



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR HIDROCARBONETOS  
DO PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA, CARUARU,  
PERNAMBUCO, BRASIL**

**THAYANE CRISTINA DA SILVA MOREIRA**

**RECIFE**

**2021**

**THAYANE CRISTINA DA SILVA MOREIRA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR HIDROCARBONETOS  
DO PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA, CARUARU,  
PERNAMBUCO, BRASIL**

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do curso de Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientador o Prof. Dr. Jandyson Machado Santos.

**Recife**

**2021**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

M838a

Moreira, Thayane

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO EM  
SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA, CARUARU, PERNAMBUCO, BRASIL / Thayane Moreira. - 2021.  
53 f. : il.

Orientador: Jandyson Machado Santos.  
Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Licenciatura em Química,  
Recife, 2021.

1. Rio Ipojuca. 2. Caruaru. 3. Hidrocarbonetos. 4. Sedimentos. 5. Petróleo. I. Santos, Jandyson Machado, orient. II.  
Título

CDD 540

---

**THAYANE CRISTINA DA SILVA MOREIRA**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR HIDROCARBONETOS  
DO PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DO RIO IPOJUCA, CARUARU,  
PERNAMBUCO, BRASIL**

Monografia apresentada como pré-requisito de conclusão do curso de Licenciatura Plena em Química, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, tendo como orientador o Prof. Dr. Jandyson Machado Santos.

Aprovada em \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Jandyson Machado Santos (DQ – UFRPE)

Orientador

---

Prof. Dr. Otavio Pereira dos Santos Junior (IFPE - Campus Vitória de Santo Antão)

Primeiro examinador

---

Prof. Dr. Marcilio Martins de Moraes (DQ – UFRPE)

Segundo examinador

**Recife**

**2021**

Dedico este trabalho em memória da minha mãe, Ana Cristina da Silva Moreira, pelo exemplo de coragem e simplicidade, e com muito carinho me ensinou o caminho da justiça.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”.*

*Marthin Luther King*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo deste trabalho e possibilitar concluir mais uma etapa da minha vida. Pelas conquistas alcançadas até o presente momento.

À minha mãe, Ana Cristina, em memória, por sempre ter me apoiado enquanto estive fisicamente ao meu lado, me incentivando a conquistar meus sonhos.

Ao meu pai, Ademilson Felix, por estar sempre comigo, me dando apoio e forças quando necessário.

À minha irmã e meu cunhado, Tuane Cristina e Felipe Oliveira, que acreditaram sempre em mim, e torcem pelo meu sucesso.

À minha sobrinha, Larissa Oliveira, que é minha maior alegria e meu incentivo para alcançar meus objetivos e me influenciar nos estudos.

Aos meus familiares, por todo apoio que me deram em todo momento da minha vida, em especial minha vó, Gercina Pereira, Prazeres, Lucineide e suas famílias.

Aos meus amigos e amigas, que acompanharam toda minha jornada acadêmica, sempre torcendo por mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jandyson Machado, por toda paciência para comigo, e por todos os ensinamentos que contribuíram significativamente na minha vida acadêmica.

Ao Grupo de Pesquisa em Petróleo, Energia e Espectrometria de Massas, Aline Melo, Arquimedes Moraes, Bruna Ramos, Emanuelle Silva, Flávia Oliveira, Igenes dos Santos, Jacqueline Campêlo, Julyana Cosme, Kauanny Beatriz, Milton Oliveira, Rayane Maria e Teogenes Henrique, por todo conhecimento compartilhado e toda ajuda sempre que necessário.

Aos meus colegas de turma, que sempre estiveram unidos e ajudando durante o período da graduação.

Ao meu grupo tornado que estão comigo desde o primeiro período, Alex Sandro, Alice Almeida, Emmanuelle Karla, José Paulino e Lucas Vitor, por todos os momentos de aprendizados, descontração, e por nunca ter permitido que eu viesse a desistir.

Aos meus professores da UFRPE por toda paciência e conhecimento transmitido no decorrer do curso.

Aos órgãos de fomento, CNPQ e FACEPE, pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

A bacia hidrográfica do Rio Ipojuca, estado de Pernambuco, Brasil, apresenta cerca de 320 km de extensão e comporta 25 municípios, sendo um deles, a cidade de Caruaru, que é um município com relevante importância regional, representando aproximadamente 2,43% do PIB estadual. Na região, o rio é utilizado para atividades de lazer, pesca, abastecimento humano, agropecuário e industrial, podendo estar sendo exposto a diversos contaminantes, dentre eles os provenientes do uso de derivados do petróleo. Portanto, é de suma importância avaliar o nível de contaminação e o impacto ocasionado a esses ambientes aquáticos, através da identificação com biomarcadores geoquímicos, objetivando identificar os compostos das classes dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que são considerados bioacumuláveis e tóxicos, podendo apresentar potencial carcinogênico e mutagênico. O presente estudo objetivou realizar a caracterização química de dez amostras de sedimentos superficiais coletadas no Rio Ipojuca, no trecho relacionado ao município de Caruru/PE, visando realizar a identificação e quantificação de HAs e HPAs, para se obter o nível de contaminação do sistema aquático. Os HAs foram detectados com números de carbonos de C<sub>15</sub> a C<sub>37</sub>, que através de cálculos de razões diagnósticas, como o índice preferencial de carbono (ICP), indicou fontes de contaminação de origem petrogênica e biogênica nos sedimentos. Também foi identificado os isoprenóides pristano (Pr) e fitano (Ft) em todos os sedimentos, onde a razão Pr/Ft apontou para uma contaminação referente a presença de hidrocarbonetos do petróleo. Para os HPAs, foi possível a identificação e quantificação de 21 compostos, que de acordo com os valores de concentração absolutas e através das razões diagnósticas, puderam classificar o nível de contaminação dos sedimentos do campo de estudo em um grau de moderado a alto, indicando fontes petrogênica e pirogênica na formação da matéria orgânica dos sedimentos. Assim, foi possível inferir que o sistema aquático estudado está com um nível de contaminação relevante para os compostos estudados. Com isso, espera-se que os resultados obtidos possam auxiliar órgãos responsáveis pela preservação e recuperação do Rio Ipojuca.

**Palavras-chave:** Rio Ipojuca, Caruaru, hidrocarbonetos, sedimentos, petróleo.



## ABSTRACT

The hydrographic basin of the Ipojuca River, in the state of Pernambuco, Brazil, is about 320 km long and includes 25 municipalities, one of which is the city of Caruaru, which is a municipality of regional importance, representing approximately 2.43% of the state GDP. In the region, the river is used for leisure, fishing, human, agricultural, and industrial supply, and may be exposed to several contaminants, including those from the use of petroleum derivatives. Therefore, it is extremely important to evaluate the level of contamination and the impact caused to these aquatic environments, through the identification with geochemical biomarkers, aiming to identify the compounds of the classes of aliphatic hydrocarbons (AHs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are considered bioaccumulative and toxic and may have carcinogenic and mutagenic potential. The present study aimed to carry out the chemical characterization of ten surface sediment samples collected from the Ipojuca River, in the stretch related to the municipality of Caruaru/PE, in order to identify and quantify HAs and PAHs, to obtain the level of contamination of the aquatic system. The HAs were detected with carbon numbers from C<sub>15</sub> to C<sub>37</sub>, which, through diagnostic ratio calculations, such as the preferential carbon index (PCI), indicated contamination sources of petrogenic and biogenic origin in the sediments. The isoprenoids pristane (Pr) and phytane (Ft) were also identified in all sediments, where the Pr/Ft ratio pointed to contamination referring to the presence of petroleum hydrocarbons. For PAHs, it was possible to identify and quantify 21 compounds, which, according to the absolute concentration values and through the diagnostic ratios, could classify the contamination level of the field sediments in a moderate to a high degree, indicating petrogenic and pyrogenic sources in the formation of organic matter in the sediments. Thus, it was possible to infer that the studied aquatic system is with a relevant contamination level for the studied compounds. Thus, it is expected that the results obtained can help agencies responsible for the preservation and recovery of the Ipojuca River.

Keywords: Ipojuca River, Caruaru, hydrocarbons, sediments, petroleum.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01</b> - Exemplos de hidrocarbonetos alifáticos que podem ser utilizados como biomarcadores do petróleo.....	20
<b>Figura 02</b> – Estruturas do pristano e fitano.....	21
<b>Figura 03</b> – 16 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados contaminantes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos .....	22
<b>Figura 04</b> – Bacia hidrográfica do Rio Ipojuca em Pernambuco.....	24
<b>Figura 05</b> – Instrumentação de um cromatógrafo gasoso.....	26
<b>Figura 06</b> – Instrumentação de um detector de ionização por chama.....	27
<b>Figura 07</b> – Esquema básico de um GC-MS.....	28
<b>Figura 08</b> – Instrumentação da ionização por EI.....	29
<b>Figura 09</b> – Instrumentação do analisador do tipo quadrupolo.....	30
<b>Figura 10</b> – Pontos de amostragem no Rio Ipojuca.....	33
<b>Figura 11</b> – Feira de Caruaru localizada próxima ao ponto C4.....	34
<b>Figura 12</b> – ICP (—) e TAR (—) de acordo com os pontos de amostragem do Rio Ipojuca...40	
<b>Figura 13</b> – Razão pristano/fitano (A) pristano/C <sub>17</sub> (B) e fitano/C <sub>18</sub> (C) nas amostras de sedimento do Rio Ipojuca.....	41

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01</b> – Razões diagnósticas de HPAs e seus valores tipicamente relatados para processos específicos.....	24
<b>Tabela 02</b> – Coordenadas referentes aos pontos de coleta dos sedimentos do Rio Ipojuca.....	33
<b>Tabela 03</b> - Lista de HPAs, sua m/z do íon molecular, seus padrões deuterados par quantificação e sua m/z do íon molecular.....	37
<b>Tabela 04</b> – Concentração de HAs, IPC e TAR em $\mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras de sedimento do Rio Ipojuca .....	38
<b>Tabela 05</b> – Razões envolvendo os compostos pristanos e fitanos nas amostras de sedimento do Rio Ipojuca.....	41
<b>Tabela 06</b> – Valores dos HPAs prioritários e não prioritários em $\text{ng g}^{-1}$ nas amostras de sedimento do Rio Ipojuca.....	43
<b>Tabela 07</b> – Valores das razões diagnósticas de HPAs nas amostras de sedimento do Rio Ipojuca.....	44

