

SIDNEY GONÇALO  
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em  
GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA

Atena  
Editora  
Ano 2021

SIDNEY GONÇALO  
(Organizador)

Fósseis Moleculares e Aplicações em

# GEOQUÍMICA ORGÂNICA

Atena  
Editora  
Ano 2021

**Editora chefe**

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

**Editora executiva**

Natalia Oliveira

**Assistente editorial**

Flávia Roberta Barão

**Bibliotecária**

Janaina Ramos

**Projeto gráfico**

Camila Alves de Cremo

Daphynny Pamplona

Gabriel Motomu Teshima

Luiza Alves Batista

Natália Sandrini de Azevedo

**Imagens da capa**

iStock

**Edição de arte**

Luiza Alves Batista

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do texto © 2021 Os autores

Copyright da edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons. Atribuição-Não-Comercial-Não-Derivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

**Conselho Editorial****Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás

Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará  
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande  
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá  
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora  
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba  
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Sidney Gonçalo de Lima – Universidade Federal do Piauí  
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista



## Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica

**Diagramação:** Daphynny Pamplona  
**Correção:** Mariane Aparecida Freitas  
**Indexação:** Amanda Kelly da Costa Veiga  
**Revisão:** Os autores  
**Organizador:** Sidney Gonçalves de Lima

### Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F752 Fósseis moleculares e aplicações em geoquímica orgânica /  
Organizador Sidney Gonçalves de Lima. – Ponta Grossa -  
PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-815-8

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.158220601>

1. Fósseis moleculares. 2. Geoquímica orgânica. I.  
Lima, Sidney Gonçalves de (Organizador). II. Título.

CDD 561

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

**Atena Editora**

Ponta Grossa – Paraná – Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

contato@atenaeditora.com.br



**Atena**  
Editora  
Ano 2021

## DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.



## DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código Penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, *desta forma* não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.



## APRESENTAÇÃO

Fósseis Moleculares ou biomarcadores em amostras geológicas, são produtos derivados de precursores bioquímicos (biopolímeros) por processos diagenéticos (processos redox), os quais tem sido aplicado a estudos ambientais, análise forense e, em especial, na avaliação de sistemas petrolíferos. Tais compostos são alvos da Geoquímica Orgânica, tornando-se uma das ferramentas indispensável na exploração do petróleo, graças ao avanço, também, de técnicas cromatográficas de separação e análise.

O desenvolvimento de um estudo sistemático da composição orgânica dos sedimentos e petróleo experimentou um grande incremento nas últimas décadas. O desenvolvimento de novas técnicas analíticas instrumentais de CG-EM e CG/EM/EM compõem o fator determinante. São instrumentos que propiciam a caracterização molecular em microquantidades de misturas orgânicas altamente complexas, possibilitando contornar problemas de co-eluição e obter informações mais confiáveis sobre a identidade e quantidade dos biomarcadores.

Na presente edição denominada “**Fósseis Moleculares e Aplicações em Geoquímica Orgânica**”, apresenta-se alguns estudos teóricos e práticos, desenvolvidos em diferentes instituições de ensino e pesquisa, com óleos e rochas de Bacias Sedimentares Brasileiras.

Apresenta-se uma série de 14 artigos, referentes à análise de óleos e matéria orgânica de sedimentos, com diferentes abordagens, metodologias. Há, por exemplo, trabalhos de revisão sobre biomarcadores e suas aplicações, cálculos teórico-computacionais para prever a estrutura de asfaltenos, análise de hidrocarbonetos poliaromáticos em sedimentos recentes e, ainda, alguns estudos, correlacionando biomarcadores ao paleo-ambiente deposicional, a origem da matéria orgânica (marinha, lacustre), a fonte, a biodegradação e/ou a maturidade de amostras geológicas.

Sidney Gonçalo de Lima




## SUMÁRIO

### **CAPÍTULO 1..... 1**

#### **ANÁLISE DE BIOMARCADORES EM ROCHAS CRETÁCEAS DA BACIA DE SÃO LUIS**


Andrenilton Ferreira Silva  
Artur Leal Carvalho Barros  
Anita Jocelyne Marsaioli  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206011>

### **CAPÍTULO 2..... 14**

#### **ANÁLISE DE BIOMARCADORES NEUTROS EM SEDIMENTO DA FORMAÇÃO SERRA ALTA - PERMIANO (BACIA DO PARANÁ)**


Lorena Tuane Gomes de Almeida  
Ailton da Silva Brito  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206012>

### **CAPÍTULO 3..... 27**

#### **ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS SATURADOS E CAROTENOIDES AROMÁTICOS EM AMOSTRA DE FOLHELHO DAS CAMADAS BATATEIRA, BACIA DO ARARIPE**


Artur Leal de Carvalho Barros  
Andrenilton Ferreira Silva  
Gustavo Rodrigues de Sousa Junior  
André Luiz Durante Spigolon  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206013>

### **CAPÍTULO 4..... 42**

#### **APLICAÇÃO DOS CROMANS NA AVALIAÇÃO DA SALINIDADE E INFLUXO DE ÁGUA DOCE EM FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI, BACIA DO PARANÁ**

Laercio Lopes Martins  
Caroline Adolphsson do Nascimento  
Georgiana Feitosa da Cruz  
Hélio Jorge Portugal Severiano Ribeiro  
Eliane Soares de Souza  
Hans-Martin Schulz

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206014>

### **CAPÍTULO 5..... 59**

#### **AVALIAÇÃO DA ORIGEM E EVOLUÇÃO TÉRMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA REGISTRADA EM FÁCIES DA FORMAÇÃO IRATI AFETADAS POR INTRUSÕES ÍGNEAS (REGISTRO PERMIANO DA PORÇÃO NORTE DA BACIA DO PARANÁ), UTILIZANDO-SE BIOMARCADORES**

Lucas Pinto Heckert Bastos  
Danielle da Costa Cavalcante  
Celma Jorge de Menezes


Carmen Lucia Ferreira Alferes  
Debora Bonfim Neves da Silva  
Andressa Oishi  
René Rodrigues  
Egberto Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206015>

**CAPÍTULO 6..... 77**

BIOMARCADORES PRESERVADOS EM CARBONATOS NEOPROTEROZOICOS REGISTRADOS NA FAZENDA ARRECIFE (FORMAÇÃO SALITRE) – BAHIA

Érika Gaspar Martins  
Danielle da Costa Cavalcante  
Debora Bonfim Neves da Silva  
Egberto Pereira

