



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE OCEANOGRAFIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA

JÚLIA DE ARAGÃO SOARES GRIZ

CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM UM TESTEMUNHO SEDIMENTAR DO
MANGUE DO RIO TAPERACÚ – PA

RECIFE

2021

JÚLIA DE ARAGÃO SOARES GRIZ

**CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM UM TESTEMUNHO SEDIMENTAR DO
MANGUE DO RIO TAPERAÇÚ – PA**

Trabalho de Monografia apresentado ao departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para conclusão do curso de Bacharelado em Oceanografia. Orientadora: Prof. Dra. Eliete Zanardi Lamardo. Co-Orientador: Dr. Lino Angel Valcarcel Rojas

RECIFE

2021

JÚLIA DE ARAGÃO SOARES GRIZ

CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM UM TESTEMUNHO SEDIMENTAR DO MANGUE
DO RIO TAPERACÚ – PA

Trabalho de monografia apresentado ao Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Recife, como pré-requisito para obtenção do título de Bacharel em Oceanografia.

Aprovado em: __ / __ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dra. Eliete Zanardi Lamardo
Universidade Federal de Pernambuco - DOCEAN

Dra. Fiamma Eugênia Demos Abreu (Examinador Interno)
Departamento de Oceanografia da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE

Prof. Dr. Ítalo Braga Castro (Examinador externo)
Instituto do Mar, Universidade Federal de São Paulo (IMAR -UNIFESP), Santos, SP

Prof. Dr. Manuel de Jesus Flores Montes (suplente)
Universidade Federal de Pernambuco – DOCEAN

À minha amada família.
A todos aqueles que me incentivaram.

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria, primeiro de tudo, de agradecer a mim mesma por ter tido forças para superar todas as dificuldades e alcançar esse sonho tão desejado.

Aos meus pais, Giovanni e Renata, que sempre me incentivaram e me apoiaram em tudo. Vocês são absolutamente indispensáveis na minha vida e toda conquista minha tem um pedaço enorme de vocês!

Às minhas irmãs, Carolina e Luiza, e ao meu cunhado, Guilherme, por sempre estarem do meu lado em todos os momentos da minha vida, sempre me dando força. À Vovó Cleide, por todos os artigos, textos e vídeos de curiosidades marinhas que ela encontrava. E à Breno por todo amor, carinho e fé que você depositou em mim!

Essa gratidão estende-se à toda minha família, minhas sobrinhas (Olívia, Emília e Inês), minhas tias e minhas primas e primos. Serei para sempre grata por toda torcida e apoio dado nesse longo caminho.

À minha orientadora, Eliete Zanardi-Lamardo, por todos os ensinamentos e conselhos e por todo tempo, esforço, apoio e carinho que você dedicou ao meu aprendizado e desenvolvimento. A senhora é um ser ímpar e queria todo mundo ter uma orientadora tão boa quanto você!

Ao meu co-orientador, Lino Angel Valcárel Rojas, por sempre estar disposto a me ajudar nesse e em outros trabalhos. Um verdadeiro salva vidas!!

Agradeço aos meus amigos do OrganoMAR e da UFPE que juntos apoiamos uns aos outros por todos os perrengues. As minhas amigas maravilhosas (Bruna, Isabela, Lays e Nathalia) que mesmo de forma indireta estavam sempre me dando forças para seguir meu caminho.

Um OBRIGADÃO a todos não citados aqui que contribuíram para a melhora desse trabalho e dessa pessoa que aqui escreve. Todo apoio dado foi válido e muito apreciado!

“My mission in life is not merely to survive, but to thrive; and to do so with some passion, some compassion, some humor and some style.”

Maya Angelou

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos com dois ou mais anéis aromáticos condensados em suas estruturas e se destacam por serem estáveis e persistentes no meio ambiente e, principalmente, por apresentar alta toxicidade aos organismos aquáticos e terrestres. Estes compostos perfazem uma pequena, mas importante fração do petróleo, porém também podem ser produzidos naturalmente, através de processos de combustão espontânea e a biogênese. O Furo de Estiva é um canal de maré localizado numa área densa de mangue no município de Bragança, dentro da Reserva Extrativista Caeté-Taperaçu/PA. O objetivo deste trabalho foi investigar a contaminação por HPA ao longo do testemunho sedimentar no Furo de Estiva. Um testemunho sedimentar de 61 cm foi coletado em outubro/2016 num canal de maré que conecta os rios Caeté e Taperaçu, e subamostrado em segmentos para análises de hidrocarbonetos. Os HPA foram extraídos dos sedimentos através de um sistema Soxhlet, nos quais foram adicionados padrões internos deuterados para se avaliar a recuperação dos compostos. Os analitos foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. O perfil sedimentar foi referente aproximadamente aos anos de 1888 – 2016 e apresentou caráter arenoso com teores de $74,7 \pm 6,9\%$ de areia. O somatório dos 17 HPA analisados variou de 7,19 a 53,0 ng g⁻¹, com mediana 9,3 ng g⁻¹. Ao longo do testemunho foram observadas 3 alterações significativas na concentração dos HPA e foram relacionados com episódios de fortes La Niña e um brusco aumento populacional no município de Bragança. Recentemente as concentrações dos HPA decaíram gradativamente, possivelmente como reflexo do movimento para criação e posterior implantação da Reserva Extrativista Caeté-Taperaçu. Razões diagnósticas entre os HPA individuais e/ou somatório de compostos de baixo e alto peso molecular sugerem que a fonte predominante de introdução dos HPA é de origem petrogênica. Nenhum dos HPA analisados ultrapassou os limites de limiar de efeitos na biota - TEL (*Threshold Effect Level*). A continuidade deste estudo é primordial, incluindo outros parâmetros oceanográficos e ecotoxicológicos, a fim de melhor compreender a dinâmica e efeitos desses contaminantes, além de fornecer subsídios para tomadas de decisões e gerenciamento desta reserva.

Palavras-chave: unidades de conservação; GC-MS; marcadores químicos; estuários; HPA.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are compounds with two or more aromatic rings in their structures. They are known for their environmental stability and persistence, and mainly due to their potential toxic to aquatic and terrestrial organisms. These compounds make up a small but important fraction of oil, but they may also be produced by natural sources, such as spontaneous combustion and biogenesis. The Estiva Channel is a tidal channel located in a dense mangrove area, in the city of Bragança, within the Caeté-Taperaçu Extractive Reserve/PA. The main objective of this study was to investigate the contamination by PAH along the sedimentary core in the Estiva Channel. A 61 cm sedimentary core was collected in October/2016 in a tidal channel that connects the Caeté and Taperaçu rivers. Sediments were subsampled into segments of 2 cm (at the top) or 3 cm (below 10 cm) for hydrocarbon analysis. PAH were extracted from the sediments through a Soxhlet system, to which internal deuterated standards were added to assess the recovery of the compounds. The analytes were identified and quantified by gas chromatography and mass spectrometry. The core referred approximately for the years 1888 - 2016 and the sediments were predominantly sand, with the average of $74.7 \pm 6.9\%$. The sum of the 17 PAH analyzed ranged from 7.19 to 53.0 ng g⁻¹, with median of 9,3 ng g⁻¹. Along the core, three sections presented higher concentrations and they were related to episodes of strong La Niña and a sudden population increase in the city of Bragança. Recently there was a decrease tendency on PHA concentrations, possibly a reflect of the establishment of the Caeté-Taperaçu Extractive Reserve. Diagnostic ratios between individual PAH or the sum of low and high molecular weight suggest that the predominant source of contamination is of petrogenic origin. None of the analyzed PAH exceeded the Threshold Effect Level. The continuity of this study is essential, including other oceanographic and ecotoxicological parameters, in order to better understand the dynamics and effects of these contaminants. Besides, such information will provide support for decision makers and management of this reserve.

Keywords: protected areas; GC-MS; chemical markers; estuaries; PAH.

LISTA DE ABREVIACÕES

An – Antraceno

APM – Alto Peso Molecular

BPM – Baixo Peso Molecular

CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

CG-MS – Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas

CIC – Constante de Concentração Inicial (Constant Initial Concentration)

CRCN/NE – Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

F1 – Fração 1

F2 – Fração 2

Fen – Fenantreno

Fluor – Fluoranteno

HCl– Ácido Clorídrico

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

ICArEHB – Centro interdisciplinar de Arqueologia e Evolução do Comportamento Humano
(Interdisciplinary Center for Archaeology and Evolution of Human Behaviour)

K_{ow} – Coeficiente de Partição Octanol-Água

MO – Matéria Orgânica

MR – Material de Referência

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology)

OrganoMAR – Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Estuarinos

PEL – Nível de Provável Efeito (Probable Effect Level)

PI – Padrão Interno

PICG – Padrão interno cromatográfico

Pir – Pireno

PLANSAB – Plano Nacional De Saneamento Básico

RESEX – Reserva Extrativista

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre o Saneamento

SNUC – Sistema Nacional de Unidades de Conservação Ambiental

TEL – Limiar de Efeito (Threshold Effect Level)

UC – Unidade De Conversação Ambiental

UFPA – Universidade Federal do Pará

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

USEPA – Agência de Proteção Ambiental Americana (United States Environmental Protection Agency)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular dos 16 HPA classificados pela USEPA como potencialmente causadores de danos ao meio ambiente.....	17
Figura 2. Área em destaque (verde escuro): Microrregião Bragantina localizada no nordeste do estado do Pará.....	22
Figura 3. Em destaque a RESEX Caeté/Taperaçu, localizada no litoral nordeste do estado do Pará.....	23
Figura 4. Programação da temperatura do forno para separação de HPA.	27
Figura 5. Distribuição das frações areia, argila e silte no testemunho sedimentar	30
Figura 6. Distribuição das concentrações (ng g^{-1}) do $\Sigma 17\text{HPA}$, num perfil sedimentar coletado no Furo da Estiva, PA. A linha vertical representa a concentração mediana ($9,3 \text{ ng g}^{-1}$). A distribuição dos quatro compostos com maiores concentrações também é apresentada	33
Figura 7. Evolução populacional do município de Bragança entre os anos 1870 e 2020.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição temporal do perfil sedimentar coletado no Furo de Estiva.....	28
Tabela 2. Distribuição das frações granulométrica das camadas do testemunho.....	29
Tabela 3. Concentração dos HPA (ng g^{-1}) nas amostras do perfil sedimentar coletado no estuário do Rio Taperaçu em outubro de 2016.	34
Tabela 4. Razões diagnósticas das fontes predominantes da contaminação por HPA no testemunho sedimentar coletado no Furo de Estiva.	37

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	16
1.2 Unidades de conservação ambiental	18
1.3 Testemunho sedimentar	19
1.4 Proposta de estudo	20
2 OBJETIVO	21
2.1 Objetivos específicos	21
3 METODOLOGIA	22
3.1 Área de Estudo	22
3.2 Coleta das Amostras	24
3.3 Processamento das amostras	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1 Caracterização dos sedimentos	29
4.2 HPA nos sedimentos	31
4.2.1 Determinação das fontes.....	35
4.2.2 Efeitos.....	37
5 CONCLUSÃO	40
6 REFERÊNCIAS	41

INTRODUÇÃO

Estuários são corpos d'água semiabertos com ligação direta com o oceano e possuem um gradiente mensurável das variáveis físico-químicas ao longo de sua extensão (PRITCHARD, 1967). Tais ecossistemas desempenham um importante papel ecológico, sendo essenciais para o equilíbrio e saúde ambiental, pois provêm local de proteção, alimentação, berçário, recrutamento e reprodução para diversas espécies (BARLETTA & COSTA, 2009). O encontro de águas doces e salgadas que ocorre nos estuários proporciona uma grande variedade de habitats; ademais, a grande quantidade de nutrientes oriundos das florestas de mangue atrai para estes ambientes produtores primários, propiciando, assim, um local adequado para o desenvolvimento de todos os níveis tróficos (BARLETTA *et al.*, 2000; 2003; KRUMME *et al.*, 2015; LIMA *et al.*, 2012; 2013; RAMOS *et al.*, 2011). Em decorrência de suas características geomorfológicas e hidrodinâmicas, os estuários possuem papel fundamental no ciclo sedimentar, uma vez que promovem as trocas entre dois habitats distintos e podem atuar como áreas de deposição ou fornecedores de material sedimentar (MIRANDA, 1984).