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Acy – Acenaftileno

Ace – Acenafteno

Ant – Antraceno

BaA – Benzo(*a*)antraceno

BaP – Benzo(*a*)pireno

BbF – Benzo(*b*)fluoranteno

BcF – benzo(*c*)fenantreno

BeP – benzo(*e*)pireno

BF – Benzofluorantenos

BghiP – Benzo(*g,h,i*)perileno

BkF – Benzo(*k*)fluoranteno

C – Carbono

Chry – Criseno

CI – Ionização química

CPRH - Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos

*DahA* – Dibenzo(*a,h*)antraceno

*DahP* – dibenzo(*a,h*)pireno

*DaiP* – dibenzo(*a,i*)pireno

*DalP* – dibenzo(*a,l*)pireno

EI – Impacto por elétrons

ΣLMM – Somatório de HPAs de baixa massa molecular

ΣHMM – Somatório de HPAs de alta massa molecular

ΣHPAs<sub>NP</sub> – Somatório de HPAs não prioritários

ΣHPAs<sub>SP</sub> – Somatório de HPAs prioritários

FID – Detector de Ionização por Chama

Fl – Fluoreno

Flr – Fluoranteno

Ft – Fitano

GC – Cromatografia Gasosa

GC-FID – Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização por Chama

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

H – Hidrogênio

HAs – Hidrocarbonetos alifáticos

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

*IncdP* – Indeno(1,2,3-*cd*)pireno

IPC – Índice Preferencial de Carbono

MO – Matéria orgânica

*m/z* – Relação massa/carga

Nap – Naftaleno

Per – Perileno

Phen – Fenantreno

PIB – Produto Interno Bruto

Pr – Pristano

Pyr – Pireno

RTA - Razão entre a abundância de compostos de origem terrestre e aquática

SIM – Selected Ion Monitoring

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	18
2.1 AMBIENTES AQUÁTICOS E SEDIMENTOS .....	18
2.2 MARCADORES QUÍMICOS AMBIENTAIS .....	18
2.2.1 Hidrocarbonetos alifáticos .....	19
2.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos .....	20
2.4 RAZÕES DIAGNÓSTICAS ENTRE BIOMARCADORES .....	21
2.4.1 Razão diagnóstica para os hidrocarbonetos alifáticos .....	21
• Índice Preferencial de Carbono (IPC) .....	21
• Razão entre a abundância de compostos de origem terrestre e aquática (RTA) .....	22
2.4.2 Razão diagnóstica para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos .....	22
2.5 CAMPO DE ESTUDO .....	23
2.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE IDENTIFICAÇÃO DE HA e HPA .....	24
2.6.1 CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA .....	25
2.6.2 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS .....	26
3. OBJETIVOS .....	30
3.1. Objetivo Geral .....	30
3.2. Objetivos Específicos .....	30
4 METODOLOGIA .....	31
4.1 CAMPO DE ESTUDO E COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS .....	31
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS .....	33
4.2.1 Materiais e reagentes .....	33
4.2.2 Método de extração dos compostos orgânicos .....	34
4.2.3 Método de fracionamento dos compostos orgânicos .....	34
4.2.4 Análises e quantificação por GC-FID e GC-MS .....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
5.1 Análises de HAs nos sedimentos .....	37
5.1.1 Concentração individual e total .....	37
5.1.2 Concentração de pristano e fitano .....	39
5.2 Análises de HPAs nos sedimentos .....	41
5.2.1 Análise de HPAs totais .....	41



5.2.2 Razões diagnósticas.....	43
6. CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS.....	46

## 1 INTRODUÇÃO

A necessidade do monitoramento ambiental de sistemas aquáticos tem recebido notoriedade na sociedade atual, em consequência da preocupação com os aspectos relacionados ao meio ambiente (FRENA et al., 2016), sendo as atividades antrópicas (proveniente de ações humanas) as mais relacionadas com a degradação desses sistemas. De acordo com o aumento populacional, as atividades humanas ocorrem inevitavelmente no ambiente marinho em todas as escalas, sejam elas locais, regionais e até mesmo mundiais (FRENA, 2014). Sendo assim, a contaminação provocada pelas atividades antrópicas é considerada um fator significativo no que diz respeito a saúde dos ambientes aquáticos (COSTA et al., 2018).

Em sistemas aquáticos, o sedimento serve como um reservatório final para a matéria orgânica (MO), seja ela natural ou antrópica, e através dela pode-se obter informações de extrema importância a respeito do ambiente em estudo, dos organismos presentes e do tempo de deposição (FRENA, 2014), bem como a contaminação do local nos últimos anos, sua origem e composição (ASSUNÇÃO et al., 2017). A contaminação dos ambientes aquáticos pode alterar de forma significativa o equilíbrio do ecossistema, e dessa forma, pode colocar em risco tanto a saúde humana, quanto a vida aquática e as atividades de pesca, sendo importante a determinação do grau de contaminação desses ambientes, bem como suas consequências para a vida humana e aquática (CAVALCANTE, 2007; ASSUNÇÃO et al., 2017).

Biomarcadores geoquímicos, também conhecidos como fósseis químicos ou marcadores moleculares, são compostos orgânicos que apresentam um elevado grau de estabilidade (FRENA, 2014). São compostos de origem natural ou antrópica e sua identificação e quantificação são utilizadas com o propósito de estudar os contaminantes ambientais e conseqüentemente, suas fontes (LIMA et al., 2019; SANTOS et al., 2019). Portanto, a identificação da contaminação em ambientes aquáticos pode ser realizada através da identificação de biomarcadores ambientais, sendo as classes dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) o foco deste estudo.

Apesar da necessidade de se estudar a contaminação de ambientes aquáticos ser de conhecimento geral, ainda há um déficit de estudos científicos que objetivam a identificação e quantificação dos danos causados a estes ambientes, principalmente no Brasil, onde a tamanho geográfico do país se traduz em um grande número de sistemas aquáticos. Sendo

assim, identificar e, por conseguinte, quantificar os biomarcadores geoquímicos adequados tem sido objetivo de muitas pesquisas científicas.

Nesse contexto, visando avaliar o nível de contaminação por impactos antrópicos, o Rio Ipojuca no trecho do município de Caruaru/PE, foi selecionado como campo de estudo desse trabalho de conclusão de curso. Os sedimentos desse sistema aquático foram estudados com base na investigação dos biomarcadores das classes dos HAs e HPAs, tendo como problemática: o Rio Ipojuca apresenta contaminação por petróleo e seus derivados? Se sim, qual o nível de contaminação e qual sua origem? Diante dos resultados obtidos, deseja-se que órgãos ambientais responsáveis pela proteção e conservação de recursos naturais, possam ser direcionados a agir com responsabilidade no ambiente a qual o estudo foi realizado, incentivando também, a investigação de outros ambientes aquáticos do estado.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 AMBIENTES AQUÁTICOS E SEDIMENTOS

Solos e sedimentos superficiais são as duas maiores reservas de matéria orgânica ambientais (HEDGES; OADES, 1997). Sedimento é a fração do ecossistema na qual se depositam todos os compostos e estruturas de animais e vegetais não decompostos totalmente. Ao longo da evolução de um sistema aquático, formam-se camadas sedimentares, constituídas por compostos químicos e estruturas biológicas que são representantes das diferentes fases desse processo de formação de uma camada sedimentar (FRENA, 2014). A partir desse processo, é possível interpretar o desenvolvimento histórico e as alterações do ambiente, bem como de sua comunidade (FRENA, 2014).

A matéria orgânica (MO) é a fração mais importante do sedimento, e é resultante da decomposição de organismos e produtos de excreção (SOUZA, 2019). A MO é constituída através de uma mistura complexa de lipídios, carboidratos, proteínas e outros compostos químicos produzidos por diversos organismos que habitaram em uma determinada região (MEYERS, 2003). A MO apresenta informações de extrema importância em relação à composição química do ambiente e dos organismos presentes, na qual através dela é possível identificar diversas propriedades do sedimento, tais como mudança climática e o impacto causado por meio de atividades antrópicas (SOUZA, 2019).

A geoquímica de ambientes aquáticos visa explicar o comportamento de marcadores em um determinado ambiente, considerando alguns aspectos, tais como mudanças climáticas, fontes dos contaminantes, sazonalidade, transporte, distribuição, toxicidade, interferência antropópica, entre outros (SOUZA, 2019).

### 2.2 MARCADORES QUÍMICOS AMBIENTAIS

Marcadores químicos ou biomarcadores químicos são compostos orgânicos que possuem elevada estabilidade química e apresentam uma estrutura química similar ao objeto de estudo (FRENA, 2014). As estruturas básicas dos biomarcadores permanecem inalteradas frente a modificações físicas, químicas e biológicas da matéria orgânica (PHILP, 1985; SIMONEIT, 2004; KILLOPS; KILLOPS, 2005; PETERS; WALTERS; MOLDOWAN, 2005). Os biomarcadores são ferramentas muito importantes em geoquímica orgânica e sua

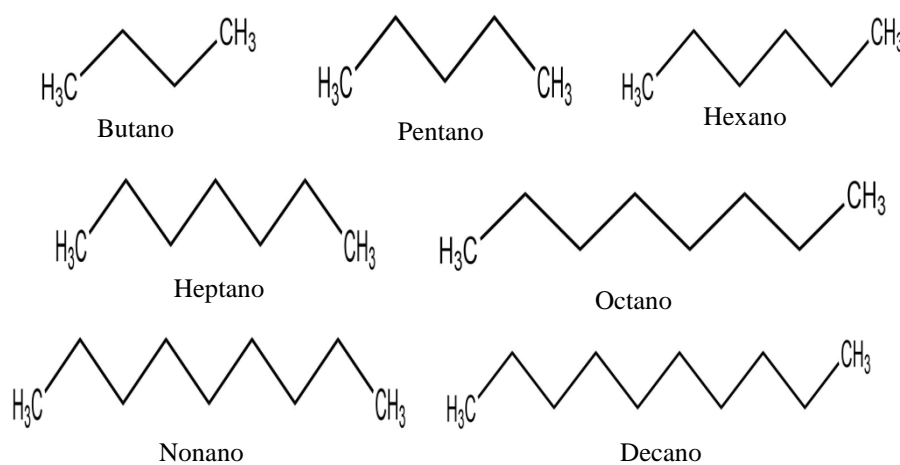
identidade serve para identificar a condição ambiental atual, bem como estudar a evolução histórica da região e caracterizar a matéria orgânica (CARREIRA et al., 2010; SOUZA, 2019).

Nos estudos da contaminação ambiental de sedimentos por atividades antrópicas, destacam-se como marcadores químicos ambientais, os compostos das classes dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). As duas classes de hidrocarbonetos entram nos sistemas aquáticos por várias vias, tais como escoamento urbano (por exemplo, resíduos industriais e municipais, e lodo de esgoto), deposição atmosférica (por exemplo, combustão de produtos petrolíferos, carvão e madeira), escoamento de fontes não pontuais de terra e/ou fontes autóctones, e por atividades industriais que envolvem a cadeia do petróleo (TAROZO et al., 2010).

### 2.2.1 Hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos (HAs), demonstrados na Figura 1, são hidrocarbonetos saturados acíclicos, cuja cadeia é composta por uma sucessão de átomos de carbono (C) e hidrogênio (H), unidos por ligações simples. São compostos relevantes como biomarcadores, pois são resistentes à degradação microbiana (FRENA, 2014).

