegada das grandes manchas em outubro de 2019. As amostragens subsequentes foram realizadas a partir da coleta de fragmentos de óleo expostos no leito do rio na região de sua foz. Esses fragmentos foram coletados entre outubro de 2019 e novembro de 2021, totalizando um período de 26 meses pós-evento. No total foram coletadas 14 amostras de óleo nesse interstício de tempo. O óleo, que provavelmente permaneceu enterrado, teria ficado totalmente protegido da luz solar e parcialmente das intempéries químicas, físicas e biológicas. Essas amostragens foram realizadas durante as baixamares de sizígia e em épocas particularmente associadas com processos erosivos que alteravam a morfologia da foz do rio, expondo fragmentos de óleo. Após a coleta, os fragmentos foram armazenados em recipiente

de vidro previamente limpo. Neste caso, as amostras não foram coletadas em réplicas. Todas as amostras foram coletadas pela Dra. Beatrice Ferreira do Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, com apoio do Projeto Ecológico de Longa Duração Tamandaré Sustentável (PELD-TAMS).

### 3.3 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS EM LABORATÓRIO

Em laboratório, as amostras de óleo foram diluídas com base na metodologia descrita em Lourenço et al. (2020). Aproximadamente 1 g de óleo (incluindo outros resíduos) foi pesado em balança analítica (Figura 4) e dissolvido em diclorometano. Dessa mistura da amostra com diclorometano foi retirada a parte líquida solúvel para aferição em um balão volumétrico de 10 mL. O sedimento que restou no béquer, quando seco, foi pesado para estimar o percentual de material não solúvel (ex.: areia, concha, etc.) na amostra.

$$\text{Peso do óleo} = \text{peso do óleo com interferentes} - \text{peso do sedimento seco}$$

Tendo o conhecimento da massa de óleo, foi feita uma segunda diluição também em um balão de 10 mL. O volume utilizado da primeira diluição foi calculado com base no peso do óleo de cada amostra e considerou o princípio das proporções constantes ( $V_1 C_1 = V_2 C_2$ ).

$$\text{Volume da primeira solução} = \frac{C_2 \times V_2}{C_1}$$

A concentração da primeira solução ( $C_1$ ) ( $\text{mg mL}^{-1}$ ) foi a massa do óleo, em gramas, vezes 100, para converter para microgramas. A concentração da segunda diluição ( $C_2$ ) foi  $5 \text{ mg mL}^{-1}$ , definido previamente. O volume da segunda solução ( $V_2$ ) foi o volume do balão volumétrico (10 mL).

Por fim, 1 mL da segunda solução foi transferido para um *vial* âmbar no qual também foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  dos padrões internos (PI) de HPAs deuterados (acenafteno- $\text{D}_{10}$ , fenantreno- $\text{D}_{10}$  e criseno- $\text{D}_{12}$ ).

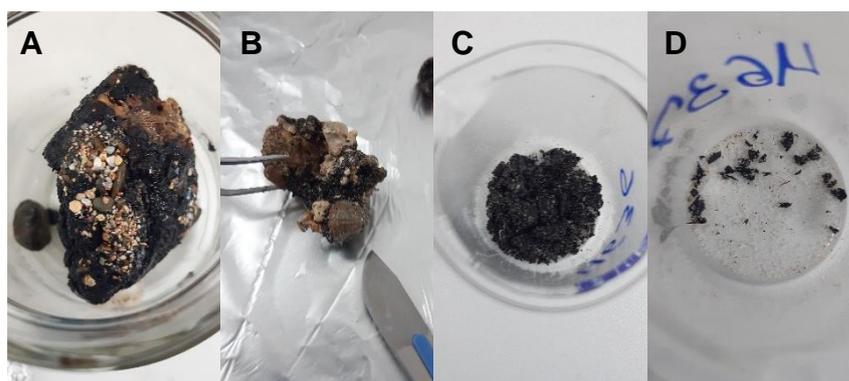


Figura 4. Amostras de óleo utilizadas no processo de diluição: (A) óleo agregado ao sedimento e a material biológico; (B) óleo agregado ao sedimento; (C) e (D) óleo (+ interferentes) pesado em balança analítica, antes da diluição em diclorometano.

A fim de eliminar resinas, asfaltenos e outros interferentes, esses extratos foram purificados através de cromatografia por adsorção em coluna, conforme a metodologia utilizada por Radovic et al. (2014). Resumidamente, uma pequena quantidade de fibra de vidro foi adicionada dentro de uma pipeta Pasteur para reter a fase estacionária na

mesma (Figura 5a). Em seguida, adicionou-se aproximadamente 0,5 g de sílica gel (desativada a 5% com água destilada livre de orgânicos) e aproximadamente 0,2 g de sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), nesta ordem. A sílica gel foi usada para reter interferentes apolares, enquanto o sulfato de sódio foi usado para reter água. A coluna cromatográfica foi lavada com n-hexano e, então, foi adicionado 1 mL do extrato de óleo (Figura 5b). Na sequência, a amostra foi eluída com 5 mL de uma mistura de diclorometano:n-hexano (1:1, v/v) (Figura 5c). O extrato purificado foi coletado em um tubo de centrífuga e concentrado até 1 mL em um sistema de evaporação em fluxo de nitrogênio (Figuras 5d e 5e). Em seguida, o extrato foi colocado em um *vial* âmbar no qual foram adicionados padrões internos cromatográficos (PICG) (fluoreno- $\text{D}_{10}$  e benzo(a)pireno- $\text{D}_{12}$ ). Os extratos foram armazenados em freezer a  $-22\text{ }^\circ\text{C}$  até a injeção nos instrumentos analíticos.



Figura 5. Purificação dos extratos de óleo: (A) coluna cromatográfica de adsorção montada em uma pipeta Pasteur com fibra de vidro, sílica gel (5% desativada) e sulfato de sódio; (B) eluição do extrato para purificação; (C) extrato purificado; (D) concentração do extrato purificado no evaporador em fluxo de nitrogênio; (E) extrato do óleo purificado e concentrado a 1 mL.

### 3.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

#### 3.4.1 Otimização de metodologia

Uma metodologia analítica foi otimizada para determinação de HPAs alquilados em sistema acoplado cromatógrafo a gás-espectrômetro de massas (MS) equipado com um quadrupolo do tipo quadrupolar. Primeiramente foi determinado quais grupos de alquilados seriam estudados. A partir disso, foi feita uma pesquisa para encontrar seus espectros de massas (obtidos em instrumento equipado com fonte de ionização de elétrons ajustada para quebrar moléculas com 70 eV de energia), bem como a faixa de tempo de eluição dos grupos de compostos escolhidos. Inicialmente, essa pesquisa foi feita na 11ª edição da biblioteca do National Institute of Standards and Technology (*NIST MS Search 2.0*), sendo possível encontrar os espectros de massas de diversos grupos selecionados. Informações sobre a janela de tempo de retenção de alguns grupos de HPAs alquilados foi conseguida a partir de comunicação pessoal com outros laboratórios de pesquisa: Dr. Arthur Scofield, do Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio); Dra. Satie Taniguchi, do Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IOUSP) e Dr. César Martins, do Centro de Estudos do Mar (CEM) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Também foram obtidas informações para a identificação dos

compostos a partir de perfis cromatográficos disponíveis na literatura especializada (VASSILAROS, et al., 1982; WANG, et al., 2003; YANG, et al., 2014; ZEIGLER, et al., 2008). Por fim, a injeção de um óleo de referência no modo *scan* foi essencial para a confirmação das informações preliminares provenientes da literatura e dos pesquisadores contactados. Desta forma foi possível compilar todas as informações necessárias para que o método de identificação de HPAs (já existente no laboratório) fosse ampliado para incluir também os compostos alquilados (Tabela 3).

Tabela 3. Faixa de tempos de retenção e íons *m/z* monitorados na identificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos alquilados. Os prefixos C1, C2, C3 e C4 indicam compostos com um, dois, três e quatro grupos metila. As faixas de tempo de retenção são válidas para as condições cromatográficas descritas no item 3.4.2 (Parâmetros analíticos). O *m/z* primário (quantitativo) está identificado como P1, enquanto o *m/z* secundário (qualitativo) está identificado como Q1. O percentual associado a Q1 reflete sua abundância relativa a P1 (arbitrariamente considerada como 100%).

Compostos alquilados	P1	P1 (%)	Q1	Q1 (%)	Faixa de eluição	
					Tempo inicial (min)	Tempo final (min)
C1 Naftalenos	142	100	141	84,6	6,60	7,36
C2 Naftalenos	156	100	141	72,3	8,10	8,90
C3 Naftalenos	170	100	155	85,3	9,65	10,85
C4 Naftalenos	184	100	169	76,7	11,30	13,20
C1 Fluorenos	165	100	180	90,7	12,40	12,90
C2 Fluorenos	179	100	194	52,0	14,15	15,45
C3 Fluorenos	193	100	208	70,0	16,40	18,10
C1 Fenantrenos + Antracenos	192	100	191	50,5	15,80	16,50
C2 Fenantrenos + Antracenos	206	100	191	52,9	17,90	18,80
C3 Fenantrenos + Antracenos	220	100	205	51,1	20,10	21,30
C4 Fenantrenos + Antracenos	234	100	219	56,8	21,30	23,10
C1 Fluorantenos + Pirenos	216	100	215	63,3	20,75	22,15
C2 Fluorantenos + Pirenos	230	100	229	19,6	22,70	24,00
C3 Fluorantenos + Pirenos	244	100	229	80,0	24,10	25,70
C1 Benzo[a]antracenos + Crisenos	242	100	241	24,6	25,25	25,95
C2 Benzo[a]antracenos + Crisenos	256	100	257	21,5	26,35	27,35

C3							
Benzo[a]antracenos + Crisenos	270	100	255	27,6	27,25	28,35	

### 3.4.2 Parâmetros analíticos

Para a determinação dos HPAs, todos os extratos foram injetados em um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies, modelo 7820A GC System) acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent Technologies, modelo 5975 series MSD) em modo SIM (*selected ion monitoring*). No forno do cromatógrafo foi utilizada a coluna capilar HP-5ms com as seguintes características: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme da fase estacionária. Esta é constituída por 5% de substituição de fenil na estrutura polimérica do arilenometilpolisiloxano. A injeção do extrato foi feita sem divisão de fluxo (*splitless*), com tempo de abertura da purga fixado em 0,5 min. A temperatura do injetor foi 300 °C, enquanto as temperaturas da fonte de íons e do quadrupolo no espectrômetro de massas foram 150 °C e 230 °C, respectivamente. O forno do cromatógrafo foi programado para uma temperatura inicial de 60 °C, com rampa de 15 °C min<sup>-1</sup> até 150 °C, seguida por rampa de 5 °C min<sup>-1</sup> até chegar em 220 °C e finalmente rampa de 10 °C min<sup>-1</sup> para chegar aos 300 °C (permanecendo nesta temperatura por 10 min). Assim, o tempo total de uma corrida é 45 minutos. Hélio (pureza: 99,999%) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,2 mL min<sup>-1</sup> na coluna cromatográfica. A operação do espectrômetro de massas foi feita com fonte de ionização por elétrons (energia de ionização: 70 eV).

### 3.4.3 Identificação e quantificação dos analitos de interesse

Além do método otimizado para HPAs alquilados, a identificação dos HPAs parentais foi baseada no espectro de massas e no tempo de retenção dos mesmos em soluções padrão certificadas. A quantificação foi feita a partir de padronização interna, a qual baseia-se na razão entre a área do pico de um analito de interesse e seu respectivo padrão interno (Resende, 2015). As curvas analíticas foram construídas a partir da injeção de seis soluções padrão com concentrações variáveis dos analitos de interesse. O critério de aceitação do ajuste da regressão linear foi um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual ou superior a 0,995. Os critérios de controle de qualidade foram baseados em programas analíticos internacionais (ex.: WADE e CANTILLO, 1994). O limite de quantificação foi de 0,2 µg g<sup>-1</sup>. A média e desvio padrão da recuperação dos padrões internos nas amostras consta na Tabela 4. Por apresentar média entre 40 e 120%, a recuperação dos PIs nas amostras foi considerada aceitável. As concentrações dos HPAs nas amostras estão expressas em micrograma de analito por grama de óleo (µg g<sup>-1</sup>).

Tabela 4. Média e desvio padrão da recuperação dos padrões internos (PIs) nas amostras.

Padrão Interno	Recuperação média (%)	Desvio padrão (%)
Acenafteno-D10	78,7	6,9
Fenantreno-D10	82,8	5,6
Criseno-D12	97,2	11,0

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a diluição inicial das amostras, o óleo foi separado dos resíduos (ex.: grãos de sedimento, fragmentos de carbonato de cálcio biogênico). Assim, foi possível calcular o percentual de resíduos e de óleo em cada amostra a partir de um método gravimétrico (Tabela 5). De forma geral, das 27 amostras coletadas, 22 apresentaram o percentual de resíduos maior do que 80%. Tanto as amostras coletadas no costão rochoso, como as coletadas no leito do Rio Mamucabas tiveram o óleo aderido à detritos, favorecendo o processo de biodegradação (CRUZ et al., 2012).

Tabela 5. Percentuais de óleo e resíduo nas amostras coletadas no costão rochoso de Itapuama (Cabo de Santo Agostinho) e na foz do Rio Mamucabas (Tamandarê).

Ponto de coleta	Meses de coleta	Percentual de resíduos na amostra (%)	Desvio padrão do percentual de resíduos na amostra	Percentual de óleo na amostra (%)	Desvio padrão do percentual de óleo na amostra
Itapuama	dez/19	89	-	11	-
Itapuama	set/20	90	0,4	10	0,0
Itapuama	out/20	85	0,3	15	0,0
Itapuama	nov/20	82	0,1	18	0,1
Itapuama	dez/20	84	0,2	16	0,1
Itapuama	jan/21	82	0,1	18	0,0
Itapuama	fev/21	83	0,1	17	0,0
Itapuama	abr/21	79	0,6	21	0,1
Itapuama	mai/21	86	0,1	14	0,0
Itapuama	jun/21	80	0,1	20	0,0
Itapuama	jul/21	83	0,1	17	0,1
Itapuama	ago/21	82	0,1	18	0,0
Itapuama	mai/22	78	0,8	22	0,1
Mamucabas	out/19	53	0,5	47	0,1
Mamucabas	fev/20	88	-	12	-
Mamucabas	mar/20	86	-	14	-
Mamucabas	abr/20	81	-	19	-
Mamucabas	jun/20	88	-	12	-
Mamucabas	jul/20	82	-	18	-
Mamucabas	ago/20	80	-	20	-
Mamucabas	set/20	87	-	13	-
Mamucabas	out/20	69	-	31	-
Mamucabas	nov/20	85	-	15	-
Mamucabas	dez/20	80	0,6	20	0,1
Mamucabas	jul/21	86	-	14	-
Mamucabas	ago/21	2	0,0	98	0,1

#### 4.1 ITAPUAMA

A Figura 6 apresenta a concentração média de HPAs totais em cada uma das 13 amostras coletadas no costão de Itapuama. Na média, percebe-se que o intemperismo natural do óleo não ocorreu de maneira uniforme e decrescente ao longo do período amostrado. Isso provavelmente deve-se ao fato de que o óleo coletado pertencia a diferentes manchas existentes no costão rochoso, e não a uma mesma mancha que passou pelos mesmos processos de intemperismo. Contudo, a Figura 6 permite visualizar uma grande diferença entre a concentração de HPA total entre o primeiro (dez/19) e o último (mai/22) mês de coleta, cujas concentrações médias foram 8368 e 1026  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 6). Isso é provavelmente devido ao intemperismo médio do óleo aderido ao costão rochoso de Itapuama ao longo dos 30 meses de período amostral. Este decréscimo já foi observado entre a primeira (dez/19) e a segunda (set/20) amostra coletada (Figura 6).

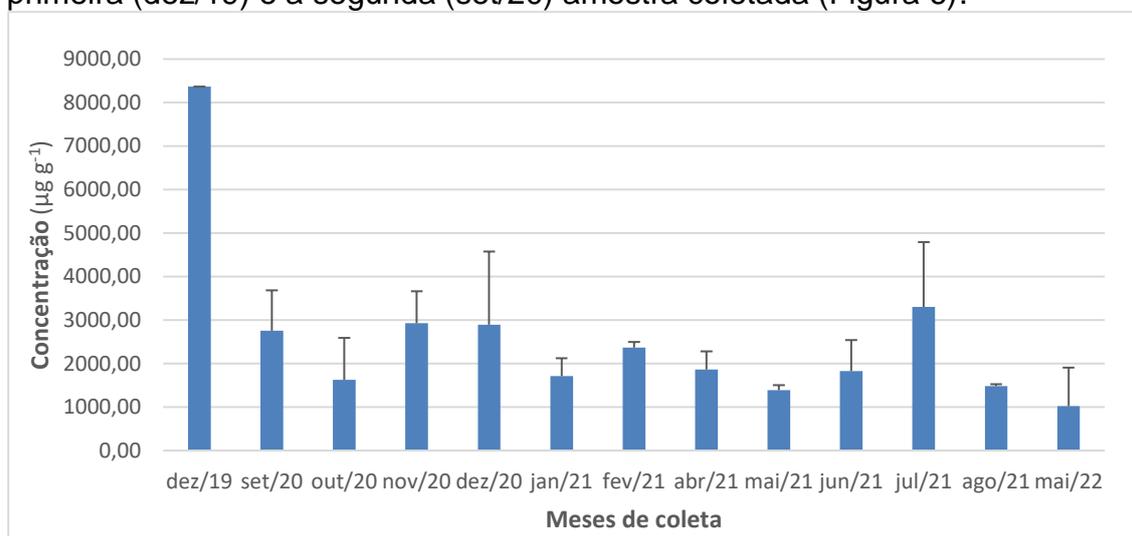


Figura 6. Concentração média ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras de óleo coletadas em Itapuama entre dezembro de 2019 e maio de 2022. As barras de erro correspondem ao desvio padrão. É importante notar que há uma diferença de 9 meses entre a primeira (dez/19) e a segunda (set/20) coleta, assim como também há uma diferença de 9 meses entre a penúltima (ago/21) e a última (mai/21) coleta.

Tabela 6. Concentração média ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras de óleo coletadas em Itapuama entre dezembro de 2019 e maio de 2022.

Mês de coleta	HPA total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
dez/19	8368
set/20	2760
out/20	1626
nov/20	2929
dez/20	2893
jan/21	1710
fev/21	2365
abr/21	1867
mai/21	1388
jun/21	1831
jul/21	3303
ago/21	1484

O intemperismo também foi observado através da distribuição relativa entre os grupos com diferentes números de anéis aromáticos (Figura 7). É evidente a maior contribuição de compostos leves (2 anéis) na amostra coletada em dezembro de 2019. As barras azul (2 anéis) representam cerca de 35% do total de HPAs naquela amostra. Já no óleo coletado em maio de 2022, é particularmente notável o baixo percentual de HPAs com 2 anéis aromáticos.

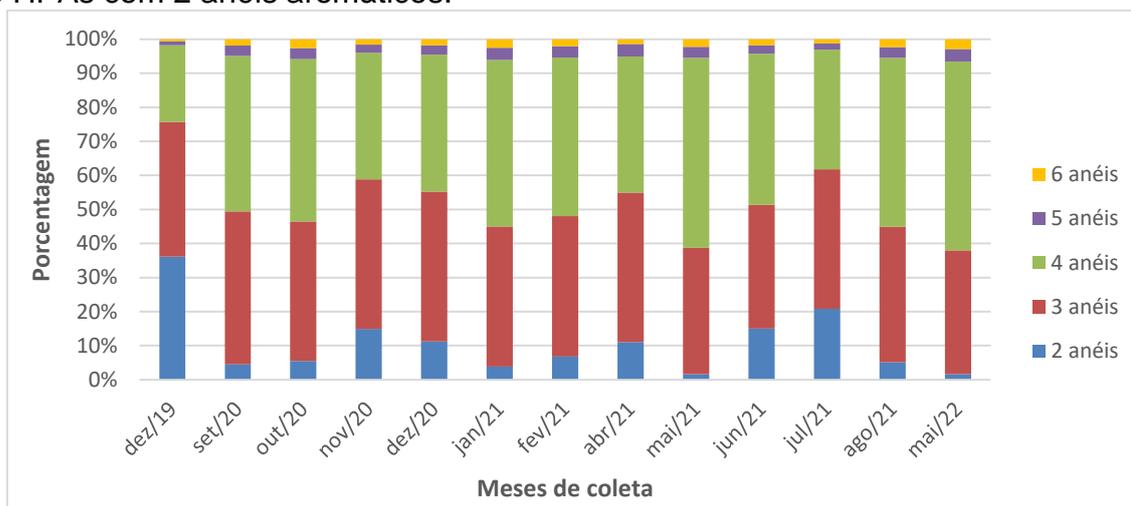


Figura 7. Contribuição relativa dos grupos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de acordo com o número de anéis presentes na estrutura molecular nas amostras coletadas em Itapuama. É importante notar que há uma diferença de nove meses entre a primeira (dez/19) e a segunda (set/20) coleta, assim como também há uma diferença de nove meses entre a penúltima (ago/21) e a última (mai/21) coleta.

Os hidrocarbonetos aromáticos constituem a fração do óleo mais sensível à foto-oxidação. Assim, sua análise individual possibilita uma observação mais detalhada a respeito das modificações sofridas por cada composto ao longo do tempo (RADOVIC, et al., 2014). Para cada mês de coleta foi feito um gráfico com as concentrações de todos os compostos analisados (ver Anexo A). Para fins de sumarização dos dados, alguns meses foram plotados na Figura 8. A escolha desses meses foi baseada no intervalo mais próximo de 12 meses que houve entre as coletas: dezembro de 2019, setembro de 2020, agosto de 2021 e maio de 2022.

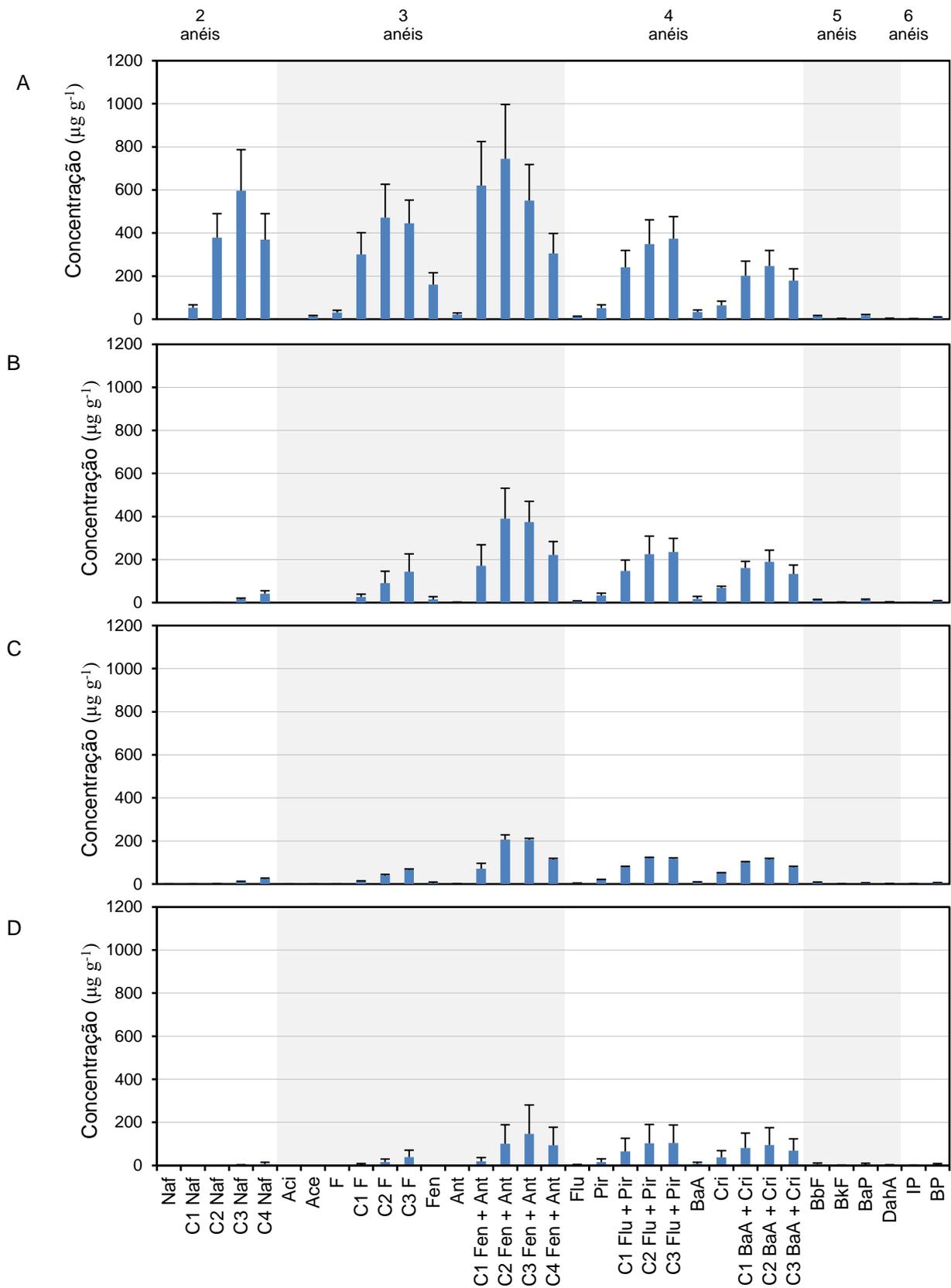


Figura 8. Concentração média de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras de óleo incrustado no costão rochoso de Itapua (PE) nos meses de (A) dezembro/2019, (B) setembro/2020, (C) agosto/2021 e (D) maio/2022. As barras de erro representam o desvio padrão. As siglas C1, C2,

C3 e C4 indicam o número de grupos metila na estrutura molecular. Legenda: Naf = naftaleno, Aci = acenaftileno, Ace = acenafteno, F = fluoreno, Fen = fenantreno, Ant = antraceno, Flu = fluoranteno, Pir = pireno, BaA = benzo[a]antraceno, Cri = criseno, BbF = benzo[b]fluoranteno, BkF = benzo[k]fluoranteno, BaP = benzo[a]pireno, DahA = dibenzo[a,h]antraceno, IP = indeno[1,2,3-cd]pireno, BP = benzo[ghi]perileno.