A magnitude da influência marinha sobre os estuários ocorre em função do regime de maré local. Entretanto, o influxo da pluviometria também é significativo sobre os estuários e está diretamente relacionado com a sazonalidade, que intervém nas descargas fluviais. Este regime fluvial interfere no transporte sedimentar e também define se as características predominantes do estuário são marinhas ou terrestres. Em geral, estuários agem como áreas de deposição ou sumidouros, mas em eventos específicos, podem atuar como exportadores de sedimentos para áreas costeiras adjacentes (MACIEL *et al.*, 2015), como em grandes enchentes de rios ou grandes tempestades. Eventos relacionados as características físicas, químicas e geológicas, tais como a variação brusca de salinidade e conseqüentemente de densidade, variações de profundidade, formam uma espécie de barreira física que favorecem a retenção deste material, aumentando o tempo de retenção de dejetos na coluna d'água com posterior deposição. Somado ao grande atrativo da comercialização dos recursos vivos do ambiente estuarino, os estuários são comumente utilizados para implementação de portos, pois sua morfologia facilita a construção e manutenção de tais empreendimentos.

Ademais da pressão antrópica local, os estuários atuam como receptores finais de efluentes domésticos e industriais que são lançados sem tratamento adequado em corpos d'água. Esses rejeitos comumente são associados às substâncias malélicas à saúde humana e ambiental. A linha

de costa brasileira possui quase nove mil quilômetros de extensão, quando se inclui o contorno dos leitos dos estuários e aproximadamente 50% da população habita nessa área (ZANARDI-LAMARDO *et al.*, 2000). Em 2007 foi implementado o Plano Nacional de Saneamento Básico (Plansab), que define o saneamento e delega responsabilidades aos âmbitos nacionais, estaduais e municipais. Desde então, o setor vem ganhando mais recursos e investimentos. Porém, as responsabilidades de cada esfera governamental não foram definidas de forma clara, resultando em ações duplicadas ou até mesmo negligenciadas. O Brasil possui cerca de 46% de habitantes sem acesso à coleta e tratamento de esgoto, 16% sem acesso à água, quase 24 % sem drenagem urbana e cerca de 8% sem coleta de resíduos sólidos (SNIS, 2019). Esses dados correspondem, em grande parte, aos habitantes das regiões Norte e Nordeste que, somado as dificuldades socioeconômicas, enfrentam a grave escassez de água (ITB, 2019).

Além da problemática relacionada à logística e à organização do saneamento, existe também a necessidade técnica de processos específicos para o tratamento dos diversos organismos patogênicos e/ou compostos potencialmente danosos à saúde dos organismos aquáticos e/ou humana. Dentre os compostos lançados nos esgotos podem ser citados os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os HPA compõem uma classe de mais de 100 substâncias que ocorrem naturalmente, embora em baixas concentrações, mas também podem ser introduzidos no ambiente por combustão incompleta da matéria orgânica (MO) ou por ações antrópicas (ATSDR, 1995).

Com a crescente pressão e preocupação ambiental, em 2000 foi criado o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza (SNUC), com o objetivo de criar diretrizes sobre a legislação e gestão de áreas de importância ecológica, e oficializar as unidades de conservação ambiental (UC) (LUCENA, 2016). A lei 9.985 descreve as diferentes características de cada unidade de conservação, contemplando diferentes níveis de interação entre o homem e o meio ambiente, e seus recursos. Uma parte fundamental do processo de conservação é o acompanhamento ambiental, para auxiliar na gestão e testar sua eficácia. Uma abordagem analítica interessante é a investigação de contaminantes nos sedimentos, principalmente em áreas de deposição, pois esta matriz registra os eventos de contaminação a médio e longo prazo. Neste contexto, os perfis sedimentares são ainda mais apropriados, pois revelam a história local registrada ao longo do tempo, e torna possível analisar as condições antes e depois da criação da UC.

1.1 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

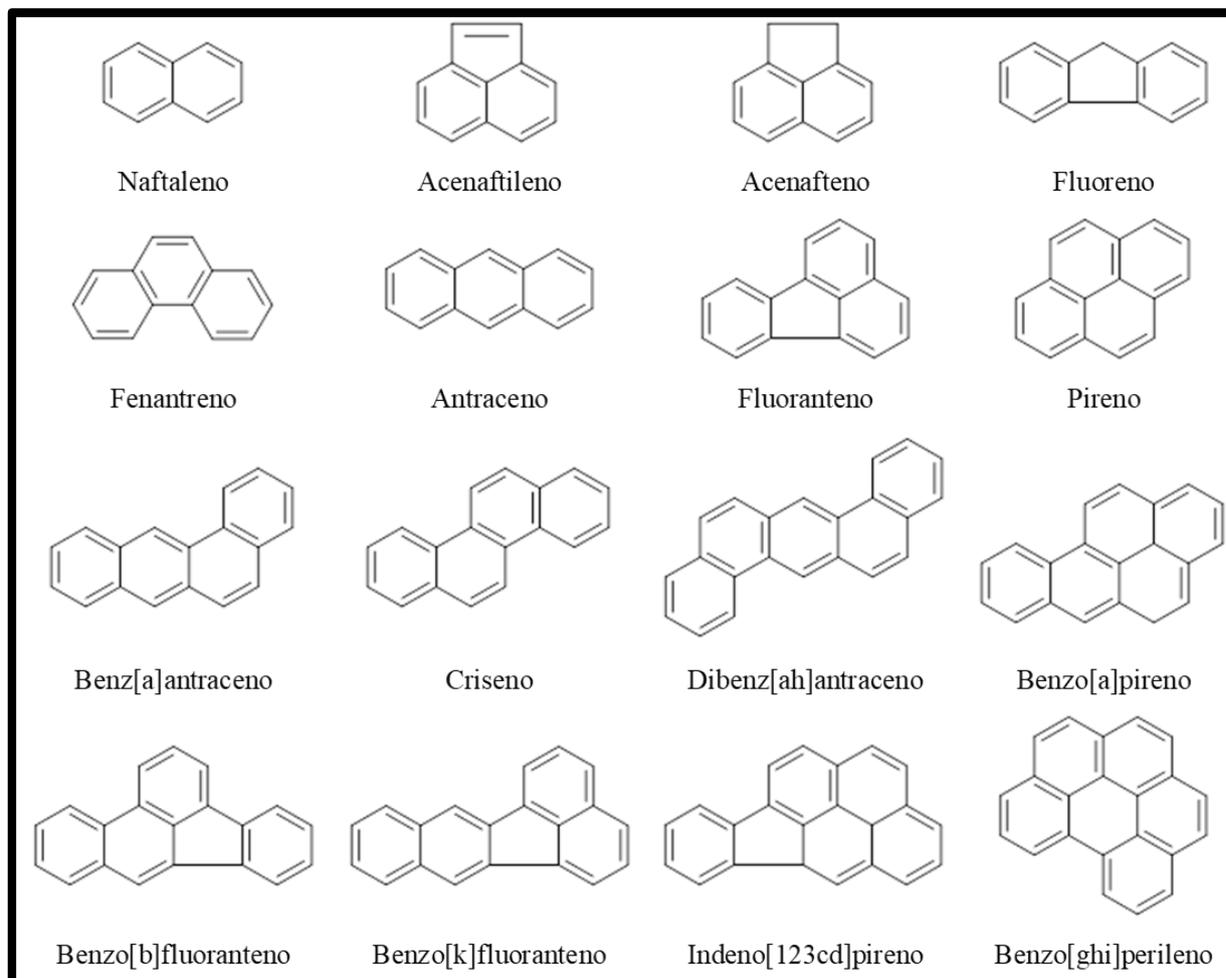
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) representam uma família de compostos orgânicos, formados por carbono e hidrogênio, contendo dois ou mais anéis aromáticos condensados. Os HPA são moléculas com baixa solubilidade em água, com alto Kow (coeficiente de partição octanol-água), e grande tendência a se depositar e persistir nos sedimentos (BURNS *et al.*, 1994; LEVINGS *et al.*, 1994). A quantidade de anéis benzênicos é diretamente proporcional à afinidade lipofílica e inversamente proporcional à solubilidade (NETTO *et al.*, 2000; MEIRE *et al.*, 2007). O aumento do peso molecular e hidrofobicidade eleva a formação de complexos entre os HPA e a MO dissolvida, porém o aumento da salinidade diminui esta tendência (NEFF, 1985).

Os HPA perfazem uma fração significativa da composição do petróleo (8 – 15%), e por esta razão, acidentes ou vazamentos contínuos deste produto trazem bastante preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais responsáveis pelo gerenciamento ambiental. Também podem ser formados por processos de combustão incompleta da MO, incluindo combustíveis fósseis e biomassa. Diversos processos industriais ligados à produção de aço e de alumínio, exaustão de incineradores, veículos automotivos se constituem contribuições importantes de HPA para o meio ambiente.

Baseados nos processos predominantes que foram gerados os HPA são divididos em dois grupos: petrogênicos ou pirolíticos. Os HPA que possuem dois ou três anéis aromáticos na sua estrutura molecular (menor peso molecular) são compostos relativamente mais solúveis e são predominantes na composição do petróleo, e por isto são chamados de petrogênicos; os HPA que apresentam quatro ou mais anéis aromáticos (maior peso molecular), são mais estáveis, relativamente mais lipofílicos, e são gerados preferencialmente em processos de combustão (pirolíticos) (CARUSO *et al.*, 2008). Esta prevalência diferenciada quanto aos processos que os geraram permite inferir a origem dos HPA no ambiente.

A Agência de Proteção Ambiental Americana classificou (USEPA) 16 HPA (Figura 1) como sendo prioritários em estudos ambientais, considerando seu potencial tóxico ao meio ambiente: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, floureno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[123cd]pireno, dibenz[ah]antraceno e benzo[ghi]perileno (MEIRE *et al.*, 2007).

Figura 1. Estrutura molecular dos 16 HPA classificados pela USEPA como potencialmente causadores de danos ao meio ambiente.



Fonte: A autora (2021)

Os HPA se destacam por serem compostos relativamente estáveis, persistentes no ambiente, e tendem a se acumular em carapaças de moluscos e crustáceos, além de apresentarem efeitos carcinogênicos e mutagênicos em organismos vivos (HARTMANN *et al.*, 2005; KENNISH, 1992; SAMANTA *et al.*, 2002). Numericamente, os HPA de maior peso molecular são mais tóxicos; todavia deve-se considerar o ambiente que está sendo estudado. Na coluna d'água, os HPA mais leves (baixo peso molecular) causam maior dano aos organismos pelágicos por estarem mais biodisponíveis, devido sua maior reatividade e solubilidade (BAPTISTA, 2008). Por outro lado, os HPA de maior peso molecular causam maior toxicidade aos organismos bentônicos, pois devido à sua menor solubilidade, tendem a se depositar nos sedimentos ou acumular nos lipídios de organismos (NEFF, 1985).