**Figura 1.** Exemplos de hidrocarbonetos alifáticos que podem ser utilizados como biomarcadores do petróleo



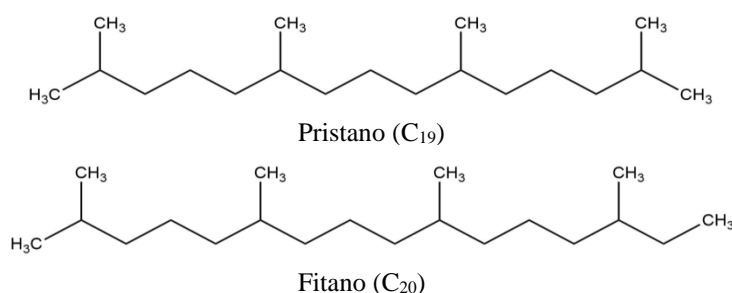
Fonte: A autora, 2021.

Os HAs são utilizados para identificar fontes, processos de transporte e a contribuição da matéria orgânica terrestre para ambientes aquáticos (SILVA et al., 2012). Através dos HAs é possível relacionar a contaminação ambiental com as suas principais fontes que são algas

marinhas, plantas superiores, bactérias e o petróleo.

Juntamente com os *n*-alcanos, também se pode identificar isoprenóides (pristanos e fitanos) nas amostras de sedimentos. O pristano e fitano, demonstrados na Figura 2, também podem ser gerados através do fitol, na diagênese de diversos organismos marinhos que possuam em sua composição o fitol como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias, que por sua vez, produzem sempre o pristano em maior quantidade (COIMBRA, 2006).

**Figura 2.** Estruturas do pristano e fitano



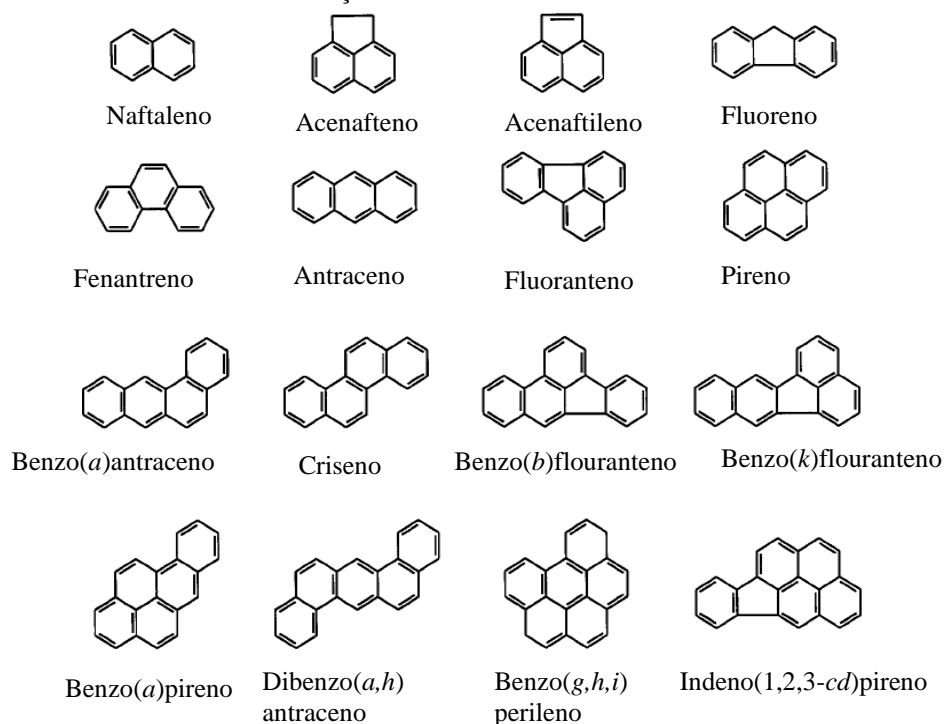
Fonte: Araújo, 2007.

### 2.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs são um grupo típico de compostos orgânicos que contêm dois ou mais anéis aromáticos e estão entre os principais contaminantes ambientais estudados, devido principalmente à sua ampla distribuição e alta toxicidade (MACIEL et al, 2015; ASSUNÇÃO et al., 2017). Os HPAs são tóxicos, bioacumuláveis e difundidos na matéria orgânica, distribuídos em todos os compartimentos ambientais. São poluentes ambientais que se originam através de processos de combustão (pirogênicos) ou processos naturais e atividades antrópicas, além de serem oriundos também do petróleo bruto e derivados (LI et al, 2014; LAKHANI, 2012; NGUYEN et al, 2014; AHMED et al, 2017; NASCIMENTO et al, 2017; RAMZI et al, 2017; TONGO et al, 2017).

Dentre todos os HPAs, a Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*, EPA ou USEPA) considerou 16 deles como poluentes prioritários, como demonstra a Figura 3, devido seus efeitos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos (efeitos prejudiciais à saúde humana) (SOARES-GOMES et al, 2010), são eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(*a*)antraceno, criseno, benzo(*b*)fluoranteno, benzo(*k*)fluoranteno, benzo(*a*)pireno, indeno(*1,2,3-c,d*)pireno, dibenzo(*a,h*)antraceno, benzo(*g,h,i*)perileno (USEPA, 2021).

**Figura 3.** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados contaminantes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.



Fonte: Adaptado de Rogers, 2002.

## 2.4 RAZÕES DIAGNÓSTICAS ENTRE BIOMARCADORES

Devido à alta complexidade das amostras de sedimentos, alguns parâmetro além das concentrações dos biomarcadores são necessárias para avaliar a origem (origem terrestre ou aquática para os HAS, e petrogênica ou pirogênica para os HPAs) desses compostos presentes em uma determinada amostra (COMMENDATORE; ESTEVES, 2004).

### 2.4.1 Razão diagnóstica para os hidrocarbonetos alifáticos

- **Índice Preferencial de Carbono (IPC)**

Razão introduzida por Bray e Evans em 1961, que caracteriza o ambiente a qual a MO foi depositada. O IPC é calculado a partir da razão das concentrações dos hidrocarbonetos ímpares pelos pares (Equação 1). Os resultados obtidos que apresentarem valores variando de 2 a 40, indica origem através de vegetais terrestres, já os resultados próximos ou menores de 1

indicam regiões contaminadas por petróleo, e também podem indicar o aporte de microorganismos e/ou matéria orgânica reciclada (MADUREIRA, 2002; JENG, 2006).

$$IPC = \frac{2(\sum \text{ímpares } C_{23} \text{ a } C_{31})}{[\sum \text{pares } (C_{22} \text{ a } C_{30}) + \sum \text{pares } (C_{24} \text{ a } C_{32})]} \quad \text{Equação 1}$$

- **Razão entre a abundância de compostos de origem terrestre e aquática (RTA)**

Essa razão permite verificar se os hidrocarbonetos quantificados nas amostras são de origem terrestre ou aquática. Foi proposta por Bourbonniere e Meyers em 1996. O RTA é calculado através da razão entre as concentrações de hidrocarbonetos lineares característicos de fontes terrestres e a concentração de hidrocarbonetos lineares característicos de fontes aquáticas (Equação 2). Os resultados obtidos com valores > 1 indicam predominância de matéria orgânica de fonte terrestre, já os valores < 1 indicam predominância de matéria orgânica de fonte aquática (FRENA, 2014).

$$RTA = \frac{(C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{15} + C_{17} + C_{19})} \quad \text{Equação 2}$$

#### 2.4.2 Razão diagnóstica para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

As razões utilizadas para os HPAs são para verificação de fontes petrogênicas ou pirogênicas, como sumarizado na Tabela 1, onde pode-se verificar as razões, seus valores e suas fontes.

Tabela 1. Razões diagnósticas de HPAs e seus valores tipicamente relatados para processos específicos

Razão dos HPAs	Faixa de valor	Fonte
----------------	----------------	-------





responsável por 2,43% do Produto Interno Bruto estadual. O município de Caruaru tem sua grande representação em diversos setores da economia, tais como, os setores de confecção, turismo e artesanato, dessa forma, o desenvolvimento da cidade vem sendo impulsionado nas últimas décadas, tornando esse município o principal polo comercial do Agreste de Pernambuco (OLIVEIRA, 2021).

O município de Caruaru tem como ponto de turismo o Alto do Moura, que segundo a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO), é o maior centro de artes figurativas da América Latina. Além da Feira de Caruaru, que é considerada a maior do Brasil, com trabalhos de cerâmica, rendas e bordados (CONDEPE, 2005; MESQUITA e ANDRADE, 2006). A Feira possui cerca de 40 mil m<sup>2</sup> e divide-se em quatro partes: Feira do Gado, Feira do Artesanato, Feira do Troca-Troca e Feira Livre. Em torno de 2 km, 20 mil barracas são montadas, onde são comercializados produtos de couro e tecido, artesanatos de barro e cerâmica, frutas, carnes e ervas medicinais. Por ser uma área pequena, os comercializantes fixam seus comércios no local, inclusive nas margens do Rio Ipojuca (OLIVEIRA, 2021).

O Rio Ipojuca é utilizado como incentivo ao turismo na região do município de Caruaru, bem como lazer, em atividades de jangadas e banhos de rio, pesca, mas principalmente como abastecimento humano, agropecuário e industrial (CONDEPE, 2005), relacionada aos setores químicos, sucroalcooleiros, farmacêuticos, borracha e têxtil (SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E ENERGÉTICOS, 2011).

De acordo com pesquisas feitas pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2015, o Rio Ipojuca foi considerado o terceiro mais poluído do Brasil. A qualidade da água na bacia hidrográfica do Rio é avaliada pela Companhia Pernambucana de Recursos Hídricos (CPRH), que possui 14 estações no percurso de todo o Rio e concluiu recentemente que o Rio Ipojuca apresenta contaminação principalmente por efluentes domésticos e industriais (OLIVEIRA, 2021).

## 2.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE IDENTIFICAÇÃO DE HA e HPA

As amostras de sedimentos possuem elevada complexidade química, tornando a caracterização da amostra uma tarefa complexa, portanto, é necessário utilizar técnicas analíticas sensíveis capazes de identificar e quantificar os biomarcadores do petróleo. As técnicas de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama e cromatografia

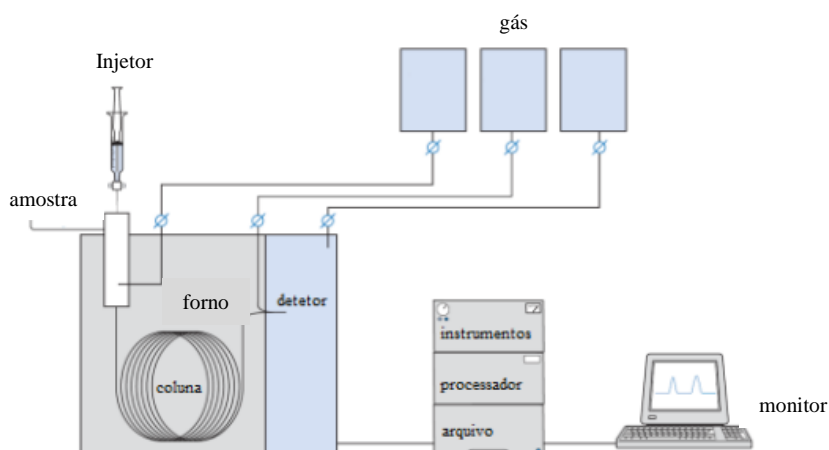
gasosa acoplada à espectrometria de massas são as mais utilizadas para essas análises, por apresentar um potencial de detecção de biomarcadores de petróleo, além de serem técnicas analíticas que apresentam alta sensibilidade e seletividade.