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206016>

**CAPÍTULO 7..... 94**

CARACTERIZAÇÃO DE COMPONENTES ÁCIDOS EM PETRÓLEOS BIODEGRADADOS: COMPARATIVO ENTRE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE) E CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE EXTRAÇÃO CONTÍNUA


Georgiana Feitosa da Cruz  
Lívia Carvalho Santos  
Laercio Lopes Martins  
Luana Pontes Gouveia  
Alexsandro Araujo da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206017>

**CAPÍTULO 8..... 111**

COMPOSTOS POLARES EM PETRÓLEO APLICADOS A PROCESSOS GEOCROMATOGRÁFICOS

Paulo Cesar Muniz de Lacerda Miranda  
Christian Rocque Souto Maior  
Sidney Gonçalo de Lima  
Gustavo Rodrigues de Sousa Júnior

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206018>

**CAPÍTULO 9..... 123**

DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS INTERVALOS *OIL SHALE* PERMIANOS DA BACIA DO PARANÁ

Ailton da Silva Brito  
Lorena Tuane Gomes de Almeida  
Sidney Gonçalo de Lima


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.1582206019>

**CAPÍTULO 10..... 133**

ESTUDO *IN SILICO* DE ESTRUTURAS ASFALTÊNICAS UTILIZANDO DINÂMICA

**MOLECULAR E TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**


Moisés Pereira de Araujo  
Alexandre Araujo de Souza  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060110>

**CAPÍTULO 11 ..... 146**

**OCORRÊNCIA E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM ROCHAS SEDIMENTARES DA FORMAÇÃO CODÓ – CRETÁCEO (BACIA DO PARNAÍBA)**


Edymilaís da Silva Sousa  
Chribstian Dário Silva de Melo  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060111>

**CAPÍTULO 12..... 161**

**OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SEPARAÇÃO DE COMPONENTES DE PETRÓLEOS BRASILEIROS POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL**

Georgiana Feitosa da Cruz  
Jhonny Costa Carvalho  
Lívia Carvalho Santos  
Laercio Lopes Martins

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060112>

**CAPÍTULO 13..... 180**

**CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SEDIMENTOS DO RIO PARNAÍBA, TERESINA – BRASIL**


Analine Daiany Costa Andrade  
Artur Leal de Carvalho Barros  
Michel Ricardo de Barros Chaves  
Sidney Gonçalo de Lima

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060113>

**CAPÍTULO 14..... 194**

**PRESERVAÇÃO DE GEOPOLÍMEROS NO REGISTRO ESTRATIGRÁFICO E SUAS IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS**

Ailton da Silva Brito

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.15822060114>

**SOBRE O ORGANIZADOR..... 210**

**ÍNDICE REMISSIVO..... 211**

## CONTAMINANTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM SEDIMENTOS DO RIO PARNAÍBA, TERESINA – BRASIL

Data de aceite: 01/01/2022

Data de submissão: 08/10/2021

### **Analine Daiany Costa Andrade**

Laboratório de Geoquímica Orgânica -  
Universidade Federal do Piauí  
Teresina - PI

<http://lattes.cnpq.br/5087181187428017>

### **Artur Leal de Carvalho Barros**

Laboratório de Geoquímica Orgânica -  
Universidade Federal do Piauí  
Teresina - PI

<http://lattes.cnpq.br/7318055745718661>

### **Michel Ricardo de Barros Chaves**

Universidade Federal do Maranhão  
Bacabal - MA

<http://lattes.cnpq.br/9475359085065910>

### **Sidney Gonçalo de Lima**

Laboratório de Geoquímica Orgânica -  
Universidade Federal do Piauí  
Teresina - PI

<http://lattes.cnpq.br/1655930426274093>

**RESUMO:** Os contaminantes orgânicos persistente (POPs) são considerados poluentes ambientais e são caracterizados pela lipossolubilidade, persistência no meio e carcinogenicidade, sendo capazes de causar problemas aos organismos aquáticos e aos humanos. Esse estudo revelou de forma inédita a distribuição, os níveis e a identificação das fontes desses hidrocarbonetos aderidos a superfície dos

sedimentos do Rio Parnaíba. As concentrações qualitativas dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) de  $n\text{-C}_{10}$  a  $n\text{-C}_{36}$  foram obtidas, usando GC-FID e GC-MS, com predomínio daqueles de origem antropogênica e aporte petrogênico. Ainda, a avaliação quantitativa dos 6 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) apontou concentrações na faixa de 1,86 a 66,8 ng g<sup>-1</sup> nos sedimentos, classificado com origem mista e predominância de aporte pirolítico.

**PALAVRAS-CHAVE:** Hidrocarbonetos Alifáticos; Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Contaminação ambiental; Rio Parnaíba.

### PERSISTENT ORGANIC CONTAMINANTS IN SEDIMENTS OF THE PARNAÍBA RIVER, TERESINA – BRAZIL

**ABSTRACT:** Persistent organic pollutants (POPs) are considered environmental pollutants and are characterized by their liposolubility, persistence in the medium, and carcinogenicity, being able to cause problems to aquatic organisms and humans. In an unprecedented way, this study revealed the distribution, levels, and identification of the sources of these hydrocarbons adhered to the sediment surface of the Parnaiba River. The qualitative concentrations of aliphatic hydrocarbons (AHs) from  $n\text{-C}_{10}$  to  $n\text{-C}_{36}$  were obtained by GC-FID and GC-MS, predominately those of anthropogenic origin and petrogenic input. Furthermore, the quantitative evaluation of the six polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) prioritized by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) indicated

concentrations in the range of 1.86 to 66.8 ng.g<sup>-1</sup> in the sediments, classified with mixed origin and predominance of pyrolytic input.

**KEYWORDS:** Aliphatic Hydrocarbons; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Environmental Contamination; Rio Parnaíba.

## 1 | INTRODUÇÃO

A partir da revolução industrial houve um aumento das atividades antrópicas, ou seja, o uso exacerbado dos combustíveis fósseis, juntamente com o uso acentuado dos recursos naturais, descarte de resíduos no ambiente e ausência de saneamento básico (BIOND, 2010). Com isso, os impactos causados pela combustão incompleta da matéria orgânica, assoreamento, eutrofização e perda de biodiversidade no meio ambiente são expressivos, ampliando a preocupação para diversos âmbitos da sociedade (AUDRY, S.; SCHÄFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, 2004; BIOND, 2010).