Estudos ecotoxicológicos com peixes observaram alterações em atividades enzimáticas, aumento do tamanho de hepatócitos, mudanças nos tamanhos e locais das lamelas nas brânquias e

presença de edemas, caracterizando mudanças histopatológicas e bioquímicas quando expostos a águas contaminadas por HPA (RIBEIRO, 2007). Outro estudo relatou alterações comportamentais e físicas, tais como diminuição da velocidade e da resistência natatória e diminuição da acuidade visual em juvenis do peixe *Poecilia vivípara* (MELO, 2011), e alterações nas trajetórias da natação espontânea, que se restringiram a uma área menor após exposição à compostos aromáticos (SILVA, 2013). Experimentos com a espécie de copépoda *Tisbe biminiensis* (Copepoda, Harpacticoida) exposta a sedimento contaminado com HPA resultou num decréscimo da fecundidade total desses organismos (TORREIRO-MELO, 2010).

Além de afetar a biota, os HPA também estão relacionados com processos carcinogênicos no ser humano. Para a população humana, as principais rotas de absorção (ou rotas de entrada) de HPA são os alimentos contaminados e o ar atmosférico (NETTO *et al.*, 2000).

1.2 Unidades de conservação ambiental

Unidades de conservação ambiental (UC) são organizações cujo propósito é proteger ecossistemas ecologicamente relevantes, incluindo os ambientes aquáticos que possuem características peculiares de fauna e flora. Estes recursos ambientais foram delimitados e protegidos pelos poderes federais, estaduais, municipais, podendo ser também privadas, de acordo com o SNUC. Existem no Brasil 2376 UC divididas em 12 categorias, variando de proteção integral à uso moderado do ambiente e seus recursos (MMA, 2011; RODRIGUES, 2005). Entre as UC estão as Reservas Extrativistas (RESEX), uma categoria de UC que expressa, no contexto de sua gestão, a problemática do convívio sustentável do homem com o meio natural, bem como o grau de autonomia e validade do conhecimento tradicional para o desenho e implementação de políticas públicas. No processo da gestão das RESEX existe uma troca de informações acerca dos desejos e necessidades das populações tradicionais e os técnicos do órgão gestor, visando o bem-estar socioeconômico das comunidades, a preservação de suas culturas e do meio ambiente.

As RESEX são UC de uso sustentável, nas quais as populações extrativistas desfrutam da área para usos como a pesca artesanal ou agricultura de subsistência, mantendo, assim, a cultura dessas populações com um menor nível de interferência ao ambiente. Até 2019 existiam 95 RESEX no Brasil, incluindo as 23 reservas marinhas (aproximadamente 8 mil Km²), totalizando uma área de aproximadamente 155 mil Km², distribuídas nos cinco biomas (Amazônia, Cerrado, Mata Atlântica, Caatinga e Marinha) (MMA, 2020).

Apesar de serem áreas de proteção ambiental, esses ambientes estão sujeitos a poluição antrópica provenientes das áreas adjacentes. Diversos estudos conduzidos no Brasil apresentam contaminação e poluição em UCs. Esses ambientes também são contaminados por resíduos sólidos e outras substâncias como metais pesados, óleo e esgoto (ARRUDA-SANTOS *et al.*, 2018; CASTRO *et al.*, 2014; FERNANDES *et al.*, 2020; NUNES *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2019). Nesse contexto, é necessário que sejam realizados monitoramentos contínuos do ambiente, não só para acompanhar a saúde ambiental do ecossistema, mas também para avaliar a eficácia do plano de manejo utilizado na gestão das UCs. Um exemplo de UC que apresenta sinais da interferência humana e é considerada de alto risco ambiental é a RESEX Caeté-Taperaçu (CONTENTE, 2014).

A região de Bragança, localizada no norte brasileiro, no estado do Pará, possui umas das maiores extensões de manguezais do Brasil (180 km²) e é a área mais antiga de assentamento humano no estado do Pará (CONTENTE, 2014). A população local extrai sua renda quase que exclusivamente das pescas artesanais e do caranguejo *Ucides cordatus* (AMORAS PILLET, 2017; CONTENTE, 2014). Até 2005 existia uma pressão antrópica crescente na área relacionada às atividades de turismo, desmatamento para desenvolvimento do agronegócio e aquicultura. Na ocasião foi criada uma RESEX (área aproximada de 42 mil há) que compreende os rios Caeté e Taperaçu, tendo como regulamento a proibição da pesca industrial e o desmatamento das florestas de mangue (AMORAS PILLET, 2017; BRASIL, 2005; CONTENTE, 2014).

1.3 Testemunho sedimentar

Em decorrência de sua baixa hidrodinâmica, os estuários registram, em seu perfil sedimentar, eventos históricos de origem natural ou antrópica (BARCELLOS *et al.*, 2009; OLIVEIRA, 2019). Por este motivo, o uso de testemunhos sedimentares é uma ferramenta importante no estudo da origem do material e transporte sedimentar. Testemunhos também fornecem informações sobre a presença de contaminantes e seu período de deposição, sendo possível associá-los com sua evolução ao longo do tempo (HERNANDES, 2009; OLIVEIRA, 2019).

Diversos estudos utilizando marcadores orgânicos em perfis sedimentares vêm sendo realizados analisando, em paralelo, os registros históricos ambientais e socioeconômicos. Desta forma é possível acompanhar a evolução local, incluindo acontecimentos naturais e antrópicos, bem como auxiliar no gerenciamento e possível recuperação de ambientes contaminados (BOONYATUMANOND *et al.*, 2007; HERNANDES, 2009; MIRANDA, 2016; MARTINS, 2005; MARTINS *et al.*, 2010; LOURENÇO, 2007; VIEIRA-CAMPOS, 2017).

1.4 Proposta de estudo

A contaminação ambiental é um tema muito complexo e envolve diversos fatores, incluindo aspectos ecológicos e sócios econômicos. Entender como este processo evolui (contaminação) e associá-lo ao desenvolvimento histórico local é um grande desafio para os cientistas ambientalistas. Neste contexto, este trabalho visa investigar a influência das atividades antrópicas na RESEX Caeté-Taperaçu através da identificação e quantificação dos HPA num testemunho sedimentar, correlacionando-as com eventos históricos.

2 OBJETIVO

Este estudo tem como objetivo investigar a contaminação histórica por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) ao longo do tempo em um perfil sedimentar do mangue do Rio Taperaçu/PA.

2.1 Objetivos específicos

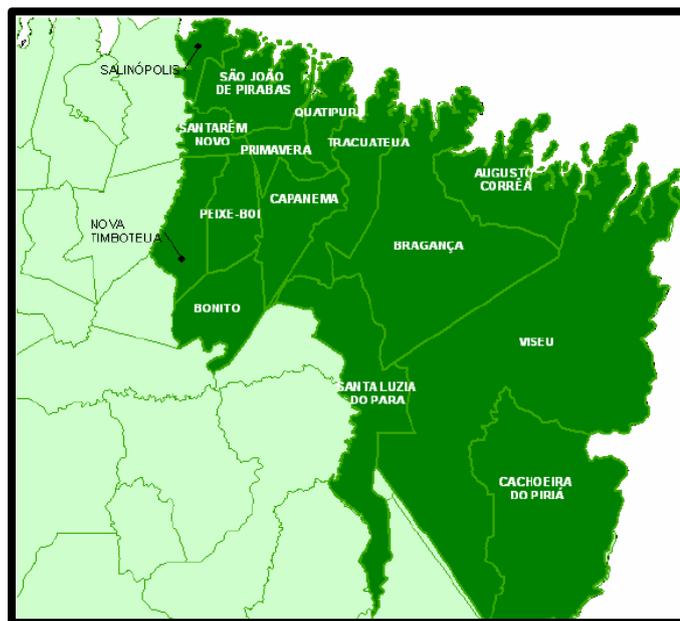
- determinar a distribuição granulométrica do perfil sedimentar;
- investigar a presença e concentração de HPA nos sedimentos;
- relacionar as variações das concentrações com fatos históricos locais, sejam antrópicos ou naturais;
- relacionar as concentrações no período pré e pós implementação da RESEX para observar a eficácia da UC em minimizar impacto ambiental

3 METODOLOGIA

3.1 Área de Estudo

O Pará, localizado no norte brasileiro, possui a segunda maior área contínua de manguezais do país, com cerca de 389.400 ha², onde vivem 48% da população do estado (ABDALA *et al.*, 2012). Ele é dividido em 15 microrregiões, entre as quais está incluída a região de Bragantina, que contempla 13 municípios, e é considerada a área de ocupação humana mais antiga no estado (AMORAS PILLET, 2017; CONTENTE, 2014). O município de Bragança, situado na microrregião Bragantina (Figura 2), possui uma população de 113.227 habitantes e uma densidade demográfica de 54 hab km⁻². Neste município, apenas 14,5% dos domicílios possuem cobertura de serviços de esgotamento sanitário (IBGE, 2019). Bragança é constituída de diversas vilas e comunidades situadas em áreas arborizadas, principalmente vegetação de mangues, banhada pelos rios Caeté e Taperaçu. Fundada em 1613, Bragança já foi referência na economia paraense em decorrência da produção agrícola, que era transportada da região para a capital do estado, através da Estrada de Ferro de Bragança (AMORAS PILLET, 2017). Após a extinção da ferrovia nos anos 60, a principal atividade econômica da região passou a ser a pesca artesanal do caranguejo Uça (*Ucides cordatus*) e de outras espécies de peixe (CONTENTE, 2014).

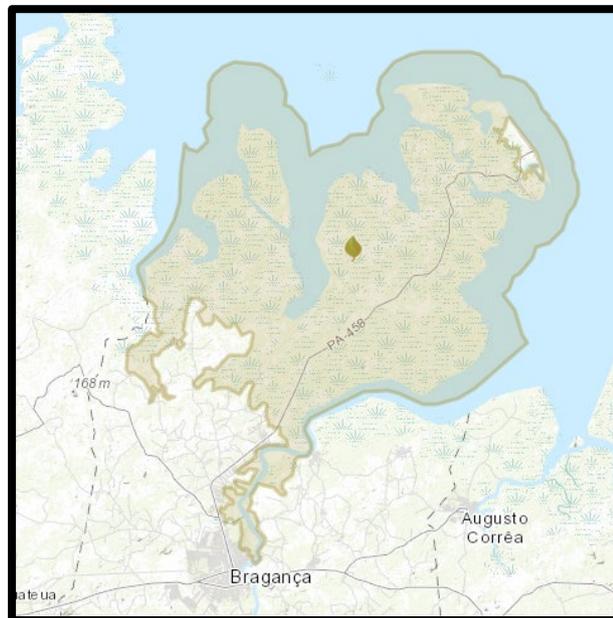
Figura 2. Área em destaque (verde escuro): Microrregião Bragantina localizada no nordeste do estado do Pará.



Fonte: adaptada de ABDALA *et al.*, 2012

A parte litorânea da cidade de Bragança abriga a Reserva Extrativista Marinha de Caeté-Taperaçu (Figura 3), que é administrada pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio). O principal objetivo da criação desta RESEX foi a proteção dos meios de vida da população local e o controle da utilização dos recursos, respeitando a capacidade de produção da natureza. A RESEX Caeté-Taperaçu, com uma área de aproximadamente 42.068 ha², está totalmente dentro do município de Bragança e ocupa 19,98% de seu território, abrangendo os dois rios principais da região, os quais nomeiam a reserva (ABDALA *et al.*, 2012).

Figura 3. Em destaque a RESEX Caeté/Taperaçu, localizada no litoral nordeste do estado do Pará.



