

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARINA SUTILLI

REGISTRO HISTÓRICO DA INTRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA BAÍA DE
GUARATUBA – PR

PONTAL DO PARANÁ

2016

MARINA SUTILLI

REGISTRO HISTÓRICO DA INTRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA BAÍA DE
GUARATUBA – PR.

Monografia apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Bacharel no curso de
Oceanografia da Universidade Federal do Paraná,
Setor Ciências da Terra.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE:
UFPR / SiBi - Biblioteca do Centro de Estudos do Mar
Elda Lopes Lira – CRB 9/1295

Sutilli, Marina
S965r Registro histórico da introdução de hidrocarbonetos na Baía de Guaratuba - PR. /
Marina Sutilli. – Pontal do Paraná, 2016.
91f.: il.; 29 cm.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins.

Monografia (Graduação) – Curso de Oceanografia, Centro de Estudos do Mar, Setor
de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Sedimento. 2. Estuário. 3. Guaratuba, Baía de (PR). 4. Hidrocarbonetos. I. Título.
II. Martins, Cesar de Castro. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 589.2

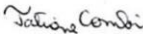
TERMO DE APROVAÇÃO

Marina Sutilli

“Registro histórico da introdução de hidrocarbonetos na baía de Guaratuba-PR.”

Monografia aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:


Prof^a Dr^a Renata Nagai - CEM/UFPR


Dr^a Tatiane Combi - Università Di Bologna


Prof. Dr. César de Castro Martins
Presidente

Pontal do Paraná, 8 de dezembro de 2016

Agradecimentos

A toda a minha família, em especial a minha mãe, Mari, que sempre fez de tudo para me proporcionar o melhor e me incentivou aos estudos, guerreira dessa vida, nunca teria chegado até aqui sem você, minha inspiração! Aos meus avós e ao meu pai, que mesmo longe acreditaram que eu conseguiria e me apoiaram.

Ao meu orientador, Prof. Dr. César de Castro Martins, pela oportunidade de trabalhar no LaGPoM, pelo incentivo, ajuda e aprendizado. Não deve ser fácil orientar várias alunas ao mesmo tempo, e ainda fazer um ótimo trabalho! Obrigada pela paciência.

As LaGPoM girls, Ana Carol, Ana Lúcia, Marinês, Amanda, Marina, Heloísa, por toda a ajuda que recebi para realizar esse trabalho, por me salvarem muitas vezes (principalmente na estatística), pelos momentos divertidos no laboratório, com muito café. Fez toda a diferença trabalhar em um ambiente com uma equipe unida, vocês são sensacionais.

A minha irmã da vida e da alma, lully, por absolutamente tudo, por sempre acreditar que eu conseguiria terminar esse curso. Pela amizade, pelos rolês, os certos e também os errados, por todos os anos nômades, sempre buscando a melhor moradia em Pontal. Tenho um grande orgulho da super mamãe que você se tornou, cada vez mais inteligente, e só tenho a agradecer por tanta coisa que eu aprendi com você. Só deixa essa preguiça de lado que você tem muito potencial!

Ao pessoal da melhor casa de Pontal, a Casa Amarela, lu, Isa, Vanessa, Ana Preta, Duda, e também a todos que já passaram por ela, tanta gente diferente morando junto e conseguimos sobreviver. Obrigada por todos os momentos divertidos, pelas histórias, terças do vinho, jogatinas (ponta do bob), e principalmente por terem me aturado!

As meninas do eterno Cortiço e da Vila, Ari, Ju Bilibiu, Ana Emília, Carol, Giu, Ju Castro, Bru Canal, por todos os chimas compartilhados, jogatinas (mesmo quando acabava em briga hahah), pela amizade, festas, rolês, churrascos, enfim, por terem sido a minha família pontalense, por sempre me apoiarem e por terem feito desses cinco anos de graduação os mais divertidos possíveis.

Aos colegas da turma de Oceanografia de 2012, GRR2012 ou “Lindos do CEM”, por esses cinco anos de muitas festas, churrascos, sextas-feiras de estudo (vai para o CEM estudar pra prova? Haha) e pelas amizades que fiz e vou levar para a vida toda.

A todos os professores/funcionários do CEM, pela agilidade, ajuda e aprendizado que tive durante a graduação.

Ao CNPq (2014016988), pelo apoio financeiro/bolsa de iniciação científica.

E a todos que de alguma maneira me fizeram crescer tanto pessoalmente quanto profissionalmente durante estes cinco anos em Pontal.