### 2.6.1 CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO POR CHAMA

Entre as técnicas analíticas utilizadas para a identificação e quantificação dos HAs, destaca-se a cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID, do inglês *gas chromatography - flame ionization detector*), fornecendo resultados com elevada sensibilidade, a partir da utilização de padrões dos compostos, utilizando o tempo de retenção dos cromatogramas (FERNANDES et al., 1999; MACIEL et al., 2016; ASSUNÇÃO et al., 2017).

A GC é uma técnica de separação e análise de misturas através da interação entre o analito e a fase estacionária a partir de uma fase móvel gasosa. A GC é utilizada para compostos voláteis e termicamente estáveis (EMBRAPA, 2014). Na sua operação, a amostra é injetada pela coluna e é carregada com o auxílio do gás de arraste. As substâncias separadas, ao saírem da coluna cromatográfica, vão em direção a um detector, que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade da substância presente na amostra (EMBRAPA, 2014). A Figura 5 mostra a instrumentação de um GC-FID.

**Figura 5.** Instrumentação de um cromatógrafo gasoso.

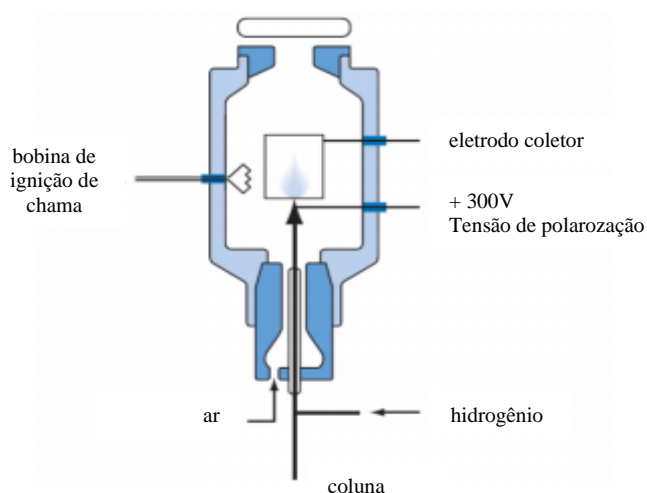


Fonte: Adaptado de MONTEIRO, 2012.

O detector do tipo FID apresenta uma resposta do tipo universal (VISENTAINER, 2012) e é ideal para a análise de hidrocarbonetos. A Figura 6 descreve as partes da

instrumentação de um FID. O detector FID funciona a partir da mistura de hidrogênio e oxigênio, que produz uma chama com energia suficiente para ionizar as moléculas do composto em análise carregadas pela coluna. Os íons produzidos são coletados por eletrodos, gerando uma diferença de potencial entre a chama e o coletor, mensurando os dados dos compostos presentes na amostra (EMBRAPA, 2014), onde o sinal elétrico enviado pelo detector é registrado na forma de gráficos (cromatogramas) com uma forma de pico, onde a área é proporcional à concentração do analito (PENTEADO et al, 2008).

**Figura 6.** Instrumentação de um detector de ionização por chama.



Fonte: Adaptado de MONTEIRO, 2012.

## 2.6.2 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

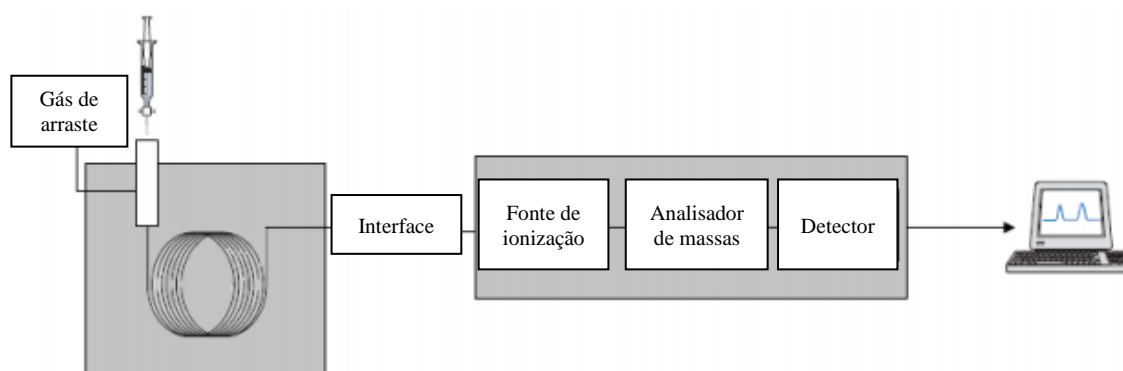
A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS, do inglês *gas chromatography mass spectrometry*) também é uma técnica analítica muito utilizada para identificação e quantificação de marcadores químicos ambientais do petróleo visando a avaliação da contaminação ambiental (MADUREIRA et al., 1999; FANG et al., 2014; TOLOSA et al., 2014; BATAGLION et al., 2015; FRENA et al., 2016; MACIEL et al., 2016). Por meio do GC-MS é possível identificar e caracterizar compostos de baixa polaridade e massa molecular (< 500 Da) (FANG et al., 2014; TOLOSA et al., 2014).

A GC-MS permite obter informações tanto qualitativas, como quantitativas, incluindo informações sobre estrutura molecular e composição química de misturas complexas (BARCELÓ, 2006). A GC-MS é muito utilizada para identificação e quantificação de

compostos das classes dos HPAs, pois esses compostos possuem uma grande complexidade, e essa técnica atrela em seus métodos de análise alta sensibilidade e seletividade.

A espectrometria de massas é uma técnica baseada na relação massa/carga ( $m/z$ ) do analito, por isso é necessário ionizá-lo ao sair do cromatógrafo. Na operação de um GC-MS, após os analitos saírem do GC, eles vão em direção ao ionizador do espectrômetro de massas. Diversos métodos de ionização podem ser utilizados, dependendo do estado físico da amostra, os mais comuns são: ionização eletrônica (EI) e ionização química (CI) (COLE, 2010). A Figura 7 descreve o esquema básico de um instrumento de GC-MS, composto por gás de arraste, interface entre o GC e o espectrômetro de massas, fonte de ionização, analisador de massa e detector.

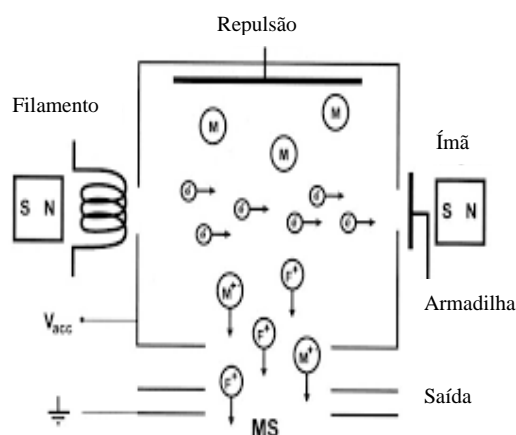
**Figura 7.** Esquema básico de um GC-MS.



Fonte: Adaptado de MENDONÇA, 2016.

A Figura 8 demonstra a ionização por EI, onde o analito, que está na fase gasosa, ao chegar no espectrômetro de massas, é bombardeado com elétrons de alta energia (70 eV). Com isso, as moléculas do analito absorvem essa energia e sofrem diversos processos, entre eles, o mais simples, é o de ionização do analito pela remoção de um elétron e posteriormente, a fragmentação do analito em íons menores (CHARADIA et al., 2008; SKOOG et al., 2006).

**Figura 8.** Instrumentação da ionização por EI.

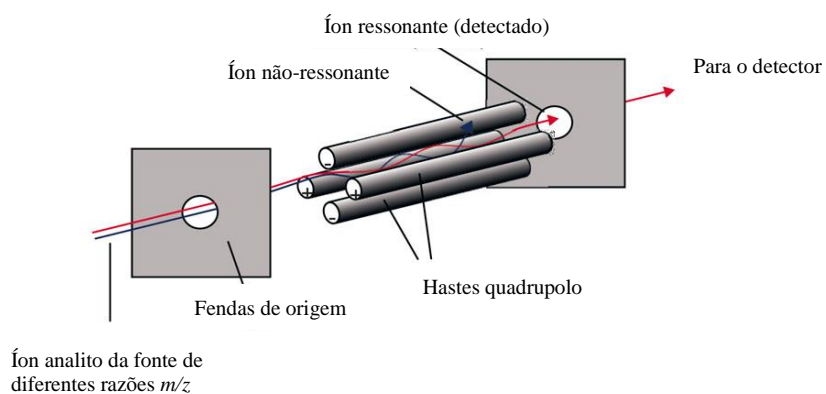


Fonte: UEL, 2020.

Após a ionização do analito, ele é direcionado para um analisador de massas, sendo o quadrupolo o mais utilizado (THOMAS, 2001). No analisador de massas quadrupolo, os íons ( $m/z$ ) entram num “túnel” quadrupolar, formado por quatro hastes paralelas entre si (duas carregadas positivamente e duas negativamente, que se alternam) e, para uma corrente contínua programada e uma voltagem variada e aplicada em uma frequência apropriada, apenas íons com valores de  $m/z$  específicos possuem uma trajetória estável, e, portanto, são aptos para percorrer todo o caminho até o fim do quadrupolo, com direcionamento para o detector. Os íons que não possuem os valores específicos de  $m/z$  são instáveis e acabam colidindo com uma das hastes (SILVERSTEIN et al, 2005), como mostra a Figura 9.

Após sair do analisador, os íons formados vão para o detector, onde o processamento dos dados é feito, e o espectro de massas é formado. Dessa forma, pode-se utilizar a quantidade de íons ( $m/z$ ) estáveis desejados para qualificar o pico, porém, utiliza-se apenas um íon ( $m/z$ ), normalmente o íon que apresente um pico base (íon de maior intensidade) para calcular a área, e, por conseguinte, realizar a quantificação do composto na amostra (SOUZA, 2019).