Fonte: SITE SOCIOAMBIENTAL -<https://uc.socioambiental.org/arp/4325>

A área da RESEX é densamente coberta por florestas de mangues compostos por três espécies principais: *Rhizophora mangle* (mangue vermelho), *Avicennia germinans* (mangue preto) e *Laguncularia racemosa* (mangue branco ou mangue verdadeiro) (ABDALA *et al.*, 2012). Apesar de serem protegidos por vegetações do tipo restinga, os manguezais sofrem erosão por ação de ondas e de correntes em função das grandes variações de marés (>4m) e altos índices pluviométricos (2.508 mm ano⁻¹) encontrados no litoral norte do Brasil (ABDALA *et al.*, 2012). A região possui um clima quente e úmido com duas estações bem definidas: chuvosa (Jan-Jun) e seca (Jul-Dez), e umidade relativa de 80-91% em decorrência do deslocamento da Zona de Convergência Intertropical (MAGALHÃES *et al.*, 2009). A hidrodinâmica é regida principalmente pelas macromarés semi-diurnas encontradas no local (PEREIRA *et al.*, 2017).

A RESEX Caeté-Taperaçu é caracterizada pela presença de diversas feições estuarinas, tais como os canais de maré. Canais de maré são braços de rios que adentram as florestas de mangues encontradas ao redor do canal principal do rio; forjados pelas águas marinhas, tais canais enchem e são igualmente escoados pela força das marés (RAMOS *et al.*, 2011). Esses canais são importantes pois transportam sedimentos e nutrientes do mangue para o canal principal do rio (MOURA & NUNES, 2016). Dentro da RESEX, o canal de maré que conecta os rios Caeté e Taperaçu recebe o nome de Furo da Estiva.

3.2 Coleta das Amostras

O testemunho sedimentar foi coletado em outubro de 2016 nas coordenadas 00°50'35,77" S -46°36'43,93" W, no estuário do Rio Taperaçu, no canal de maré Furo da Estiva. Foi utilizado um tubo coletor de PVC, com diâmetro de 100 mm e 1 m de comprimento. O tubo foi inserido no sedimento durante a baixa mar, na margem direita que representa o supralitoral. Após a retirada, as duas extremidades foram imediatamente fechadas com tampões de PVC (caps). No laboratório do Campus de Bragança da Universidade Federal do Pará – UFPA, o tubo foi colocado em freezer, na posição vertical à uma temperatura máxima de -4 °C. Após três dias de congelamento, o testemunho foi transportado para o Laboratório de Oceanografia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE para ser processado. O perfil sedimentar apresentou um comprimento total de 61 cm, onde foram fatiadas amostras cilíndricas de 2 cm de altura até uma profundidade de 10 cm e, na sequência, em intervalos de 3 em 3 cm até o fundo, totalizando 22 sub-amostras deste testemunho. De cada sub-amostra, foram retiradas porções da parte central (sem contato com o PVC), com auxílio de uma espátula de porcelana e transportadas imediatamente para o Laboratório de Compostos Orgânicos em Ecossistemas Costeiros e Marinhos – OrganoMAR – para armazenamento em freezer à -20 °C, e posterior tratamento e análise dos contaminantes orgânicos. A granulometria foi feita na Universidade de Algarve, Portugal, no laboratório Interdisciplinary Center for Archaeology and Evolution of Human Behaviour–ICArEHB, utilizando o método foi por laser (Laser granulometry). A taxa de sedimentação do Furo de Estiva foi estimada utilizando um outro testemunho coletado na mesma ocasião em um local próximo ao estudado, sendo considerado suas características hidrodinâmicas similares. Para isto, alíquotas dos sedimentos da fração superficial e da última camada foram enviadas para o laboratório ambiental do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste – CETENE/Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE para realizar a datação e determinação da taxa de sedimentação média do testemunho.

3.3 Processamento das amostras

As frações das amostras congeladas não usadas na determinação da granulometria foram secas no liofilizador durante 48 h, homogeneizadas e maceradas com o auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana, previamente muflados ou lavados com solventes para remoção de compostos orgânicos. Na sequência, as amostras passaram por uma peneira de 500 μm de malha com o objetivo de uniformizar os grãos a serem analisados. Por uma questão de redução de tempo e custos, foram escolhidas 14 das 22 sub-amostras, buscando intensificar na parte superior do testemunho (introdução mais recente) e aumentando o espaçamento entre elas na parte inferior do mesmo (introdução mais antiga). Até 25 cm, foram analisadas todas as sub-amostras; após essa profundidade foram analisadas uma em cada três.

As alíquotas de aproximadamente 20 g de cada amostra foram pesadas em cartuchos de extração e, sobre estas, foram adicionados 100 μL dos padrões internos (PI), uma mistura de HPA deuterados (acenafteno-d10, fenantreno-d10 e criseno-d12, em concentração de 1.000 ng mL^{-1}). O sistema soxhlet, contendo os cartuchos/amostras, foi montado com balões de 125 mL contendo 80 mL da solução de diclorometano:n-hexano (1:1, v:v). Fragmentos de cobre, descontaminados e ativados em solução ácido clorídrico (HCl) 2M, foram adicionados no balão de 125 mL para a remoção do enxofre presente no extrato. A extração no soxhlet ocorreu durante oito horas. O controle de qualidade do lote analítico foi realizado através do branco de procedimento analítico (20g de sulfato de sódio calcinado em vez de um sedimento), análise do material de referência (MR; adquirido da National Institute of Standards and Technology– NIST - SRM 1944) e duplicata do material de referência (HPA). A análise do MR e sua duplicata tem o objetivo de investigar a exatidão e precisão do processo analítico, respectivamente.

Os extratos foram concentrados em um evaporador rotativo até 1 mL e, na sequência, foram purificados e separados através do processo clean-up. Este procedimento consistiu em preencher colunas de vidro (1,2 cm de diâmetro interno) com n-hexano, 3,2 g de sílica na base, 1,8 g de alumina no meio, e aproximadamente 1cm de sulfato de sódio no topo. Após percolar o extrato, um volume de 10 mL de n-hexano foi eluído para a remoção da primeira fração (F1), seguidos da eluição com 15 mL de diclorometano/n-hexano (3:7, v:v) para a obtenção dos HPA (F2). As frações foram concentradas novamente no evaporador rotativo e, se necessário, no Sistema de Evaporação em Fluxo de Nitrogênio (N_2 pureza 99,2%; Glas-Col, FlexiVapWorkStation, 109A

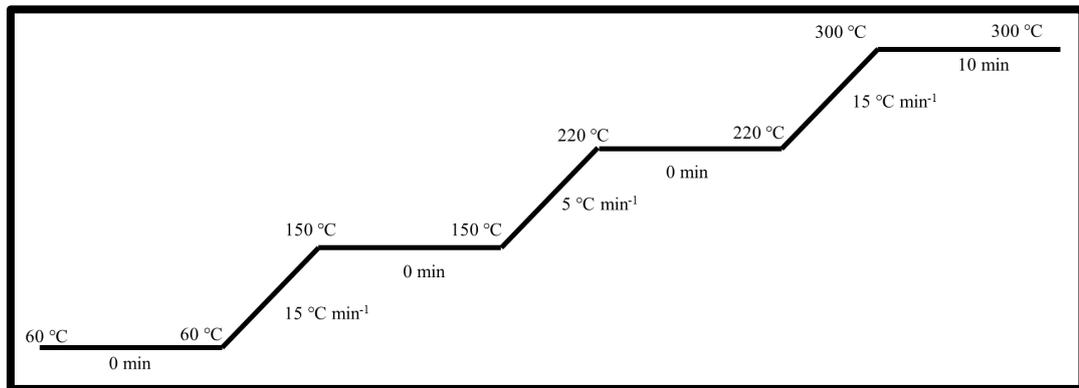
YH-1) com bloco de aquecimento (Glas-Col 109A YH2A), de maneira a obter um volume final de 1 mL.

Em cada extrato foi adicionado 100 μL de mistura de padrões de recuperação (PICG) de HPA (fluoreno-d10, benzo[a]antraceno-d12 e benzo[a]pireno-d12, em concentração de 1.000 ng mL⁻¹) para investigar a recuperação dos padrões internos adicionados no início do processo. A escolha do PI é baseada na similaridade entre os analitos de interesse e o próprio padrão. Acredita-se que as perdas dos analitos, que ocorrem durante o processo analítico, também deverão ocorrer com o padrão. Desta forma, o cálculo das concentrações dos analitos, através da metodologia da padronização interna, já contabiliza estas possíveis perdas e os resultados calculados já incorporam o fator de correção relativo às perdas. O PICG, adicionado ao final do procedimento analítico, permite calcular a recuperação do PI, que devem estar dentro do limite de confiabilidade de 60 a 120%.

Para a identificação e quantificação dos analitos, os extratos foram analisados em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de espectrometria de massas (GC/MS), ambos da Agilent Technologies (7820A/5975C). 1 μL do extrato foi injetado numa coluna capilar HP-5MS (Agilent J&W, GC Columns) com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 μm de espessura do filme interno (ARRUDA-SANTOS *et al.*, 2018). Para a detecção dos analitos o detector foi operado no modo de Monitoramento Seletivo de Ions.

Para a identificação dos HPA, foi utilizada a programação de temperatura no forno conforme apresentado na figura 4. A corrida completa para a análise de HPA totalizou 38 minutos. A identificação dos compostos foi baseada no espectro de massas individuais e nos tempos de retenção de cada analito obtidos em padrões certificados. A quantificação é baseada no método do padrão interno, utilizando as áreas dos picos dos compostos de interesse, considerando a recuperação dos padrões internos.

Figura 4. Programação da temperatura do forno para separação de HPA.



Fonte: A autora (2021)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A geocronologia dos sedimentos foi realizada utilizando a técnica de datação por taxa de sedimentação ^{210}Pb . Esta técnica consiste na detecção da emissão radioativa do ^{210}Pb presente na amostra (SAITO *et al.*, 2001). O ^{210}Pb possui uma meia-vida relativamente baixa ($t_{1/2} = 22,3$ anos) e o intervalo de confiança é restrito à um período aproximado de 150 a 200 anos (FIGUEIRA *et al.*, 1998; FERREIRA *et al.*, 2015). A taxa de sedimentação (cm ano^{-1}) foi obtida através do modelo Constant Initial Concentration (CIC) (ROBBINS; EDGINGTON, 1975 *apud* FERREIRA *et al.*, 2015). A taxa de sedimentação encontrada foi de $0,48 \pm 0,03 \text{ cm ano}^{-1}$ caracterizando o testemunho como sendo referente ao intervalo de tempo entre 1889 e 2016 (Tabela 1).

Tabela 1. Distribuição temporal do perfil sedimentar coletado no Furo de Estiva.

Camadas (cm)	Ano Final	Ano Inicial
0-2	2016	2012
2-4	2012	2008
4-6	2008	2004
6-8	2004	2000
8-10	1999	1995
10-13	1995	1989
13-16	1989	1983
16-19	1983	1976
19-22	1976	1970
22-25	1970	1964
25-28	1964	1958
28-31	1958	1951
31-34	1951	1945
34-37	1945	1939
37-40	1939	1933
40-43	1933	1926
43-46	1926	1920
46-49	1920	1914
49-52	1914	1908
52-55	1908	1901
55-58	1901	1895
58-61	1895	1889

4.1 Caracterização dos sedimentos

Os sedimentos analisados apresentaram teor de areia acima de 60% em todas as camadas, com uma média de $74,7 \pm 6,9\%$ (Tabela 2). As camadas 2-4, 22-25, 25-28, 40-43 e 43-46 tiveram as maiores porcentagens de silte (26,1%, 27,5%, 25,8%, 28,0% e 25,3% respectivamente). As frações de argila ficaram abaixo dos 10% em todas as camadas exceto as 22-25 e 46-49, com 11,6% e 10,2%, respectivamente. Com base nesses dados, o testemunho pode ser caracterizado como predominantemente arenoso.