Na Figura 8, as barras de erro mostram a variabilidade das réplicas coletadas em cada mês. Tal variabilidade (mínimo e máximo) também está quantificada nos desvios padrões relativos de cada composto, apresentada na Tabela 7. É importante destacar que os valores máximos de desvio padrão relativo foram encontrados nos compostos mais leves, com até 3 anéis, e em compostos que apresentaram baixas concentrações médias, justificando valores tão altos. Considerando que as amostras de óleo são provenientes de diferentes manchas em uma mesma área, é possível inferir que essas manchas passaram por diferentes processos de intemperismo com intensidades variadas. Isso pode ter sido influenciado pelo grau de exposição da mancha de óleo a fatores como incidência de radiação solar, ação de ondas, cobertura de água na preamar, bioescavação, entre outros. A exposição à luz solar pode alterar a concentração de HPAs alquilados e não alquilados (Radovic et al, 2014), informação confirmada por estudo em amostras de campo e de laboratório. Dessa forma, manchas que tiveram diferentes taxas de incidência solar foram foto-oxidadas em diferentes intensidades. A influência da biodegradação na diminuição da concentração de hidrocarbonetos de menor peso molecular no óleo agregado ao sedimento, em uma taxa menor do que no óleo bruto já foi previamente reportada (Liu et al., 2012), corroborando com a hipótese de que diferentes graus de exposição do óleo proporcionam diferentes taxas de degradação.

Tabela 7. Desvio padrão relativo mínimo e máximo de todas as amostras de óleo coletadas em Itapuama (Pernambuco).

Meses de coleta	Desvio padrão relativo (%)	
	Mínimo	Máximo
dez/19	23,28	35,58
set/20	0,29	141,42
out/20	7,03	173,21
nov/20	5,00	155,91
dez/20	4,78	158,79
jan/21	1,67	141,42
fev/21	2,18	46,18
abr/21	19,88	144,41
mai/21	10,79	173,21
jun/21	3,79	141,42
jul/21	4,89	141,42
ago/21	0,78	173,21
mai/22	71,11	173,21

A partir da Figura 8 também pode-se avaliar o perfil de HPAs nessas amostras ao longo do tempo. Esse tipo de gráfico é útil para observar as modificações causadas pelo intemperismo natural do óleo. Nele é possível observar que todos os compostos diminuiram sua concentração ao longo do tempo embora os compostos mais facilmente degradados tenham sido aqueles com o menor número de anéis aromáticos (Figura 8). Isso ocorre porque quanto menor o número de anéis aromáticos, maior é a pressão de vapor do composto, e por isso, maior a volatilidade, favorecendo alguns processos de intemperismo (Li et al., 2021). A partir disso, espera-

se que os compostos com maior número de carbonos e, conseqüentemente, maior peso molecular, apresentem maior resistência ao intemperismo.

A amostra de dezembro de 2019 foi coletada exatamente 60 dias após a chegada do óleo ao costão de Itapuama, sendo assim ela possui as características mais próximas do óleo que atingiu a área de estudo. Logo, pode-se assumir que ela tem características químicas mais parecidas com o óleo "original". Devido a isso, a análise do intemperismo ao longo do estudo (2,5 anos) foi baseada na sua composição. A partir da comparação entre os perfis cromatográficos da Figura 8 é possível perceber algumas diferenças. A primeira e mais clara é a maior concentração de todos os HPAs na amostra coletada em dezembro de 2019 (Figura 8a). Comparando com a Figura 8b, coletada quase um ano após o acidente, as concentrações de HPAs totais já haviam diminuído de  $6854 \mu\text{g g}^{-1}$  para  $2760 \mu\text{g g}^{-1}$  (Tabela 6). Os compostos com dois e três anéis aromáticos apresentaram a mais acentuada diminuição de concentração no primeiro ano após o acidente e isso se deve, provavelmente, devido à maior facilidade desses compostos serem intemperizados (LI et al., 2021). Na Figura 8c, quase dois anos após o acidente, a diminuição na concentração dos HPAs foi menor do que no primeiro ano. Os fenantrenos e antracenos tiveram maior redução quando comparados a um ano antes, a concentração do C2 e C3 fenantrenos + antracenos diminuíram em 47 e 45%, respectivamente. A partir das Figuras 8a e 8d, pode-se comparar as amostras menos (dezembro de 2019) e mais (maio de 2022) intemperizadas. Neste caso, é fácil notar o intemperismo ao longo desses 2 anos e 6 meses. Em dezembro de 2019, a maior concentração média chegou a  $744 \mu\text{g g}^{-1}$  dos C2 fenantrenos + antracenos, enquanto em maio de 2022 esse grupo de alquilados apresentou uma concentração média de apenas  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os compostos com menor peso molecular foram os mais intemperizados. A concentração média dos compostos com 2 e 3 anéis aromáticos em dezembro de 2019 foi  $298 \mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto a média dos compostos com 4, 5 e 6 anéis foi  $112 \mu\text{g g}^{-1}$ . Em maio de 2022, a concentração média dos compostos mais leves (2 e 3 anéis) foi de apenas  $25 \mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto a dos compostos mais pesados (4, 5 e 6 anéis) foi de  $38 \mu\text{g g}^{-1}$ . O percentual de perda dos compostos com 2 e 3 anéis foi de 92%, enquanto a perda dos compostos com 4, 5 e 6 anéis foi de 67%. Assim, os compostos mais leves foram preferencialmente removidos ao longo desses 2 anos e 6 meses.

De maneira simplista, os HPAs podem ser divididos em dois grandes grupos: baixo peso molecular (compostos com 2-3 anéis - LMW, do inglês *low molecular weight*) e alto peso molecular (compostos com 4-6 anéis - HMW, do inglês *high molecular weight*). A partir da razão LMW/HMW é possível investigar a contribuição de cada grupo em uma amostra. Já que os compostos de baixo peso molecular são mais suscetíveis ao intemperismo, uma diminuição da razão indica uma maior degradação. Quando a razão é maior que 1 significa que há predomínio do numerador, neste caso, predomínio dos compostos com menor peso molecular. Quando a razão é igual a 1 significa que a proporção entre compostos leves e pesados é a mesma. Já quando a razão é menor que 1 há o predomínio de compostos de maior peso molecular. A Tabela 8 apresenta a razão média para as amostras coletadas ao longo do período de estudo. Nela é possível observar que a maior razão LMW/HMW foi encontrada na amostra de dezembro de 2019, evidenciando que ela tem maior contribuição de compostos leves. Isso corrobora as informações da Figura 7 de que essa é a amostra de óleo mais bem preservada. Nos meses seguintes, a razão LMW/HMW diminuiu significativamente, mas não apresentou um padrão bem definido ao longo do tempo. De qualquer maneira, ela aproximou-se do valor unitário e oscilou

em torno do mesmo. Vale destacar que o menor valor da razão LMW/HMW foi encontrado em maio de 2022 (Tabela 8), confirmando sua maior contribuição de compostos pesados e maior grau de degradação.

Tabela 8. Razão entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) com baixo peso molecular (LMW) e alto peso molecular (HMW) nas amostras de óleo coletadas no costão rochoso de Itapuama, Pernambuco.

<b>Mês de coleta</b>	<b>LMW/HMW</b>
Dez/19	2,8
Set/20	1,2
Out/20	1,0
Nov/20	1,6
Dez/20	1,4
Jan/21	1,0
Fev/21	1,1
Abr/21	1,4
Mai/21	0,8
Jun/21	1,1
Jul/21	1,6
Ago/21	1,1
Mai/22	0,7

Outra análise que permite observar o intemperismo do óleo ao longo do tempo é a investigação dos perfis de grupos específicos de HPAs alquilados. Para cada mês de coleta foi feito um gráfico com as concentrações de todos os grupos de alquilados analisados (ver Anexo B). A visualização desses perfis permite inferir o grau de intemperismo de acordo com o formato da distribuição dos grupos alquilados (Figura 9). O perfil (C0 a C4) apresenta um formato de sino quando o óleo ainda está preservado, isto é, sem sinais de alterações ocasionadas pela degradação (LI et al., 2021). Já quando há sinal de intemperismo, o perfil apresenta tendência exponencial de C0 para C4 devido à maior contribuição dos homólogos com maior grau de alquilação (LI et al., 2021; STOUT e WANG, 2008). Isso ocorre porque quanto maior for o grau de alquilação, maior será a resistência a processos de intemperismo, como evaporação, emulsificação, solubilização e oxidação (BÍCEGO et al, 2008; LI et al., 2021; LOURENÇO et al., 2020; SZEWCZYK, 2006).

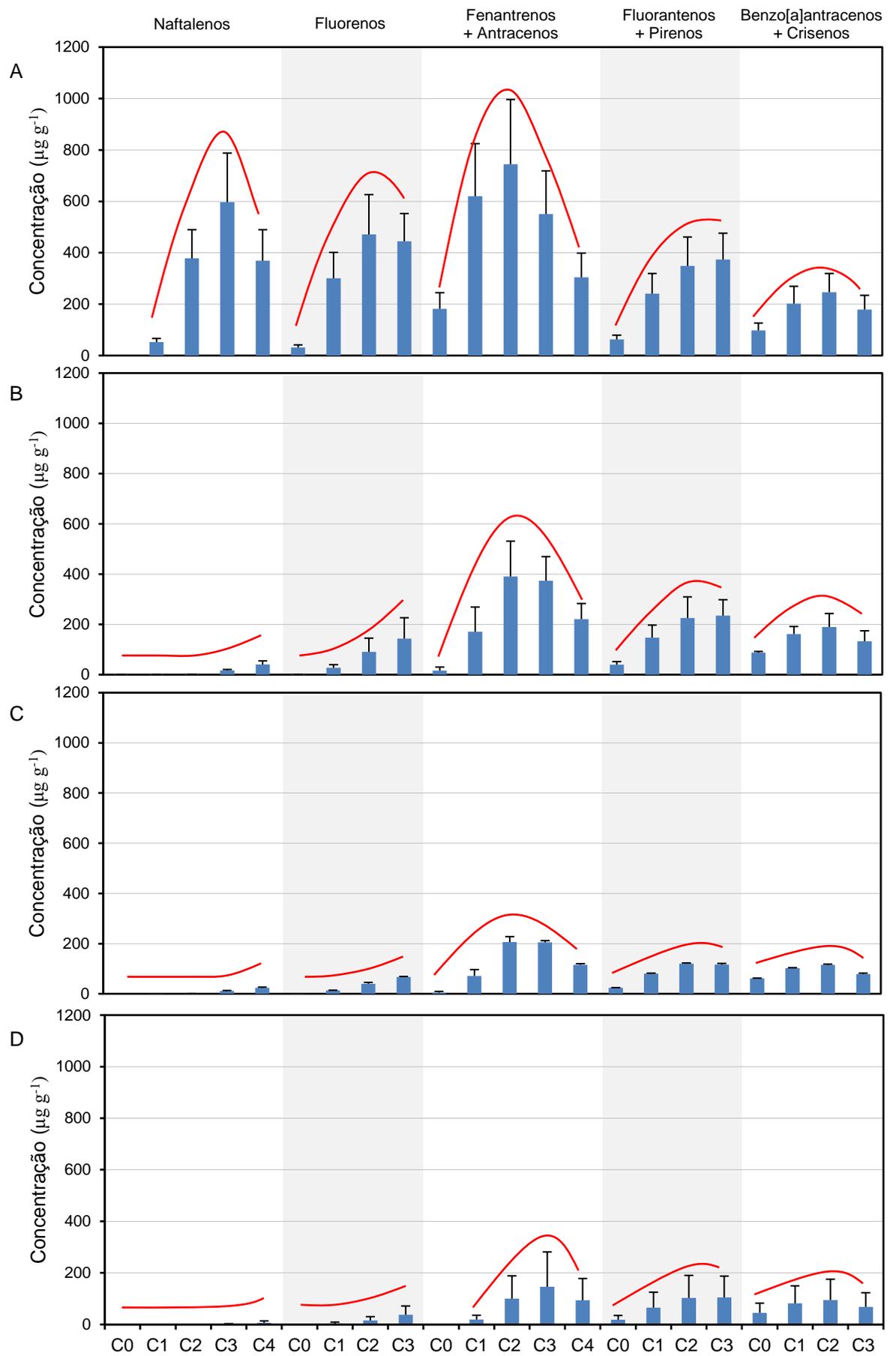


Figura 9. Concentração média de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) alquilados nas amostras de óleo incrustado no costão rochoso de Itapuama (PE) nos meses de (A) dezembro/2019, (B) setembro/2020, (C) agosto/2021 e (E) maio/2022. As barras de erro representam o desvio padrão. As siglas C0, C1, C2, C3 e C4 indicam o número de grupos metila na estrutura molecular. Assim, C0 corresponde aos compostos parentais naftaleno, fluoreno, fenantreno + antraceno, fluoranteno + pireno e benzo[a]antraceno + criseno. As linhas em vermelho representam o formato da distribuição de cada grupo de alquilado.

Na Figura 9a, ao observar cada grupo de HPAs alquilados separadamente, é possível observar que os naftalenos apresentaram um perfil em formato de sino em dezembro de 2019. Isso evidencia que a amostra havia sofrido menos efeitos do intemperismo quando comparado com os demais meses. Quase um ano depois é possível notar uma grande diferença no perfil de naftalenos alquilados. Em setembro de 2020 (Figura 9b), esse perfil é exponencial e apresenta concentrações bem menores do que em dezembro de 2019. Nos meses seguintes os naftalenos permaneceram com baixas concentrações e perfil típico de intemperismo (Figura 9c e 9d). A partir da média dos naftalenos alquilados é possível afirmar que houve perda de 99,5% entre a concentração de dezembro de 2019 ( $279 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e maio de 2022 ( $25,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Os naftalenos foram o grupo de alquilados com maior perda percentual no óleo ao longo do tempo. Desta forma, é possível afirmar que esse grupo de HPAs alquilados foi intemperizado de uma forma mais intensa no primeiro ano após o acidente.

Assim como os naftalenos, os fluorenos apresentaram um perfil em forma de sino em dezembro de 2019 (Figura 9a). Nove meses depois (setembro de 2020) é possível observar que os fluorenos menos alquilados haviam sido perdidos com maior facilidade, resultando em um perfil exponencial característico de intemperismo. Nas coletas seguintes a diminuição na concentração de fluorenos permaneceu, mas em menor escala. Isso é confirmado pela porcentagem de perda na média do grupo. No primeiro ano após o acidente, a perda na concentração média do grupo foi de 79%. Já do primeiro para o segundo ano, a perda foi de apenas 54%. De agosto de 2021 a maio de 2022 essa diminuição foi um pouco menor (52%).

Os fenantrenos e antracenos alquilados coeluem no cromatograma por serem isômeros. Eles permaneceram com o perfil em formato de sino durante todo o período de estudo (Figura 9). A única diferença observada foi uma diminuição nas concentrações, cuja redução foi mais acentuada no primeiro ano após o acidente. A porcentagem de diminuição na concentração no primeiro ano foi de 51%, e nos anos seguintes foi de 49% e 40%.

Os fluorantenos e pirenos, cujos compostos alquilados também coeluem no cromatograma, tiveram uma diminuição de 72% na concentração média entre dezembro de 2019 e maio de 2022. No segundo ano após o acidente esse grupo de alquilados teve a diminuição mais significativa na concentração média, com perda de 47%. Entre agosto de 2021 e maio de 2022, as concentrações médias diminuíram pouco, com redução de apenas 15%. Mesmo assim, seu perfil cromatográfico permaneceu com as mesmas proporções ao longo dos meses observados.

Por fim, o grupo dos benzo[a]antracenos e crisenos (cujos alquilados também coeluem) foi o que se mostrou mais resistente ao intemperismo, com apenas 60% de diminuição na concentração média entre dezembro de 2019 e maio de 2022. Isso já era esperado em função do maior peso molecular. Ao longo de todo o período de estudo, o perfil desse grupo apresentou um formato característico de sino (Figura 9) e suas concentrações diminuíram bem menos do que os demais grupos de HPAs alquilados.

## 4.2 MAMUCABAS

Na foz do Rio Mamucabas, o intemperismo de fragmentos de óleo coletados no leito do rio foi investigado de outubro de 2019 a novembro de 2021, totalizando 14 amostras. A Figura 10 revela que as amostras de óleo coletadas no leito do rio não apresentaram o mesmo padrão de decréscimo temporal nas concentrações de HPA total conforme observado em Itapuama (Figura 6). Isso pode ser justificado pelo fato de que nessa área de estudo foram coletadas pelotas de óleo que eventualmente apareceram na superfície do sedimento do leito do rio. É importante lembrar que o óleo adentrou no estuário do Rio Mamucabas em outubro de 2019 e foi parcialmente enterrado. A partir disso, pode-se afirmar que essas pelotas são oriundas do mesmo ambiente deposicional, mas que foram desenterradas e expostas em momentos diferentes e, por isso, não necessariamente passaram pelos mesmos processos físico-químicos de intemperismo. Cruz et al. (2012) comprovaram que quanto maior o nível de biodegradação, maior é a perda dos hidrocarbonetos aromáticos. Isso ocorre devido à presença de um receptor de elétrons (ex: oxigênio) e nutrientes inorgânicos que mantêm ativos os microorganismos de diferentes espécies capazes de degradar o petróleo (CRUZ et al., 2012). Assim, algumas pelotas podem ter permanecido mais tempo soterradas no sedimento e, conseqüentemente, melhor protegidas da ação de bactérias aeróbias e da luz solar. Em contrapartida, outras pelotas podem ter sido desenterradas e expostas à radiação solar, bactérias degradadoras de óleo e ação de ondas por mais tempo. Sendo assim, a análise da série em ordem temporal não seria a melhor maneira de interpretar esses resultados. Uma maneira mais adequada de interpretar o intemperismo dessas amostras seria organizando-as em ordem decrescente de concentrações.

Ao observar a Figura 10, é possível destacar que a amostra coletada em outubro de 2019, época do acidente, não é a que possui a maior concentração de HPAs. Apesar disso, a concentração de HPAs totais nas amostras de maior concentração (novembro, fevereiro e julho de 2020 e julho de 2021) não possuem diferenças significativas quando comparadas com a amostra de outubro de 2019 (Tabela 9). Entretanto, é possível observar uma marcante diferença nas concentrações de HPA total entre a primeira e a última amostra (Figura 10), indicando que, mesmo sob diferentes condições, o óleo do evento de 2019 está sofrendo degradação porque há uma tendência de diminuição nas concentrações totais de HPAs.

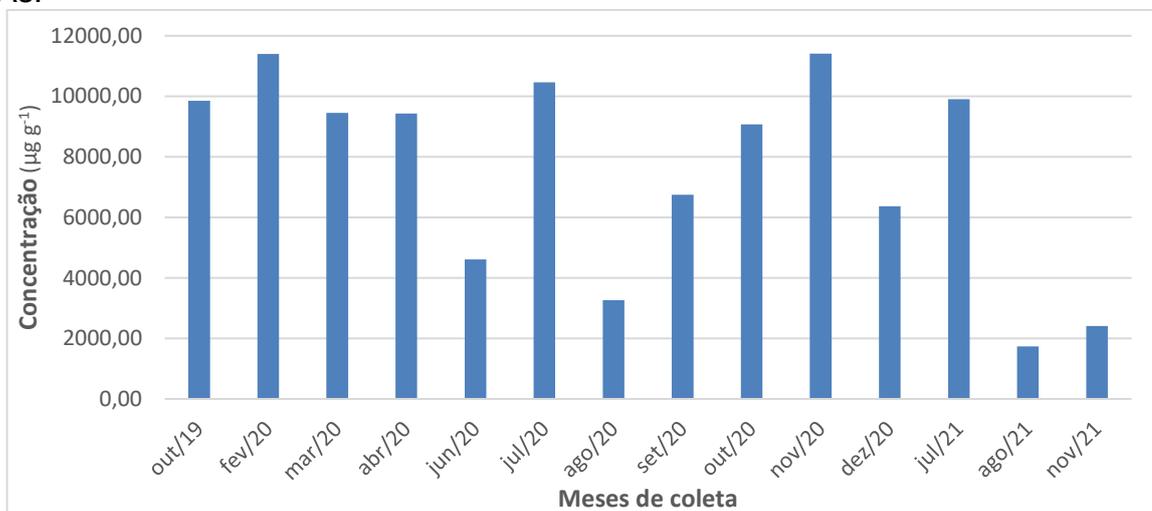


Figura 10. Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras de óleo coletadas na foz do Rio Mamucabas entre outubro de 2019 e novembro de 2021.

Tabela 9. Concentração média ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas amostras de óleo coletadas na foz do Rio Mamucabas entre outubro de 2019 e novembro de 2021.

Mês de coleta	HPA total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
out/19	9858
fev/20	11407
mar/20	9454
abr/20	9431
jun/20	4617
jul/20	10470
ago/20	3270
set/20	6746
out/20	9078
nov/20	11416
dez/20	6369
jul/21	9907
ago/21	1741
nov/21	2415

Na Figura 11 é possível observar a proporção de HPAs nas amostras a partir do número de anéis na estrutura molecular. Nota-se que, mesmo se tratando do mesmo óleo, os compostos contribuíram em diferentes proporções em cada amostra. A amostra que apresentou a maior concentração de HPAs totais (novembro de 2020) teve uma contribuição de 61% de compostos com 2 e 3 anéis, enquanto a amostra com a menor concentração de HPAs totais (agosto de 2021) teve uma contribuição de apenas 48% dos mesmos compostos. Entretanto, a menor contribuição dos compostos mais leves foi de 29% na amostra coletada em junho de 2020 e a amostra com a maior contribuição de compostos mais leves foi a coletada em outubro de 2019 com quase 70% de contribuição dos compostos com 2 e 3 anéis. A maior facilidade dos compostos mais leves de serem liberados para o ambiente resulta em uma maior contribuição proporcional dos compostos mais pesados, que são mais resistentes ao intemperismo.

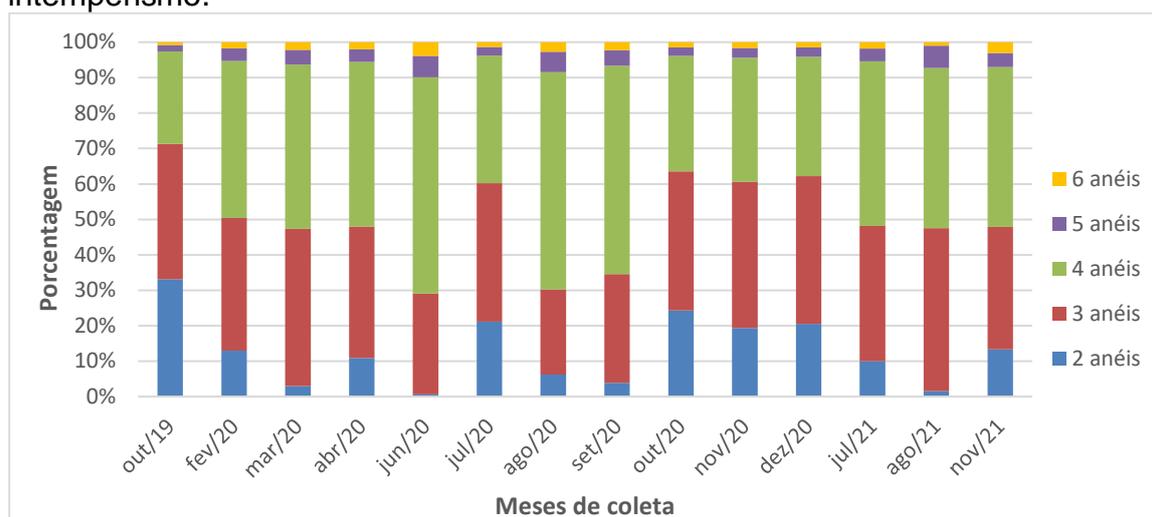


Figura 11. Contribuição relativa dos grupos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de acordo com o número de anéis presentes na estrutura molecular em amostras coletadas na foz do Rio Mamucabas.