**Figura 9.** Instrumentação do analisador do tipo quadrupolo.



Fonte: Adaptado de Spectroscopy, 2020.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo Geral**

Avaliar o nível de contaminação ambiental do Rio Ipojuca no município de Caruaru/PE, com base na identificação e quantificação de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de sedimentos.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- Realizar a coleta de dez amostras de sedimentos no Rio Ipojuca, no estado de Pernambuco;
- Realizar o tratamento preliminar (secagem, desagregação e peneiramento) das amostras de sedimentos coletadas;
- Extrair e realizar o fracionamento do extrato orgânico para obtenção das frações dos compostos das classes dos HAs e HPAs;
- Realizar as análises por GC-FID e GC-MS, para identificação e quantificação de biomarcadores do petróleo das classes HAs e HPAs;
- Realizar o processamento dos dados para HAs e HPAs, calculando suas razões diagnósticas;
- Determinar se há e o nível de contaminação por HAs e HPAs nos sedimentos do Rio Ipojuca, inferindo o grau de impacto ambiental por atividades antropogênicas do sistema aquático.



## 4 METODOLOGIA

### 4.1 CAMPO DE ESTUDO E COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

O campo de estudo se trata do Rio Ipojuca, na região do município de Caruaru, agreste do estado de Pernambuco. A escolha desse campo foi motivada devido ao mesmo estar localizado em uma área de extrema importância para o estado, por concentrar polos industriais e urbanos.

As amostras foram coletadas no período seco, ao longo do mês de setembro de 2018. A coleta dos sedimentos ocorreu na sua porção superficial (0-10 cm) com o auxílio de uma draga de Van Veen. Ao longo do Rio Ipojuca foram coletadas dez amostras de sedimentos, em diferentes pontos de amostragem, escolhidos previamente através de uma análise realizada durante uma visita de campo, como mostra a Figura 10.

Para o armazenamento, foram utilizados frascos de vidro previamente lavados com solução Extran 5% e, em seguida, com água deionizada por três vezes. Após a coleta, as amostras foram conservadas a 4 °C, onde foram posteriormente congeladas ao chegar ao laboratório, e em seguida, liofilizadas (BATAGLION et al., 2016; FRENA et al., 2016). Após a liofilização, as amostras foram maceradas com o auxílio de almofariz e pistilo, peneiradas (malha de 2 mm) e armazenadas em temperatura ambiente.

Os pontos da amostragem foram escolhidos com o objetivo de atribuir uma maior representatividade da região, assim, coleta foi realizada ao longo de 7 km de extensão, em áreas de baixa e alta população, com também, regiões de acentuado lançamento de esgoto, lixo e com altos indícios de atividades industriais. Os sedimentos coletados foram devidamente nomeados de C1 a C10. A Tabela 1 sumariza os pontos de coletas e as coordenadas geográficas (OLIVEIRA, 2021).

**Figura 10.** Pontos de amostragem no Rio Ipojuca

Fonte: Oliveira, 2021

**Tabela 2.** Coordenadas referentes aos pontos de coleta dos sedimentos do Rio Ipojuca

<b>Amostra</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
C1	8° 17' 17" S	35° 59' 35" O
C2	8° 16' 58" S	35° 58' 54" O
C3	8° 17' 37" S	35° 58' 44" O
C4	8° 17' 17" S	35° 58' 27" O
C5	8° 17' 18" S	35° 58' 10" O
C6	8° 17' 28" S	35° 58' 06" O
C7	8° 17' 13" S	35° 57' 52" O
C8	8° 16' 58" S	35° 57' 39" O
C9	8° 17' 08" S	35° 57' 16" O
C10	8° 16' 59" S	35° 56' 48" O

Fonte: Oliveira, 2021

Analisando o campo de estudo, as amostras C1 e C10 localizam-se em áreas de menor concentração populacional e ausência de atividades industriais aparente, com moderada predominância de vegetação. Já as amostras de C2 a C9 estão localizadas dentro do polo urbano do município, com alta concentração populacional no entorno (OLIVEIRA, 2021).

Em evidência, a região da amostra C4 destaca-se por estar situada na parte central da cidade de Caruaru, próximo ao Parque 18 de Maio, onde acontece a Feira de Caruaru, como demonstra a Figura 11. Por ser uma área pequena, os comercializantes fixam seus comércios no local, inclusive, às margens do Rio Ipojuca (PERNAMBUCO, 2002).

**Figura 11.** Feira de Caruaru localizada próxima ao ponto C4



Fonte: Migalhas, 2012

## 4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

### 4.2.1 Materiais e reagentes

Os solventes, reagentes e padrões utilizados foram de alto grau de pureza, propiciando qualidade e confiabilidade aos resultados obtidos. O cobre em pó PA (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) foi utilizado para remoção de compostos sulfurados. Diclorometano e metanol grau HPLC (Tedia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) foram utilizados no processo de extração dos compostos orgânicos das amostras de sedimentos. Sílica gel (Carlo Erba) e alumina (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) foram utilizadas no processo de fracionamento dos compostos orgânicos das amostras de sedimentos.

Os padrões deuterados  $C_{16}$  e *p*-terfenil (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) foram utilizados para avaliar a eficiência da extração dos compostos orgânicos. Para a quantificação dos *n*-alcanos, uma solução estoque contendo *n*-alcanos de  $C_7$  a  $C_{40}$  (Supelco, Bellefonte, PA, USA) foi utilizada, além do padrão interno  $C_{30}$  deuterado. Para a quantificação dos HPAs, foi utilizada uma solução estoque contendo acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo (*a*) antraceno, benzo (*a*) pireno, benzo (*b*) fluoranteno, benzo (*g,h,i*) perileno, benzo (*k*) fluoranteno, criseno, dibenzo (*a,h*) antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno (*1,2,3-cd*) pireno, naftaleno, fenantreno e pireno, da AccuStandard (New Haven, CT, USA). Como padrão interno, foi utilizada uma mistura de padrões contendo acenafteno- $d_{10}$ , criseno- $d_{12}$ , naftaleno- $d_8$ , perileno- $d_{12}$  e fenantreno- $d_{10}$  (AccuStandard, New Haven, Ct, USA).

#### 4.2.2 Método de extração dos compostos orgânicos

A extração dos compostos orgânicos seguiu a metodologia desenvolvida por Rau et al. (2013) e foi realizada em parceria com o grupo de pesquisa da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana A. Bataglion da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Inicialmente, foi adicionado uma porção de cobre ativado nas amostras, através de uma solução contendo 1 g de cobre em pó com 2,5 mL de ácido clorídrico (HCl), visando a remoção de possíveis compostos sulfurados. Essa remoção ocorreu em banho ultrassônico por 15 minutos a 30 °C. Em seguida, o sobrenadante foi descartado com o auxílio de uma pipeta Pasteur de vidro. Este procedimento foi realizado por mais três vezes, substituindo o HCl por: 1) metanol, 2) metanol:diclorometano (1:1 v/v), 3) diclorometano. Numa quantidade de 5,0 g de amostra liofilizada, adicionou-se 15,0 mL de uma mistura de diclorometano e metanol (2:1, v/v). Essa mistura foi submetida a agitação do tipo vórtex e a um banho ultrassônico durante 30 minutos. A separação das fases foi acelerada através de centrifugação a 4000 rpm, e o sobrenadante foi retirado com o auxílio de uma pipeta Pasteur de vidro e transferido para um balão de fundo redondo. Este processo foi repetido por três vezes. O extrato orgânico bruto das três extrações foi submetido à concentração em evaporador rotativo a  $45 \pm 5$  °C, até a eliminação completa do solvente.

#### 4.2.3 Método de fracionamento dos compostos orgânicos

O método de fracionamento do extrato orgânico empregado neste projeto visa possibilitar as análises por GC-FID e GC-MS, desenvolvido por Rau et al (2013), que consiste no fracionamento dos extratos orgânicos brutos por cromatografia em coluna de vidro aberta preenchida com 5,0 g de sílica gel e 1,0 g de alumina, ambas previamente secas a 200 °C e desativadas com 5% de água. Os extratos foram fracionados em duas porções: a fração 1 (F1) referentes aos compostos da classe dos hidrocarbonetos alifáticos e a fração 2 (F2), referente aos compostos da classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. A F1 foi eluída com 40 mL de *n*-hexano, e a F2 foi eluída com 30 mL de *n*-hexano:diclorometano (1:1 v/v). As frações foram coletadas em balões de fundo redondo e submetidas à concentração em evaporador rotativo a  $45 \pm 5$  °C, até a eliminação completa dos solventes.

#### 4.2.4 Análises e quantificação por GC-FID e GC-MS

As análises cromatográficas foram feitas em colaboração com a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovana Bataglion da UFAM, utilizando um GC-FID para a determinação quantitativa dos *n*-alcanos e GC-MS para a determinação dos HPAs. Os equipamentos de GC-FID e GC-MS utilizados foram o modelo Shimadzu GC-2010, ambos com amostrador automático e injetor automático modelo AOC-20i.

No GC-FID, as temperaturas do injetor e do detector foram de 280 °C e 330 °C, respectivamente. O modo de injeção utilizado foi o *splitless* (sem divisão de fluxo) e o volume de injeção foi de 1,0 µL. Utilizou-se nitrogênio gasoso como gás de arraste na vazão de 1,70 mL min<sup>-1</sup>. Os gases hidrogênio e ar sintético foram utilizados para a formação da chama nas vazões de 40,0 e 400,0 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. A coluna capilar utilizada foi uma HT5 (polisiloxano-carnorano, 5% fenil-substituída) da marca SGE Analytical Science, de 25 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de fase estacionária. O programa de temperatura adotado foi de 60 °C (mantido por 5 minutos), aumentando a uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até 330 °C, e mantido em isoterma por 5 minutos.

A quantificação dos *n*-alcanos se deu por padronização interna, sendo as curvas de calibração construídas com as concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20,0; 25,0 e 50,0 µg mL<sup>-1</sup> para os analitos e 5,0 µg mL<sup>-1</sup> para o padrão interno cromatográfico *n*-hexadecano-d<sub>34</sub>. Para cada concentração, dividiu-se a área do *n*-alcano pela área do *n*-hexadecano-d<sub>34</sub>. Para a construção da curva analítica, utilizou-se o software Origin 8, considerando os valores obtidos pela divisão das áreas no eixo das ordenadas e as concentrações no eixo das abcissas. Com a equação da reta encontrada, esta foi utilizada para posterior quantificação dos *n*-alcanos nas amostras de sedimentos.

No GC-MS, as temperaturas do injetor, da linha de transferência e da fonte de ionização foram de 280, 300 e 200, respectivamente. O modo de injeção foi o *splitless* (sem divisão de fluxo) e o volume de injeção foi de 1,0 µL. Utilizou-se o gás hélio como gás de arraste na vazão de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. A coluna capilar utilizada foi uma Rtx-5MS (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) da marca Restek, de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de fase estacionária. O programa de temperatura adotado foi de 60 °C (mantido por 5 minutos), aumentando a uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C, e mantido em isoterma por 10 minutos. A detecção dos HPAs foi realizada no modo SIM (do inglês Selected Ion Monitoring), monitorando as *m/z* referentes aos íons moleculares dos HPAs de interesse e dos respectivos padrões deuterados, conforme listado na Tabela abaixo.