Esses contaminantes são constituídos pelos hidrocarbonetos, que são compostos químicos formados por átomos de carbono e hidrogênio, que consistem em cadeias carbônicas saturadas com números ímpares e pares de carbono, variando de C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>. Dentre os contaminantes empregados na avaliação ambiental estão os hidrocarbonetos alifáticos (HAs), que são subdivididos em *n*-alcanos, alcanos ramificados, alcanos isoprenoides, entre outros, e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Estas classes de hidrocarbonetos são amplamente usadas para a diferenciação de origem de natural ou antropogênica da matéria orgânica presente no meio ambiente (PETERS, K.E., MOLDOVAN, 1993).

Assim, tendo em vista que os rios são uma das principais rotas de entrada de contaminantes orgânicos para as zonas costeiras adjacentes e os sedimentos costeiros são considerados o principal destino, o estudo desses poluentes nessa matriz é de grande relevância para compreender o impacto ambiental das regiões urbanas e em seus arredores (AUDRY, S.; SCHÄFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, 2004; LICK, 2009; MARTINS, 2005).

O estudo foi realizado no Rio Parnaíba, que é o principal rio da bacia do Delta do Parnaíba, com destaque socioeconômico principalmente para o Piauí. Uma vez que não há dados com relação a contaminação pela classe de hidrocarbonetos (HAs e HPAs) nessa região e como esses contaminantes vem sendo uma preocupação constante, foi necessário o aprofundamento na avaliação dos sedimentos. Além disso, ao considerar que essas classes de compostos auxiliam no estudo ambiental de diversos contaminantes, eles passaram a ser temas indispensáveis em projetos ambientais que agora abrangem os órgãos governamentais de gerenciamento ambiental, tendo em vista a necessidade da elaboração de legislações específicas (COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, 2006; MOZETO, 2004).

Diante do cenário apresentado, esta pesquisa teve como objetivo a investigação

dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no trecho do Rio Parnaíba que compreende a área metropolitana de Teresina-PI, explorando a avaliação da distribuição dos hidrocarbonetos e distinção de fontes.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Área de estudo

O Rio Parnaíba é o principal rio da bacia do Delta do Parnaíba e está situado na Região Nordeste (Figura. 1). A área de estudo apresentou as coordenadas S 05° 07' 45.9" e S 05° 02' 040" de latitude e W 042° 48' 46.3" e W 042° 50' 18.9" de longitude, situada nas margens urbanizadas do Rio Parnaíba nas cidades de Teresina - PI e Timon - MA. Os sedimentos foram coletados em 11 pontos ao longo do rio, com uma distância percorrida de aproximadamente 12,0 km.

Os sedimentos foram peneirados em malhas de 2 mm, pesados (15 g) e posteriormente submetidos aos procedimentos de extração, *clean-up* e quantificação de HPAs de acordo com uma metodologia previamente reportada (DE MORAIS et al., 2018).

Os sedimentos foram dopados e homogeneizados com 50 µL do padrão *surrogate* (PS) (*p*-terfenil-*d*<sub>14</sub>), a 1 µg mL<sup>-1</sup>, a extração dos analitos foi realizada por agitação em ultrassom e os solventes usados no processo foram selecionados baseados nas suas polaridades, propriedades físico-químicas dos compostos, baseado na metodologia de Morais et al., (2018).

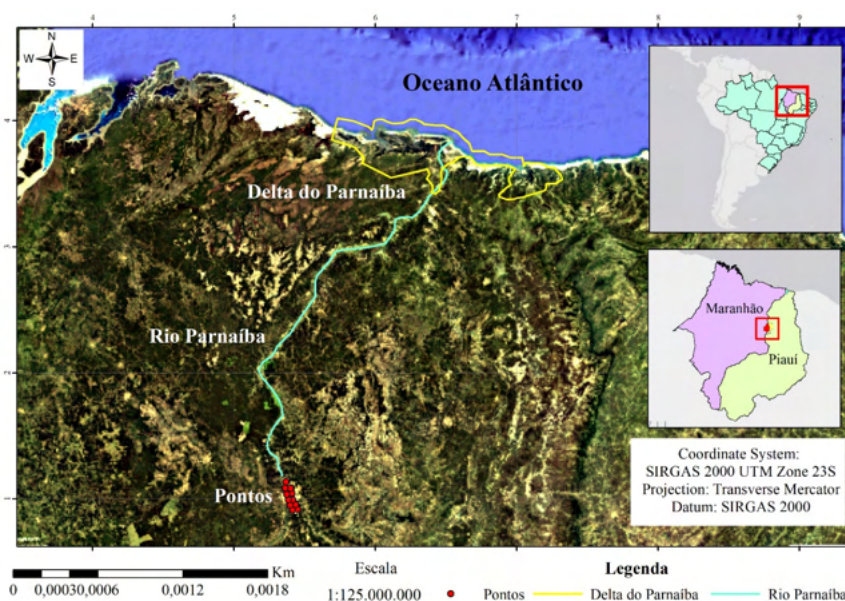


Figura 1. Localização do Delta do Parnaíba e do Rio Parnaíba (Nordeste do Brasil).

O *clean-up* foi realizado segundo os princípios que regem uma análise de cromatografia em coluna aberta, separando as amostras de matéria orgânica em três frações (F1, F2 e F3). A fração F1 foi analisada pelo Método EPA 8015 (2000), através da cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG-DIC), com identificação por meio da comparação do tempo de retenção dos analitos com a mistura padrão de *n*-alcanos de *n*-C<sub>12</sub> a *n*-C<sub>40</sub> injetada anteriormente. Por sua vez, na F2 foram adicionados 50 µL das soluções de padrões internos de HPAs (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12), e analisada em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (CG-EM, modelo Shimadzu AP1010), identificando os analitos a partir da comparação dos tempos de retenção e espectros de massa com os padrões analíticos (ANDRADE et al., 2019; DE MORAIS et al., 2018).

A quantificação dos HPAs foi realizada pelo método de padronização interna, por meio de curvas analíticas (injetadas em triplicada), com as concentrações de HPAs e condições de análise descritas em de Morais et al. (2018) e Cavalcante et al. (2008). A faixa de trabalho para os HPAs foi de 0 a 500 ng mL<sup>-1</sup> abrangendo os seguintes pontos da curva de calibração: 0; 25; 50; 100 e 500 ng mL<sup>-1</sup>.