Ainda sobre a proporção entre compostos com diferentes números de anéis, a razão LMW/HMW pode resumir com maior clareza qual a maior contribuição no somatório de HPAs. A Tabela 10 apresenta essa informação sobre a contribuição de

compostos com baixo e alto peso molecular na ordem decrescente de concentração de HPA. É notório que cinco amostras apresentaram razão muito maior que 1, com predominância de compostos de baixo pelo molecular, indicando que são amostras melhor preservadas. São elas: julho, outubro, novembro e dezembro de 2020; e outubro de 2019 que foi a amostra mais preservada. Já as amostras coletadas em fevereiro, março e abril de 2020 e julho, agosto e novembro de 2021 obtiveram razão próxima a 1, apresentando um equilíbrio entre compostos de baixo e alto peso molecular. Já os meses de junho, agosto e setembro de 2020 foram os que apresentaram os menores valores da razão, com predomínio de compostos de alto peso molecular, como mencionado anteriormente na discussão da Figura 11. Isso é um claro indicativo da ação do intemperismo nessas amostras.

Tabela 10. Razão entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) com baixo peso molecular (LMW) e alto peso molecular (HMW) nas amostras de óleo coletadas no leito do Rio Mamucabas, Tamandaré, Pernambuco. É importante notar que as amostras estão organizadas em ordem decrescente de concentração de HPAs, isto é, fora da ordem temporal de coleta.

<b>Mês de coleta</b>	<b>LMW/HMW</b>
nov/20	1,6
fev/20	1,1
jul/20	1,5
jul/21	1,1
out/19	2,3
mar/20	1,1
abr/20	1
out/20	1,7
set/20	0,6
dez/20	1,7
jun/20	0,5
ago/20	0,5
nov/21	1
ago/21	1,2

Tendo o conhecimento de que houve intemperismo, mas não de forma óbvia ao longo do tempo, a Figura 12 apresenta o perfil de HPAs no óleo preservado coletado na época do acidente (Figura 12a), uma amostra com óleo intemperizado moderadamente e coletada cerca de um ano após o acidente (Figura 12b) e uma amostra com óleo bastante intemperizado e coletado cerca de dois anos após o acidente (Figura 12c). Os demais perfis de HPAs das amostras da foz do Rio Mamucabas estão disponíveis no Anexo C.

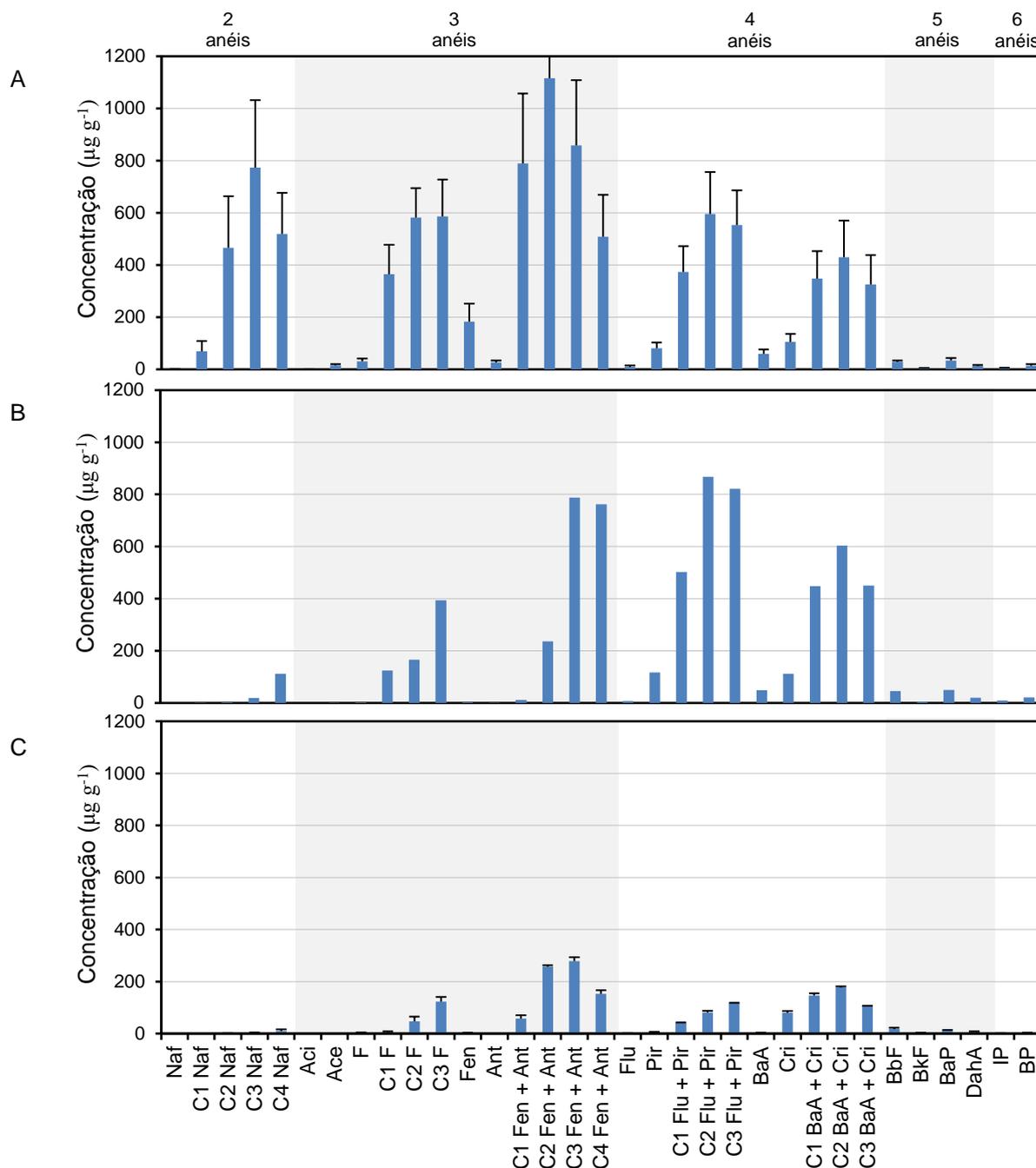


Figura 12. Concentração média de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos fragmentos de óleo coletados no leito do rio Mamucabas, Tamandaré nos meses de (A) outubro/2019, (B) setembro/2020 e (C) agosto/2021. As barras de erro representam o desvio padrão. As siglas C1, C2, C3 e C4 indicam o número de grupos metila na estrutura molecular. Legenda: Naf = naftaleno, Aci = acenaftileno, Ace = acenafteno, F = fluoreno, Fen = fenantreno, Ant = antraceno, Flu = fluoranteno, Pir = pireno, BaA = benzo[a]antraceno, Cri = criseno, BbF = benzo[b]fluoranteno, BkF = benzo[k]fluoranteno, BaP = benzo[a]pireno, DahA = dibenzo[a,h]antraceno, IP = indeno[1,2,3-cd]pireno, BP = benzo[ghi]perileno.

A diferença mais visível entre os gráficos da Figura 12 é a diminuição da concentração dos HPAs nas três amostras de óleo. A concentração de HPAs totais no óleo coletado em outubro de 2019 é de  $9858 \mu\text{g g}^{-1}$  (Tabela 9). Na amostra coletada cerca de um ano após o acidente essa concentração é de  $6755 \mu\text{g g}^{-1}$ . Depois

de quase dois anos pós-acidente, a concentração de HPAs totais foi de 1741  $\mu\text{g g}^{-1}$ , ou seja, 82% menor do que a do óleo coletado na época do acidente.

Em outubro de 2019 é possível observar os compostos mais leves (2-3 anéis), característicos de um óleo preservado, com média de concentração de 366 e 421  $\mu\text{g g}^{-1}$  para os compostos com 2 e 3 anéis, respectivamente. Já na amostra coletada em setembro de 2020 é notável a diferença na concentração desses compostos mais leves: 26 e 207  $\mu\text{g g}^{-1}$  para os compostos com 2 e 3 anéis, respectivamente. A partir disso, é possível inferir que os compostos com dois anéis aromáticos tiveram sua concentração reduzida em 93% nesse primeiro ano após o acidente, enquanto os compostos com três anéis reduziram sua concentração em 51%. No óleo coletado em agosto de 2021, a redução na concentração dos HPAs mais leves foi drástica. Os compostos com dois anéis aromáticos estão presentes em concentração ínfima, tendo perdido 99,3% da sua concentração média quando comparado com a amostra coletada em outubro de 2019. Os compostos com três anéis também tiveram uma redução considerável: cerca de 82% da concentração média entre outubro de 2019 e agosto de 2021. Toda essa diminuição nas concentrações é indicativo da evolução do intemperismo do óleo.

É de se esperar que os compostos mais pesados sejam mais resistentes ao intemperismo (LI et al., 2021). A amostra coletada em setembro de 2020, que representa o óleo que sofreu intemperismo moderado, apresentou uma razão LMW/HMW de 0,6, representando a maior contribuição dos compostos mais pesados (Tabela 10). Na Figura 12b é possível visualizar melhor essa maior contribuição dos compostos mais pesados. Os compostos com 4 anéis representaram 59% de todos os HPAs presentes na amostra (Figura 11). A redução de 32% na concentração de HPAs totais ocorreu em função da diminuição dos compostos mais leves, caracterizando um intemperismo moderado. Em contrapartida, os compostos mais pesados sofreram pouca alteração.

Já na amostra com intemperismo mais avançado (Figura 12c) é possível ver uma diminuição considerável nas concentrações de todos os compostos. Aqueles mais leves (2-3 anéis) contribuíram com apenas 939  $\mu\text{g g}^{-1}$ , enquanto na amostra coletada em outubro de 2019 essa contribuição foi de 6884  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Já os compostos mais pesados (4-6 anéis) contribuíram com 802  $\mu\text{g g}^{-1}$  em agosto de 2021 e 2973  $\mu\text{g g}^{-1}$  em outubro de 2019. Essa redução nas concentrações caracterizam a intensidade do intemperismo na amostra coletada em agosto de 2021. Se esse fragmento de óleo perdeu até os seus compostos mais pesados, possivelmente passou por diversos processos de degradação natural quando estava enterrado (ex.: biodegradação por bactérias). Alternativamente, ele pode ter passado por vários eventos de enterramento e desenterramento até ser coletado para análise. Isso favoreceria a ocorrência de processos intempéricos de evaporação, dissolução, biodegradação e foto-oxidação (LI et al., 2021; LIU et al., 2012; RADOVIC et al., 2014).

A Figura 13 apresenta a distribuição dos grupos dos HPAs alquilados nos três diferentes estados de preservação do óleo. Para cada mês de coleta foi feito um gráfico com as concentrações de todos os grupos de HPAs alquilados analisados (ver Anexo D). No grupo dos naftalenos, o perfil na amostra preservada (outubro/2019) está em formato de sino e as concentrações estão elevadas (Figura 13a). Em setembro de 2020, os naftalenos e fluorenos menos alquilados foram perdidos mais facilmente devido à sua maior pressão de vapor. Isso pode ser observado no perfil exponencial desses grupos na Figura 13b, que representa o óleo coletado cerca de um ano após o acidente (LI, et al., 2021). Em agosto de 2021 (quase dois anos após o acidente), o óleo já estava bem mais degradado e o perfil exponencial era visível

inclusive em um grupo de compostos com quatro anéis (fluorantenos + pirenos) (Figura 13c).

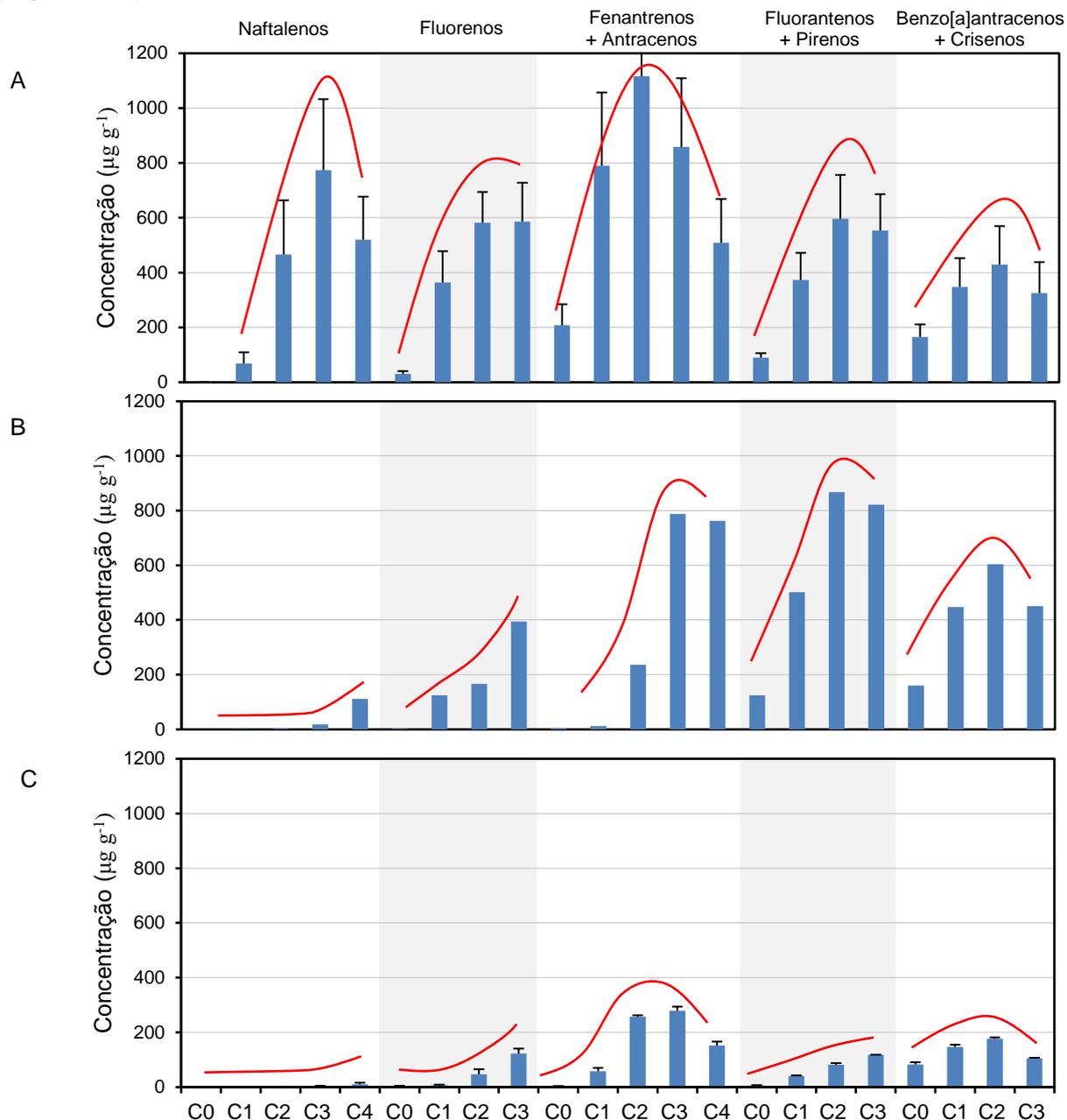


Figura 13. Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) alquilados nos fragmentos de óleo coletados no leito do Rio Mamucabas nos meses de (A) outubro/2019, (B) setembro/2020 e (C) agosto/2021. As barras de erro representam o desvio padrão. As siglas C0, C1, C2, C3 e C4 indicam o número de grupos metila na estrutura molecular. Assim, C0 corresponde aos compostos parentais naftaleno, fluoreno, fenantreno + antraceno, fluoranteno + pireno e benzo[a]antraceno + criseno. As linhas em vermelho representam o formato da distribuição de cada grupo de alquilado.

Ao longo do tempo, também houve uma diminuição na concentração de benzo[a]antracenos + crisenos (HPAs com quatro anéis), mas o formato do perfil em sino continuou o mesmo (Figura 13). Apesar de possuírem três anéis, é interessante notar que fenantrenos + antracenos se mostraram mais resistentes aos processos de intemperismo (mantendo o formato de sino) quando comparados a fluorantenos +

pirenos (quatro anéis). Tendência semelhante foi observada nas amostras de óleo coletadas em Itapuama.

#### 4.3 COMPARAÇÃO ENTRE AS ÁREAS DE ESTUDO

Uma análise do intemperismo do óleo observado nas duas áreas de estudo (Figuras 6 e 10), revelou que, de modo geral, a degradação foi mais intensa no óleo coletado em Itapuama, tendo diminuído 88% da concentração de HPAs totais entre a primeira e a última amostra coletada. Observou-se também que, nesta área de estudo, a degradação foi mais acentuada principalmente no primeiro ano após o derrame. O fato da mancha de óleo ter ficado aderida ao costão rochoso permitiu uma maior exposição ao Sol, à ação de ondas e ao ar atmosférico durante a maré baixa. Essas condições favoreceram os processos de evaporação, foto-oxidação e degradação por bactérias aeróbias de forma regular e constante. Já no Mamucabas, não foi possível observar um padrão de degradação ao longo do tempo, embora as alterações nas características do óleo bem como as concentrações de HPAs foram nítidas. Muito provavelmente o enterramento do óleo limitou seu grau de exposição aos processos de intemperismo. Além disso, não é possível saber quanto tempo cada fragmento de óleo ficou enterrado e/ou exposto. Tampouco é possível inferir categoricamente o possível número de episódios de enterramento e desenterramento que ocorreram para cada fragmento de óleo.

Comparou-se também a amostra de óleo "mais fresca" coletada nas duas áreas de estudo. Elas são as melhores representantes do óleo que encalhou na costa de Pernambuco no costão de Itapuama e na foz do Rio Mamucabas. Em Itapuama, a amostra de óleo mais preservada foi coletada em dezembro de 2019, dois meses após a chegada da mancha no costão rochoso. A concentração de HPAs totais dessa amostra foi de  $8368 \mu\text{g g}^{-1}$ . Já no Mamucabas, a primeira amostra foi coletada em outubro de 2019, assim que a primeira mancha de óleo atingiu as praias da cidade e o Rio Mamucabas. A concentração de HPAs totais dessa amostra foi de  $9858 \mu\text{g g}^{-1}$ . Essas concentrações de HPAs totais foram próximas, tendo sido um pouco maior no óleo coletado no Rio Mamucabas. Isso pode ser explicado pela coleta feita logo após a chegada do óleo.

A razão LMW/HMW no Mamucabas foi de 2,3, enquanto em Itapuama foi de 2,8. Ambos apresentaram uma razão LMW/HMW alta, indicando maior contribuição de compostos de menor peso molecular, como era de se esperar já que são as amostras mais preservadas. Contudo, as manchas de óleo que chegaram em Itapuama podem ter passado por menos processos de intemperismo durante seu transporte no oceano, como evaporação e dissolução (confirmado pela maior concentração de compostos leves). Esta afirmação é baseada na maior razão LMW/HMW, visto que mesmo tendo chegado na costa após o óleo de Tamandaré, a amostra coletada em dezembro de 2019 em Itapuama apresentou compostos mais leves em uma maior proporção do que a primeira amostra de óleo coletada na foz do Rio Mamucabas.

A distribuição dos hidrocarbonetos alquilados também foi muito semelhante nas duas amostras. Nas Figuras 9 e 13 é possível observar que todos os compostos ainda apresentaram uma distribuição no formato de sino, característico de um óleo preservado. A diferença entre ambos está na maior concentração média de todos os grupos de alquilados no óleo coletado em Itapuama, concordando com a análise feita até aqui.

Comparando as Figuras 7 e 11 é possível notar que as duas amostras de óleo apresentaram uma contribuição da porcentagem de anéis bem semelhante. Isso reforça que ambas são bem parecidas. A diferença é que a amostra coletada no Rio Mamucabas teria sofrido um pouco mais de intemperismo (antes de chegar na costa) do que o óleo que chegou em Itapuama.

Também foram comparadas as amostras de óleo mais afetadas pelo intemperismo nas duas áreas de estudo. Em Itapuama, o óleo coletado em maio de 2022 foi o que apresentou a menor concentração de HPAs ( $1026 \mu\text{g g}^{-1}$ ), perdendo 88% do total quando comparado com a amostra melhor preservada (coletada em dezembro de 2019). Já no Mamucabas, a amostra mais degradada foi coletada em agosto de 2021, com  $1741 \mu\text{g g}^{-1}$  de HPAs totais. Sua perda de HPAs totais foi de 82% quando comparada com o óleo coletado em outubro de 2019. Assim como na comparação feita entre as amostras mais frescas, os valores entre as duas áreas foram semelhantes, mas dessa vez o percentual de perda na concentração de HPAs totais foi maior em Itapuama, que teve a amostra mais degradada coletada 7 meses após a amostra mais degradada do Mamucabas ter sido coletada, ficando exposta a efeitos de intempérie por mais tempo.

Na comparação dessas mesmas amostras, a razão LMW/HMW foi 0,7 em Itapuama e 1,2 no Mamucabas. Isto é mais um indicativo da maior perda de compostos leves no óleo do costão rochoso de Itapuama. Ao comparar Figura 9d e Figura 13c, é possível ver que o perfil de distribuição dos alquilados é semelhante. A diferença está na concentração média dos grupos de alquilados, que é maior no óleo coletado no Mamucabas, com exceção dos fluorantenos + pirenos.

Ao comparar a distribuição de HPAs conforme o número anéis na estrutura molecular (Figuras 7 e 11), os compostos com 4 anéis apresentaram maior proporção do que aqueles com 3 anéis no óleo coletado em Itapuama. Já no Mamucabas essa proporção é semelhante. Conforme discutido acima, isso ocorreu em função da maior concentração de fluorantenos + pirenos na amostra coletada na foz do Rio Mamucabas. Além disso, há uma maior proporção de compostos com 6 anéis no óleo coletado em Itapuama, refletindo uma maior representatividade de compostos mais pesados no óleo remanescente do costão rochoso.

Liu et al. (2012) afirmaram que a evaporação foi o principal fator de intemperismo sofrido na superfície do óleo derramado no acidente da Deepwater Horizon, reduzindo a concentração de hidrocarbonetos de menor peso molecular. Tendência semelhante também foi observada no óleo coletado em Itapuama, porém em um período de tempo bem mais longo do que aquele observado no acidente ocorrido no Golfo do México em 2010. A razão LMW/HMW da amostra coletada em dezembro de 2019 em Itapuama foi 2,8, enquanto um ano após o derrame foi 1,4. Essa diminuição na razão indica a perda preferencial dos compostos mais leves, que são preferencialmente perdidos durante processos de evaporação. Zacharias et al. (2021) estudaram, em uma simulação computacional, a suposta taxa de intemperismo do óleo em amostras com 30 e 365 dias após o derrame ocorrido na costa brasileira em 2019. Os autores usaram duas condições de vento e dois óleos diferentes: um mais volátil e outro menos volátil, ambos com características semelhantes ao óleo encontrado na linha de costa do litoral brasileiro. Nas primeiras horas após o derrame, a taxa de evaporação teria sido de 20% no óleo estável e 40% no óleo mais volátil (ZACHARIAS et al., 2021). Um ano após o derrame, essa taxa teria aumentado para 30 e 55%, respectivamente

(ZACHARIAS et al., 2021). Essa taxa de evaporação teria sido maior no primeiro mês após o derrame, sendo reduzida ao longo do tempo. Ao comparar a simulação de Zacharias et al. (2021) com as amostras reais de óleo coletado em Itapuama, constatou-se que houve uma diminuição de 67% na concentração dos HPAs leves (2-3 anéis) no primeiro ano após o derrame. Ao menos uma parte desses compostos pode ter sido perdida por processos de evaporação. No caso deste estudo, não é possível fazer inferências sobre perdas no primeiro mês porque não houve coleta de amostra em janeiro de 2020 em Itapuama. Apesar disso, quando comparado o óleo de dezembro de 2020 (um ano após o derrame) ao óleo coletado em agosto de 2021 (aproximadamente dois anos após o derrame), a diminuição na concentração dos HPAs leves e mais suscetíveis à evaporação foi de 55%. Dessa forma, assim como o argumentado por Zacharias et al. (2021), a taxa da diminuição dos compostos leves foi maior no primeiro ano após o derrame e diminuiu ao longo do tempo. A maior perda de compostos leves em Itapuama pode ser justificada pelo tempo de exposição do óleo à luz solar em uma região de clima tropical, que provavelmente intensificou os processos de evaporação e foto-oxidação.

Liu et al. (2012) observou que o óleo adsorvido ao sedimento pode inibir a penetração do oxigênio dissolvido, resultando em uma diminuição na concentração desse gás na água intersticial e retardando sua degradação aeróbia. Isso apoia a hipótese de que o óleo enterrado teria ficado mais protegido dos processos de intemperismo, justificando as maiores concentrações de HPAs totais nas amostras coletadas no leito do Rio Mamucabas, independentemente do tempo decorrido após o acidente. NASEM (2022) menciona diversas bactérias marinhas aeróbias que são degradadoras de hidrocarbonetos: *Cycloclasticus* spp. e *Pseudoalteromonas* que são cosmopolitas; *Marinobacter* spp. que é capaz de produzir emulsificantes; dentre outras. Wang et al. (1998) estudou a biodegradação de HPAs e apontou que os naftalenos são degradados mais facilmente, seguidos pelos fluorenos. Além disso, esses autores também afirmaram que o criseno e seus homólogos alquilados são os mais resistentes à biodegradação e que o aumento do grau de alquilação diminui a suscetibilidade dos HPAs à biodegradação. Tudo isso justifica a maior concentração de HPAs nas amostras coletadas no leito do Rio Mamucabas e também a maior proporção de HPAs com alto peso molecular em ambas as áreas de estudo mais de dois anos após o derrame.