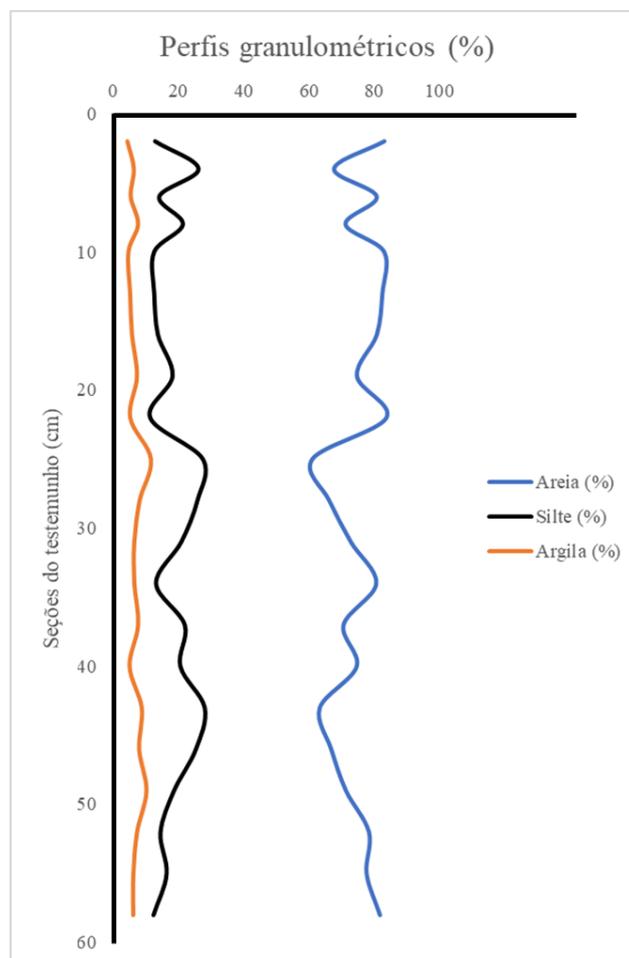
Tabela 2. Distribuição das frações granulométrica das camadas do testemunho.

Camadas (cm)	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)
0-2	82,9	12,8	4,35
2-4	67,6	26,1	6,33
4-6	80,6	14,1	5,37
6-8	71,0	21,3	7,64
8-10	82,8	12,5	4,68
10-13	82,3	12,5	5,19
13-16	80,6	13,7	5,76
16-19	74,5	18,1	7,31
19-22	83,5	11,3	5,21
22-25	60,9	27,5	11,6
25-28	66,1	25,8	8,12
28-31	72,7	20,8	6,48
31-34	80,4	13,1	6,51
34-37	70,4	21,9	7,66
37-40	74,4	20,5	5,03
40-43	63,2	28,0	8,78
43-46	66,7	25,3	7,98
46-49	71,2	18,6	10,2
49-52	78,2	14,4	7,34
52-55	77,5	16,3	6,20
55-58	81,6	12,3	6,15
58-61	75,2	15,5	9,26
Média	74,9	17,2	6,5

Fonte: A autora (2021)

Os perfis de distribuição das três frações dos sedimentos estão apresentados na Figura 5. A distribuição da argila, ao longo do testemunho, é praticamente constante e, apenas em algumas camadas tende a seguir o padrão de distribuição do silte. Por outro lado, as percentagens de areia e silte apresentaram comportamentos opostos ao longo de todo o perfil. Estes resultados sugerem que a argila possui uma fonte constante e diferente da origem das frações de silte e areia.

Figura 5. Distribuição das frações areia, argila e silte no testemunho sedimentar



Fonte: A autora (2021)

4.2 HPA nos sedimentos

Foram analisados os 16 HPA propostos pela USEPA em estudos de monitoramento e/ou ambiental, além do composto metil naftaleno. Este último é de grande interesse ecológico devido seu potencial tóxico para organismos aquáticos. O somatório das concentrações dos 17 HPA (Σ HPA) variou entre 7,19 e 53,0 ng g⁻¹ (Tabela 3). A contaminação dos sedimentos por HPA pode ser classificada como baixa (<100 ng g⁻¹), moderada (100 – 1.000 ng g⁻¹) ou alta (1.000 – 5.000 ng g⁻¹) (BAUMARD *et al.*, 1998) e, segundo este critério, todas as amostras do testemunho são consideradas como pouco contaminadas. As concentrações observadas são menores do que as reportadas por outros estudos realizados em áreas de manguezais (KE *et al.*, 2005; OYO-ITA *et al.*, 2013; MARTINS *et al.*, 2011; CAVALCANTE *et al.*, 2009; CABRAL 2017). A mediana foi calculada (9,3 ng g⁻¹) com o propósito de sinalizar uma possível distinção entre as diferentes seções do testemunho, porém com exceção de três camadas, as concentrações foram próximas aos valores medianos e flutuaram entre 6,9 e 9,8 ng g⁻¹ (Figura 6).

A distribuição dos HPA no perfil sedimentar (Figura 6) apresentou três concentrações relativamente maiores nas camadas 8-10, 13-16 e 31-34 cm de profundidade, sendo 53,0, 22,4 e 30,4 ng g⁻¹, respectivamente. Para entender estas anomalias, foi realizado uma busca de eventos naturais e/ou fatos históricos que pudessem ser correlacionados com estas alterações nas concentrações observadas.

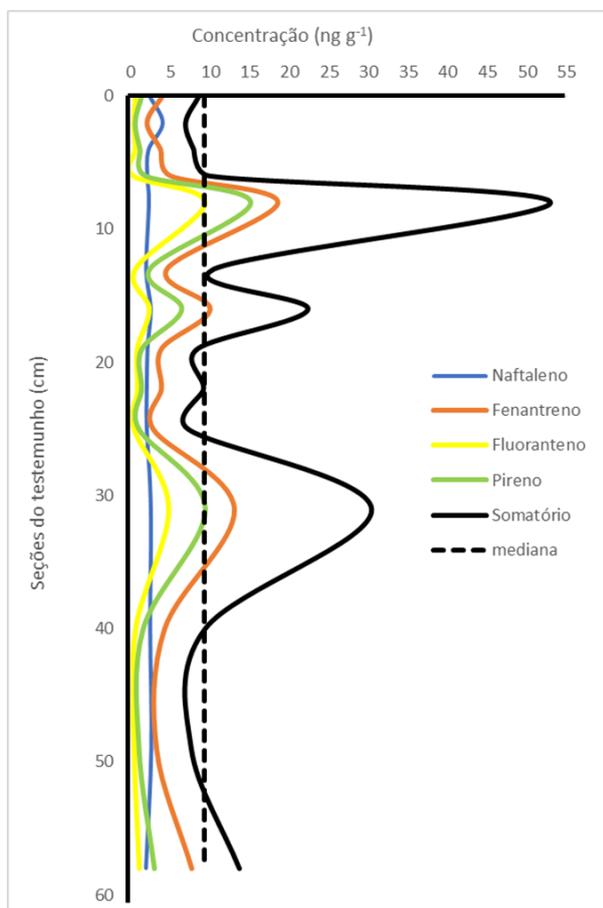
A camada de sedimento com profundidade 31 a 34 cm corresponde ao período entre 1945 – 1951. Entre os anos de 1920 e 1940, foi registrado um aumento significativo da população do município de Bragança, 17 mil a 45 mil, correspondente a 155 % (Figura 7) (RIBEIRO, 2015). Esse aumento ocorreu de forma desordenada e sem o desenvolvimento de uma rede coletora de esgoto / tratamento de efluentes apropriados. Esgotos domésticos lançados para o meio ambiente, sem tratamento prévio e eficaz, são fontes potenciais de hidrocarbonetos para o ambiente (GONZÁLEZ *et al.*, 2006; POLAKIEWICZ, 2008). A influência deste crescimento urbano sem o devido tratamento de seus resíduos pode estar refletida no aumento das concentrações de HPA nos sedimentos correspondentes à esta época (1945 – 1951). Após este período, observou-se uma diminuição das concentrações dos Σ HPA, mas não foi encontrado nenhum registro de melhorias no sistema de esgotamento sanitário e/ou na proposta de urbanização.

As fatias 8-10 e 13-16 do testemunho correspondem aos anos de 1995-1999 e 1982-1988. No período entre 1974 e 1989, a região da Bragantina teve a influência de 4 fortes eventos de La

Niña, causado pela diminuição das temperaturas no Pacífico Equatorial, e resultando no aumento na precipitação na região da Amazônia (ÁVILA *et al.*, 2014). Mais especificamente estes fenômenos ocorreram nos anos de 1974, 1975, 1985 e 1989. Esses anos apresentaram precipitações acima de 3.500 mm ano⁻¹, cerca de 1.000 mm a mais da média anual da região (ÁVILA *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2005; ROSA *et al.*, 2021). Ademais, no ano de 1991, apesar de ser ano de El Niño, que resultaria em estações de secas extremas, observou-se um acumulado de precipitação de 3.252 mm. Provavelmente todo esse volume de água de chuva aumentou a lixiviação das regiões circunvizinhas, contribuindo com um maior aporte de contaminantes associados aos sedimentos, ocasionando as maiores concentrações de ΣHPA observadas nessas seções do testemunho.

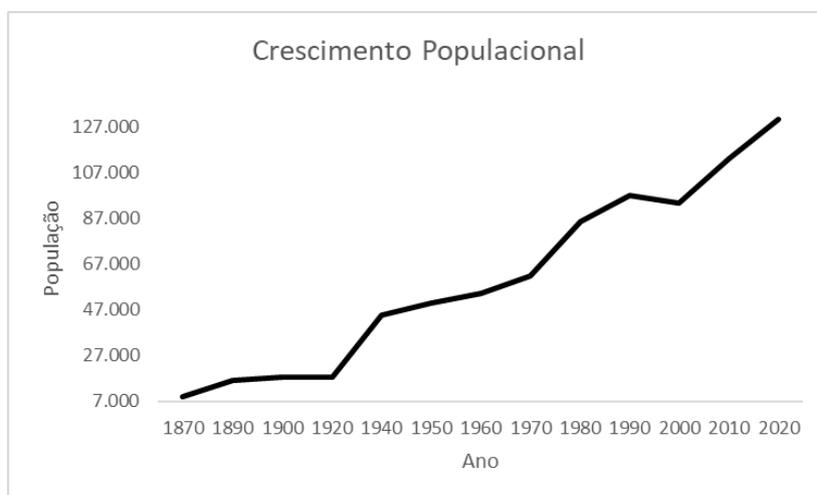
A partir do ano de 1999 (camadas entre 8 cm e superfície), observou-se uma tendência de diminuição das concentrações dos ΣHPA. Em 2005 foi oficializada a criação da RESEX, mas acredita-se que o processo de conscientização da população sobre a importância da preservação já vinha acontecendo há vários anos, o que pode justificar a constante diminuição destes contaminantes nos sedimentos superficiais.

Figura 6. Distribuição das concentrações (ng g^{-1}) do $\Sigma 17\text{HPA}$, num perfil sedimentar coletado no Furo da Estiva, PA. A linha vertical representa a concentração mediana ($9,3 \text{ ng g}^{-1}$). A distribuição dos quatro compostos com maiores concentrações também é apresentada.



Fonte: A autora (2021)

Figura 7. Evolução populacional do município de Bragança entre os anos 1870 e 2020



Fonte: A autora (2021)

Tabela 3. Concentração dos HPA (ng g⁻¹) nas amostras do perfil sedimentar coletado no estuário do Rio Taperaçu em outubro de 2016.