A partir do modelo usado, o limite de detecção (LD) para os HPAs variou de 14,98 a 32,27 ng mL<sup>-1</sup> e o limite de quantificação (LQ) variou de 49,93 a 107,57 ng mL<sup>-1</sup>.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

A distribuição de *n*-alcanos pode ser utilizada para obter informações a respeito da origem da matéria orgânica, uma vez que esses compostos podem ser gerados a partir de vegetais superiores, fito- e zooplânctons, algas ou bactérias. Todavia, por não possuírem um precursor biológico bem definido, faz-se necessário o uso de parâmetros para corroborar as informações obtidas a partir da distribuição (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOVAN, 2005).

Para as amostras estudadas, foi observado que a distribuição de *n*-alcanos variou de *n*-C<sub>10</sub> a *n*-C<sub>36</sub> com máximo em *n*-C<sub>29</sub> nas amostras P2, P7, P8, P9 e P10, *n*-C<sub>35</sub> para P11. A maior abundância de *n*-C<sub>29</sub> para as amostras P2, P7, P8 e P9 sugere matéria orgânica de origem biogênica/terrestre, uma vez que o *n*-alcano C<sub>29</sub> é comumente derivado de ceras epicuticulares de plantas vasculares (SILVA; MADUREIRA, 2012). No caso da amostra P11, que apresentou máximo em *n*-C<sub>35</sub> e sucedido de *n*-C<sub>29</sub> e *n*-C<sub>27</sub>, também sugere origem terrestre, visto que esses *n*-alcanos de cadeia longa estão associados aos mecanismos de defesa das plantas (EGLINTON; HAMILTON, 1967).

As amostras coletadas nos pontos P1, P3, P5 e P6 apresentaram máximos em *n*-C<sub>11</sub>, *n*-C<sub>12</sub>, *n*-C<sub>14</sub> e *n*-C<sub>14</sub> respectivamente, com maior abundância de *n*-alcanos de

cadeia curta, sugerindo contribuição de óleo por derramamento recente (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1992).

Os pontos de coletas citados estão localizados onde ocorre o desenvolvimento de atividades informais e poluidoras, como lavagens de veículos, atividades industriais, postos de combustíveis e o centro administrativo do município, que poderia justificar o aporte desses *n*-alcanos nesses locais estão localizados onde ocorre o desenvolvimento de atividades informais e poluidoras, como lavagens de veículos, atividades industriais, postos de combustíveis e o centro administrativo do município.

Como citado anteriormente, apenas a distribuição de *n*-alcanos não fornece informações concretas, vistos que esses compostos não possuem um precursor biológico bem definido.

O Índice Preferencial de Carbonos (IPC) pode ser utilizado para corroborar a distribuição de hidrocarbonetos lineares, uma vez que esse parâmetro indica a predominância dos *n*-alcanos que foram depositados, se possuem um número ímpar ou par de carbonos, fornecendo informações a respeito da origem da matéria orgânica (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005). Valores de  $IPC > 1,0$  indica contribuição biogênica (plantas superiores), enquanto valores de  $IPC \leq 1$  sugere contribuição marinha, quando não há evidências de contaminação por óleo bruto, com predomínio de fontes antrópicas, especialmente as petrogênicas (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996; PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005).

Os valores de IPC (Tabela 1) variaram de 0,56 a 1,40, as quais grande maioria das amostras apresentaram  $IPC < 1$ , exceto a amostra P9 que possui  $IPC = 1,40$ . O  $IPC < 1$ , associado a distribuição de *n*-alcanos, sugere contribuição antrópica com fonte petrogênica devido a possível entrada de combustíveis fósseis (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996; GAO, X., CHEN, 2008).

O ponto de coleta P9 foi o que apresentou maior valor de IPC, 1,40, indicando uma provável contribuição de *n*-alcanos originados por plantas superiores, dado que foi observado uma saída de efluentes na estação de Tratamento de Esgoto da zona norte do município (ETE) a proximidade do ponto P9 com (EGLINTON; HAMILTON, 1967). Também foi observado a presença relevante de aguapés (*Eichornia crassipes*), devido à grande quantidade de matéria orgânica presente nesse ponto, o que pode ter colaborado para o valor de  $IPC > 1$ . No entanto, segundo dados da literatura, para determinar contribuição biogênica, os valores de IPC deveriam ser entre 4,00 e 6,00 (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996).

Outro parâmetro calculado foi a razão terrestre/aquática (RTA, do inglês *terrigenous aquatic rate*), que fornece informações a respeito do tipo de matéria orgânica, relacionando o ambiente terrestre e aquático. Vale ressaltar que essa razão deve ser utilizada com cautela, uma vez que os valores desse parâmetro podem ser modificados devido processos de evolução térmica e de biodegradação. Além disso, plantas terrestres podem obter



valores incompatíveis para a fonte terrígena, já que plantas terrestres geralmente possuem maiores quantidades de *n*-alcanos que a de origem aquática (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005).

Parâmetros	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
IPC <sup>a</sup>	0,8	0,73	0,6	0,76	0,8	0,6	0,74	0,73	1,4	0,7	0,57
RTA <sup>b</sup>	2	1,36	1	2,36	0,2	1,2	13,55	4	7,16	2,46	3,74
BMM/AMM <sup>c</sup>	0,8	0,56	0,7	0,43	1,5	0,6	0,04	0,23	0,15	0,32	0,26
Pri/Fit <sup>d</sup>	0,6	0,39	0,8	0,88	1	0,9	0,26	0,62	1,5	1,54	0,55
Pri/ <i>n</i> -C <sub>17</sub> <sup>e</sup>	0,6	0,18	0,7	0,57	0,5	0,5	0,36	0,47	0,36	0,83	0,54
Fit/ <i>n</i> -C <sub>18</sub> <sup>f</sup>	0,2	0,32	0,3	0,16	0,5	0,3	3,64	0,28	0,17	0,17	0,38
ΣTHAs <sup>g</sup>	2.42	4.75	7.36	1.87	2.17	3.56	45.62	2.17	3.48	1.53	5.36
Pico Dominante	<b>C11</b>	<b>C29</b>	<b>C12</b>	<b>C22</b>	<b>C14</b>	<b>C14</b>	<b>C29</b>	<b>C29</b>	<b>C29</b>	<b>C29</b>	<b>C35</b>
Σ <i>n</i> -C <sub>15</sub> -C <sub>35</sub> / <i>n</i> -C <sub>16</sub> <sup>h</sup>	6,3	11,8	6,5	12,3	7,2	9,1	282,4	23,5	28,7	20,6	15,2