Silva et al. (2021) estudaram a foto-oxidação dos HPAs e identificaram que, diferente da evaporação que ocorre principalmente em HPAs leves, esse processo de intemperismo acontece principalmente nos HPAs pesados, que absorvem a radiação ultravioleta e da luz visível. Além disso, a foto-oxidação é facilitada no ambiente aquoso por conta da produção de espécies reativas de oxigênio por moléculas fotossensíveis (SILVA et al., 2021). Dessa forma, a intensidade da radiação solar é diretamente proporcional à taxa de foto-oxidação dos HPAs. Além disso, a foto-oxidação é o processo de modificação de matéria orgânica mais importante quando há limitação de nutrientes (SILVA et al., 2021). Isso explica a perda de compostos pesados principalmente nas amostras de Itapuama que ficaram mais expostas à luz solar no costão rochoso, facilitando a foto-oxidação do óleo. Silva et al. (2021) também afirmaram que a foto-oxidação, quando combinada com processos de biodegradação e dissolução, intemperiza os hidrocarbonetos em taxas mais rápidas do que a biodegradação em condições sem a incidência da luz solar. Isso justifica a menor degradação do óleo coletado na foz do Rio Mamucabas, que pode ter passado mais tempo sem sofrer incidência direta da luz solar por ter sido enterrado.

## 5. CONCLUSÃO

A partir da análise da composição química dos HPAs em fragmentos de óleo encontrados na linha de costa de Pernambuco foi possível investigar o intemperismo natural sofrido pelo óleo ao longo de aproximadamente dois anos após o derramamento de 2019. Nos primeiros meses após o derrame o óleo sofreu intemperismo mais intenso, tendo redução preferencialmente dos compostos mais leves, como naftalenos e fluorenos (e de seus homólogos alquilados). No segundo ano após o derrame, a taxa de intemperismo foi menor do que no primeiro ano pós-acidente. Após mais de 2 anos depois da chegada das manchas de óleo o intemperismo atingiu principalmente os compostos leves, restando os compostos mais pesados que são mais resistentes e mais tóxicos. O óleo que foi enterrado no leito do Rio Mamucabas foi preservado por mais tempo. O seu intemperismo teria ocorrido de forma mais intensa após ser desenterrado e exposto a fatores que influenciam a degradação do óleo. A partir do intemperismo ao longo do período amostrado, os compostos mais leves foram degradados mais rapidamente do que os compostos mais pesados que estão resistindo por mais tempo aos processos de degradação natural. Foi observado que o óleo aderido ao costão rochoso, e sendo exposto, degrada rapidamente. Já em áreas como o Mamucabas, é importante que esse óleo seja retirado rapidamente quando detectado, para evitar que a dinâmica local enterre no sedimento e prolongue a presença do óleo com concentrações de HPAs preservadas, precisando de uma maior atenção. Este estudo serve como base para futuras comparações do intemperismo desse óleo nas áreas estudadas em longo prazo e em outras áreas também atingidas pelo derrame de 2019. Além disso, as informações apresentadas ajudam a entender o comportamento do óleo anos após o derrame e podem servir para embasar políticas públicas com medidas de mitigação dessas áreas atingidas pelas manchas de óleo em 2019.

## 6. REFERÊNCIAS

ALBERS, P. Petroleum and Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Handbook of Ecotoxicology**, Second Edition, 2003.

ARAÚJO, M. E.; RAMALHO, C. W. N.; MELO, P. W. Pescadores artesanais, consumidores e meio ambiente: consequências imediatas do vazamento de petróleo no Estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**. V. 36. 2020.

AREKHI, M.; TERRY, L. G.; JOHN, G. F.; CLEMENT, T. P. Environmental fate of petroleum biomarkers in Deepwater Horizon oil spill residues over the past 10 years. **Science of the Total Environment**. v. 791, 2021.

APAC. Agências Pernambucana de Águas e Clima. **Boletins meteorológicos**. 2023. Disponível em: <https://www.apac.pe.gov.br/boletins>. Acesso em: abr 2023.

BÍCEGO, M. C., SEYFFERT, B. H., MARTINS, C. C., & FILLMANN, G. Poluição por petróleo. In: BAPTISTA-NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. (Eds.) **Poluição Marinha**. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil: Editora Interciência. 2008. p. 77-96.

BONTEMPO FILHO, E. B.; COUTINHO, R. Q.; BARBOSA, J. A.; BARCELLOS, R. L.; GIACHETI, H. L.; RAMOS, G. M. S. Temporal monitoring of contaminations in three sandy beaches from the 2019 oil spill near Cabo de Santo Agostinho, Northeastern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. V. 94. 2022.

CABRAL, C. B. **Variabilidade Longitudinal e Mareal das Concentrações de Hidrocarbonetos de Petróleo no Estuário do Rio Capibaribe**. 2014. 50 f. Monografia (Graduação). Recife: Universidade Federal de Pernambuco.

CÂMARA, S. F.; PINTO, F. R.; DA SILVA, F. R.; SOARES, M. O.; DE PAULA, T. M. Socioeconomic vulnerability of communities on the Brazilian coast to the largest oil spill (2019-2020) in tropical oceans. **Ocean and Coastal Management**. V. 202. 2021.

CRUZ, G.G.; MARSAIOLI, A. J. Natural processes of petroleum biodegradation in reservoirs. **Química Nova**. Vol. 8. 2012.

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

GRANDE, H. **Diversidade larval de peixes recifais e os efeitos dos processos pré e pós-assentamento: um estudo no Atlântico Tropical**. 2018. 147 f. Tese (Doutorado). Recife: Universidade Federal de Pernambuco.

IBAMA. **Localidades afetadas**. 24 nov. 2019. Disponível em [http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2019/manchasdeoleo/2019-11-24\\_LOCALIDADES\\_AFETADAS.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2019/manchasdeoleo/2019-11-24_LOCALIDADES_AFETADAS.pdf). Acesso em: 01 out. 2022.

IBAMA. **Boletins de fauna atingida**. 12 fev. 2020. Disponível em: IBAMA MMA: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2020/manchasdeoleo/2020-02-12-ibama-manchasdeoleo-boletim-fauna.pdf>. Acesso em: 01 out. 2022.

KAMAL, A., MALIK, R. N., MARTELLINI, T., & CINCINELLI, A. A Cancer risk evaluation of brick kiln workers exposed to dust bound PAHs in Punjab province (Pakistan). **Science of The Total Environment**, v. 493, p. 562 – 570, 2004.

KERAMEA, P.; SPANOUDAKI, K.; ZODIATIS, G.; GIKAS, G.; SYLAIOS, G. Oil spill modeling: A critical review on current trends, perspectives, and challenges. **Journal of Marine Science and Engineering**. V. 9. 2021.

LI, Y., WANG, H., CAI, Z., ZHANG, J., & FU, J. Molecular Analyses of Petroleum Hydrocarbon Change and Transformation during Petroleum Weathering by Multiple Techniques. **ACS Omega**. V.6, p. 23222–23232, 2021.

LIMA, I. G. T. **Análise dos impactos do óleo cru pesado sobre as comunidades macrobentônicas de substratos consolidados em Pernambuco (Brasil)**. 2022. 82 f. Dissertação (Mestrado). – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

LIU, Z.; LIU, J.; ZHU, Q.; WU, W. The weatering of oil after the Deepwater Horizon oil spill: insights from the chemical composition of the oil from the sea surface, salt marshes and sediments. **Environmental Research Letters**. V. 7. 2012.

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 seabord (2019-2020): Trying to find answers and filling data gaps. **Marine Pollution Bulletin**, v. 156, 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. 2020.

MATOS, D. L.; CUNHA, D. R.; CUTRIM, S. Diagnóstico dos acidentes envolvendo derrame de óleo ao mar no complexo portuário de São Luís. Congresso Internacional de Desempenho Portuário. 2019.

MENICONI, M. F. G.; GABARDO, I. T.; CARNEIRO, M. E. R.; BARBANTI, S. M.; SILVA, G. C.; MASSONE, C. G. Brazilian oil spills Chemical characterization – case studies. **Environmental Forensics**. V. 3, 2002.

NASEM. National Academies of Sciences, Engineering and Medicine. 2022. **Oil in the sea IV: Inputs, Fates and Effects**. Washington, DC: The National Academies Press.

NRC (National Research Council). **Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects**. Washington: The National Academies Press, 2003. 265 p.

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

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, I. 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. 2020.

OVERTON, E. B.; ADHIKARI, P. L.; RADOVIC, J. R.; PASSOW, U. Fates of petroleum during the deepwater Horizon oil spill : A chemistry perspective. **Marine Science**. V. 9. 2022.

PENA, P. G. L.; NORTHCROSS, A. L.; DE LIMA, M. A. G.; RÊGO, R. C. F. Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão. **Cadernos de Saúde Pública**. V. 36. 2020.

RABELO, E. F.; BARROSO, C. X.; FREITAS, J. E. P.; JÚNIOR, M. M.; CAMPELO, R. P. S.; SANTANA, C. S.; CARNEIRO, P. B. M.; MEIRELLES, A. J.; SANTOS, B. A.;

OLIVEIRA, A. H. B.; HORTA, P.; CAVALCANTE, R. M. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**. V. 115. 2020.

RADOVIC, J. R., AEPPLI, C., NELSON, R. K., JIMENEZ, N., REDDY, C. M., BAYONA, J. M., ALBAIGÉS, J. Assessment of photochemical processes in marine oil spill fingerprinting. **Marine Pollution Bulletin**. V. 79, p. 268-277, 2014.

REDDY, C. M.; NELSON, R. K.; HANKE, U. M.; CUI, X.; SUMMONS, R. E.; VALENTINE, D. L.; RODGERS, R. P.; CHACÓN-PATINO, M. L.; NILES, S. F.; TEIXEIRA, C. E. P.; BEZERRA, L. E. A.; CAVALCANTE, R. M.; SOARES, M. O.; OLIVEIRA, A. H. B.; WHITE, H. K.; SWARTHOUT, R. F.; LEMKAU, K. L.; RADOVIC, J. R. Synergy of analytical approaches enables a robust assessment of the Brazil Mystery oil spill. **Energy Fuels**. V. 36. 2022.

RESENDE, J.S.S. **Caracterização de fontes de distribuição de matéria orgânica no sedimento do estuário do Capibaribe (Pernambuco, Brasil) através de marcadores elementares, isotópicos e moleculares**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SAHA, M.; TOGO, A.; MIZUKAWA, K.; MURAKAMI, M.; TAKADA, H.; ZAKARIA, M. P.; CHIEM, N. H.; TUYEN, B. C.; PRUDENTE, M.; BOONYATUMANOND, R.; SARKAR, S. K.; BHATTACHARYA, B.; MISHRA, P.; TANA, T. S. Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian Waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. **Marine Pollution Bulletin**. V. 58, 2009.

SANTOS, R. H. A. **Origem e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas águas e no sedimento do Estuário do Rio Goiana (PE/PB – Brasil)**. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

SILVA, E. S.; PRAGANA, L. G.; VASCONCELOS, U. Photooxidation vs Biodegradation: a short review on fate of heavy hydrocarbons after oil spill in sea water. **International Journal of Engineering Research and Applications**. V. 11. 2021.

SOARES, L. M. B.; HATJE, V.; YOGUI, G. T. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento do entorno da mais antiga refinaria de petróleo do Brasil. **Diário de Bordo**, v. 8, p. 33-38, 2020.

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.; ALVERNE, T. C. F. M.; SILVA, S. T.; RABELO, E. F.; BARROSO, C. X.; FREITAS, J. E. P.; JÚNIOR, M. M.; CAMPELO, R. P. S.; SANTANA, C. S.; CARNEIRO, P. B. M.; CAVALCANTE, R. M. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**. V. 115. 2020.

STOUT, S. A.; WANG, Z. **Diagnostic compounds for fingerprinting petroleum in the environment**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008.

SOUSA, A. Coeficiente de correlação de Pearson e coeficiente de correlação de Spearman. O que medem e em que situações devem ser utilizados? **Correio dos Açores**. V. 21. 2019.

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

TUVIENKE, A. Responses of fish to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Annales Zoologici Fennici**. v. 32, p. 295-309, 1995.

UZANNE, O. **The end of books**. Adelaide: University of Adelaide, 2014. Disponível em: <https://ebooks.adelaide.edu.au/u/uzanne/octave/end/>. Acesso em: 20 abr. 2019.

VASSILAROS, D. L., KONG, R. C., LATER, D. W., LEE, M. L. Linear retention index system for polycyclic aromatic compounds - critical evaluation and additional indices. **Journal of Chromatography**. V.252, p. 20, 1982.

WADE, T. L.; CANTILLO, A. Y. Use of standards and reference materials in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. **Chemistry Workbook**. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA, v. 77, p. 59, 1994.

WANG, Z.; FINGAS, M.; BLENKINSOPP, S.; SERGY, G.; LANDRIAULT, M. SIGOUIN, L. FOGHT, J.; SEMPLE, K. WESTLAKE, D. W. S. Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils. **Journal of Chromatography A**. v. 809. 1998.

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

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

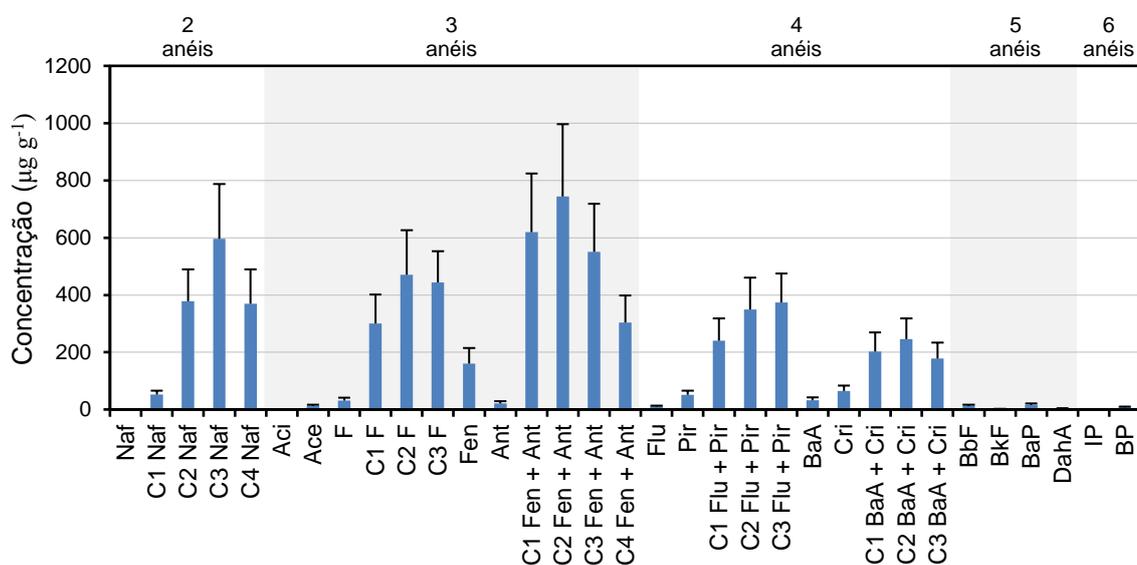
YANG, C., ZHANG, G., WANG, Z., YANG, Z., HOLLEBONE, B., LANDRIAULT, M.; BROWN, C. E. Development of a methodology for accurate quantitation of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum and oil contaminated environmental samples. **Royal Society of Chemistry**. 2014.

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

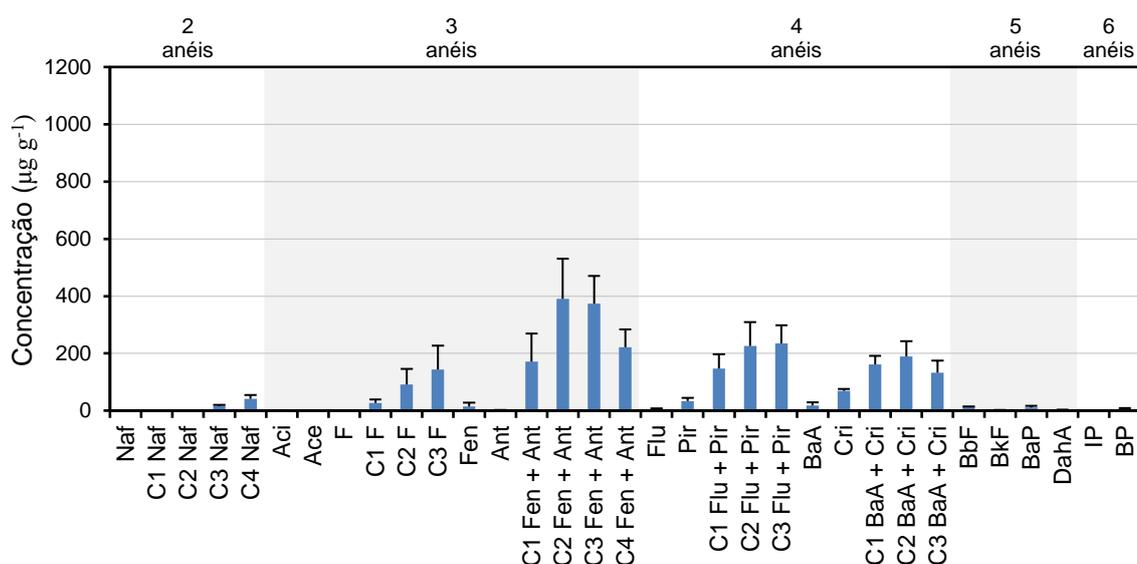
ZEIGLER, C., MACNAMARA, K., WANG, Z., ROBBAT JR, A. Total alkylated polycyclic aromatic hydrocarbon characterization and quantitative comparison of selected ion monitoring versus full scan gas chromatography/mass spectrometry based on spectral deconvolution. **Journal of Chromatography A**. v.1205, p. 109-116, 2008.

## ANEXO A

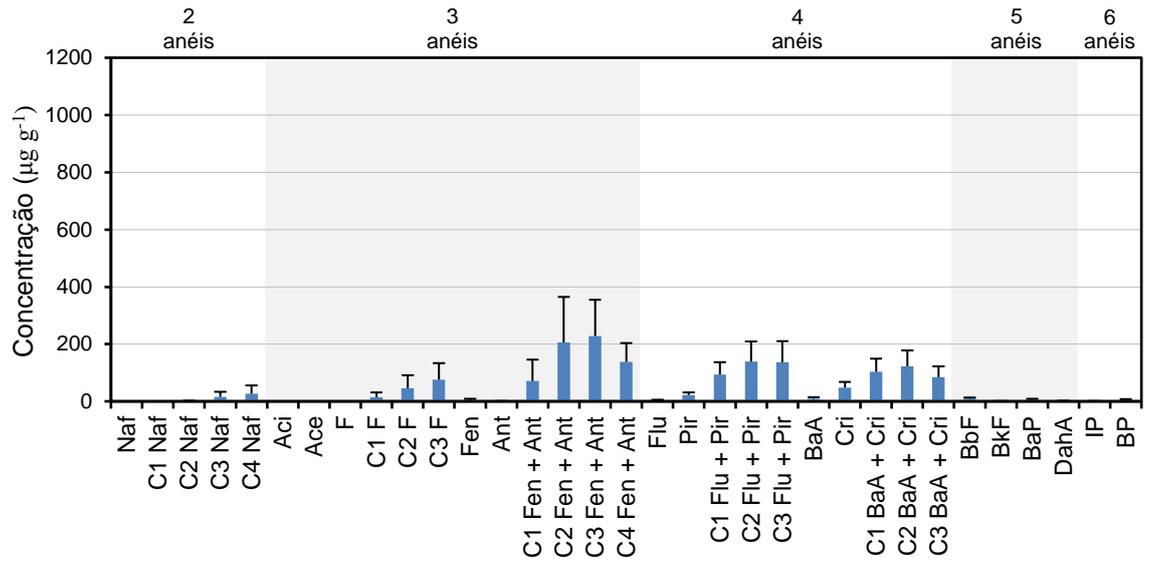
Concentração média de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) individuais em cada mês de coleta no costão rochoso de Itapuama, município de Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco. As barras de erro representam o desvio padrão. As siglas C1, C2, C3 e C4 indicam o número de grupos metila na estrutura molecular. Legenda: Naf = naftaleno, Aci = acenaftileno, Ace = acenafteno, F = fluoreno, Fen = fenantreno, Ant = antraceno, Flu = fluoranteno, Pir = pireno, BaA = benzo[a]antraceno, Cri = criseno, BbF = benzo[b]fluoranteno, BkF = benzo[k]fluoranteno, BaP = benzo[a]pireno, DahA = dibenzo[a,h]antraceno, IP = indeno[1,2,3-cd]pireno, BP = benzo[ghi]perileno