**Tabela 3.** Lista de HPAs, sua  $m/z$  do íon molecular, seus padrões deuterados par quantificação e sua  $m/z$  do íon molecular

HPA	$m/z$ do íon molecular	Padrão interno deuterado	$m/z$ do íon molecular
Naftaleno	128	Naftaleno-d <sub>8</sub>	136
Acenaftileno	152	Acenafteno-d <sub>10</sub>	164
Acenafteno	154	Acenafteno-d <sub>10</sub>	164
Fluoreno	166	Fluoreno-d <sub>10</sub>	176
Fenantreno	178	Fenantreno-d <sub>10</sub>	188
Antraceno	178	Fenantreno-d <sub>10</sub>	188
Fluoranteno	202	Fluoranteno-d <sub>10</sub>	212
Pireno	202	Pireno-d <sub>10</sub>	212
Benzofenantreno	228	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Benzoantraceno	228	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Criseno	228	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Benzo ( <i>b</i> ) fluoranteno	252	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Benzo ( <i>j</i> ) fluoranteno	252	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Benzo ( <i>k</i> ) fluoranteno	252	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Benzo ( <i>e</i> ) pireno	252	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Benzo ( <i>a</i> ) pireno	252	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Indeno ( <i>1,2,3cd</i> ) pireno	276	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Dibenzo ( <i>a,h</i> ) antraceno	278	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Benzo ( <i>g,h,i</i> ) perileno	276	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Dibenzo ( <i>a,l</i> ) pireno	302	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Dibenzo ( <i>a,i</i> ) pireno	302	Criseno-d <sub>12</sub>	240
Dibenzo ( <i>a,h</i> ) pireno	302	Criseno-d <sub>12</sub>	240

Fonte: Adaptado de FRENA, 2014

A quantificação dos HPAs se deu por padronização interna, sendo as curvas analíticas construídas com as concentrações de 10,0; 50,0; 100,0; 150,0; 200,0; 400,0; 500,0; 600,0; 800,0 e 1000,0 ng mL<sup>-1</sup> para os analitos e 500,0 ng mL<sup>-1</sup> para os padrões internos deuterados. Para cada concentração, dividiu-se a área do HPA pela área do respectivo padrão interno deuterado. Poda a construção da curva analítica, utilizou-se o software Origin 8, considerando os valores obtidos pela divisão das áreas no eixo das ordenadas e as concentrações no eixo das abcissas. Com a equação da reta encontrada, esta foi utilizada para posterior quantificação dos HPAs nas amostras de sedimentos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises de HAs nos sedimentos

#### 5.1.1 Concentração individual e total

Os resultados obtidos para as concentrações dos compostos da classe dos HAs estão apresentados na Tabela 4, apresentando o somatório das concentrações deles e dos isoprenóides em  $\mu\text{g g}^{-1}$  das amostras de sedimentos coletadas no Rio Ipojuca, bem como os valores de IPC e TAR. Nas análises foi possível quantificar HAs com números de carbono entre C<sub>15</sub> a C<sub>37</sub>, cujos somatórios ( $\Sigma$ HAs) estão apresentados na referida Tabela 4 e variaram entre 3,568 a 21,108  $\mu\text{g g}^{-1}$ , sendo o maior valor para a amostra C8 e o menor para C9. Foram identificados também os isoprenóides pristano e fitano em todas amostras, com concentrações variando de 0,094 a 0,644  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 0,111 a 0,693  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, onde os maiores valores foram encontrados na amostra C10.

Tabela 4. Concentração de HAs, IPC e RTA em  $\mu\text{g g}^{-1}$  para as amostras de sedimento do Rio Ipojuca

AMOSTRA	$\Sigma$ HAs	Pristano	Fitano	IPC	RTA
C1	4,803	0,155	0,207	1,782	2,679
C2	6,183	0,228	0,233	1,539	2,171
C3	6,848	0,248	0,299	3,098	3,690
C4	15,716	0,532	0,658	2,641	2,300
C5	3,851	0,216	0,266	1,438	1,304
C6	4,002	0,157	0,201	1,393	1,779
C7	9,414	0,334	0,426	1,644	2,550
C8	3,568	0,094	0,111	1,195	2,584
C9	21,108	0,240	0,262	1,115	8,368
C10	13,662	0,644	0,693	1,521	1,663

Fonte: A autora, 2021

A amostra que apresentou maior concentração de HAs nos sedimentos foi a C9, que

pode ser explicado devido ao fato da região estar localizada dentro do perímetro do polo urbano, e conseqüentemente, com uma alta taxa populacional, podendo haver alguma entrada de carga desses compostos nessa região. É possível destacar também a amostra C4, que aponta o segundo maior somatório de HAs entre os sedimentos estudados, lembrando que a localização dessa amostra está na região central da cidade de Caruaru, onde há uma intensa movimentação devido a feira. Destaca-se também a amostra C10, que apresentou o terceiro maior somatório de HAs.

Os valores obtidos para o somatório de HAs também pode ser comparado com outros estudos, tais como Harji; Yvenat; Bhosle (2008), que avaliaram 19 sedimentos provenientes do porto de Marmugao, Índia, cujas  $\Sigma$ HAs variaram entre 1,6 – 10,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Oliveira; Madureira (2011) avaliaram 8 sedimentos provenientes do Rio Itajaí-açu, Brasil, com  $\Sigma$ HAs variando de 3,32 – 18,14  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Quintão (2015) avaliou 10 sedimentos provenientes dos rios Barigui e Iguaçú, Brasil, apresentando variações de  $\Sigma$ HAs entre 1,27 – 37,45  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Assim, em comparação com nosso estudo, é possível notar que  $\Sigma$ HAs para os *n*-alcanos identificados nos sedimentos indicam valores superiores a alguns estudos de outros sistemas aquáticos no Brasil e no mundo.

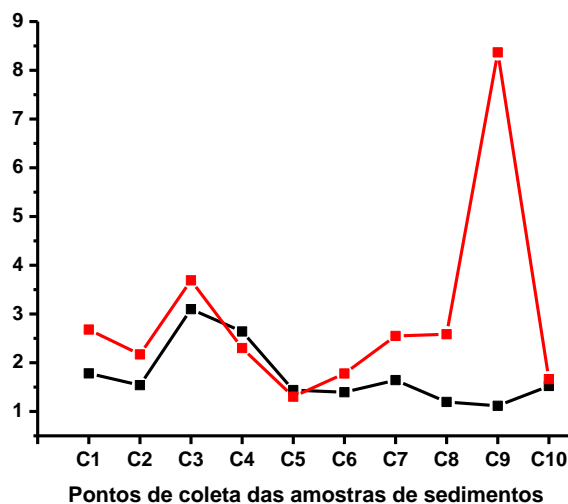
A Tabela 4 também descreve que as amostras apresentaram valores de IPC próximos a 1, indicando que podem estar contaminadas por petróleo, o que também pode ser justificado pela presença de pristano e fitano em todas as amostras, visto que esses compostos constituem os principais alcanos ramificados presentes no petróleo (COIMBRA, 2006). As exceções são as amostras C3 e C4, que apresentaram valores maiores que 2, sugerindo uma fonte de MO através de vegetais terrestres, ou seja, fonte biogênica. No entanto, valores baixos de IPC também podem ser indicativos da presença de matéria orgânica reciclada e/ou aporte de microorganismo (MADUREIRA, 2002; JENG, 2006).

Para uma melhor visualização dos valores de IPC, a Figura 12 mostra que apenas os pontos C3 e C4 são indicativos de contaminação proveniente de fontes biogênicas, pois os valores de IPC para essas amostras apresentam-se maiores que 2, enquanto os demais sedimentos estão na região indicativa de contaminação proveniente de material petrolífero. A variação dos valores de IPC também pode ser verificada em outros estudos, como no de Oliveira (2010), que avaliou 17 sedimentos provenientes da Baía de Babitonga, Rio Itajaí-açu e Imbituba, Brasil, com valores entre 1,5 e 10,9. Frena (2014) avaliou 17 sedimentos provenientes do Rio Itajaí-açu, Brasil, apresentando variações de 0,9 a 3,0 e Quintão (2015) avaliou 10 sedimentos provenientes dos rios Barigui e Iguaçú, Brasil, cujas variações foram



de 0,48 a 3,13. Assim, em comparação com nosso estudo, tanto o Rio Ipojuca quanto os demais campos de estudos citados apresentam indicativo de contaminação de origem petrogênica nos sedimentos.

**Figura 12.** IPC (—) e RTA (—) calculados a partir dos HAs identificados nos sedimentos do Rio Ipojuca



Fonte: A autora, 2021

Avaliando os valores de RTA, é possível obter um indicativo de fontes terrestres ou aquáticas na formação da MO sedimentar (FRENA, 2014). Os valores obtidos (Tabela 4 e Figura 12) foram maiores que 1 em todos os pontos de coleta, indicando assim, uma possível fonte terrestre para todas as amostras. Os valores de RTA também podem ser comparados com o trabalho de Oliveira (2010), que também apresentou valores acima de 2, indicando assim matéria orgânica nos sedimentos provenientes de fontes terrestres.

### 5.1.2 Concentração de pristano e fitano

Ao identificar os compostos pristano e fitano nas amostras (Tabela 4), se faz necessário utilizar algumas razões diagnósticas para certificar que as fontes são oriundas de origem petrogênica ou biogênicas. A primeira razão utilizada é a razão pristano/fitano (Pr/Ft), cujos valores variando entre 3 e 5 representam origem biogênica, enquanto valores variando entre 1 e 1,5 representam a presença de hidrocarbonetos de petróleo (COIMBRA, 2006). A segunda e terceira razão são pristano/C<sub>17</sub> e fitano/C<sub>18</sub>, que são utilizadas na avaliação da biodegradação de petróleo no ambiente. Valores acima de 2 para ambas as razões indicam a presença de resíduo de óleo já biodegradado. Enquanto valores abaixo de 2, a ocorrência de óleo recentemente introduzido no ambiente (COIMBRA, 2006). Os valores obtidos em nosso

estudo para as três razões estão descritos na Tabela 5.