<sup>a</sup>Σ(*n*-C<sub>25</sub>+*n*-C<sub>27</sub>+...*n*-C<sub>33</sub>)/2Σ(*n*-C<sub>24</sub>+*n*-C<sub>26</sub>+...*n*-C<sub>32</sub>); <sup>b</sup>Σ(*n*-C<sub>27</sub>+*n*-C<sub>29</sub>+*n*-C<sub>31</sub>)/Σ(*n*-C<sub>15</sub>+*n*-C<sub>17</sub>+*n*-C<sub>19</sub>) (SILLIMAN;BOURBONNIERE; MEYERS, 1996); <sup>c</sup>Σ(*n*-C<sub>15-20</sub>/*n*-C<sub>21-35</sub>); (SANTOS et al., 2019); <sup>d</sup>Pristano(C<sub>19</sub>)/Fitano(C<sub>20</sub>); <sup>e</sup>Pristano(C<sub>19</sub>)/*n*-C<sub>17</sub>; <sup>f</sup>Fitano(C<sub>20</sub>)/*n*-C<sub>18</sub>; <sup>g</sup>ΣTHAs[(*n*-C<sub>10</sub>...*n*-C<sub>36</sub>)]; <sup>h</sup>Σ*n*-C<sub>15-35</sub>/*n*-C<sub>16</sub>.

Tabela 1. Concentrações (ng g<sup>-1</sup>) e índices de HPAs em sedimentos do Rio Parnaíba.

Com exceção da amostra P5, que apresentou RTA de 0,22, todas as outras amostras apresentaram RTA>1. Para estas amostras, isso pode sugerir a predominância de fontes terrestres por meio da abundância de *n*-alcanos de maior peso molecular, diferente de P5, que apresentou um valor que sugere uma predominância de fontes aquáticas (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005; SEYFFERT, 2008).

A relação entre *n*-alcanos de baixa massa molecular e alta massa molecular (BMM/AMM) também fornece informações a respeito da origem da matéria orgânica e pode ser usado para corroborar as informações obtidas pela distribuição de *n*-alcanos, IPC e RTA. Os valores encontrados para o parâmetro BMM/AMM (Tabela 1) foram maiores que 1, exceto para a amostra P5. Valores de BMM/AMM próximos 1 indicam matéria orgânica proveniente de origem biogênica, enquanto valores de BMM/AMM>2 indicam origem antropogênica com contribuição recente de petróleo (COLOMBO et al., 1989; COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L.; COLOMBO, 2000; COMMENDATORE, M. G., ESTEVES, 2004; SILVA; MADUREIRA, 2012).

Utilizando a razão BMM/AMM, pode-se sugerir para as amostras, com exceção da amostra P5 que apresentou BMM/AMM de 1,45, uma possível origem antropogênica com contribuições petrogênicas, que pode estar associada às atividades exercidas na região

próxima a esse ponto.

Além da distribuição de *n*-alcanos, também foi possível realizar a identificação de isoprenoides, uma classe de *n*-alcanos ramificados, dentre os quais se destacam o pristano (C<sub>19</sub>) e o fitano (C<sub>20</sub>). O pristano e o fitano são hidrocarbonetos gerados por reações de oxido-redução do fitol (Figura 2) encontrado na clorofila presente em organismos fototróficos (PETERS, K.E., MOLDOWAN, 1993), podendo ainda ser derivado de tocoferóis que estão presentes em algas, cianobactérias e vegetais superiores (PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005).

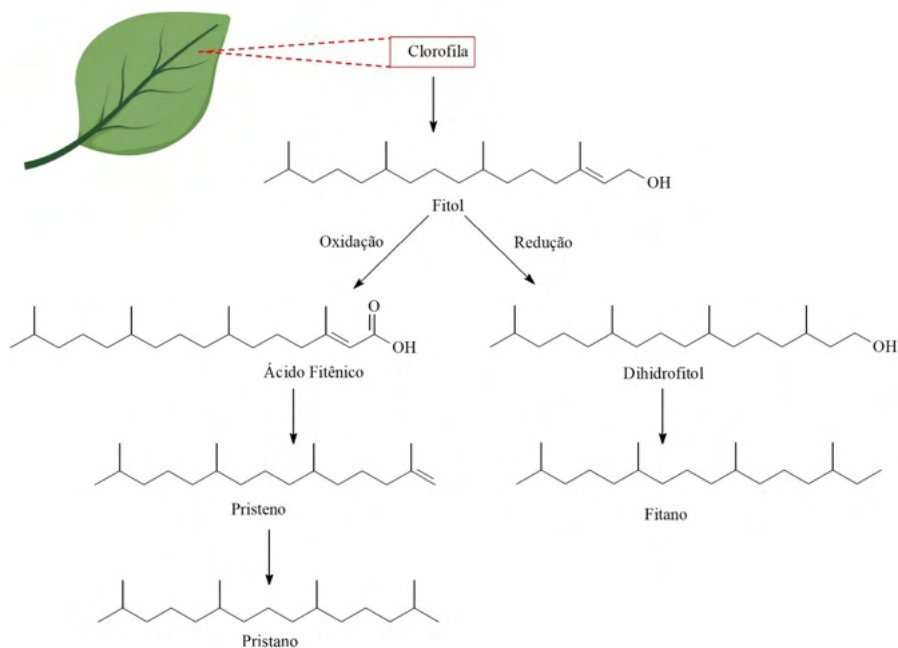


Figura 2. Reação de oxido-redução do fitol, originando o Pristano e o Fitano.

Quando a razão Pristano/Fitano (Pr/Fi) é próximo a 1 sugere contaminações antropogênicas com origem petrogênica (BROMAN et al., 1987), como pode ser observado nos pontos P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P11 (Tabela 1). Quando a razão Pr/Fi > 1, indica matéria orgânica de origem biogênica, enquanto valores entre 1,4 e 6,7 sugere o tipo de ambiente, óxico ou anóxico. Para os pontos P9 e P10 os valores da razão Pr/Fi foram de 1,50 e 1,54, respectivamente, indicando ambiente óxico para esses pontos, todavia é necessário considerar outros parâmetro para corroborar essa informação (CRIPPS, 1989; LECAROS, O. P.; ALBERTI, P.; ASTORGA, 1991).