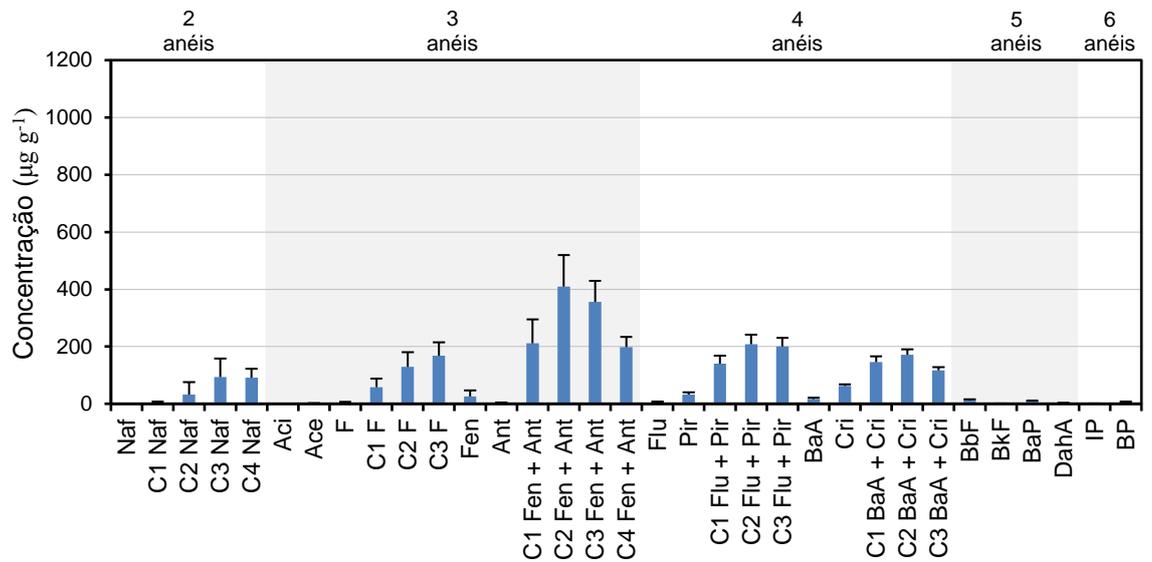
Dezembro/2019



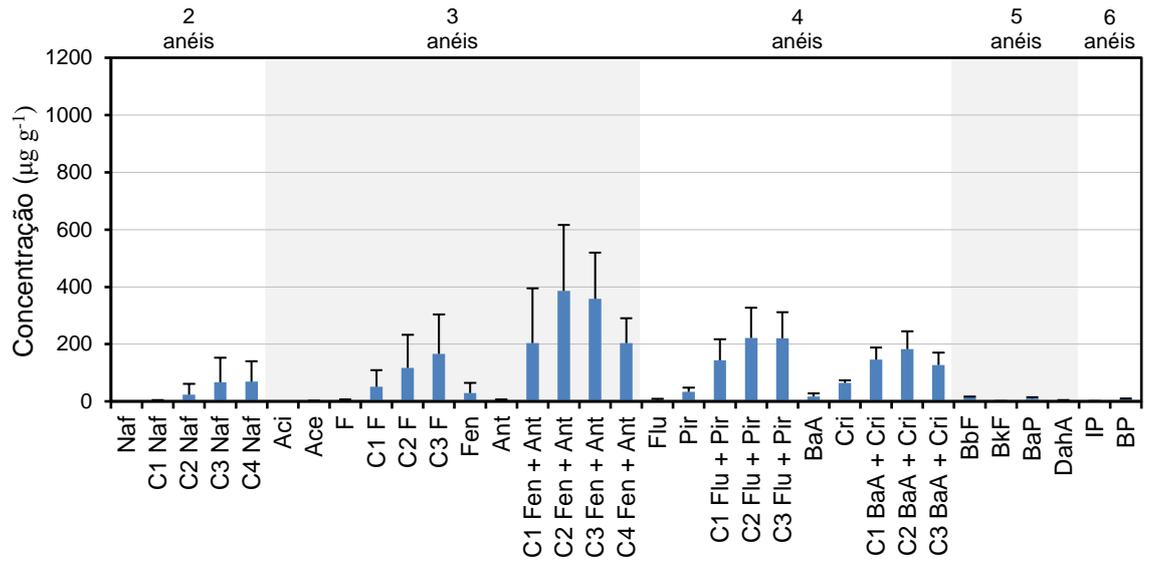
Setembro/2020



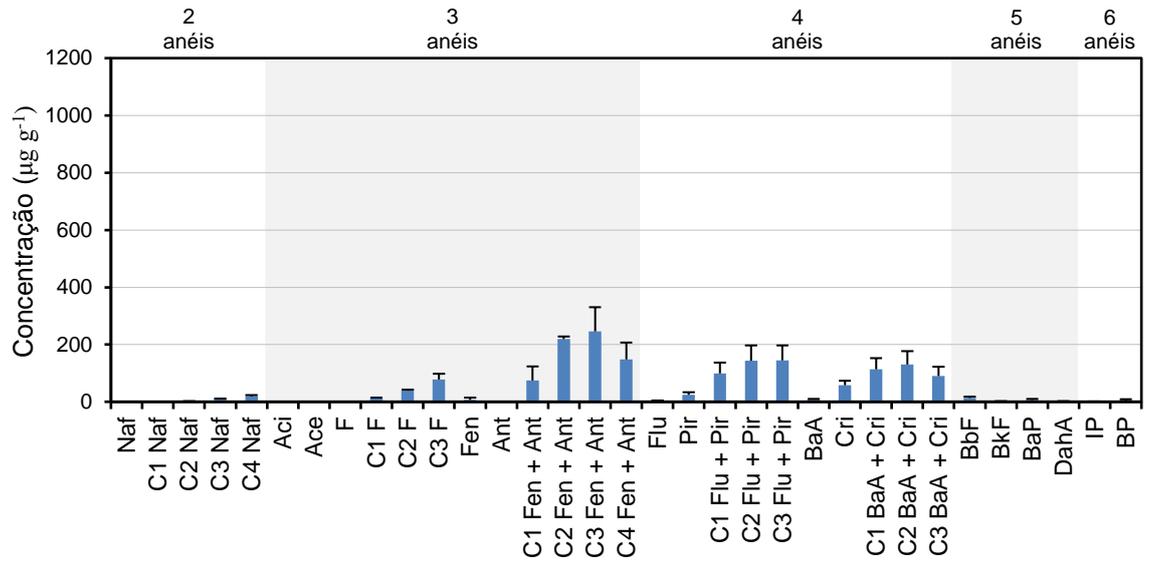
Outubro/2020



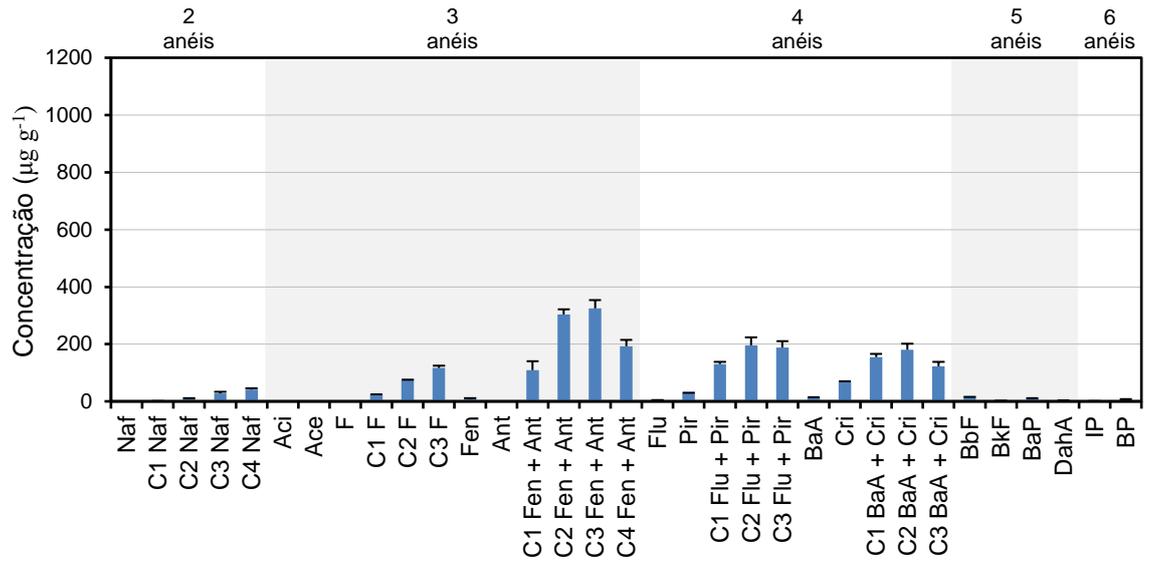
Novembro/2020



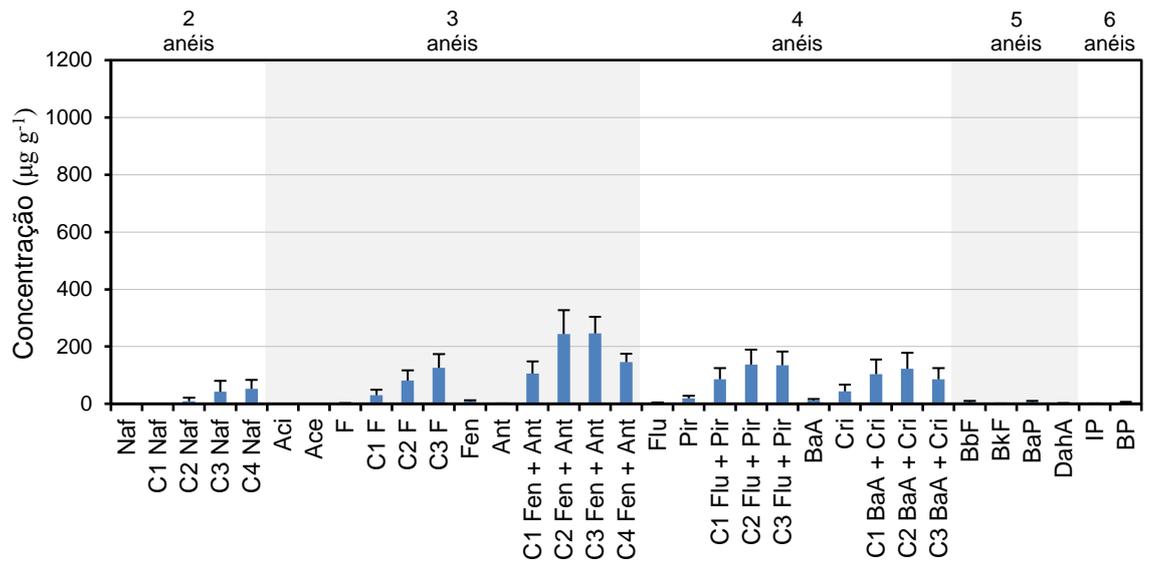
Dezembro/2020



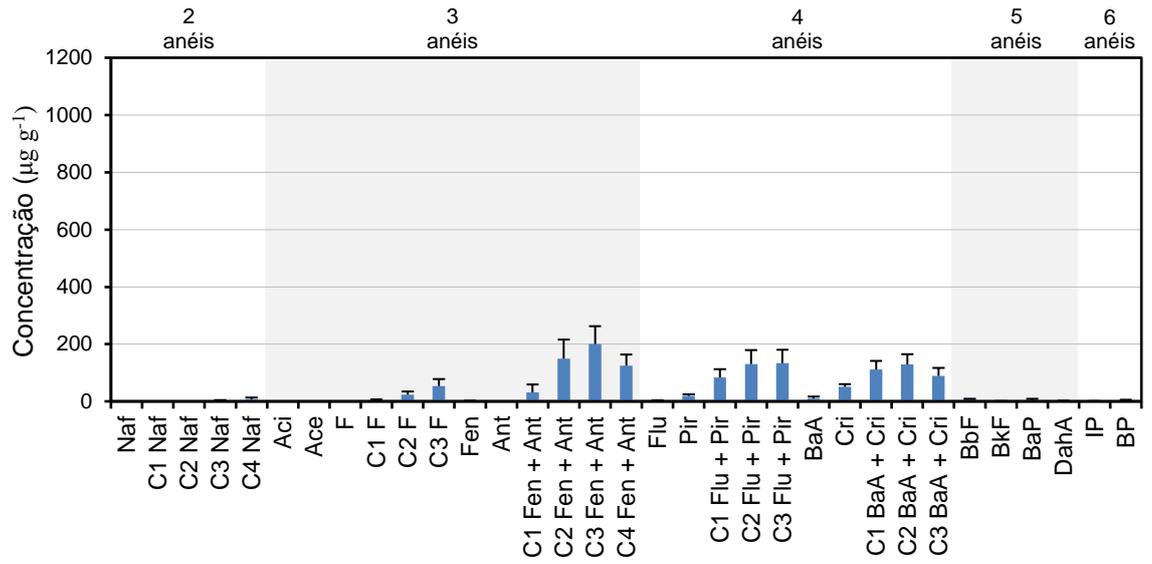
Janeiro/2021



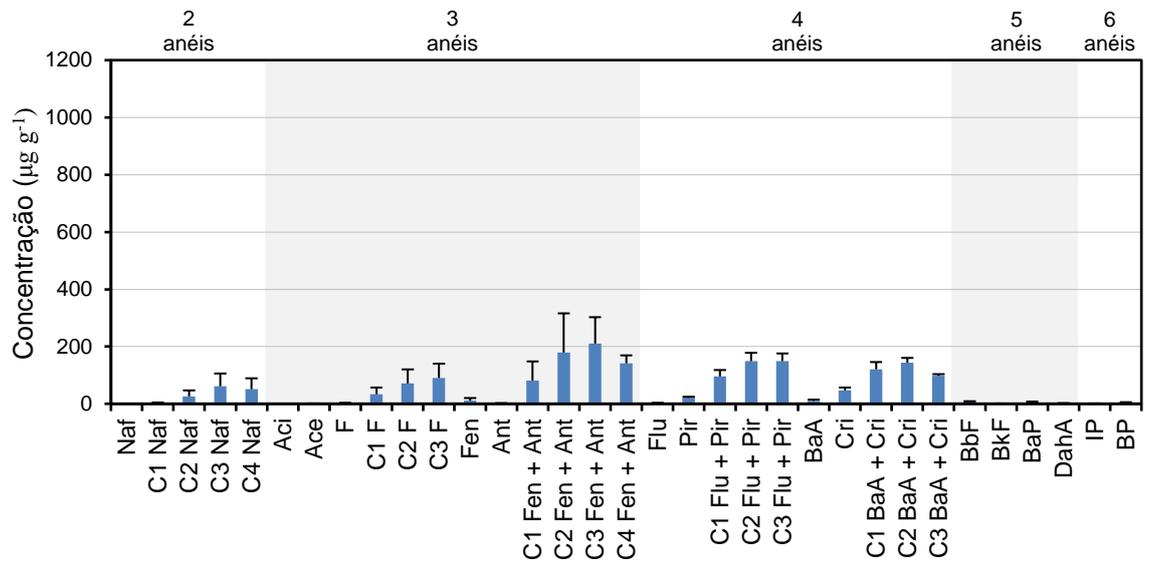
Fevereiro/2021



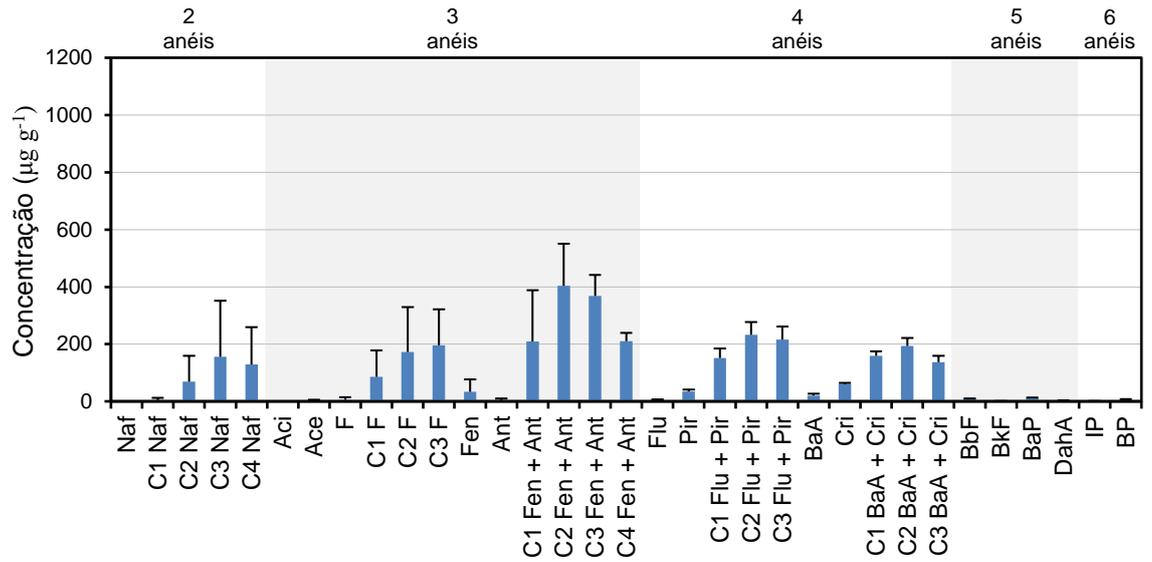
Abril/2021



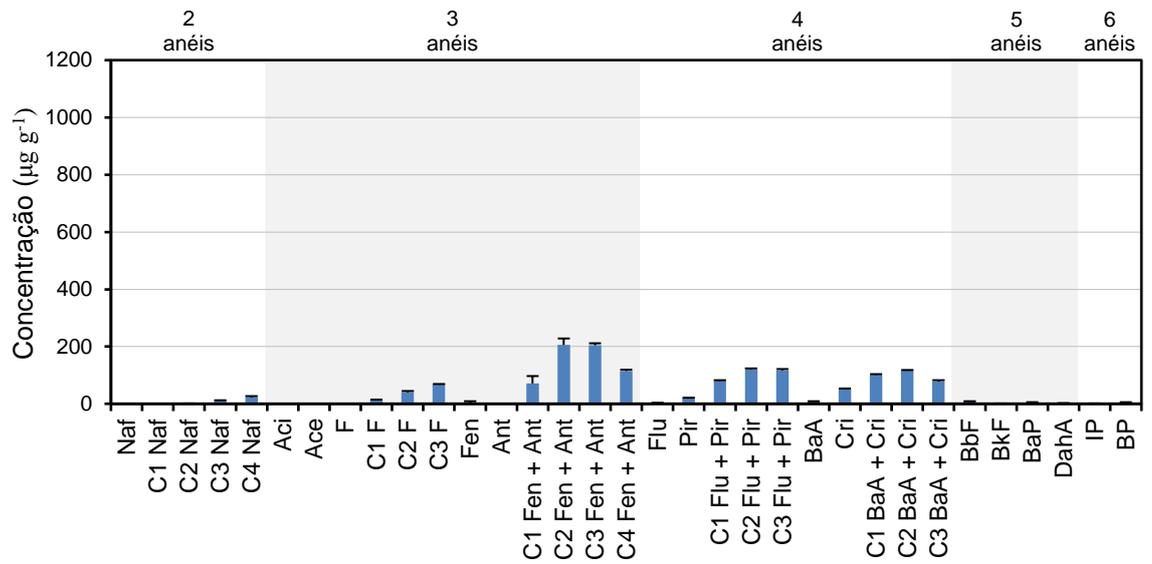
Maio/2021



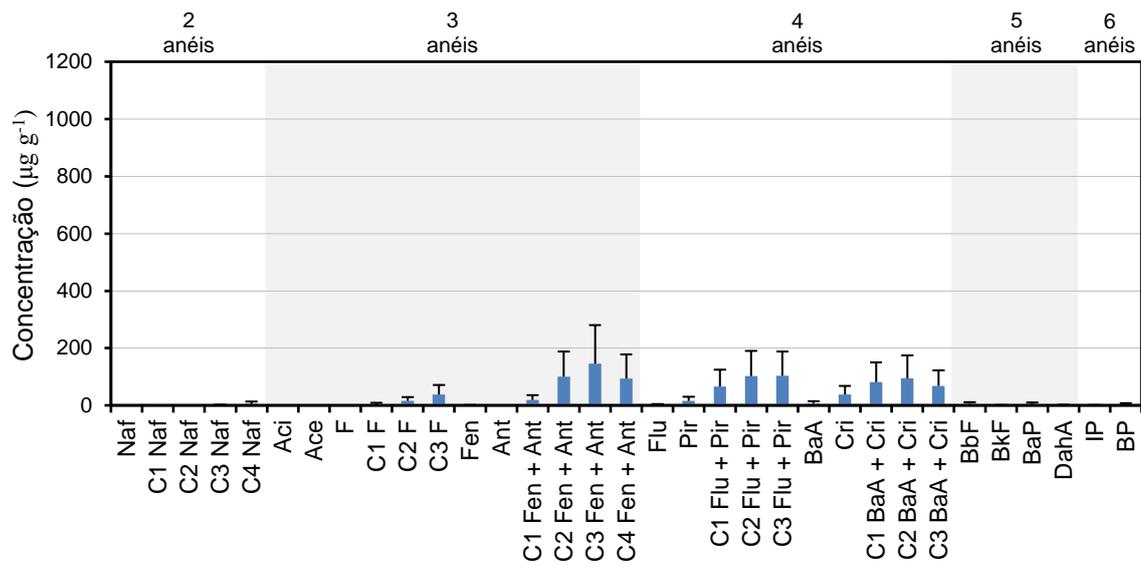
Junho/2021



Julho/2021



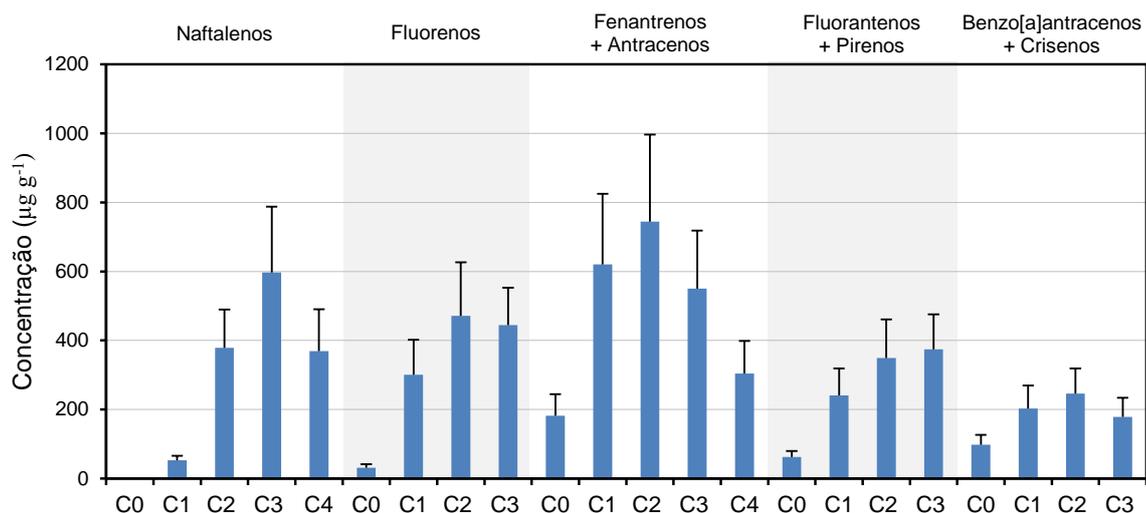
Agosto/2021



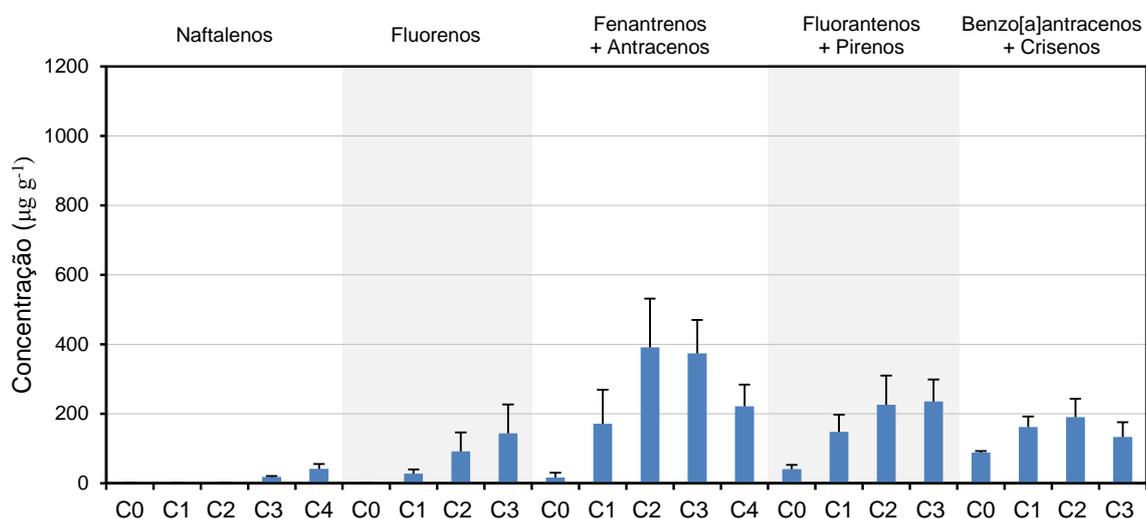
Maio/2022

## ANEXO B

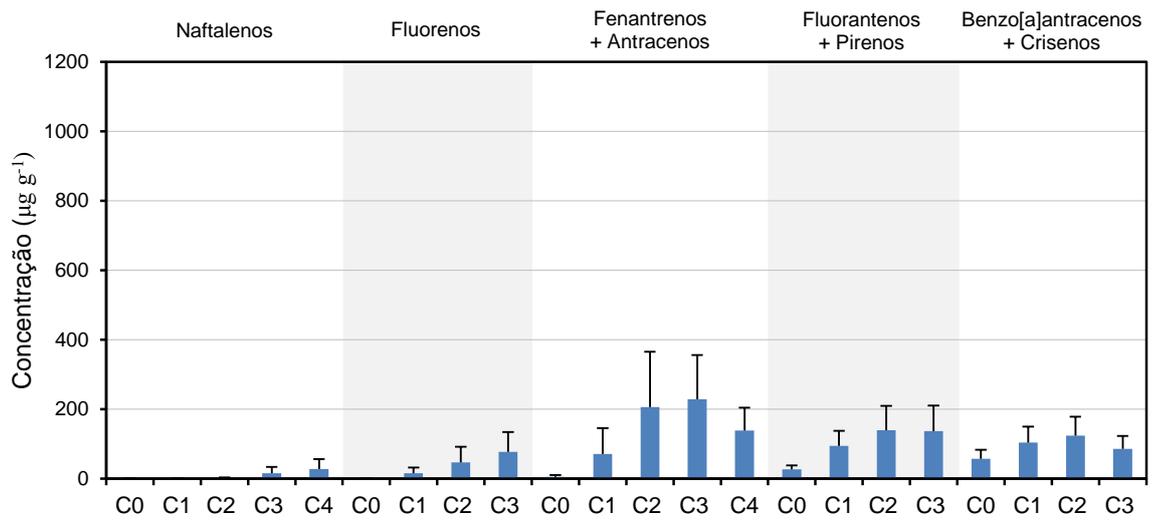
Perfil de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) homólogos em cada mês de coleta no costão rochoso de Itapuama, município de Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco. As barras de erro representam o desvio padrão. As siglas C0, C1, C2, C3 e C4 indicam o número de grupos metila na estrutura molecular. Assim, C0 corresponde aos compostos parentais naftaleno, fluoreno, fenantreno + antraceno, fluoranteno + pireno e benzo[a]antraceno + criseno.