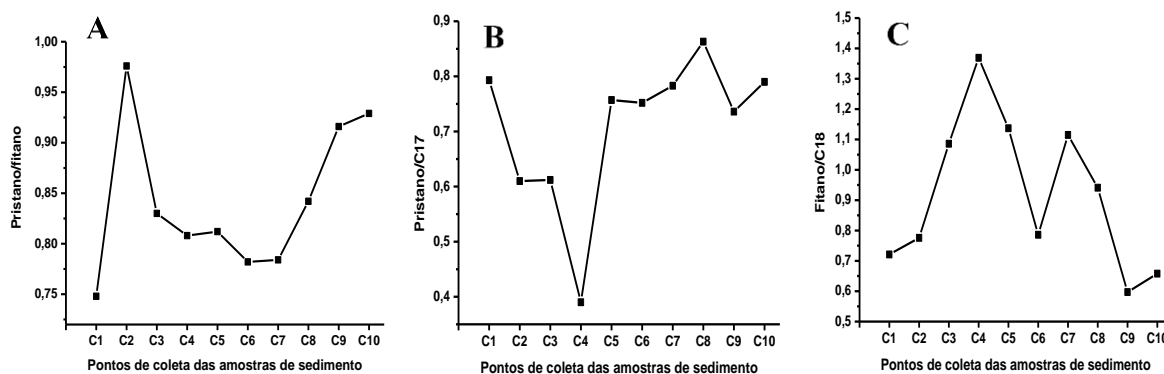
Tabela 5. Razões diagnósticas envolvendo os compostos pristano, fitano, C<sub>17</sub> e C<sub>18</sub> nas amostras de sedimento do Rio Ipojuca

AMOSTRA	Pristano/fitano	Pristano/C <sub>17</sub>	Fitano/C <sub>18</sub>
C1	0,748	0,793	0,721
C2	0,976	0,610	0,776
C3	0,830	0,612	1,086
C4	0,808	0,390	1,369
C5	0,812	0,757	1,137
C6	0,782	0,752	0,786
C7	0,784	0,783	1,115
C8	0,842	0,863	0,941
C9	0,916	0,736	0,597
C10	0,929	0,790	0,658

Fonte: A autora, 2021

De acordo com a razão Pr/Ft, os valores obtidos em todas as amostras foram abaixo de 1, podendo ser um indicativo da presença de hidrocarbonetos de petróleo na MO sedimentar. Já as razões pristano/C<sub>17</sub> e fitano/C<sub>18</sub>, indicam que o óleo foi recentemente introduzido no Rio Ipojuca, o que aponta para uma contaminação por petróleo e/ou derivados ocorrida nos últimos anos e que pode estar acontecendo constantemente ao longo do tempo. Esses dados podem ser melhores visualizados nos gráficos da Figura 13.

Figura 13. Razão pristano/fitano (A) pristano/C<sub>17</sub> (B) e fitano/C<sub>18</sub> (C) nas amostras de sedimento do Rio Ipojuca



Fonte: A autora, 2021

Na Figura 13A está representada graficamente a tendência da razão pristano/fitano, onde se percebe o maior valor para o sedimento C2. Do ponto C2 a C4, há um declínio na curva de contaminação representada pela diminuição da razão. E por fim, do ponto C7 a C10, há um aumento na tendência de contaminação sedimentar por petróleo e seus derivados. Na Figura também está representada graficamente a tendência das razões pristano/C17 (Figura 13B) e fitano/C18 (Figura 13C), onde é possível verificar que em todos os pontos o óleo responsável pela contaminação do sedimento entrou em contato com o ambiente recentemente, pois os valores obtidos em ambas as razões foram menores que 2.

## 5.2 Análises de HPAs nos sedimentos

### 5.2.1 Análise de HPAs totais

Os resultados obtidos na análise cromatográfica para os compostos da classe dos HPAs estão representados na Tabela 6, apresenta o somatório das concentrações dos HPAs prioritários e não prioritários em  $\text{ng g}^{-1}$  das amostras de sedimentos coletadas no Rio Ipojuca. Foram identificados um total de 21 HPAs nas amostras, são eles: benzo(c)fenantreno – B(c)F, benzo(e)pireno – B(e)P, perileno - Per, dibenzo(a,l)pireno - DalP, dibenzo(a,i)pireno - DaiP, dibenzo(a,h)pireno - DahP, naftaleno - Nap, acenaftileno - Acy, acenafteno - Ace, fluoreno - Fl, fenantreno - Phen, antraceno - Ant, fluoranteno - Flr, pireno - Pyr, benzo(a)antraceno - BaA, criseno – Chry, benzoflourantenos - BF, benzo(a)pireno - BaP, indeno[1,2,3cd]pireno - IncdP, benzo[g,h,i]perileno - BghiP, dibenzo[a,h]antraceno - DahA.

Dentre os HPAs prioritários identificados, o naftaleno, o fluoreno e o antraceno apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação em alguns pontos de amostragem. Já o acenaftileno e o acenafteno apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação em todas as amostras. O somatório das concentrações de todos os HPAs não prioritários ( $\Sigma\text{HPAS}_{\text{NP}}$ ) variaram de 36,0 a 338,0  $\text{ng g}^{-1}$ , com o menor valor encontrado para a amostra C1 e o maior na C7, enquanto que o somatório das concentrações de todos os HPAs prioritários ( $\Sigma\text{HPAS}_{\text{P}}$ ) variaram de 196,66 a 1620,92  $\text{ng g}^{-1}$ , com os menores valores na amostra C2 e maior na C7.

Tabela 6. Valores dos HPAs prioritários e não prioritários em  $\text{ng g}^{-1}$  nas amostras de sedimento do Rio Ipojuca

<b>AMOSTRA</b>	<b><math>\Sigma\text{HPAs}_{\text{NP}}</math></b>	<b><math>\Sigma\text{HPAs}_{\text{P}}</math></b>
C1	36,05	303,09
C2	87,58	196,66
C3	89,92	393,93
C4	176,03	776,01
C5	80,02	598,83
C6	162,30	554,38
C7	338,47	1620,92
C8	175,08	834,57
C9	128,33	592,64
C10	137,61	618,27

Fonte: A autora, 2021

Os HPAs são considerados uma preocupação ambiental devido aos seus efeitos tóxicos, com potencial mutagênico e carcinogênicos, além de serem bioacumuláveis. O nível de contaminação dos sedimentos por HPAs pode ser medido de acordo com o valor do somatório desses compostos nas amostras, podendo ser classificados em quatro categorias: (a) baixo,  $0 - 100 \text{ ng g}^{-1}$ , (b) moderado,  $100 - 1000 \text{ ng g}^{-1}$ , (c) alto,  $1000 - 5000 \text{ ng g}^{-1}$ , e (d) muito alto,  $> 5000 \text{ ng g}^{-1}$  (CHEN et al., 2013; HE et al., 2014; ASSUNÇÃO et al., 2017). Com base nessa classificação e considerando o somatório dos 16 HPAs prioritários ( $\Sigma\text{HPAs}_{\text{P}}$ ) da Tabela 6, é possível inferir que o nível de contaminação neste estudo pode ser classificado como moderado, com exceção do ponto C7, que foi classificado como alto, indicando que em todo o campo de estudo existe um grau de contaminação por HPAs relevante.

Os resultados obtidos podem ser comparados com os estudos de Liu et al. (2008), que avaliaram 15 sedimentos provenientes de três rios em Shanghai, China, apresentando variação do  $\Sigma\text{HPAs}$  de 313 a  $1707 \text{ ng g}^{-1}$ , enquanto Maioli et al (2011) que avaliaram 33 sedimentos provenientes do sistema estuarino Lagunar Mundau – Manguaba e do Rio Paraíba do Sul, Brasil, encontraram  $\Sigma\text{HPAs}$  variando de 221 a  $1243 \text{ ng g}^{-1}$ . No estudo de Leite; Peralta-Zamora; Grassi (2011), que avaliaram 9 sedimentos provenientes do Rio Iguazu, Brasil, é

descrito  $\Sigma$ HPAs na faixa de 131 a 1713 ng g<sup>-1</sup>. Frena (2014) que avaliou 17 sedimentos provenientes do Rio Itajaí-açu, Brasil, obteve  $\Sigma$ HPAs com variação de 63,89 a 1473,69 ng g<sup>-1</sup>. Tendo em vista os trabalhos acima, realizando uma comparação com nosso estudo, pode-se observar que todos os sistemas aquáticos citados se enquadram na característica de nível de contaminação de moderado a alto, destacando que o sedimento C7 do nosso estudo apresentou maior valor em relação a maioria dos estudos da literatura citados aqui.

### 5.2.2 Razões diagnósticas

A Tabela 7 demonstra os resultados calculados para as razões diagnósticas Flr/(Flr +Pyr), Ant/(Ant + Phen),  $\Sigma$ LMM/ $\Sigma$ HMM, BaA/(BaA + Chry), cujos valores possibilitam verificar a origem da fonte dos contaminantes, classificando-as em pirogênicas ou petrogênicas.

Tabela 7. Valores das razões diagnósticas de HPAs nas amostras de sedimento do Rio Ipojuca

<b>Amostra</b>	<b>Flr / (Flr +Pyr)</b>	<b>Ant / (Ant + Phen)</b>	<b><math>\Sigma</math>LMM / <math>\Sigma</math>HMM</b>	<b>BaA / (BaA + Chry)</b>
C1	0,77	0	0,46	0,44
C2	0,75	0	0,26	0,44
C3	0,74	0	0,35	0,43
C4	0,60	0,04	0,18	0,41
C5	0,70	0	0,30	0,12
C6	0,68	0,04	0,09	0,52
C7	0,57	0,07	0,09	0,53
C8	0,66	0,06	0,13	0,50
C9	0,70	0,02	0,24	0,50
C10	0,68	0,04	0,14	0,51

Fonte: A autora, 2021

Nos resultados da razão Flr/(Flr + Pyr), observa-se que todos os pontos apresentaram valores acima de 0,4, indicando assim, fonte pirogênica. Para a segunda razão Ant/(Ant +

Phen), todas as amostras apresentaram valores menores que 0,1, indicando assim fonte petrogênica. Já para a terceira razão  $\Sigma\text{LMM}/\Sigma\text{HMM}$ , todos os pontos apresentaram valores menores que 1, dessa forma, indicando fontes de origem pirogênica. E por fim, a razão  $\text{BaA} / (\text{BaA} + \text{Chry})$ , apresentou valores maiores que 0,35, indicando fontes de emissão veicular (pirogênica), com exceção do ponto C5, que teve o valor menor que 0,2, portanto indica fonte petrogênica.

## 6. CONCLUSÕES

Por meio de análises de hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos utilizando as técnicas GC-FID e GC-MS foi possível inferir o nível de contaminação em amostras de sedimentos coletados no Rio Ipojuca, no município de Caruaru/PE. Os resultados permitiram identificar as fontes de contaminação (pirogênica, petrogênica e/ou biogênica), a origem (terrestre e/ou aquática) e o nível de contaminação do sistema aquático.

No estudo, a MO sedimentar das amostras apresentou ser constituída de várias fontes: pirogênica e petrogênica, e biogênica de origem terrestre. Em relação ao nível de contaminação obtido através dos dados para os 16 HPAs prioritários, os sedimentos foram classificados com contaminação de moderada a alta. Em relação ao ponto de maior contaminação por HAs, o ponto C9 foi o que apresentou o maior somatório dos *n*-alcanos, enquanto que para os HPAs, foi o ponto C7, visto que esses pontos se encontram em regiões que apresentam uma alta densidade populacional, além de uma possível entrada destes compostos orgânicos por atividades antrópicas.

Assim, foi possível inferir que o sistema aquático estudado apresenta um nível de contaminação relevante para os compostos das classes de HPAs e HAs, pois foi apontada contaminação tanto de origem petrogênica quanto pirogênica, principalmente aquelas provenientes de derivados do petróleo e sua combustão. Com os resultados apresentados, espera-se que este estudo possa contribuir de forma significativa nas políticas de preservação do meio ambiente e saúde humana, principalmente no Rio Ipojuca, um importante sistema aquático para o estado de Pernambuco.