Outro parâmetro que pode ser calculado utilizando o pristano e o fitano é a sua

correlação com os *n*-alcanos C<sub>17</sub> e C<sub>18</sub>, respectivamente. Quando os valores das razões Pr/*n*-C<sub>17</sub> e Fi/*n*-C<sub>18</sub> forem maiores que 1 indica a entrada de óleo cru recente (LIMA et al., 2018; PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, 2005). Apenas a amostra coletada no ponto P7 apresentou valores maiores que 1 para a razão Fi/*n*-C<sub>18</sub>, que foi de 3,64, podendo ser justificado pelo fato dessa amostra ser coletada próximo ao escoamento urbano proveniente do shopping da cidade, do comércio Troca-Troca, entre outras atividades próximas. Esses locais geralmente provocam um grande fluxo de pessoas, causando a degradação das margens do rio Parnaíba pelas suas ações, como o descarte inadequado de resíduos (DE LIMA, 2010; LIMA et al., 2015).

O ponto P7 apresentou um alto valor para a razão  $\Sigma n-C_{15-35}/n-C_{16}$ , o qual indica fonte de contaminação de origem biogênica, uma vez que para essa razão, valores menores que 15 indica contaminação petrogênica. Com isso, pode-se sugerir que os pontos P7, P8, P9, P10, P11 apresentaram tanto *n*-alcanos naturais quanto antropogênicos, indicando uma fonte mista de contaminação (CLARK; FINLEY, 1973; COMMENDATORE, M. G., ESTEVES, 2004). A Figura 3 apresenta o Total de Hidrocarbonetos Alifáticos  $\Sigma$ THAs (hidrocarbonetos alifáticos totais) em sedimentos dos pontos de amostragem no Rio Parnaíba.

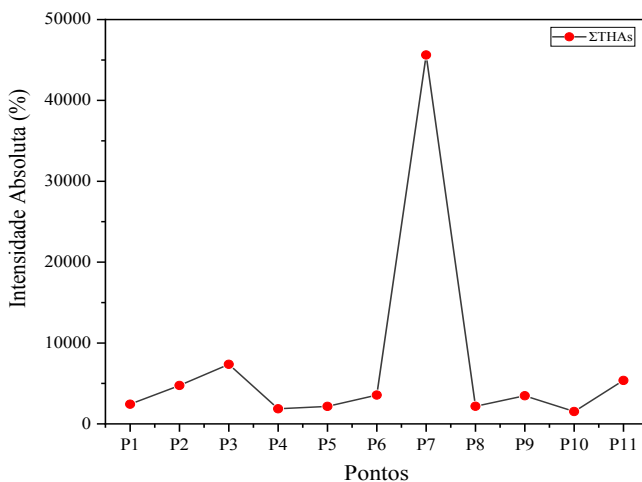


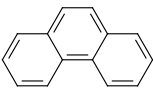
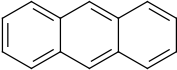
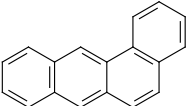
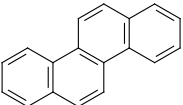
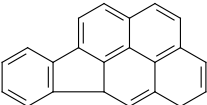
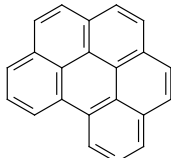
Figura 3. Total de Hidrocarbonetos Alifáticos ( $\Sigma$ THAs) em sedimentos dos pontos de amostragem no Rio Parnaíba.

Analisando a Figura 3, observou-se que o ponto P7 apresentou a maior intensidade absoluta de hidrocarbonetos alifáticos totais, podendo ser considerado o ponto de coleta com maior contaminação com fonte mista. Com isso, levando em consideração os parâmetros IPC, BMM/AMM, Pr/Fi,  $\Sigma n-C_{15-35}/n-C_{16}$ , é possível sugerir maior aporte antropogênico, com

predominância de fonte petrogênica e fonte terrestre para a maioria das amostras, como indicado pela razão RTA.

### 3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) devido a estabilidade que suas estruturas lhes conferem. Para este estudo, os níveis de concentração de 6 HPAs priorizados pela USEPA ( $\Sigma_6$ HPA), sendo eles (Phe, Ant, BaA, Chry, IcdP e BghiP) demonstrados no Quadro 1, foram identificados em sedimentos do Rio Parnaíba, variaram de 1,86 a 66,8 ng g<sup>-1</sup>, com um valor médio de 35,56 ± 86,58 ng g<sup>-1</sup> e mediana de 2,98.

HPAs	Massa Molecular	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
Fenantreno (Phe)	m/z 178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	
Antraceno (Ant)	m/z 178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	
Benzo(a)antraceno (BaA)	m/z 228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	
Criseno (Cri)	m/z 228	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	
Indeno(1,2,3-cd)pireno (IcdP)	m/z 276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	
Benzo(g,h,i)perileno (BghiP)	m/z 276	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	

Quadro 1. Os 6 HPAs prioritários analisados em sedimentos no Rio Parnaíba.

A concentração total de HPAs ( $\Sigma_6$ HPAs) teve maior contribuição do ponto P7 (290,2 ng g<sup>-1</sup>), tendo em vista que esta área em estudo recebe influência direta da zona urbana,

pois próximo ao ponto de coleta são exercidas atividades poluidoras, como intenso tráfego, travessia de barcos, centro comercial da cidade, despejo de lixo e de efluentes sem tratamento prévio diretamente no leito do rio (LIMA et al., 2015; SOUSA; SANTOS; REIS, 2018).

Para a realização das razões diagnósticas foram utilizados a razão entre os HPAs isômeros, úteis para distinguir a fonte emissora de contaminação, entre origem natural e antropogênica, além de diferenciar entre fonte petrogênica e pirolítica. Tendo em vista que devido a diferença nas propriedades termodinâmica e cinéticas de determinados HPAs, é possível diagnosticar a fonte de contaminação dos HPAs identificados nas amostras de sedimento (GUTMAN; STANKOVI, 2007; READMAN et al., 2002).

Assim, foi possível observar que os índices encontrados para a razão de Ant/(Ant+Phe) sugeriram que todas as amostras em estudo têm aporte de fonte de contaminação pirolítica, dado que todos os valores foram maiores que 0,1 (ANDRADE et al., 2019; BAUMARD et al., 1998; BENLAHCEN et al., 1997).

É importante destacar que segundo os dados para BaA/(BaA+Cry), apenas o P7 foi indicado com aporte misto (valores entre 0,20 e 0,35), entretanto todos os demais pontos apresentaram predominância de HPAs com aporte pirolítico (valores >0,35) (STOGIANNIDIS; LAANE, 2015; YUNKER et al., 2002).