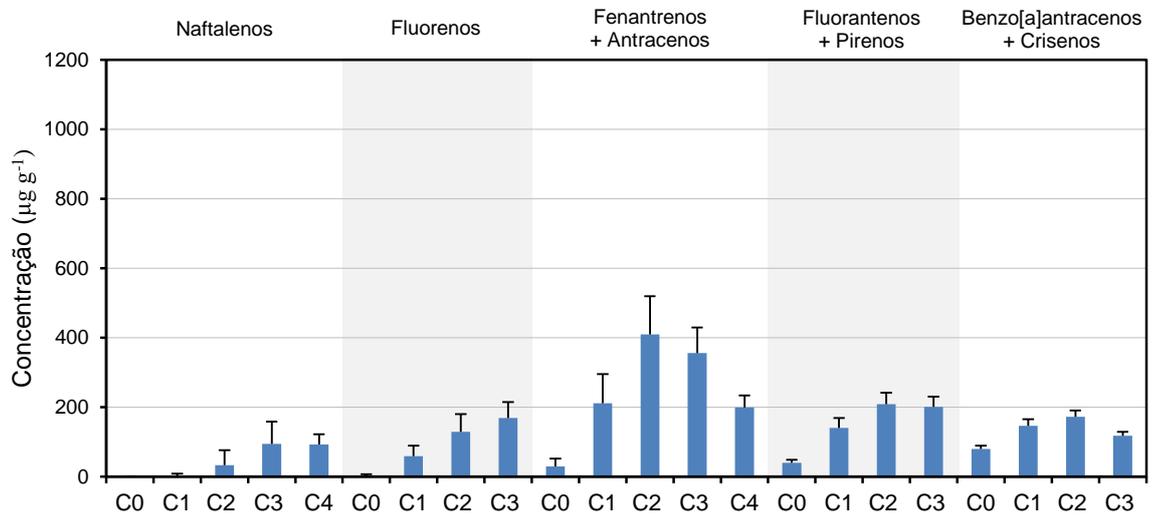
Dezembro/2019



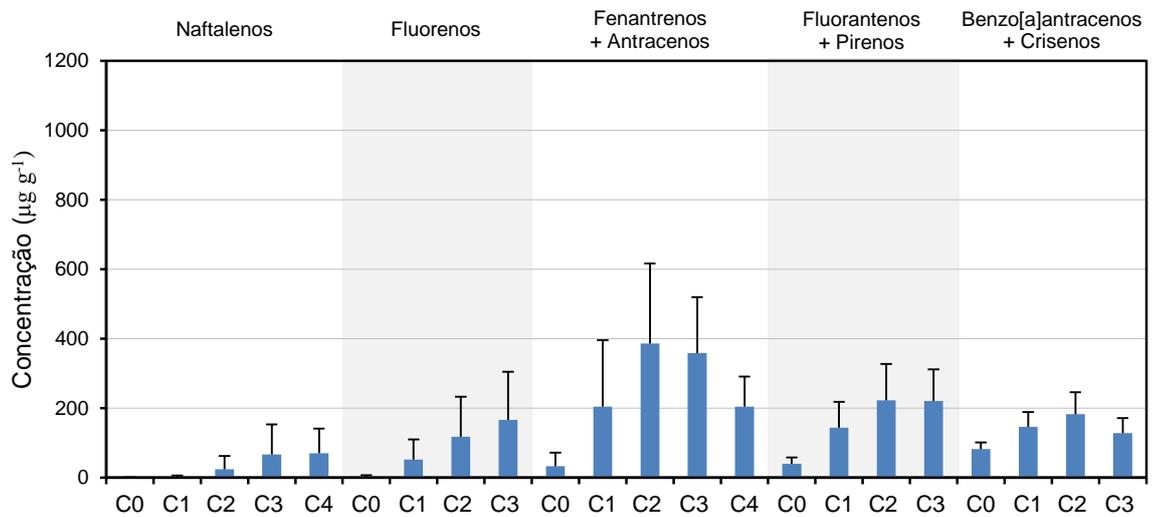
Setembro/2020



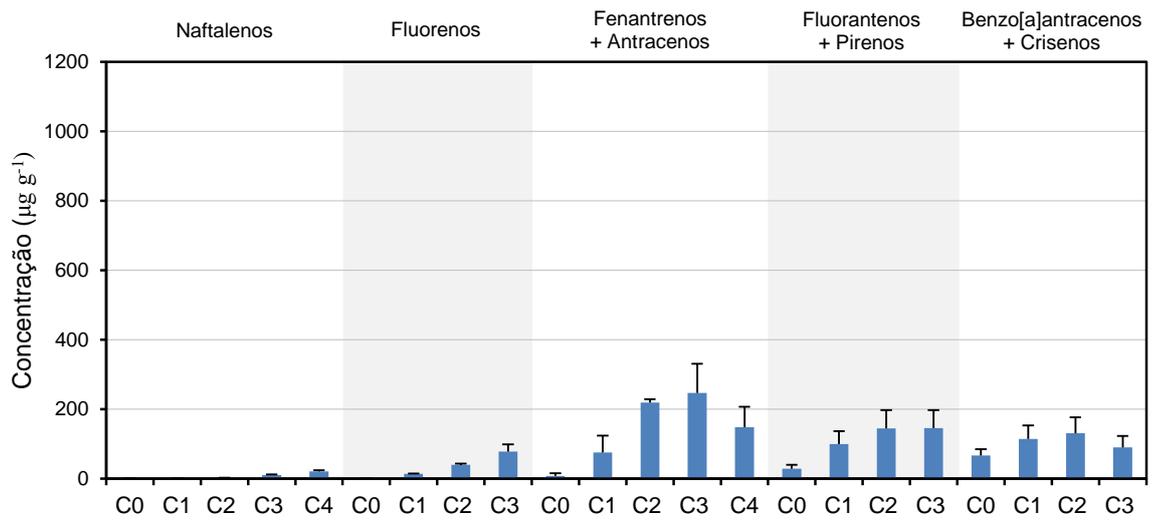
Outubro/2020



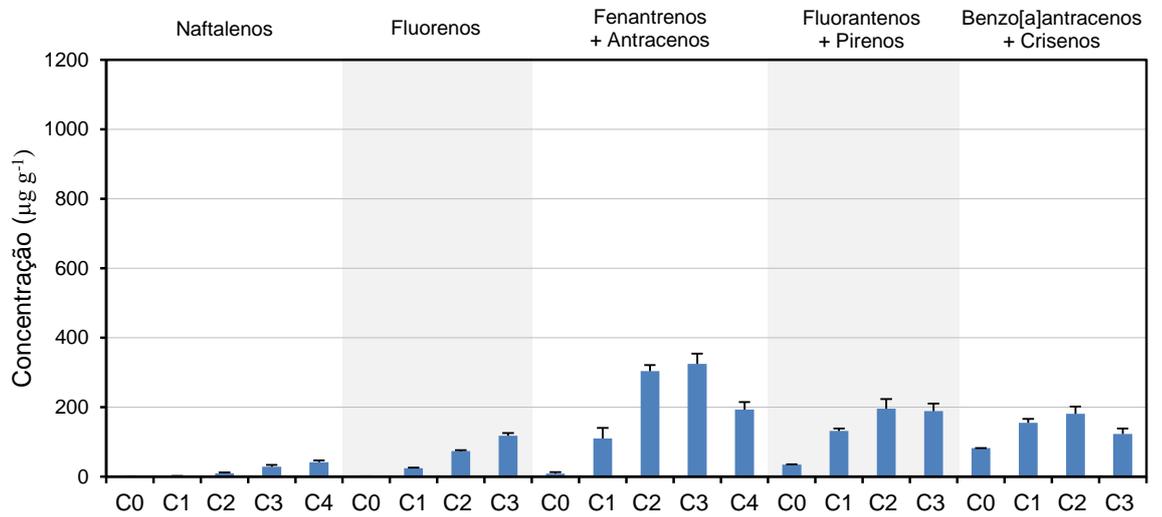
Novembro/2020



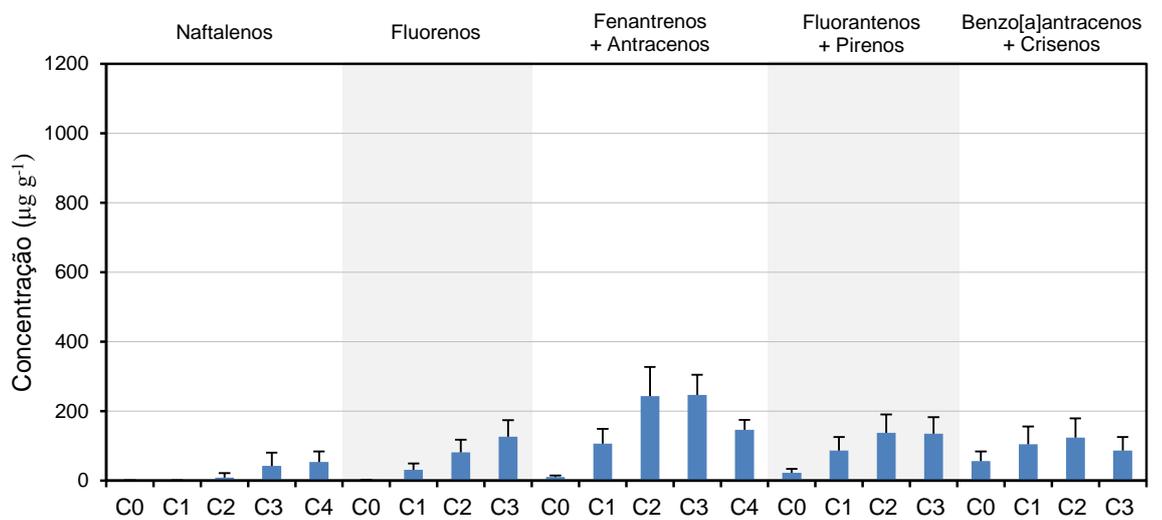
Dezembro/2020



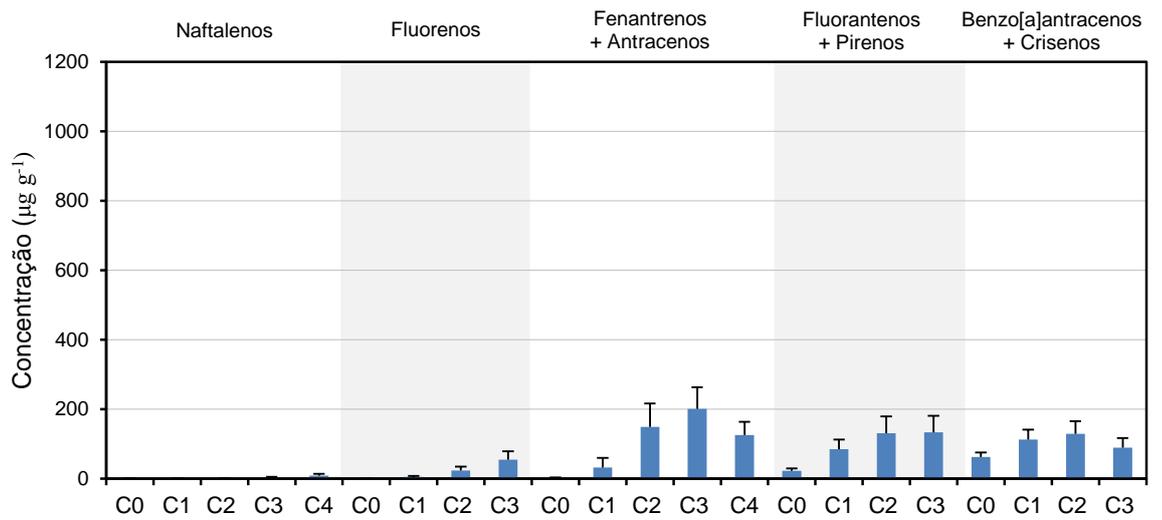
Janeiro/2021



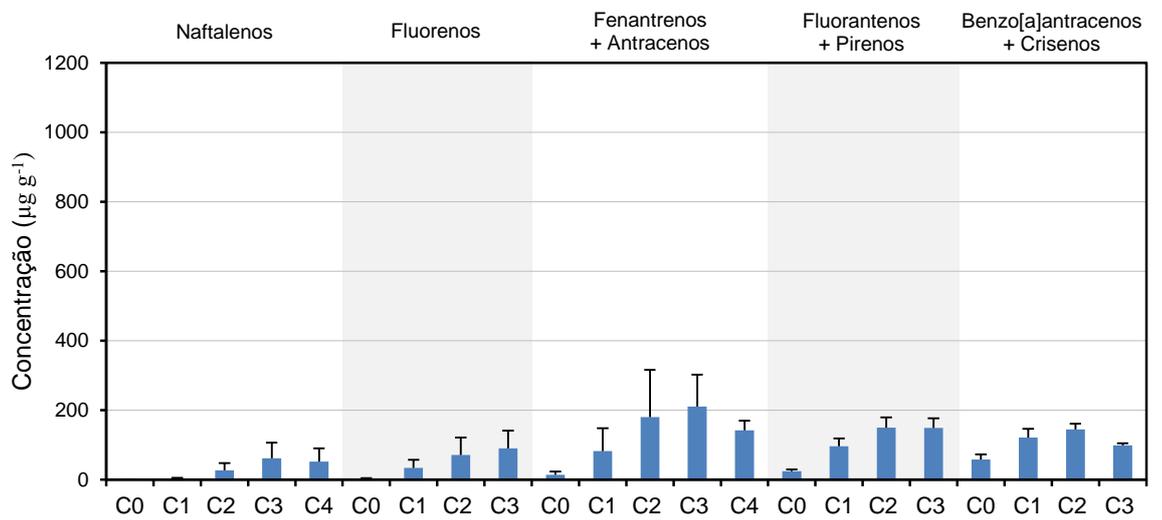
Fevereiro/2021



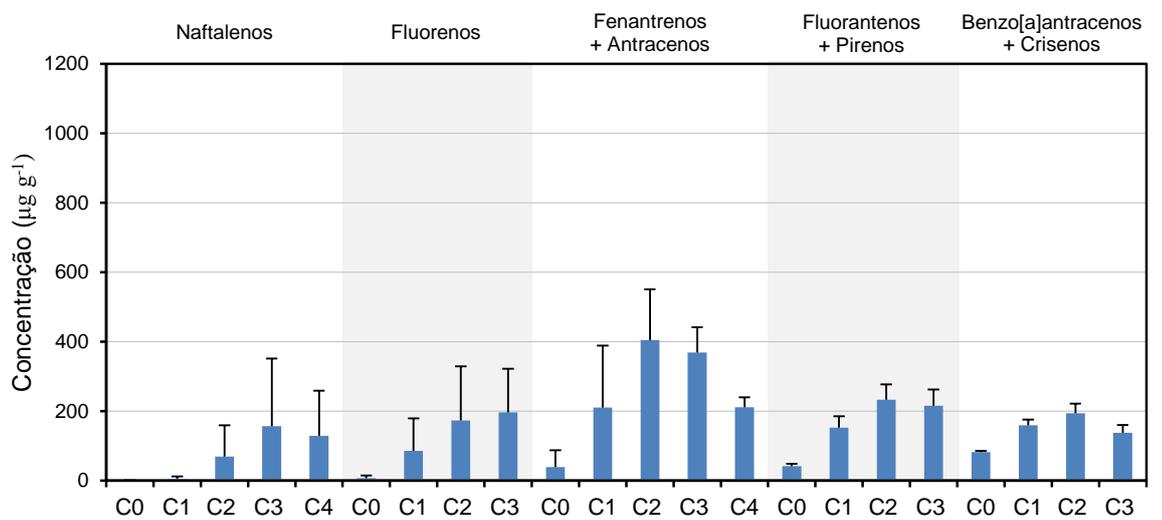
Abril/2021



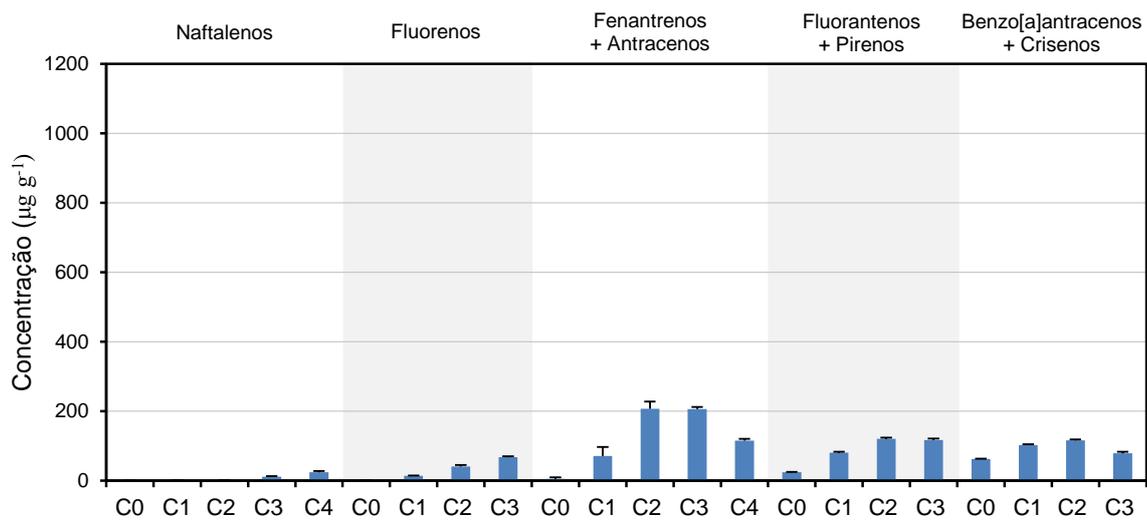
Maio/2021



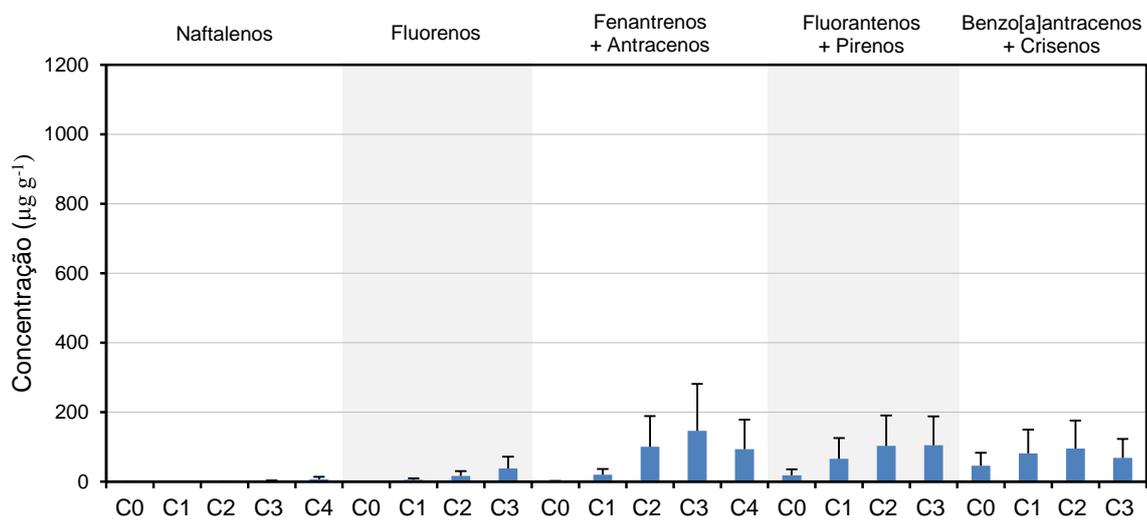
Junho/2021



Julho/2021



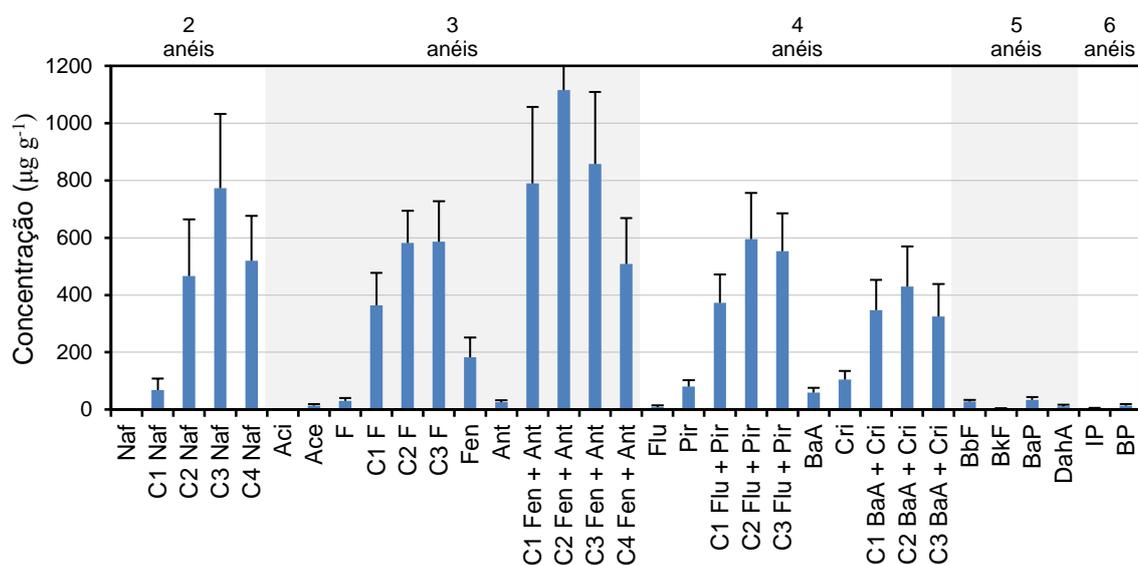
Agosto/2021



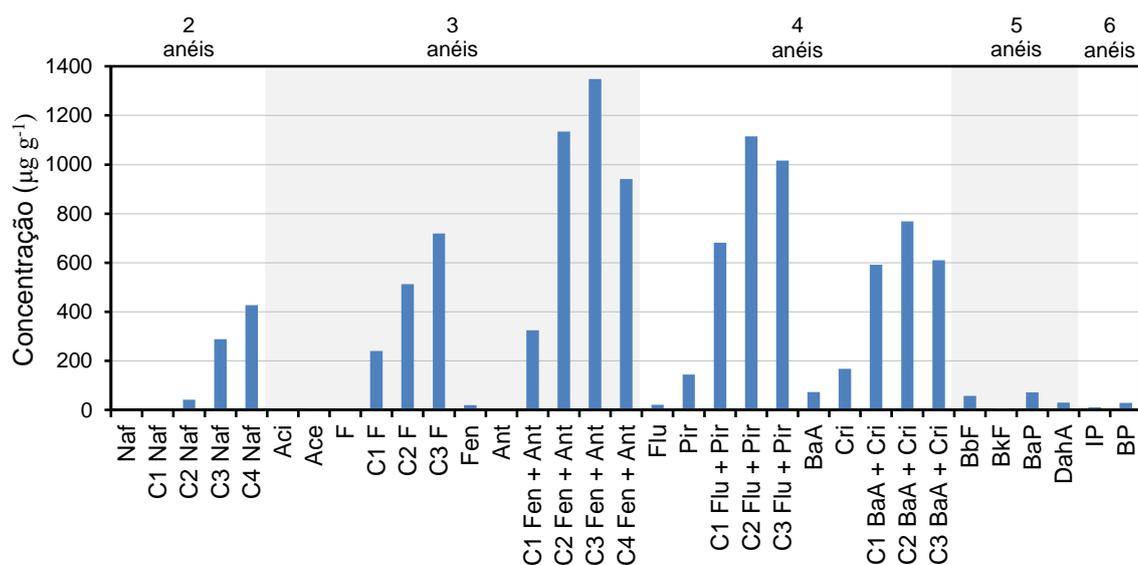
Maio/2022

## ANEXO C

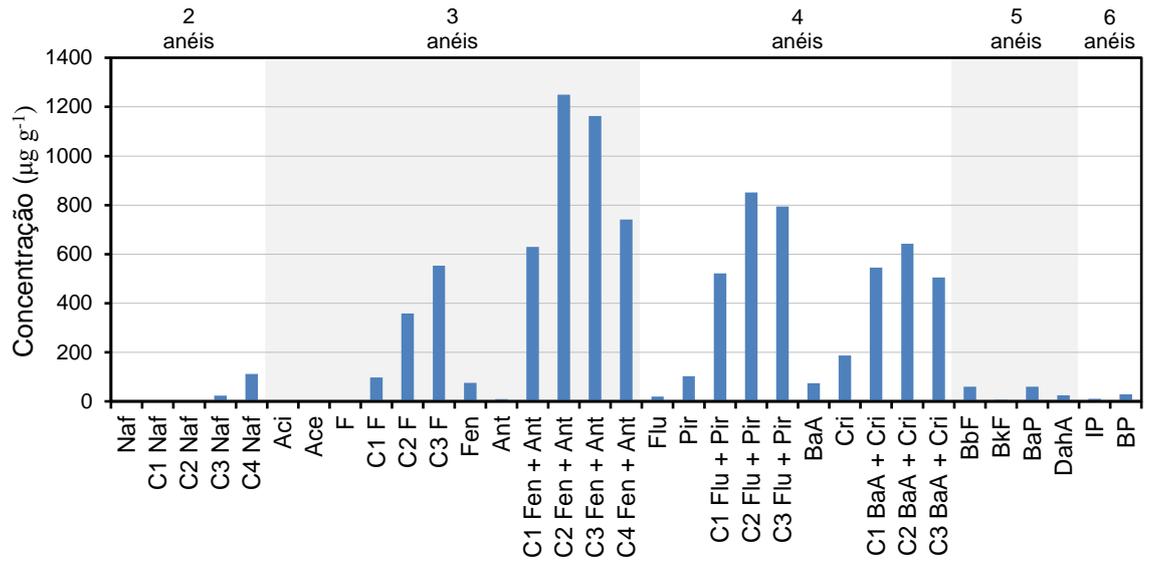
Concentração média de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) individuais em cada mês de coleta no leito da foz do Rio Mamucabas, município de Tamandaré, Pernambuco. As barras de erro representam o desvio padrão. As siglas C1, C2, C3 e C4 indicam o número de grupos metila na estrutura molecular. Legenda: Naf = naftaleno, Aci = acenaftileno, Ace = acenafteno, F = fluoreno, Fen = fenantreno, Ant = antraceno, Flu = fluoranteno, Pir = pireno, BaA = benzo[a]antraceno, Cri = criseno, BbF = benzo[b]fluoranteno, BkF = benzo[k]fluoranteno, BaP = benzo[a]pireno, DahA = dibenzo[a,h]antraceno, IP = indeno[1,2,3-cd]pireno, BP = benzo[ghi]perileno