Analito	Seções do testemunho (em cm)														TEL	PEL
	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-13	13-16	16-19	19-22	22-25	31-34	40-43	49-52	58-61		
Naftaleno	2,35	4,01	2,18	2,03	2,23	1,89	2,46	2,05	1,96	1,97	2,48	2,40	2,54	1,86	34,6	391
2-Metilnaftaleno	0,37	ND	0,37	0,39	ND	0,36	ND	ND	0,48	0,34	0	0,50	0	0,10		
Acenaftileno	ND	ND	ND	ND	0,59	ND	0,05	0	5,87	128						
Acenafteno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,71	88,9
Fluoreno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	21,2	144
Fenantreno	4,02	2,06	3,76	5,04	18,6	4,58	10,0	3,86	3,87	2,82	13,1	4,28	3,26	7,71	86,7	544
Antraceno	ND	ND	ND	0,37	1,56	0,52	0,80	0,35	0,52	0,44	ND	ND	ND	ND	46,9	245
Fluoranteno	0,55	0,33	0,50	0,22	9,38	0,52	2,29	0,76	0,81	0,37	4,76	0,56	0,37	1,03	113	1494
Pireno	1,32	0,49	1,10	1,79	15,1	2,33	6,39	1,33	1,31	0,95	9,37	1,50	0,97	2,93	153	1398
Benzo[a]antraceno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	74,8	693
Criseno	ND	ND	ND	ND	2,24	0,35	0,39	ND	0,21	0,31	0,42	0,12	0,14	ND	108	846
Benzo[b]fluoranteno	ND	ND	ND	ND	1,02	ND										
Benzo[k]fluoranteno	ND	ND	ND	ND	0,50	ND										
Benzo[a]pireno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	88,8	763
Indeno[1,2,3-cd]pireno	ND	ND	ND	ND	0,53	ND										
Dibenzo[a,h]antraceno	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	6,2	135,0
Benzo[ghi]perileno	ND	ND	ND	ND	1,29	ND										
Somatório 17 HPA	8,60	6,89	7,91	9,85	53,0	10,5	22,4	8,35	9,16	7,19	30,4	9,36	7,61	13,7		
ΣBPM	6,73	6,07	6,31	7,84	22,9	7,34	13,3	6,26	6,83	5,56	15,9	7,18	6,13	9,74		
ΣAPM	1,87	0,82	1,60	2,01	30,1	3,20	9,07	2,10	2,33	1,63	14,5	2,18	1,48	3,96		
ΣBPM/ΣAPM	3,60	7,36	3,95	3,89	0,76	2,29	1,47	2,98	2,93	3,42	1,09	3,29	4,14	2,46		
An/(An+Fen)	0,00	0,00	0,00	0,07	0,08	0,10	0,07	0,08	0,12	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00		
Fluor/(Fluor+Pir)	0,29	0,41	0,31	0,11	0,38	0,18	0,26	0,36	0,38	0,28	0,34	0,27	0,27	0,26		

Legenda. ΣBPM: somatório dos HPA de baixo peso molecular; ΣAPM: somatório dos HPA de alto peso molecular; Valores de referência de efeitos TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level). An: Antraceno; Fen: Fenantreno; Fluor: Fluoranteno; Pir: Pireno

Fonte: A autora (2021)

Os compostos fenantreno, pireno, naftaleno e fluoranteno foram encontrados em todas as seções do testemunho. O fenantreno apresentou as maiores concentrações em 92,9 % das camadas analisadas (13 dentre 14). O naftaleno foi o segundo composto mais abundante, com a segunda maior concentração em 9 das 14 camadas. Entretanto, as concentrações do naftaleno foram praticamente constantes, com baixa variação ao longo do perfil, apresentando uma concentração média de $2,32 \pm 0,54 \text{ ng g}^{-1}$. Por outro lado, os HPA fenantreno, pireno e fluoranteno apresentaram o mesmo padrão de variação ao longo do perfil, sugerindo que a fonte de contaminação destes compostos é a mesma, aportando com diferentes intensidades ao longo do tempo. O naftaleno, com sua distribuição constante ao longo do testemunho, sugere uma fonte de contaminação distinta dos demais compostos.

4.2.1 Determinação das fontes

Os HPA com menor peso molecular (2 a 3 anéis benzênicos), também conhecidos como baixo peso molecular (BPM), são preferencialmente formados através da maturação lenta da matéria orgânica, ou seja, em temperaturas relativamente mais baixas (ABOUL-KASSIM, & SIMONEIT, 2001). Estes HPA mais leves predominam no petróleo e seus derivados em relação aos de maior peso molecular e, por isto, sua predominância está associada à introdução direta de combustíveis fósseis no ambiente (UNEP, 1991; YUNKER *et al.*, 2002). Os HPA com 4 ou mais anéis benzênicos na sua estrutura (alto peso molecular - APM) geralmente são formados em reações com temperaturas mais elevadas, sendo geralmente associados com processos de combustão, tais como queima de combustíveis fósseis (querosene, gasolina, diesel) ou óleo bruto, ou até mesmo a combustão incompleta da biomassa (vegetal e carvão) (NEFF, 1979; YUNKER *et al.*, 2002). Por esta característica, a razão entre o somatório de compostos de BPM e os de APM é usada para investigar as fontes predominantes de HPA para o sistema: se petrogênica (valores > 1) ou se combustão (< 1) (ZHANG *et al.*, 2008). A razão entre BPM e APM foi calculada para todos os segmentos analisados no perfil sedimentar do Furo da Estiva. Exceto para o segmento 8 – 10 cm, os valores foram > 1 , sugerindo que o aporte prevalente dos HPA é de origem petrogênica (Tabela 3).

Outras razões diagnósticas são frequentemente utilizadas como indicadores de possíveis fontes, tais como razões entre os pares de isômeros antraceno e fenantreno ($An/(An + Fen)$), fluoranteno e pireno ($Fluor/(Fluor + Pir)$) (KATSOYIANNIS *et al.*,

2007; MACIEL *et al.*, 2015; RAVINDRA *et al.*, 2008; YUNKER *et al.*, 2002). Para a razão $An/(An + Fen)$, valores abaixo de 0,10 são indicativos da contaminação por petróleo (YUNKER *et al.*, 2011) e, acima deste valor é característico de processos de combustão. As seções 19-22 e 22-25 cm apresentaram valores de 0,12 e 0,13, respectivamente (Tabela 3), sugerindo que a fonte predominante nessas seções foi a combustão. Valores menores que 0,40 para a razão $Fluor/(Fluor + Pir)$ apontam para contaminação por petróleo; valores entre 0,40 e 0,50 sugerem uma mistura de fontes petrogenicas e pirogênicas; e maiores que 0,50 são indicativos da combustão (YUNKER *et al.*, 2011). Com exceção da seção 2-4 cm (0,41), todas as seções do testemunho apresentaram valores abaixo de 0,40, sugerindo que a contaminação predominante foi de origem petrogênica.

Apesar de em algumas camadas, as razões diagnósticas apresentarem valores de fontes de contaminações distintas, tais razões são sugestivas e devem ser olhadas com cautela, considerando as diversas evidências. Quando observadas em conjuntos, todas as seções do testemunho apresentaram ao menos duas razões referentes a contaminação petrogênica (Tabela 4).

É importante ressaltar que diversos estudos vêm relacionando as concentrações dos HPA, principalmente o naftaleno e o fenantreno, como sendo de origem natural: síntese biogênica (AZUMA *et al.*, 1996; KRAUSS *et al.*, 2005; MEIRE *et al.*, 2007). Foram detectadas concentrações significativas do naftaleno e fenantreno em tecidos de plantas, no solo e nas paredes de cupinzeiros; esses organismos utilizam esses HPA como agente químico na comunicação entre os cupins e como inibidor do crescimento de fungos patogênicos (CHEN *et al.*, 1998; WRIGHT *et al.*, 2000).

Tabela 4. Razões diagnósticas das fontes predominantes da contaminação por HPA no testemunho sedimentar coletado no Furo de Estiva.

Seções do testemunho	$\Sigma\text{BPM}/\Sigma\text{APM}$	An/(An+Fen)	(Fluor/(Fluor +Pir)
0-2	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
2-4	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	MISTURA DE FONTES
4-6	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
6-8	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
8-10	PIROLÍTICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
10-13	PETROGÊNICO	PIROLÍTICO	PETROGÊNICO
13-16	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
16-19	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
19-22	PETROGÊNICO	PIROLÍTICO	PETROGÊNICO
22-25	PETROGÊNICO	PIROLÍTICO	PETROGÊNICO
31-34	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
40-43	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
49-52	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO
58-61	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO	PETROGÊNICO

Fonte: A autora (2021)

4.2.2 Efeitos

Os valores limites limiar de efeito (*Threshold Effect Level*– TEL) e o provável nível de efeito (*Probable Effect Level*– PEL) são valores estabelecidos a partir da correlação das concentrações de compostos e seus efeitos toxicológicos, utilizando informação de bancos de dados. O TEL representa uma concentração abaixo da qual não é esperado efeitos adversos à biota, e concentrações acima do PEL apresentam prováveis efeitos adversos aos seres vivos (MACDONALD *et al.*, 1996). Concentrações entre tais valores podem apresentar danos à saúde da biota. As concentrações encontradas nesse estudo não ultrapassaram os vales de TEL (Tabela 3), sugerindo que é pouco provável que os organismos sejam afetados devido à presença destes compostos.

Ressalta-se que tais valores foram propostos baseados em estudos feitos com uma comunidade biológica que habita ambientes com características diferentes do estudado no presente trabalho. Além disto, estes limites são valores individuais e os efeitos combinados desses HPA ainda são pouco conhecidos. Um estudo realizado em uma

gamboa, no estuário do Rio Potengi (RN), reportou que baixas concentrações da $\Sigma 17\text{HPA}$ (3,25 – 23,2 ng g⁻¹) nos sedimentos da loca do caranguejo-Uçá (*Ucides cordatus*) correlacionaram positivamente com efeitos genotóxicos em células da hemolinfa destes organismos (CABRAL, 2017).

O fenantreno está entre os compostos encontrados frequentemente e com concentrações mais elevadas. É um composto formado por três anéis aromáticos e é abundante no petróleo (CARLS *et al.*, 2002; IRWIN *et al.*, 1998; TORREIRO-MELO *et al.*, 2015). Ele possui massa molecular de 178,2 g mol⁻¹, baixa solubilidade (1,29 mg L⁻¹) e um alto coeficiente de partição octanol-água (K_{OW} = 4,6). Este coeficiente indica o particionamento de contaminantes orgânicos entre a água e o octanol. O octanol é utilizado na determinação deste coeficiente pois possui proporção de carbono-hidrogênio-oxigênio similar a dos lipídios. Valores de K_{OW} entre 4-7 possuem maior grau de bioconcentração, sugerindo um particionamento do composto para os lipídios e valores acima de 7 são indicativos de particionamento para os sedimentos (BAIRD; CANN, 2011).

Além disso, o fenantreno apresenta características tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas, e vários estudos comprovaram seus efeitos em organismos aquáticos, tais como mortalidade, redução do crescimento, mal formações, disfunções cardíacas e alterações na capacidade natatória (BARRON *et al.*, 2004; TIAN *et al.*, 2020; TORREIRO-MELO *et al.*, 2015). Um estudo utilizando larvas de invertebrados bentônicos reportou que o fenantreno pode afetar o crescimento das mesmas, taxas de gordura corporal e um atraso na muda do exoesqueleto (RICHARDI *et al.*, 2018). Observações realizadas por Jee *et al.* (2004) apontam para diminuição nas taxas de crescimento em linguados (*Paralichthys olivaceus*) com o aumento das concentrações de fenantreno na água em exposição de 2 semanas. Alterações hematológicas também puderam ser observadas no trabalho do mesmo autor, ressaltando diminuição na contagem de células vermelhas e indicação de anemia, nos peixes expostos às altas concentrações.