RESUMO

As zonas costeiras concentram ecossistemas de grande importância ecológica, como manguezais e estuários. Devido à pressão exercida pela ocupação antrópica, estes sistemas estão sujeitos a alterações ambientais, os quais podem ser resultantes da introdução de substâncias orgânicas, tais como os hidrocarbonetos do petróleo. Os hidrocarbonetos são componentes abundantes no material orgânico de regiões costeiras, e podem ser utilizados para distinguir fontes naturais e antrópicas. O objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e de hidrocarbonetos alifáticos (HAs) em uma coluna sedimentar da Baía de Guaratuba, um estuário subtropical localizado no sul do Brasil, no estado do Paraná, e associar os níveis encontrados com possíveis incrementos das atividades humanas. Até a metade do século XX o desenvolvimento da região foi lento, devido principalmente à falta de infraestrutura e estradas, que dificultava o acesso a esta porção do litoral. A partir da década de 1960, linhas de balsa e marinas foram implantadas, e as estradas começaram a ser construídas e reformadas, o que favoreceu o intenso crescimento populacional local. Para obtenção dos resultados, 20 g de sedimento de cada amostra foram extraídos em Soxhlet durante 8 horas e posteriormente submetidas ao processo de purificação e fracionamento em colunas de adsorção de sílica e alumina. Os extratos contendo os HPAs foram injetados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS), e os de HAs injetados em um cromatógrafo a gás equipado a um detector de ionização em chamas (GC-FID). A maior concentração de HPAs totais foi encontrada na camada mais recente do testemunho, correspondente ao ano de 2010 ($35,9 \text{ ng g}^{-1}$), refletindo o intenso desenvolvimento de atividades antrópicas na região nos últimos anos. Ainda, entre 1977 e 1983 ocorreu um aumento de concentração de HPAs, indicando uma possível resposta tardia das melhorias das vias de acesso para a região, que foram realizadas principalmente na década de 1960. Em geral, os HPAs alquilados predominaram em grande parte das amostras, sugerindo que ao longo do período estudado as fontes mais significativas podem ter sido locais (petrogênicas). A maior concentração de HAs totais foi observada na camada de 16 – 18 cm ($194,6 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), que corresponde a 1966, evidenciando o período de instalação das vias de acesso à cidade de Guaratuba. A mistura complexa não resolvida (MCNR), a qual é associada a ambientes contaminados por petróleo, foi identificada em todas as camadas e variou entre 51,8 a $174,7 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. As razões envolvendo os hidrocarbonetos alifáticos revelaram uma possível mudança nas fontes ao longo dos anos, sendo que nas camadas mais profundas a fonte era natural, e a partir da seção de 14 – 16 cm até as mais recentes a origem foi petrogênica, mesmo com a predominância dos compostos associados à origem natural terrígena, as quais podem mascarar os sinais de contaminação por petróleo. Apesar do notável aumento de concentração de hidrocarbonetos nos últimos anos, a Baía de Guaratuba ainda pode ser considerada um ambiente preservado, já que todos os valores encontrados ao longo do testemunho foram baixos em comparação a limites definidos para indicar efeitos adversos à biota, estabelecidos pelo NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) e CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment*).

Palavras-chave: Sedimento. Estuário. Baía de Guaratuba. Hidrocarbonetos.

ABSTRACT

Coastal zones are ecosystems with ecological importance. Due human pressure over these systems, environmental alterations can be expected, which can be resulted from the input of organic compounds, such as petroleum hydrocarbons. Hydrocarbons are abundant components in organic matter (OM) in coastal zones, and can be used to distinguish natural and anthropogenic OM origin. The aim of this work was to determine the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and aliphatic hydrocarbons (AHs) in a sedimentary column from Guaratuba Bay, a subtropical estuary from South Brazil, and to associate the levels variation with possible increase of human activities. Until the middle of the XX century, the development of the region was slow, due the lack of facilities and highways, that became hard the reach to this part of the Paraná coast. From the 1960s, ferry boat lines and ship docks were built, and highways started to be constructed, which promote the intense local population growth. To obtain the results, 20 g of each sample were Soxhlet-extracted during 8 hours and following to the purification and fractionating steps on silica and alumina adsorption column. The extracts with PAHs were injected in a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer (GC-MS) and the AHs injected into a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (GC-FID). The highest concentration of total PAHs was found in the most recent sedimentary layer, which corresponds to the year of 2010 (35.9 ng g^{-1}), reflecting the increased human activities in the region in the last years. Yet, between 1977 and 1983m, an increase of PAHs concentration suggests a possible late response of the improvement in the access roads to come to the area, which were carried out mainly in the 1960s. In general, alkylated PAHs were predominant in most samples, suggesting local (petrogenic) sources. The highest concentration of total AHs was found in the 16 – 18 cm layer ($194,6 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$), which corresponds to the year of 1966, the period of improvement in the access routes to the Guaratuba city. The unresolved complex mixture (UCM), which is associated to environmental contamination by petroleum was found in all sedimentary layers and varied between 51.8 a $174.7 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. The ratio between *n*-alkanes showed a possible change in the hydrocarbons sources over the years, being that in the deeper layers, the source was biogenic, and from the section of 14 - 16 cm to the most recent layer, the origin was petrogenic, even with the predominance of compounds associated to the terrigenous natural origin, which can difficult the identification of oil contamination. Despite the significant increase of concentration of hydrocarbons in recent years, the Guaratuba Bay can still be considered a preserved environment, since all values found throughout the record were low compared to defined limits to indicate adverse effects to biota, established by NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) and CCME (*Canadian Council of Ministers of the Environment*).