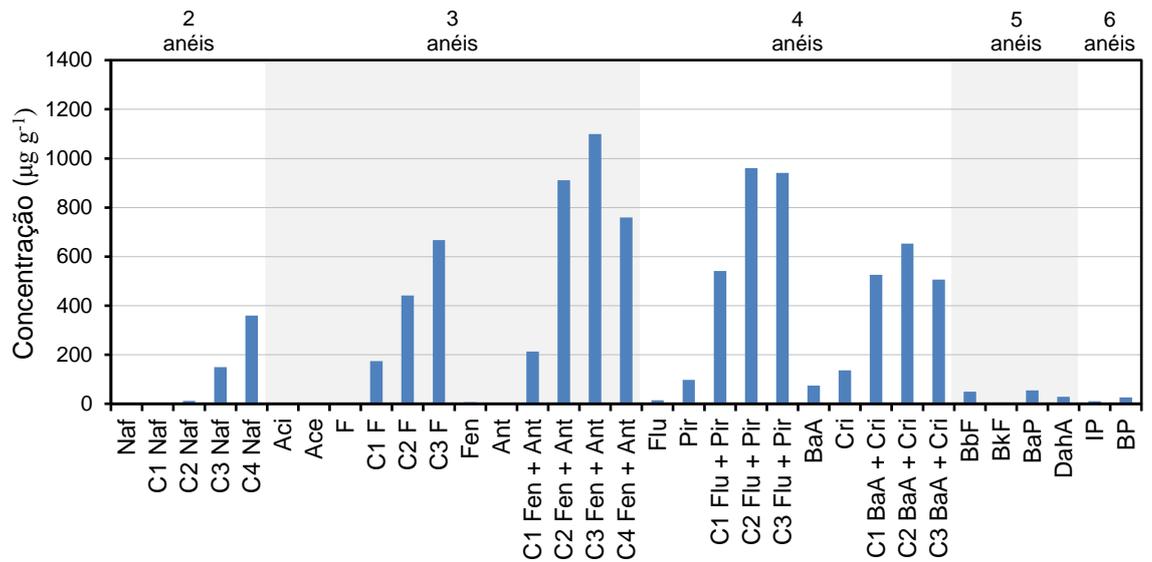
Outubro/2019



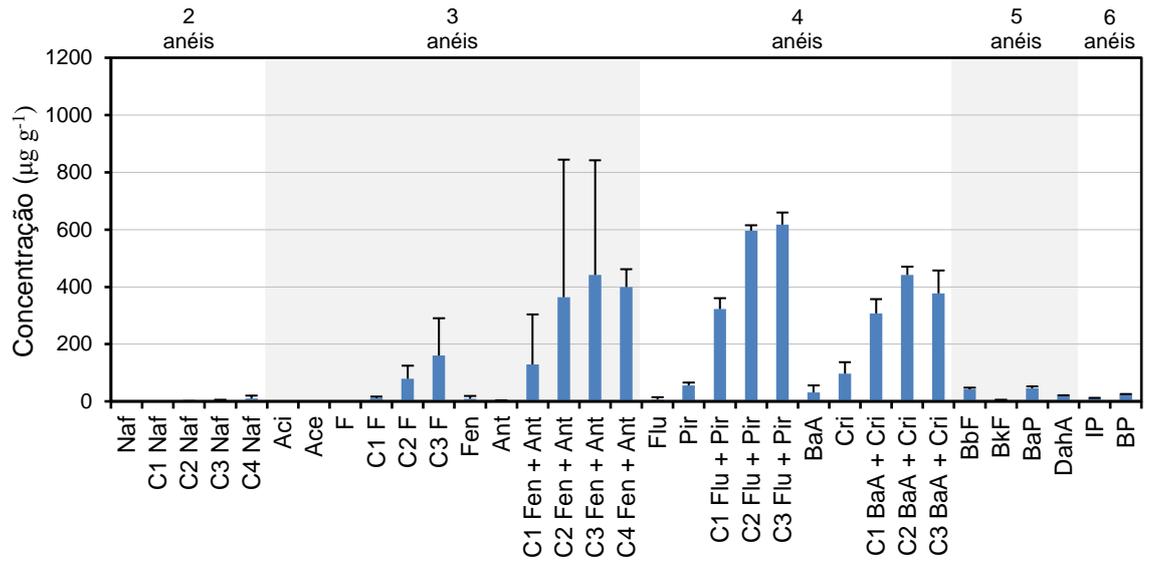
Fevereiro/2020



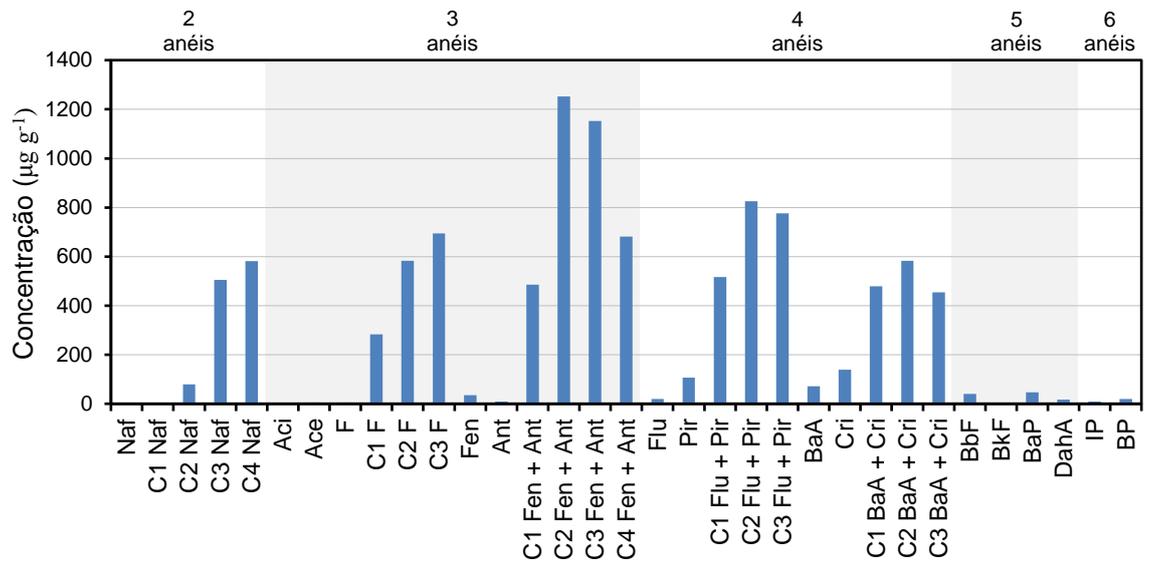
Março/2020



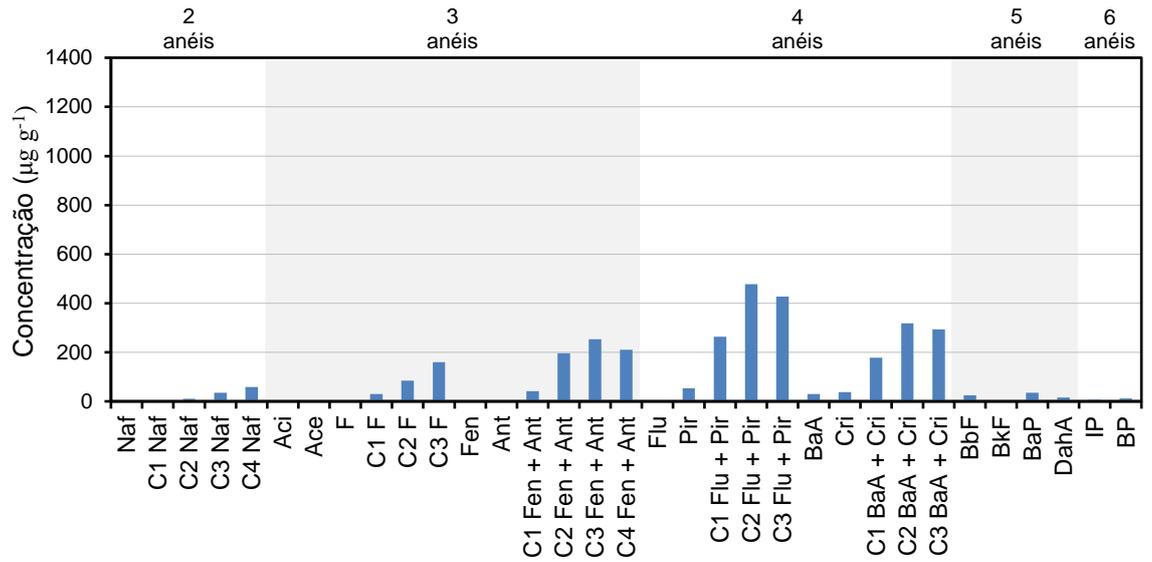
Abril/2020



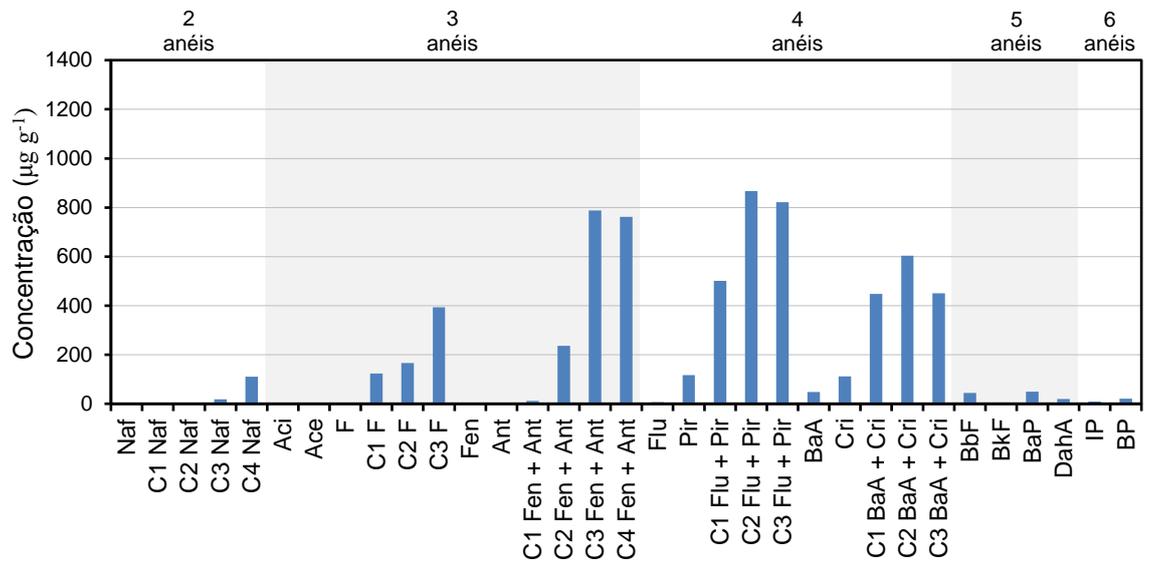
Junho/2020



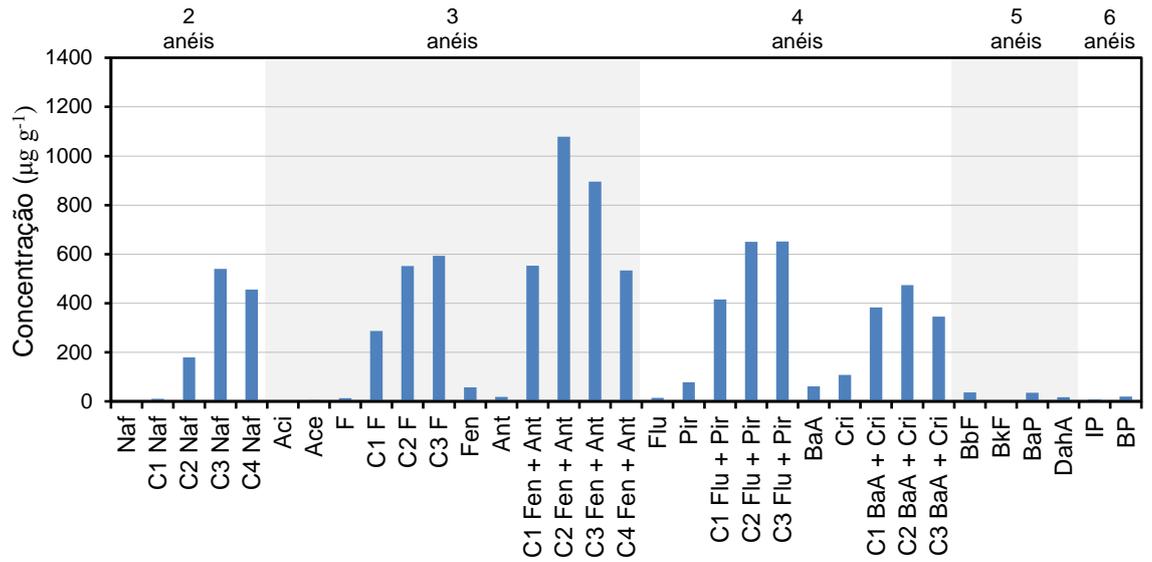
Julho/2020



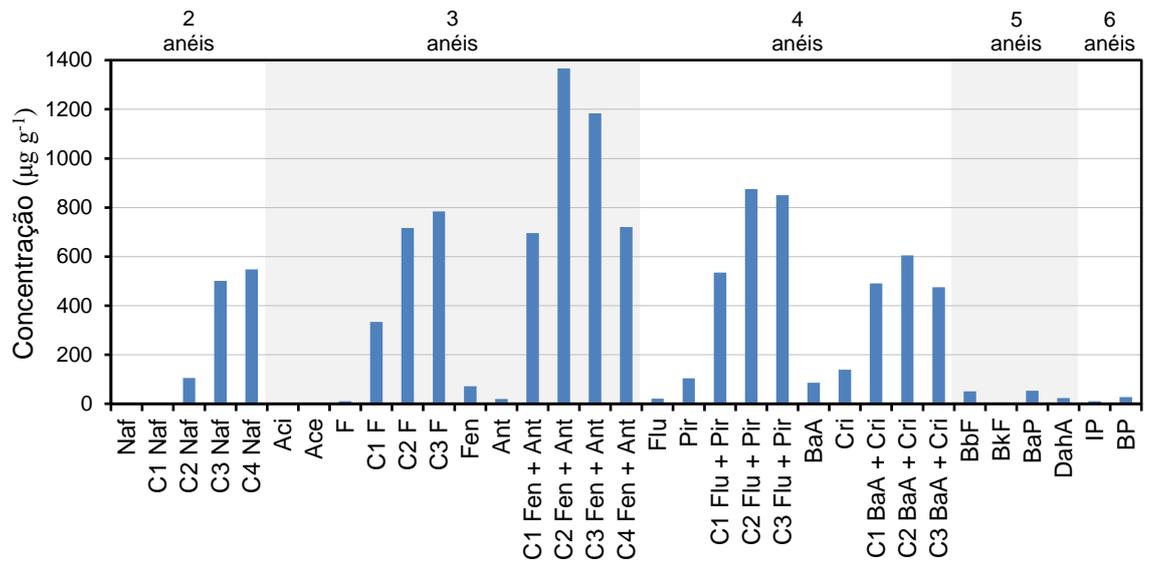
Agosto/2020



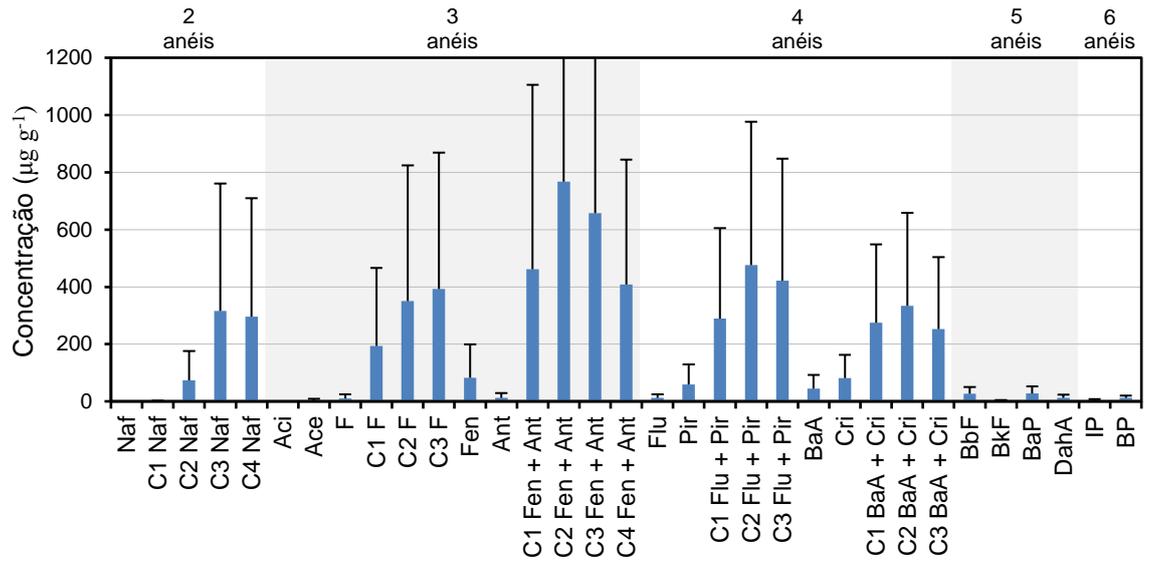
Setembro/2020



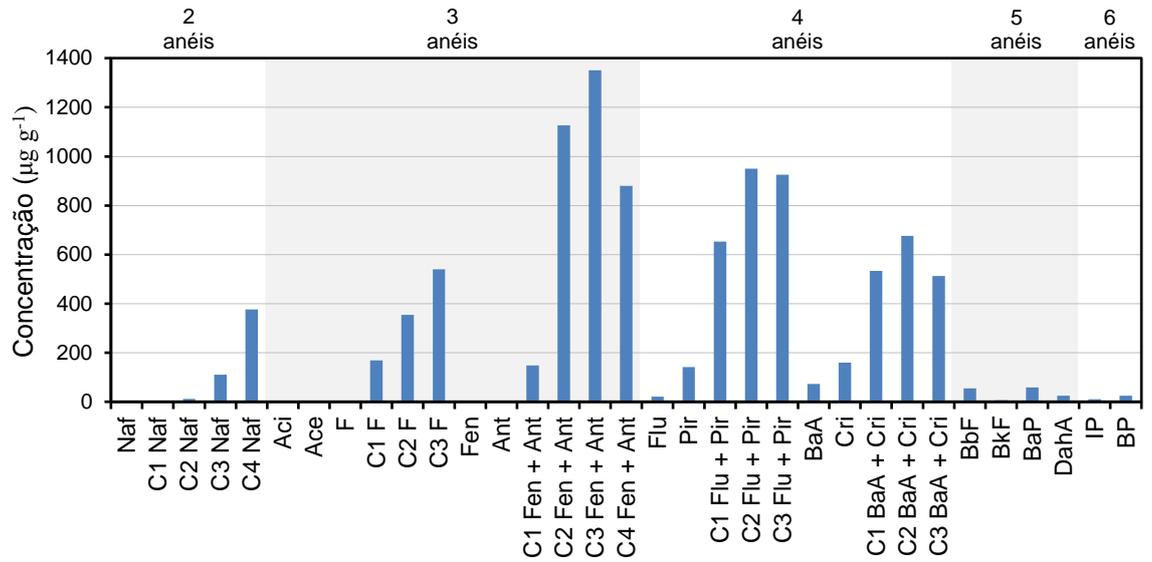
Outubro/2020



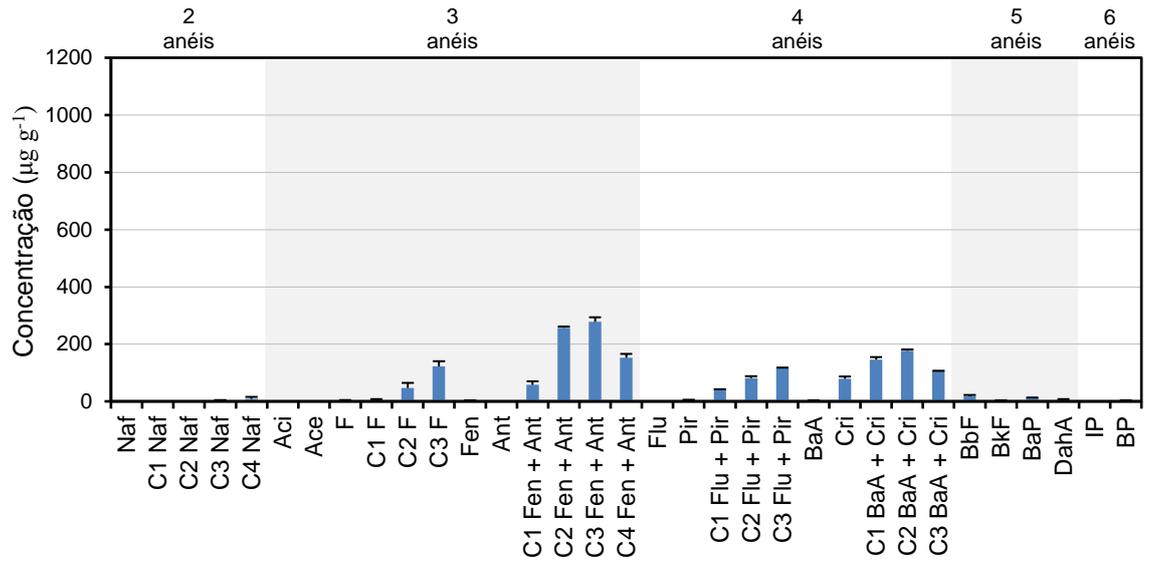
Novembro/2020



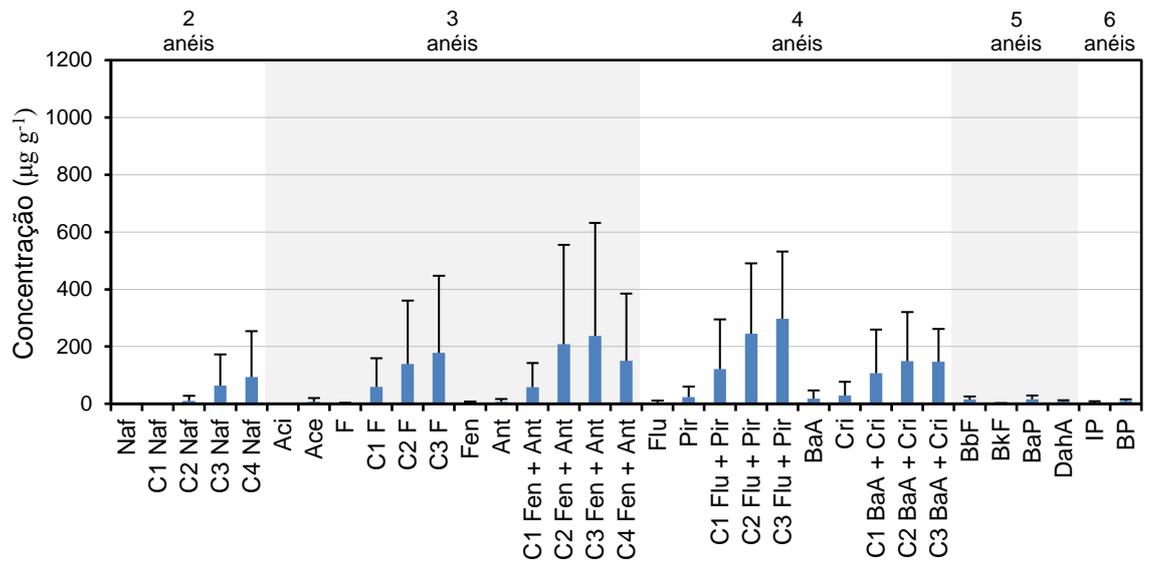
Dezembro/2020



Julho/2021



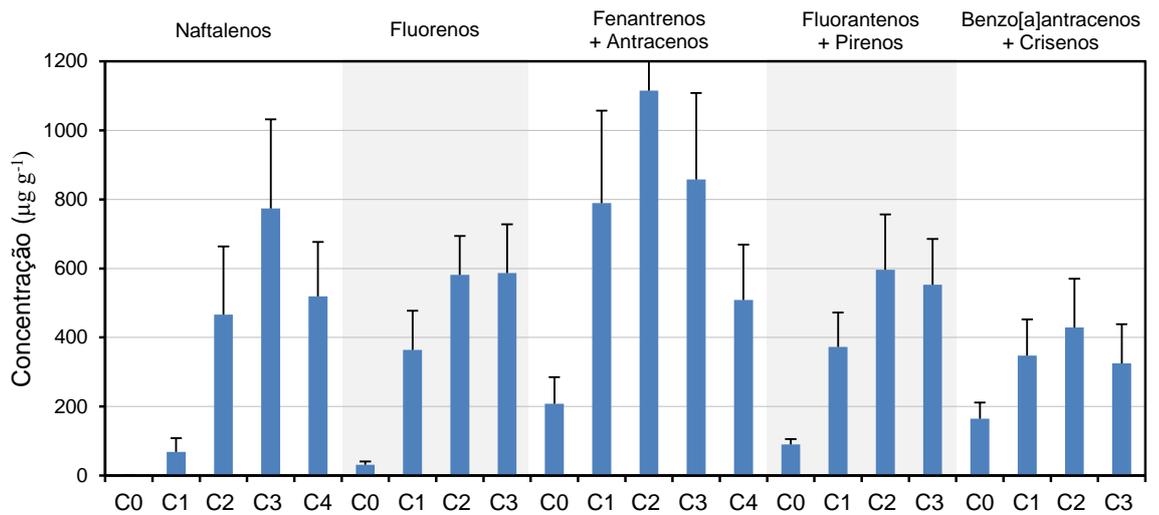
Agosto/2021



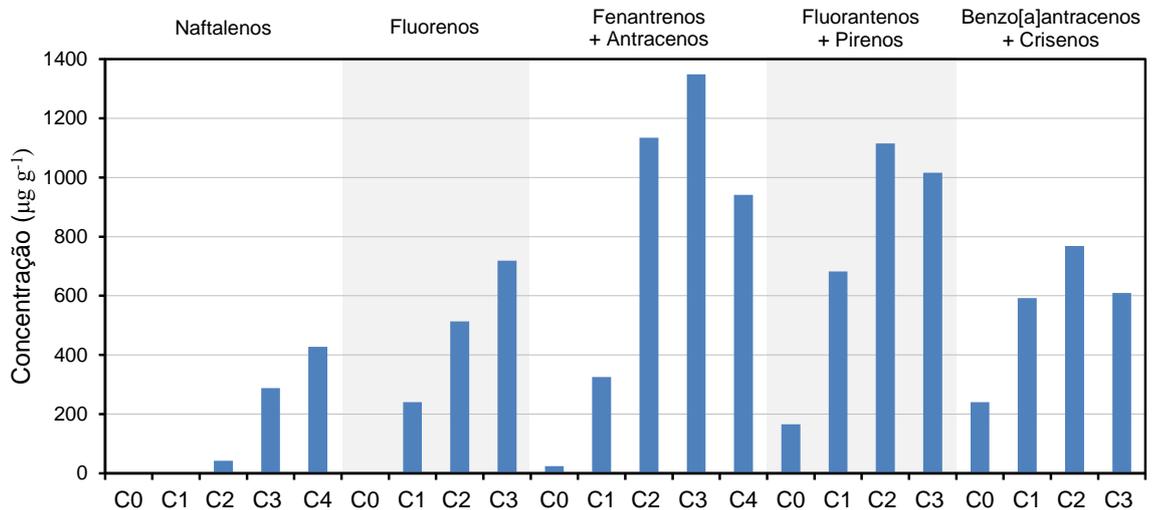
Novembro/2021

## ANEXO D

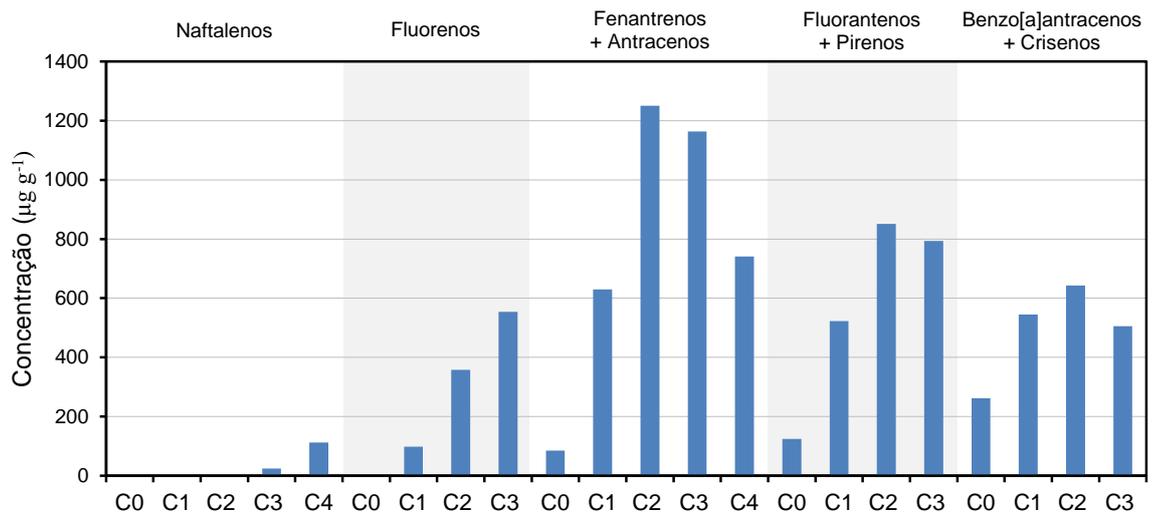
Perfil de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) homólogos em cada mês de coleta no leito da foz do Rio Mamucabas, município de Tamandaré, Pernambuco. As