O fluoranteno, pireno e naftaleno também foram frequentes ao longo de todo o testemunho, apresentando picos de concentrações em camadas específicas (Figura 6). O fluoranteno é um HPA com quatro anéis aromáticos (202 g mol⁻¹), possui alto potencial tóxico, e é considerado o HPA mais difuso no meio ambiente, sendo frequentemente encontrado tanto no sedimento quanto na atmosfera (TOMAR & JAJOO, 2013). Possui

baixa solubilidade em água ($1,23 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$) e um K_{ow} de 5,22. O pireno é um HPA com cinco anéis aromáticos e alto peso molecular (202 g mol^{-1}), baixa solubilidade ($6 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$) e K_{ow} de 5,18 e, portanto, apresenta a mesma tendência que o fluoranteno, o que poderia justificar sua presença nos sedimentos.

Os HPA com alto peso molecular, como o fluoranteno e o pireno, tendem a serem mais persistentes que os mais leves, causando em geral danos crônicos e, raramente, apresentam algum dano agudo a biota (IRWIN *et al.*, 1998). O fluoranteno pode ser metabolizado por alguns organismos aquáticos, gerando estresse oxidativo nas células, resultando em efeitos genotóxicos crônicos (AL-SUBIAI *et al.*, 2011). Estudos realizados com larvas de invertebrados aquáticos relataram uma diferença de sensibilidade entre marinhos e de água doce, sugerindo que os invertebrados marinhos possuem maior sensibilidade a tais contaminantes (BELLAS *et al.*, 2008; HUTCHINSON *et al.*, 1998; LEUNG *et al.*, 2001).

O naftaleno é um composto bastante comum no ambiente e encontrado em diversos produtos e derivados de petróleo, além da fumaça de cigarro e madeira. Ele possui baixo peso molecular (128 g mol^{-1}), um K_{ow} de 3,4 e alta solubilidade em água ($3,17 \times 10^4 \text{ ml L}^{-1}$). Ele apresenta 2 anéis aromáticos (MEIRE *et al.*, 2007), tendo alta capacidade de bioacumulação (VIJAYAVEL *et al.*, 2006). É um desregulador endócrino com alto potencial tóxico e carcinogênico, afetando também os rins, fígado e outros tecidos, além de órgãos vitais (PREUSS *et al.*, 2003; RIBEIRO, 2015). Diversos estudos ecotoxicológicos já foram realizados com organismos marinhos, comprovando seu estresse celular, danos morfológicos e hepáticos (CHAI *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2018; DEY *et al.*, 2020).

Diante no exposto, apesar das concentrações abaixo dos limiares propostos (< TEL), é importante que estes compostos continuem sendo monitorados e estudos mais específicos, envolvendo organismos da própria região, sejam desenvolvidos. Somente com estes resultados uma conclusão mais confiável sobre o real potencial tóxico destes compostos sobre a biota local poderá ser realizada.

5 CONCLUSÃO

Este estudo forneceu os primeiros dados sobre os níveis de contaminação por HPA no Furo de Estiva/PA. Os resultados sugerem que os sedimentos estão pouco contaminados por HPA e apresentam baixa probabilidade de causar efeitos danosos à biota. A fonte predominante de HPA é de origem petrogênica em todas as camadas do testemunho. Eventos naturais e crescimento desordenado da população interferiram nas concentrações dos HPA ao longo do testemunho sedimentar.

Este trabalho forneceu informações que são fundamentais para melhor compreensão da qualidade ambiental desse sistema e poderão servir futuramente como referência de monitoramento e gerenciamento local. Além disso, associado a outros estudos na região, os dados obtidos neste trabalho podem servir como base para gestão da contaminação da RESEX Caeté-Taperaçu e auxiliar na tomada de decisões para o plano de manejo da UC. Portanto, um monitoramento contínuo, abordando outros aspectos químicos, ecotoxicológicos e parâmetros oceanográficos da região devem ser realizados a fim de entender a dinâmica e efeitos destes contaminantes. Desta forma, o conjunto de informações poderão subsidiar as decisões das agências responsáveis.

6 REFERÊNCIAS

- ABDALA, G. *et al.* Plano de Manejo da Reserva Extrativista Caeté-Taperaçu - VOLUME I - Diagnóstico da Unidade de Conservação. Brasília: ICMBio. 109 p. 2012.
- AL-SUBIAI, S. N. *et al.* Merging nano-genotoxicology with eco-genotoxicology: An integrated approach to determine interactive genotoxic and sub-lethal toxic effects of C60 fullerenes and fluoranthene in marine mussels, *Mytilus* sp." **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**. 745.1-2: 92-103. 2012.
- AMORAS PILLETT, E. A Participação Das Mulheres Na Reserva Extrativista Caeté/Taperaçu Na Comunidade De Taquandeuá-Bragança/Pa. ***Amazônica: Revista de Antropologia*** 9.1. 2017.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 1995.
- ARRUDA-SANTOS, R.H. *et al.* Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. **Sci. Total Environ.** 2018
- AZUMA, M. *et al.* Naphthalene – a constituent of Magnólia flowers. **Phytochemistry**, 42: 999-1004. 1996.
- BAIRD, C; CANN, M.N Química ambiental. Tradução : GRASSI, M. T. *et al.* Quarta edição. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BARCELLOS, R. L., *et al.* Sedimentary organic matter in cores of the Cananéia-Iguape Lagoonal-Estuarine System, São Paulo State, Brazil. **Journal of Coastal Research**. 2009.
- BARLETTA, M. *et al.* Seasonal changes in density, biomass, and diversity of estuarine fishes in tidal mangrove creeks of the lower Caeté Estuary (northern Brazilian coast, east Amazon). **Marine Ecology Progress Series**. 2003.

- BARLETTA, M. & Costa, M.F. Living and non-living resources exploitation in a tropical semi-arid estuary. **Journal of Coastal Research**. 2009.
- BARLETTA, M. & Dantas, D.V. Environmental Gradient. **Encyclopedia of Estuaries**. Ed 1, pp 239. Editado por M. J. Kennish. Springer Netherlands. 760 pp. 2016.
- BARLETTA, M. *et al.* Spatial and temporal distribution of *Myrophis punctatus* (Ophichthidae) and associated fish fauna in a northern Brazilian intertidal mangrove forest. **Hydrobiologia**. 2000.
- BARRON, M. G. *et al.* Evaluation of fish early life-stages toxicity models of chronic embryonic exposures to complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. **Toxicological Sciences**, 78(1), 60-67. 2004.
- BAUMARD, P. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. **Environmental Toxicological Chemistry**. 17, 765-776p. 1998.
- BELLAS, *Jet al.* Ecotoxicological evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons using marine invertebrate embryo–larval bioassays. **Marine Pollution Bulletin** 57.6-12: 493-502. 2008.
- BOONYATUMANOND, R., *et al.* Reconstruction of pollution history of organic contaminants in the upper Gulf of Thailand by using sediment cores: First report from Tropical Asia Core (TACO) project. **Marine pollution bulletin**. 2007.
- BRAGA, J. K. Caracterização microbiana e degradação de surfactante aniônico em reator anaeróbio de leite fluidificado com água residuária de lavanderia. 2014. 293 f. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- BURNS, K. A. *et al.* The Galeta Oil Spill II. Unexpected persistence of oil trapped in mangrove sediments. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, 38: 349-364p. 1994.
- CAVALCANTE, R. M. Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos. 2020.
- CABRAL, C.B. Avaliação de danos genômicos em caranguejo-Uça (*Ucides cordatus*) expostos a sedimentos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Estuário do Rio Potengi (Natal/RN). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 78p. 2017.

- CARLS, M. G. *et al.* Synthesis of the toxicological impacts of the Exxon Valdez oil spill on Pacific herring (*Clupea pallasii*) in Prince William Sound, Alaska, USA. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, 59(1), 153-172. 2002.
- CASTRO, J. S., *et al.* Biomarcadores histopatológicos na espécie *Hopliasoma labaricus* (Pisces, Osteichthyes, Erythrinidae) em uma unidade de conservação de São Luís (MA). **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**. 2014.
- CHEN, H. *et al.* Investigation of the molecular mechanisms of hepatic injury upon naphthalene exposure in zebrafish (*Danio rerio*). **Ecotoxicology**, v. 27, n. 6, p 650-660. 2018.
- CHEN, J. *et al.* Termites formigate their nest with naphthalene. **Nature**, 392: 558. 1998.
- CONTENTE, A. C. P. Bragança: Um Breve Olhar Sobre A Reserva Extrativista Marinha Caeté-Taperaçu. **Amazônica-Revista de Antropologia**. 2014.
- da SILVA, E. J. *et al.* Poluição Marinha Por Resíduos Sólidos Em Uma Unidade De Conservação No Rio Grande Do Norte. **Segundo Congresso Sul-Americano de Resíduos sólidos e Sustentabilidade**. 2019.
- de S. MOURA, H. T. G. & NUNES, Z. M. P. Caracterização sazonal das águas do sistema estuarino do Caeté (Bragança-PA). **Boletim do Instituto de Pesca**. 2018.
- DEY, S. *et al.* Blood biochemical and erythrocytic morpho-pathological consequences of naphthalene intoxication in Indian teleost, *Anabas testudineus* (bloch). **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.80, p 103490. 2020.
- EGANHOUSE, R.P. *et al.* Long-chain alkylbenzenes as molecular tracers of domestic wastes in the marine environment. **Environmental Science Technology** 17:523–530. doi:10.1021/es00115a006. 1983.
- FERNANDES, M. *et al.* Assessment of trace metal contamination and bioavailability in an Environmental Protection Area: Guaxindiba estuarine system (Guanabara Bay, Rio de Janeiro Brazil). **Regional Studies in Marine Science** 35: 101143. 2020.
- FERREIRA, J. A. *et al.* Marcadores químicos de contaminação por esgotos em sedimentos da baía de Santos e plataforma continental adjacente, baixada santista, sp. resumos. 2006.

- FERREIRA, P. A. L. *et al.* Geocronologia e datação por radionuclídeos, um estudo de caso: Represa Paiva Castro (Sistema Cantareira – Mairiporã – São Paulo. In: Pompêo *et al.* (Orgs.) **Ecologia de reservatórios e interfaces**, São Paulo: Instituto de Biociências da Universidade de São Paulo, 2015. Cap. 8, 109-119p. 2015.
- FIGUEIRA, R. C. L.; SILVA, L. R. N.; FIGUEIREDO, A. M. G.; CUNHA, I. I. L. Goiana, Ten Years Later. Instrumental analysis by gamma spectrometry of low-level Cs-137 in marine samples. IAEA, Vienna, v. 7, 327-329p. 1998
- FLORES-NUNES, F. *et al.* "Effect of linear alkylbenzene mixtures and sanitary sewage in biochemical and molecular responses in pacific oyster *Crassostrea gigas*." **Environmental Science and Pollution Research** 22.22: 17386-17396. 2015.
- GONZALEZ, J.J. *et al.* Spatial and temporal distribution of dissolved/dispersed aromatic hydrocarbons in seawater in the area affected by the Prestige oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 53, 250–259. 2006.
- HARTMANN, P. C. *et al.*, Depositional history of organic contaminants in Narragansett Bay, Rhode Island, USA. **Marine pollution bulletin**, v. 50, n. 4, p. 388-395, 2005.
- HERNANDES, J. C. **Determinação de marcadores orgânicos no perfil sedimentar do complexo estuarino de Paranaguá (PR) por CG-EM**. 2009. 144 p. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2009.
- HUTCHINSON, T.T. *et al.* Analysis of the ECETOC aquatic toxicity (EAT) database IV – comparative toxicity of chemical substances to freshwater versus saltwater organisms. **Chemosphere**. 36, 143–153. 1998.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE**, c2017. Dados socioeconômicos, geográficos e ambientais do município de Bragança/PA. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pa/braganca/panorama>>. Acesso em: 23/08/2021.
- IRWIN, R.J., *et al.* Environmental Contaminants Encyclopedia. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado. Distributed within the Federal Government as an Electronic Document (Projected public availability on the internet or NTIS: 1998).1998.