Verificou-se ainda que os pontos P1, P2, P3, P4, P5 e P6 apontaram impactos de poluentes provenientes da combustão de petróleo, pois apresentaram valores de IcdP/(IcdP+BghiP) entre 0,2 e 0,5 (YUNKER et al., 2002). Foi observado também que P1, P2 e P3 estão localizados próximos a indústrias e estabelecimentos de lavagem de veículos, enquanto P4 e P5 se encontram nas adjacências de um posto de combustível e, por fim, o P6 se mostrou próximo a galeria de esgoto de Teresina, dessa forma os contaminantes são carreados até o rio e ficam aderidos na superfície do sedimento. Em contrapartida, os demais pontos P7, P8, P9, P10 e P11 foram impactados principalmente por poluentes derivados da combustão de biomassa, pois os valores para essa razão foram acima de 0,5 (YUNKER et al., 2002).

Com isso, baseando-se nos dados obtidos por meio das razões diagnósticas estudadas, foi considerado que as atividades realizadas ao longo do Rio Parnaíba foram responsáveis pela fonte mista de contaminantes, com predomínio de HPAs provenientes da combustão (ANDRADE et al., 2019; NEIRA et al., 2017; SANTOS et al., 2019; VENTURINI et al., 2015; YUNKER et al., 2002).

## 4 | CONCLUSÃO

A partir da distribuição de hidrocarbonetos alifáticos e com o auxílio de parâmetros específicos, foi possível concluir que houve predomínio de contribuição antrópica para essa classe de contaminantes nos sedimentos do Rio Parnaíba avaliados, principalmente com

aporte petrogênico. A avaliação dos 6 HPAs prioritários apontou uma variação de 1,86 a 66,8 ng g<sup>-1</sup>, o que classifica a área estudada em fonte mista e predominância de aporte pirolítico.

Em síntese, esta investigação apresentou informações significativas que servem como um sinal de alerta para as atividades realizadas nas margens do Rio Parnaíba. Assim, é um suporte para futuros estudos associados aos níveis de contaminação desse rio, além de apontar para a necessidade de políticas públicas de monitoramento ambiental eficazes.

## AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), o apoio do Laboratório de Contaminantes Orgânicos (LACOr) da Universidade Federal do Ceará (UFC), o Laboratório de Geoquímica Orgânica (LAGO) pelas análises e a Universidade Federal do Piauí (UFPI) pelo suporte técnico.

## REFERÊNCIAS

ABOUL-KASSIM, T. A. T. ; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from coastal environment of Egypt. I. Aliphatic hydrocarbons characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, n. 1–2, p. 135–158, 1996.

ANDRADE, M. V. F. et al. Influence of sediment parameters on the distribution and fate of PAHs in an estuarine tropical region located in the Brazilian semi-arid (Jaguaribe River, Ceará coast). **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, p. 703–710, 2019.

AUDRY, S.; SCHÄFER, J.; BLANC, G.; JOUANNEAU, J. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the lot River reservoirs (France). **Environmental Pollution**, v. v.132, p. p.413-426, 2004.

BAUMARD, P. . et al. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 47, n. 1, p. 77–90, 1998.

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

BENLAHCEN, K. T. et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 5, p. 298–305, 1997.

BIOND, C. M. **Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

BROMAN, D. et al. Fingerprinting petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 7, p. 380–388, 1987.

CAVALCANTE, R. M. et al. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação

de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, p. 1371–1377, 2008.

CAVALCANTE, R. M. **Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos**. 2020.

CLARK, R. C.; FINLEY, J. S. Techniques for analysis of paraffin hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms. **International Oil Spill Conference Proceedings**, p. 161–172, 1973.

COLOMBO, J.C., PELLETIER, X., BROCHU, CH., KHALIL, M., CATOGGIO, J. A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution index. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci. Technol.**, v. 23, p. 888–894, 1989.

COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L.; COLOMBO, J. C. Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 989–998, 2000.

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

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Quim. Nova**, v. 29, n.1, 2006.

CRIPPS, G. C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. **Antarctic science**, v. 1, p. 307–312, 1989.

DE LIMA, N. C. S. DE Q. M. T. R. C. M. S. S. F. O processo de degradação ambiental do Rio Parnaíba no trecho urbano bairro sacy até o encontro com o Rio Poty, em Teresina-PI. 2010.

DE MORAIS, P. C. V. et al. Emerging and Traditional Organic Markers in Areas with Multiple Anthropogenic Activities: Development of an Analytical Protocol and Its Application in Environmental Assessment Studies. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 102, n. 1, p. 66–76, 2018.

EGLINTON, G. ; HAMILTON, R. J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, n. 3780, p. 1322–1335, 1967.

GAO, X., CHEN, S. Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 80, p. 95–102, 2008.

GUTMAN, I.; STANKOVI, S. Why is phenanthrene more stable than anthracene? **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 111–114, 2007.

H.BUDZINSKI. et al. Evaluation of the sediment contamination by PAHs in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, n. 1–2, p. 85–97, 1997.

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. **Introduction to Organic Geochemistry**. v. 2, 2005.

LECAROS, O. P.; ALBERTI, P.; ASTORGA, M. S. Hidrocarburos parafínicos en aguas del Estrecho de

Magallanes. **Revista de Biologia Marina**, v. 26, n. 1, p. 61–74, 1991.

LICK, W. J. Sediment and contaminant transport in surface waters. CRC press, Boca Raton, FL. 2009.

LIMA, L. B. et al. Avaliação de Aspectos e Lavagem de Carros às Margens do Rio Parnaíba em Teresina-PI. 2015.

LIMA, R. F. DO N. et al. **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. 2018.

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 de Doutorado, Universidade de São Paulo. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MOZETO, A. A. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragens e Análises Biogeoquímicas. In: Bicudo C.E.M.; Bicudo, D. C. (Org.). **Amostragem em Limnologia**. São Carlos, p. 295 – 320, 2004.

NEIRA, C. et al. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 466–479, 2017.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C. & MOLDOWAN, J. M. . The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. **Cambridge University Press**, p. 471 p, 2005.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J. M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Ancient Sediments. **Prentice Hall, London**, p. 363, 1993.

RAHMAN, M.M.; EL-ATY, A.M.A.; SHIM, J. H. Matrix enhancement effect: A blessing or a curse for gas chromatography? A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 801, p. 14–21, 2013.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42 (13), p. 2895–2921, 2008.

READMAN, J. W. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48–62, 2002.

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, p. 877–888, 15 mar. 2019.