barras de erro representam o desvio padrão. As siglas C0, C1, C2, C3 e C4 indicam o número de grupos metila na estrutura molecular. Assim, C0 corresponde aos compostos parentais naftaleno, fluoreno, fenantreno + antraceno, fluoranteno + pireno e benzo[a]antraceno + criseno.



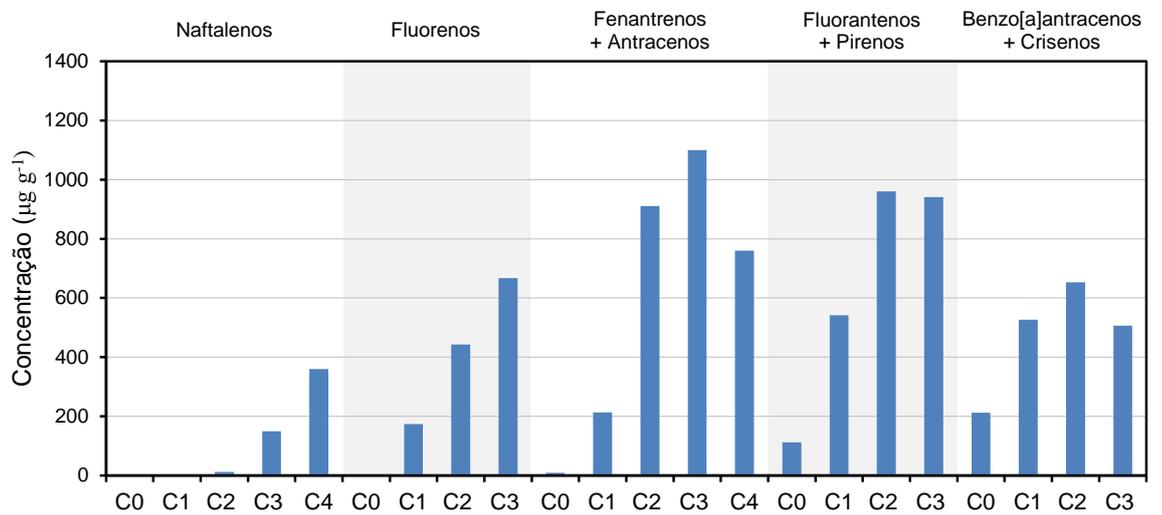
Outubro/2019



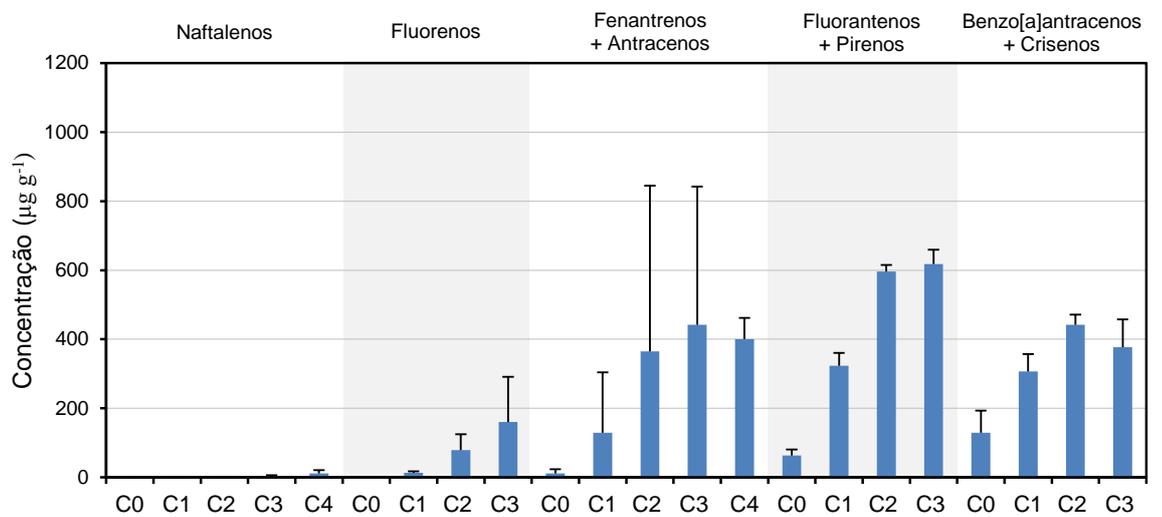
Fevereiro/2020



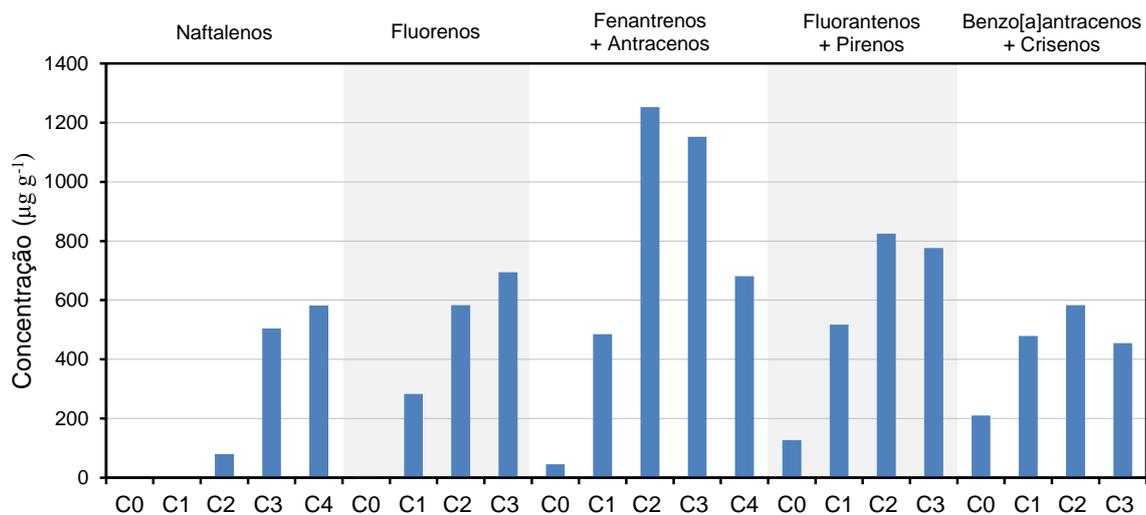
Março/2020



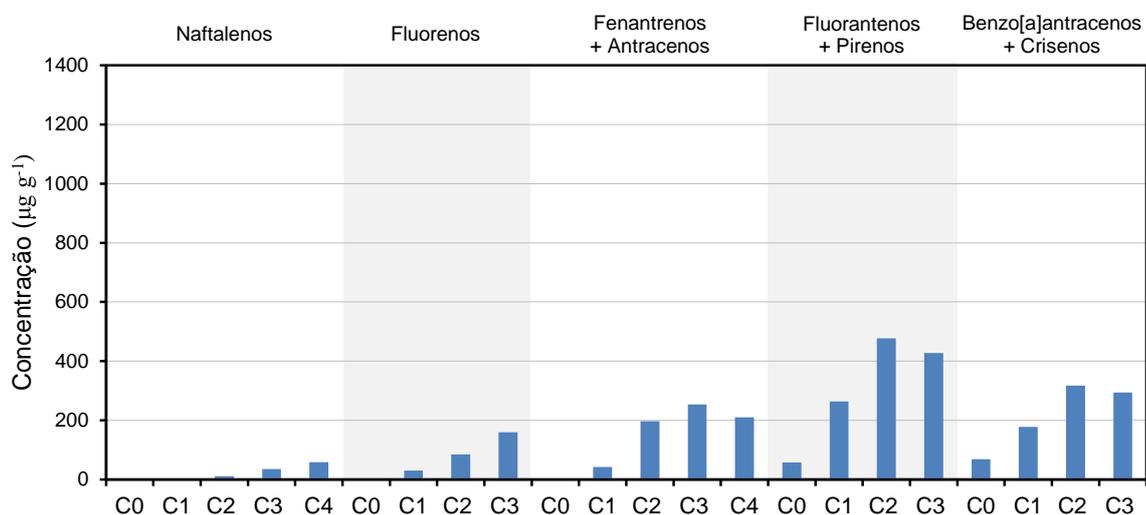
Abril/2020



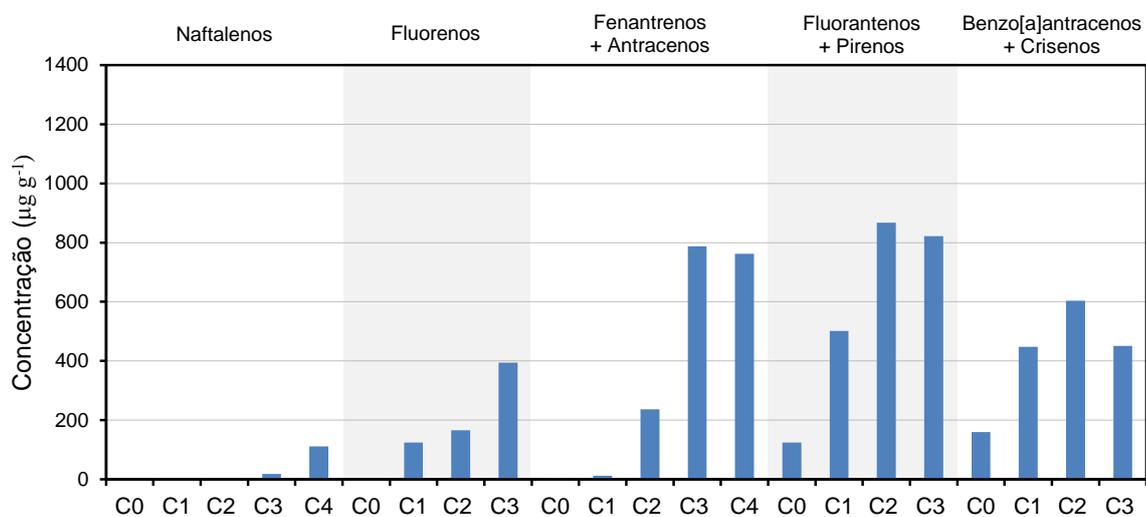
Junho/2020



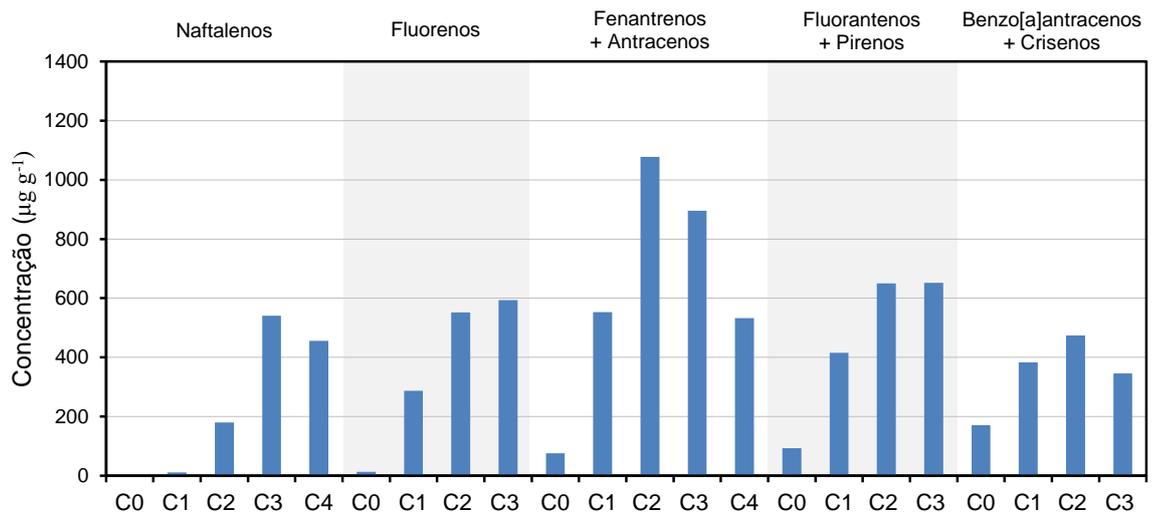
Julho/2020



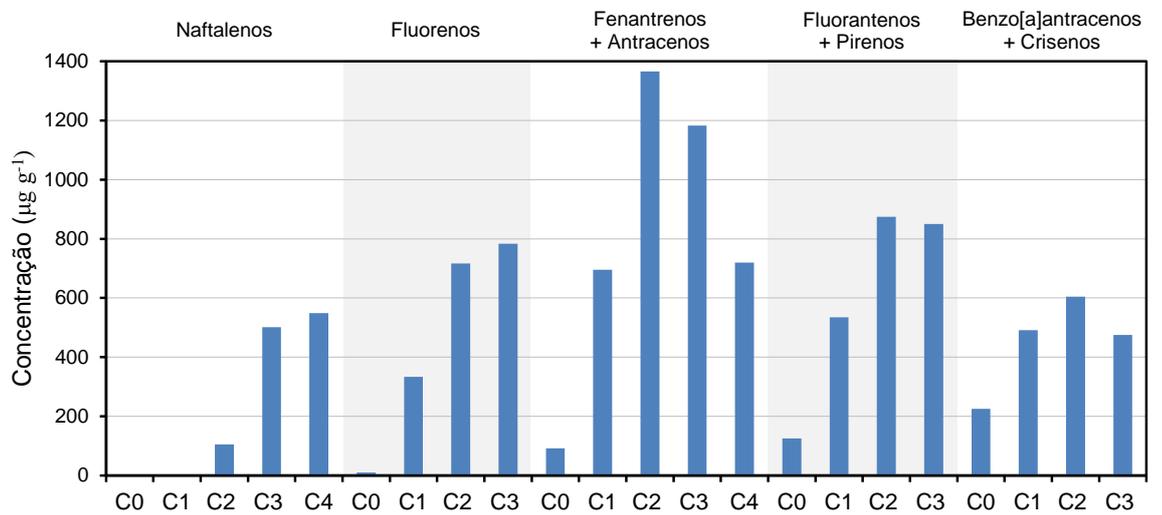
Agosto/2020



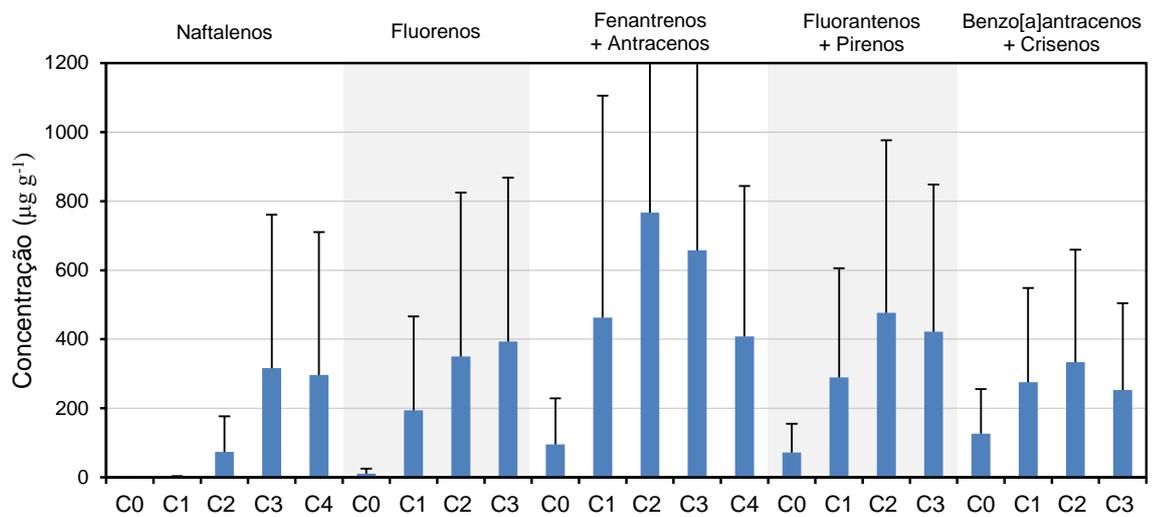
Setembro/2020



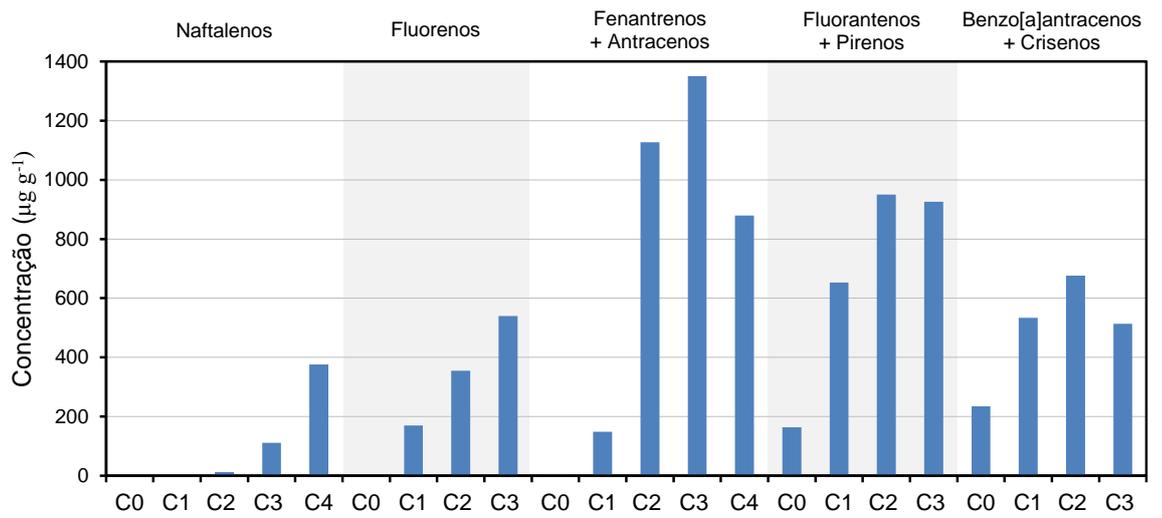
### Outubro/2020



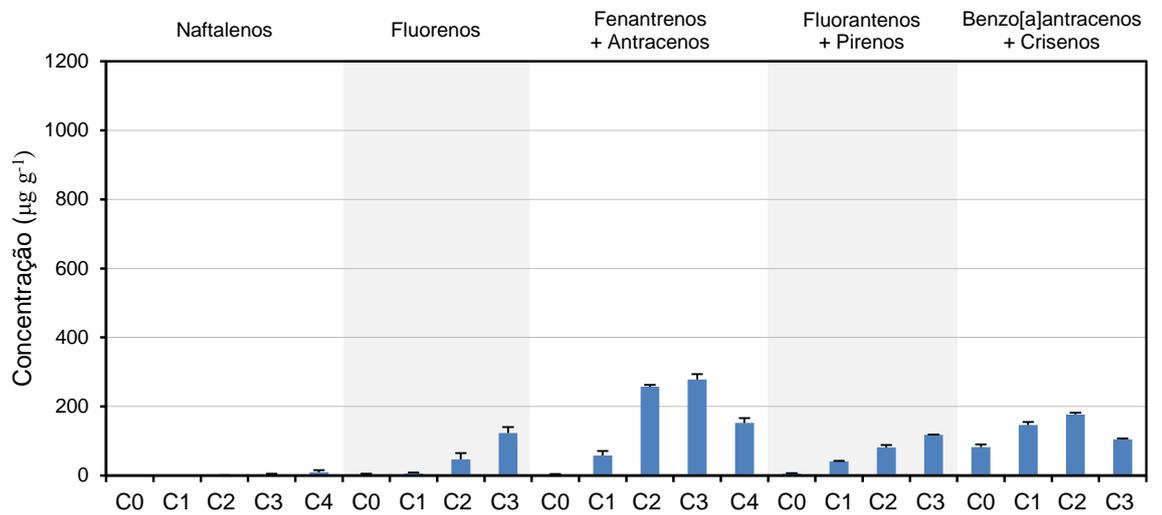
### Novembro/2020



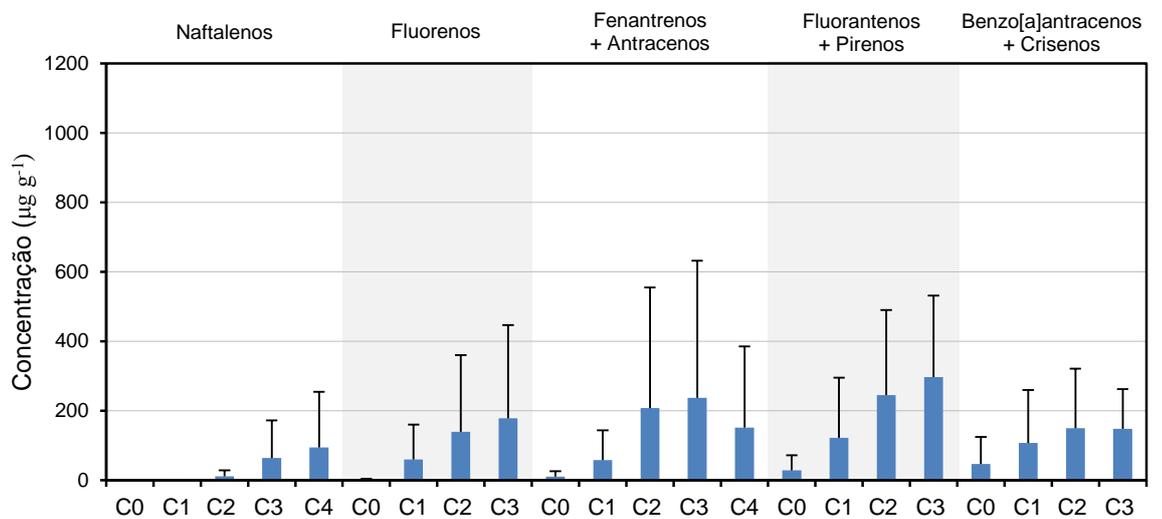
### Dezembro/2020



Julho/2021



Agosto/2021



Novembro/2021