- JEE, J.H. *et al.* Effects of phenanthrene on growth and basic physiological functions of the olive flounder, *Paralichthys olivaceus*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 304, 123-136. 2004.
- KENNISH, M. J. *Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects*. **CRC Press**, Inc. Florida, 1992. p.133-181.
- KRAUSS, M.*et al.* Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. **Environmental Pollution**, 135: 143–154. 2005.
- KRUMME, U. *et al.* Tidal, diel and lunar patterns in intertidal and subtidal mangrove creek fish assemblages from southwest Thailand. **Environmental Biology of Fishes**, 98(6), 1671-1693. 2015.
- LEONETI, A. B. *et al.* Saneamento básico no Brasil: considerações sobre investimentos e sustentabilidade para o século XXI. **Revista de Administração Pública** 45.2: 331-348. 2011.
- LEUNG, K.M.Y. *et al.* Can saltwater toxicity be predicted from freshwater data? **Marine Pollution Bulletin**. 42, 1007–1013. 2001.
- LEVINGS, S.*et al.* The Galeta Oil Spill III. Chronic reoiling and long-term toxicity of hydrocarbon residues in the mangrove fringe community. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, 38: 365-395p. 1994.
- LIMA, A. R. A. *et al.* Early development and allometric shifts during the ontogeny of a marine catfish (*Cathorops spixii-Ariidae*). **Journal of Applied Ichthyology**. 28(2), 217-225. 2012.
- LIMA, A. R. A. *et al.* Early development of marine catfishes (Ariidae): from mouth brooding to the release of juveniles in nursery habitats. **Journal of fish biology**. 82(6), 1990-2014. 2013.
- LIMA, A. R. A. *et al.* Seasonal distribution and interactions between plankton and microplastics in a tropical estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 165 (2015): 213-225. 2015.
- de LUCENA, P. H. "Lei do SNUC: Sistema Nacional De Unidades de Conservação da Natureza." 2016.

- MACÍAS-ZAMORA, J.V. *et al.* Tracing sewage pollution using linear alkylbenzenes (LABs) in surface sediments at the South end of the Southern California Bight. **Environmental Pollution**.130 :229–238. doi : 10.1016/j.envpol.2003.12. 2004.
- MACIEL, D.C.*et al.* Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 101: 429-433. 2015.
- MAGALHÃES, A. *et al.* Variação temporal da composição, ocorrência e distribuição dos Copepoda (Crustacea) do estuário do Taperaçu, Pará, Brasil. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi Ciências Naturais**. 4.2: 133-148. 2009.
- MARTINS, C. C. *et al.* Depositional history of sedimentary linear alkylbenzenes (LABs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil). **Environmental Pollution**. 158.11: 3355-3364. 2010.
- MARTINS, C. D. C., *et al.* Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da Baía de Santos, São Paulo. **Química nova**. 31, 1008-1014. 2008.
- MARTINS, C. C. Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. doi:10.11606/T.21.2005.tde-03042006-171357. 2005.
- MARTINS, C.C. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): sources and depositional history. **Marine pollution bulletin**. 63.5-122011: 452-458. 2011.
- MEDEIROS, R. & ARAÚJO, F. F. S. Dez anos do Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza: lições do passado, realizações presentes e perspectivas para o futuro. Ministério do Meio Ambiente. 2011.
- MEIRE, R. O. *et al.* Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Ecologia brasiliensis**. 11.2: 188-201. 2007.

- MELO, F. R. Avaliação dos efeitos do hidrocarboneto aromático fenantreno e do metal cobre em juvenis do peixe *Poecilia vivipara*. Dissertação (Mestrado em Biologia Animal) – Universidade Federal de Pernambuco. 2011.
- MIRANDA, J. B. Evolução geoquímica e ambiental dos sedimentos médio-estuarinos do Rio Goiana-Pernambuco, nos três últimos séculos. 2016. Tese (Doutorado em Geociências) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2016.
- MIRANDA, L. B. 1984. Cinemática e Dinâmica dos Estuários. São Paulo, BSP. 360p.
- MOURA, de S. H. T. G & NUNES, Z. M. P. Caracterização sazonal das águas do sistema estuarino do Caeté (Bragança – PA). **Boletim do Instituto de Pesca**, V: 42, n. 4, p. 844-854. 2018.
- MUNICÍPIO DE BRAGANÇA. Cidades do Brasil, 2020. Disponível em: <<https://www.cidade-brasil.com.br/municipio-braganca.html>>. Acesso em: 29 de jun. de 2020.
- NEFF, J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons. **Fundamentals of Aquatic Toxicology**, G.M. Randand S.R. Petrocelli (Eds.). Hemisphere Publ. Corp., New York, USA. 416-454p. 1985.
- NETTO, A. D. P. *et al.* Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitratos: Uma revisão metodológica. **Química Nova**, 23 (6): 765-773p. 2000.
- OLIVEIRA, T. S. *et al.* Correlação entre Características Sedimentológicas e Foraminíferos Bentônicos em Porto de Suape (PE-Brasil): um Estudo Ambiental. **Anuário do Instituto de Geociências**. 2019.
- OYO-ITA, O. E. *et al.* Anthropogenic PAHs in mangrove sediments of the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria. *Applied geochemistry* 28: 212-219. 2013.
- PAINEL SANEAMENTO BRASIL. São Paulo: Instituto Trata Brasil, ITB, 2019.
- PENTEADO, J. C. P. *et al.* Alquilbenzeno sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**. v. 29, n. 5, p. 1038–1046, 2006.

- PEREIRA, L. C. C. *et al.* Influence of a drought event on hydrological characteristics of a small estuary on the Amazon Mangrove Coast. **Estuaries and coasts**. 41.3: 676-689. 2018.
- POLAKIEWICZ, L. Estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente – SP utilizando diatomito como material adsorvente. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo. 2008.
- PRITCHARD, D.W. What is an estuary? Physical viewpoint. Em: Lauff, G.H. (ed) Estuaries. Washington, **American Association for Advance of Science**. pp. 3-5.1967.
- RAMOS, J. A. A. *et al.* Influence of moon phase on fish assemblages in estuarine mangrove tidal creeks. **Journal of Fish Biology**.78, 344-354. 2011.
- RAYMUNDO, C.C. & PRESTON, M. R. The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the Western North Sea. **Marine Pollution Bulltin**. 24:138–146. 1992.
- RIBEIRO, C.M. Investigação da atividade do fluoreno, naftaleno, nonilfenol e procimidona sobre a adipogênese em cultura de células. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- RIBEIRO, E. Efeitos de concentrações subletais dos Hidrocarbonetos Poliaromáticos específicos BTX (Benzeno Tolueno e Xileno) no peixe *Sphaeroides testudineus* (LINNAEUS, 1758) através de biomarcadores bioquímicos e histológicos. 2007. 61 p. Tese (Doutorado em Biologia Celular e Molecular), Ciências Biológicas. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2007.
- RIBEIRO, J. T. A. A informação estatística como base para o planejamento do sistema de abastecimento de água – o estudo de caso da área rural do município de Bragança. 2015. 39 p. Tese (Doutorado em Gestão dos recursos naturais e desenvolvimento local na Amazônia). Universidade Federal do Pará. 2015.
- RICHARDI, V. S. *et al.* Effects of phenanthrene on different levels of biological organization in larvae of the sediment-dwelling invertebrate *Chironomus santicaroli* (Diptera: Chironomidae). **Environmental Pollution**, 242, 277-287. 2018.

- ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. N. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.39, 285-304p.
- RODRIGUES, J. E.R. Sistema nacional de unidades de conservação. 2005.
- SAMANTA, S. K. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons : environmental pollution and bioremediation. **Trends in Biotechnology**, v. 20, n. 6, p. 243-248, 2002.
- SASAKI, S. T. *et al.* Avaliação da contaminação por esgotos através da análise de alquilbenzeno lineares em mexilhões *Perna* (Linnaeus, 1758) na Baixada Santista, São Paulo. **Oceanografia e mudanças globais**. 2008.
- SASAKI, S. T. Marcadores orgânicos moleculares como ferramentas no monitoramento ambiental: Avaliação da distribuição de Alquilbenzeno Lineares (LABs) em organismos e sedimentos, como indicativo de exposição ao esgoto em áreas costeiras. Tese (Doutorado em Oceanografia Química e Geológica) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2012.
- SILVA, J. S. 2013. Biomarcadores ecotoxicológicos para análise da exposição de *Poecilia vivípara* ao fenantreno. Trabalho de Conclusão de Curso em Ciências Biológicas Monografia (graduação) – Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Biológicas, Ciências Biológicas (Ambientais), 2013.
- Brasil. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 25º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2019. Brasília: SNS/MDR, 2020. 183 p.: il.
- TIAN, Y. *et al.* Ecological risk assessment of petroleum hydrocarbons on aquatic organisms based on multisource data. **Ecotoxicology and environmental safety**, 192, 110262. 2020.
- TOMAR, R.S.; JAJOO, A. A quick investigation of the detrimental effects of environmental pollutant polycyclic aromatic hydrocarbon fluoranthene on the photosynthetic efficiency of wheat (*Triticum aestivum*). **Ecotoxicology** 22.8: 1313-1318. 2013.
- TORREIRO-MELO, A.G.A.G. Biorremediação de sedimento lamoso contaminado por petróleo e derivados sobre o cópepodo harpactíóide *Tisbe bimininiensis*.

Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

- TSUTSUMI, S *et al.* Alkylbenzenes in mussels from South and Southeast Asian coasts as a molecular tool to assess sewage impact. **Marine Pollution Bulletin**. 45:325–331. 2002.
- VIEIRA-CAMPOS, A. A. Histórico do aporte de hidrocarbonetos em um perfil sedimentar da Bacia do Pina, Recife-PE. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2017.
- VIJAYAVEL, K. *et al.* Assessment of biochemical components and enzyme activities in the estuarine crab *Scylla tranquebarica* from naphthalene contaminated habitats. **Ecotoxicology**, 15(5), 469–476. doi:10.1007/s10646-006-0082-4. 2006.
- WATANABE, K. *et al.* Influence of salt-wedge intrusion on ecological processes at lower trophic levels in the Yura Estuary, Japan. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. 139: 67-77. 2014.
- WHO. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, chemical environmental and experimental data, 32. **International Agency for Research on Cancer**. World Health Organization. 477 p. 1983.
- WRIGHT, M.S. *et al.* Growth response of *Metarhizium anisopliae* to two Formosan subterranean termite nest volatiles, naphthalene and fenchone. **Mycologia**, 92: 42-45. 2000.
- ZANARDI-LAMARDO, E. *et al.* Southern Brazil. In: Sheppard, C. (Org). Seas at Millennium: An Environmental Evaluation. Norwich: Elsevier Science Ltd., v.1, 731-747 p. 2000.