## REFERÊNCIAS

- AHMED, M.M., et al. Levels and sources of heavy metals and PAHs in sediment of Djibouti-city (Republic of Djibouti). **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, 2017, p. 340–346.
- ARAÚJO, F. C. **Caracterização geoquímica de óleos das bacias de Camamu-Almada e Jequitinhonha**. Apresentado como de dissertação de mestrado em ciências em engenharia civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2007.
- ASSUNÇÃO, M. A. et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, 2017, p. 439–445.
- BARCELÓ, D. Comprehensive Analytical Chemistry. **Netherlands: Elsevier**, v. 47, 2006, p. 864.
- BATAGLION, G. A. et al. Determination of Geochemically Important Sterols and Triterpenols in Sediments Using Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry (UHPLC–MS/MS). **Anal. Chem.**, v. 87, 2015, p.7771 – 7778.
- BATAGLION, G. A.; et al. Quantification of sterol and triterpenol biomarkers in sediments of the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoonal system (Brazil) by UHPLC-MS/MS. **International Journal of Analytical Chemistry**. v. 2016, 2016, p.8.
- BOURBONNIERE, R.A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, 1996, p. 352-359.
- BRAY, E.E. EVANS, E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 22, 1961, p. 2-15.
- CARREIRA, R.S. et al. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. **Organic Geochemistry**, v. 41, 2010, p. 879-884.
- CAVALCANTE, R. M. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza**. Apresentado como tese de doutorado em química orgânica, Universidade Federal do Ceará – UFC, 2007.
- CHARADIA, M.C. et al. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, 2008, p. 623-636.
- Chen, C.F., Chen, C.W., Dong, C.D., Kao, C.M. Assessment of toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung Harbor. Taiwan. **Sci. Total Environ**. 363-364, 2013, 1174–1181.
- COIMBRA, M. A. C. **Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: mangue de Bertioaga**. Apresentado



como dissertação de mestrado em ciências, Universidade de São Paulo – USP, 2006.

COLE, R.B. **Electrospray and MALDI Mass Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation, Practicalities and Biological Applications**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 2010, p. 863.

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

CONDEPE - AGÊNCIA ESTADUAL DE PLANEJAMENTO E PESQUISAS DE PERNAMBUCO. Bacia hidrográfica do Rio Ipojuca - Série Bacias Hidrográficas de Pernambuco. nº 1, p.64, 2005.

COSTA, L. A. A.; PESSOA, D. M. M.; CARREIRA, R. S. Chemical and biological indicators of sewage river input to an urban tropical estuary (Guanabara Bay, Brazil). *Ecological Indicators*. v. 90, p. 513-518, 2018

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2014. **Passo a passo para o uso do cromatógrafo gasoso modelo GC-CP3800 Varian para Análises de Gases de Efeito Estufa (GEEs)**.

FANG, J. et al. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of *n*-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. *Sci. Total Environ*, v. 473, 2014, p. 410–421.

FERNANDES, M. B. et al. Sedimentary 4-desmethyl sterols and *n*-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capibaribe River, Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 231, 1999, p. 1-16.

FRENA, M. **Avaliação da qualidade dos sedimentos por meio de biomarcadores geoquímicos e elementos-traço em amostras do estuário do rio Itajaí-Açu e determinação de contaminantes em matrizes de resíduos sólidos**. Apresentado como tese de doutorado em química analítica, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2014.

FRENA, M., et al. Assessment of anthropogenic contamination with sterol markers in surface sediments of a tropical estuary (Itajaí-Açu, Brazil). *Sci. Total Environ*, v. 544, 2016, p. 432–438.

FRENA, M., et al. Distribution and sources of sterol biomarkers in sediments collected from a tropical estuary in Northeast Brazil. *Environ Sci Pollut Res*, 23, 2016, 23291–23299.

HARJI, R.R.; YVENAT, A.; BHOSLE, N.B. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and the Marmugoa harbor, west coast of India. *Environment International*, v. 34, 2008, p. 959-965.

He, X., et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River estuary. China. *Mar. Pollut. Bull.* 80, 2014, 52–58.

HEDGES, J.I.; OADES, J.M. Comparative organic geochemistries of soils and marine

sediments. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 7/8, 1997, p. 319-361.

JENG, W-L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 102, 2006, p. 242-251.

KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. **Introduction to organic geochemistry**. 2.ed. USA: Blackwell Publishing, 2005, p. 406.

LAKHANI, A. Source Apportionment of Particle Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Industrial Location in Agra, India. **The Scientific World Journal**, v. 2012, 2012, p. 1–10.

LEITE, N.F.; PERALTA-ZAMORA, P.; GRASSI, M.T. Distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from an urban river basin at the Metropolitan Region of Curitiba, Brazil. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 6, 2011, p. 904-911.

LI, F., et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, 2014, p. 590–596.

LIMA, M. F. B., et al. Emerging and traditional organic markers: Baseline study showing the influence of untraditional anthropogenic activities on coastal zones with multiple activities (Ceará coast, Northeast Brazil). **Marine Pollution Bulletin**. v.139, p. 2019, 256- 262.

LIU, Y. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China. **Environmental Pollution**, v. 154, 2008, p. 298-305.

MACIEL, D. C. et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, 2015, p. 429–433.

MACIEL, D. C. et al. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, 2016, p. 566–571.

MADUREIRA, L. A. S. et al. Lipids as indicators of paleoclimatic changes, II: terrestrial biomarkers. **Braz. J. Oceanogr**, v. 47, 1999, p. 115

MADUREIRA, L.A.S. Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do Oceano Atlântico Norte. **Química Nova**, v. 25, n. 5, 2002, p. 814-824.

MAIOLI, O.L.G. et al. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. **Continental Shelf Research**, v.31, 2011, p.1116-1127.

MENDONÇA, M. A. **Fórmulas infantis para lactantes: perfil lipídico e características físicas dos glóbulos de gordura**. Apresentado como tese de doutorado em nutrição, Universidade de Brasília, 2016.

MESQUITA, G. B.; ANDRADE, A. M. O desenvolvimento local de Caruaru via indústria de confecção: uma alternativa possível? **Interfaces**, Caruaru, v. 6, 2006, n. 2.

MEYERS, P.A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**, v. 34, 2003, p. 261-289.

MIGALHAS. Caruaru/PE. **Migalhas**. Caruaru, 26 set. 2012. Disponível em: <<https://www.migalhas.com.br/quentes/164311/dr-pintassilgo-caruaru-pe>>. Acesso: 08 de junho de 2021.

MONTEIRO, C. M. P. **Análise de substâncias voláteis com interesse forense. Validação de um método analítico por GC-FID**. Apresentado como tese de doutorado em química analítica, Universidade de Coimbra, 2012.

NASCIMENTO, R.A., et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, 2017, p. 223 – 230.

NGUYEN, T.C., et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 104, 2014, p. 339–348.

OLIVEIRA, A. F. B. **Avaliação da contaminação antropogênica por esteróis em sedimentos das regiões urbanas e industriais do estado de Pernambuco, Brasil**. Apresentado como dissertação de mestrado em química, Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE, 2021.

OLIVEIRA, C. R. **Determinação de biomarcadores e compostos organoestênicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do estado de Santa Catarina, Brasil**. Apresentado como tese de doutorado em química analítica, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2010.

OLIVEIRA, C.R.; MADUREIRA, L.A.S. Assessment and sources of nonaromatic hydrocarbons in surface sediments of three harbors in Santa Catarina State, Brazil. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 173, 2011, p. 91-105.

PENTEADO, J. C. P., et al. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. **Química Nova**, v. 31, 2008, p. 2190-2193.

PETERS, K.E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history**. 2.ed.v.1. United Kingdom: Cambridge University. Press, 2005. 470p.

PHILP, R.P. Fossil fuel biomarkers, applications and spectra. **Methods in Geochemistry and Geophysics**. Amsterdam: Elsevier, 1985. 294p.

QUINTÃO, R. **Estudo comparativo da distribuição de hidrocarbonetos em amostras de sedimento de rio por cromatografia a gás com detector por ionização em chama.** Apresentado como dissertação de mestrado em química analítica, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 2015.

RAMZI, A., et al. Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of cochin estuary, India. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, 2017, p. 1081–1087.

RAU, M.; BATAGLION, G. A.; MADUREIRA, L. A. S. Avaliação de biomarcadores geoquímicos e salinidade em perfis sedimentares na Lagoa do Ribeirão em Paulo Lopes, SC. **Revista Virtual Química**. v. 5, n. 2, 2013, p. 201-221.

SANTOS, F. R., et al. Influence of anthropogenic activities and risk assessment on protected mangrove forest using traditional and emerging molecular markers (Ceará coast, northeastern Brazil). **Science of the Total Environment**. v. 656, 2019, p. 877-888.

SECRETARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E ENERGÉTICOS. **Plano Hidroambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Ipojuca.** Tomo I – Diagnóstico Hidroambiental. Recife, 2011.

SILVA, T.R. et al. Source characterization using molecular distribution and stable carbon isotopic composition of n-alkanes in sediment cores from the tropical Mundaú-Manguaba estuarine-lagoon system, Brazil. **Organic Geochemistry**, v.53, 2012, p. 25-33.

SILVERSTEIN, R.M., et al. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7Ed. Wiley. New Jersey, 2005.

SIMONEIT, B.R.T. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. **Advances in Space Research**, v. 33, 2004, p. 1255-1261.

SKOOG, D.A. et al. **Fundamentos de Química Analítica.** 1.ed. São Paulo: Thomson, 2006, p. 999.

SOARES-GOMES, A., et al. Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following an oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, 2010, p. 1359–1363.

SOUZA, M. R. R. **Geoquímica orgânica do sistema estuarino Sergipe-Poxim: marcadores moleculares e poluição.** Apresentado como tese de doutorado em química, Universidade Federal de Sergipe – UFS, 2019.

TAROZO, R. et al. Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, south Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 21, 2010, p. 2308-2318.

THOMAS, R. A beginner's guide to ICP-MS. The interface region. **Spectroscopy**, v. 16, 2001, p. 19-22.

TOLOSA, I. et al. Steroid markers to assess sewage and other sources of organic contaminants in surface sediments of Cienfuegos Bay, Cuba. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 86, 2014, p. 84–90.

TONGO, I., et al. Levels, distribution and characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ovia river, Southern Nigeria. **Journal of Environmental Chemistry Engineering**, v. 5, 2017, p. 504–512.

UEL, 2020. Documento eletrônico. Disponível em: [http://www.uel.br/eventos/semanadaquimica/2010/arquivos/minicurso/fonte\\_ionizacaopdf](http://www.uel.br/eventos/semanadaquimica/2010/arquivos/minicurso/fonte_ionizacaopdf). Acesso em: 16/01/2021.

US-EPA – US Environmental Protection Agency SW846 on-line. Documento eletrônico. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 16/01/2021.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. **Química Nova**, v. 35, 2012, p. 274-279.