SEYFFERT, B. H. **Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos e esteróides no Complexo Estuarino no Paranaguá (Paraná, BR)**. FURG, Rio Grande, 2008.

SILVA, C. A.; MADUREIRA, L. A. S. Source correlation of biomarkers in a mangrove ecosystem on Santa Catarina Island in southern Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 84, n. 3, p. 589–604, 2012.

SOCLO, H. H. .; GARRIGUES, P. .; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)



in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n., p. 387–396, 2000.

SOUSA, F. W. DE A.; SANTOS, E. O. DOS; REIS, E. B. Análise da dinâmica dos bancos de areia no Rio Parnaíba com a utilização do Google Earth. 2018.

STOGIANNIDIS, E.; LAANE, R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an over- view of possibilities. In: Whitacre DM (ed) Reviews of environmental contamination and toxicology reviews of environmental contamination and toxicolog. **Springer International Publishing**, v. 234, 2015.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution(Barking, Essex : 1987)**, v. 162, p. 110–9, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Framework for ecological risk assessment. Washington, DC EPA/ 630/ R-92/001. p. 41 p, 1992.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. v. 46, p. 2135–2149, 1988.

VENTURINI, N. . et al. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. **Marine pollution bulletin**, v. v. 91, p. 461–475, 2015.

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

YAN, B. et al. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City. **Environmental Science and Technology**, v. 39(18), p. 7012–7019, 2005.

YUNKER, M. B. . et al. PAHs in the Fraser River basin a critical appraisal of PAH ratio as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. v. 33, p. 489–515, 2002.

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Acidez total 93, 95, 96, 97, 100

Ácidos naftênicos 93, 94, 95, 96, 107, 116

Alquildibenzotiofenos 145, 150

Alquilfenantrenos 145, 148, 149, 150

Análise SARA 161, 166

Asfalteno 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 140, 141, 163, 166, 168

### B

Bacia de São Luís 1, 2, 6, 11, 12

Bacia do Paraná 4, 5, 14, 15, 16, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 42, 46, 47, 48, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 72, 73, 74, 75, 122, 123, 125, 130, 198, 199

Biodegradação 3, 7, 15, 93, 94, 96, 97, 99, 101, 103, 104, 107, 108, 112, 113, 115, 119, 133, 142, 150, 152, 162, 164, 167, 168, 169, 177, 183, 204, 206, 209

Biomarcadores 2, 3, 4, 5, 1, 2, 3, 14, 15, 16, 19, 21, 23, 28, 38, 49, 59, 60, 61, 66, 73, 76, 77, 79, 80, 87, 88, 89, 95, 108, 111, 115, 118, 122, 126, 127, 132, 133, 134, 135, 137, 139, 141, 142, 143, 144, 146, 148, 152, 159, 160, 162, 193, 197, 199, 200, 201, 203, 204, 206, 209

Biomarcadores aromáticos 159

Biomarcadores saturados 28, 49, 59, 61, 76

### C

Camadas batateiras 27, 28, 29, 30, 38

Carotenoides aromáticos 4, 27, 28, 38, 39, 145, 153, 155

Contaminação ambiental 179

Cretáceo 6, 1, 6, 12, 40, 64, 117, 120, 122, 145, 195

Cromatografia líquida 6, 48, 66, 80, 160, 161, 162, 163, 166, 171

### D

DFT 132, 135, 136, 142

Dibenzotiofenos 111, 145, 150, 151

### E

Extração em fase sólida 5, 93, 96, 98

### F

Folhelho rico em carbono orgânico 193

Folhelhos betuminosos 17, 36, 40, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 123, 198  
Formação codó 6, 1, 2, 3, 6, 11, 12, 40, 145, 146, 147, 149, 152, 153, 154, 155, 156  
Formação Irati 4, 14, 15, 17, 18, 24, 42, 43, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 59, 60, 62, 63, 64, 73, 74, 75, 122, 123, 124, 125, 126, 128, 129, 130, 131, 198, 199  
Formação serra alta 4, 14, 15, 17, 18, 20, 21, 22, 26, 124

## **G**

Geocromatografia 110  
Geoquímica orgânica 3, 1, 14, 20, 27, 39, 42, 55, 59, 60, 66, 74, 76, 79, 122, 126, 130, 148, 160, 179, 189, 200, 203, 209

## **H**

Hidrocarbonetos alifáticos 81, 132, 134, 179, 180, 181, 182, 186, 188  
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 179, 180, 181, 187  
Hopenos 27, 38

## **I**

Interpretações paleoambientais 193, 199, 200

## **M**

Matéria orgânica 3, 4, 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 11, 14, 15, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 46, 47, 48, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 77, 79, 80, 81, 84, 85, 87, 88, 104, 110, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 122, 124, 126, 128, 129, 130, 133, 134, 145, 146, 147, 148, 150, 162, 164, 180, 182, 183, 184, 185, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 206  
Migração secundária 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 119  
MTTC 42, 43, 44, 45, 49, 50, 51, 53

## **P**

Paleoambiente deposicional 14, 23, 27, 28, 36, 42, 43, 45, 46, 52, 53, 55, 104, 145, 147, 150, 151, 155, 209  
Paleosalinidade 42, 43, 45, 46, 50, 51, 52, 55  
Permiano inferior 17, 24, 47, 62, 122  
Petróleo 3, 5, 12, 15, 16, 18, 23, 26, 41, 42, 43, 55, 56, 59, 75, 93, 94, 95, 96, 98, 99, 100, 101, 104, 107, 109, 110, 111, 112, 120, 125, 130, 132, 133, 142, 143, 144, 147, 151, 154, 157, 160, 161, 162, 163, 165, 168, 176, 177, 184, 188, 194, 195, 196, 198, 199, 200, 203, 204, 205, 209  
Planejamento fatorial 6, 160, 161, 163, 166, 167, 169, 170, 171, 172, 173, 175, 178

## **Q**

Química computacional 132

## **R**

Rio Parnaíba 6, 179, 180, 181, 184, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192


Rochas geradoras 13, 22, 28, 46, 57, 59, 61, 122, 147, 150, 151, 193, 195, 199, 200, 202, 203, 204, 209


## **S**


SMFI 110, 111, 113, 114, 115

Fósseis Moleculares e Aplicações em  
GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br) 

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br) 

@atenaeditora 


[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 


 **Atena**  
Editora


Ano 2021

Fósseis Moleculares e Aplicações em  
GEOQUÍMICA  
ORGÂNICA

[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br) 

[contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br) 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

[www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br) 

 **Atena**  
Editora

Ano 2021