Key-words: Sediment. Estuary. Guaratuba Bay. Hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - EVOLUÇÃO DA OCUPAÇÃO TERRITORIAL NO MUNICÍPIO DE GUARATUBA DO ANO DE 1765 ATÉ 1999.....	17
FIGURA 2 - ESTRUTURA BÁSICA DOS <i>n</i> -ALCANOS.....	22
FIGURA 3 - ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS ALCANOS ISOPRENÓIDES.....	23
FIGURA 4 - EXEMPLO DE AMOSTRA COM A PRESENÇA DE MCNR.....	24
FIGURA 5 - LISTA DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS DEFINIDOS PELA US EPA.	25
FIGURA 6 - ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS HPAs DE MENOR MASSA MOLAR. 27	
FIGURA 7 - ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS ALQUIL-HPAs DE MENOR MASSA MOLAR.....	27
FIGURA 8 - ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS HPAs DE MAIOR MASSA MOLAR...29	
FIGURA 9 - ESTRUTURA DOS HPAs DE ORIGEM NATURAL (PERILENO E RETENO).....	30
FIGURA 10 - MAPA DA BAÍA DE GUARATUBA, PR. ÁREA UTILIZADA PARA ESTUDO.	32
FIGURA 11 - CONCENTRAÇÃO DE HPAs TOTAIS, HPAs PRIORITÁRIOS DEFINIDOS PELA US EPA, ALQUIL-HPAs, HPAs DE MAIOR E MENOR MASSA MOLAR E PERILENO (EM ng g ⁻¹) EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE (EM CM). (*) SEM CONSIDERAR OS NATURAIS PERILENO E RETENO.....	49
FIGURA 12 - GRÁFICO DAS RAZÕES UTILIZADAS NESTE ESTUDO PARA POSSÍVEL IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM DOS HPAs NA BAÍA DE GUARATUBA.	61
FIGURA 13 – ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS ENTRE AS DIFERENTES CLASSES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	63
FIGURA 14 - MÉDIA DA DISTRIBUIÇÃO DE <i>n</i> -ALCANOS NA COLUNA SEDIMENTAR.....	66

FIGURA 15 - PERFIL DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS: <i>n</i> -ALCANOS TOTAIS, ALIFÁTICOS TOTAIS E ALIFÁTICOS RESOLVIDOS EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE.....	69
FIGURA 16 - PERFIL DAS RAZÕES IPC, MCNR/ <i>n</i> -ALCANOS TOTAIS E MCNR/AHs RESOLVIDOS EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE.	73
FIGURA 17 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	75
FIGURA 18 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS ENTRE TODAS AS VARIÁVEIS ANALISADAS.....	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - POPULAÇÃO TOTAL E TAXAS DE URBANIZAÇÃO PARA OS MUNICÍPIOS DE GUARATUBA E MATINHOS.....	16
TABELA 2 – RECUPERAÇÕES MÍNIMAS, MÁXIMAS, MÉDIAS E DESVIO-PADRÕES DOS PADRÕES SUBROGADOS OBTIDOS PARA HAs E HPAs.....	39
TABELA 3 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE GRANULOMETRIA (DIÂMETRO MÉDIO, CLASSE, SELEÇÃO, % AREIAS E % FINOS).....	41
TABELA 4 - PORCENTAGEM DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E NITROGÊNIO TOTAL.....	42
TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS ANALISADOS NESTE ESTUDO.....	46
TABELA 6 - PARÂMETROS E RAZÕES ENVOLVENDO OS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	48
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA E MÁXIMA ENCONTRADA NESTE ESTUDO EM COMPARAÇÃO AOS GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS ESTABELECIDOS PELA NOAA, CCME E CONAMA.....	50
TABELA 8 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA E MÁXIMA DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PRIORITÁRIOS OBSERVADOS NESTE ESTUDO EM COMPARAÇÃO AOS LIMITES INDICATIVOS DE QUALIDADE DO SEDIMENTO DEFINIDOS PELA NOAA, CCME E CONAMA.....	51
TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA E MÁXIMA DA Σ HPAs DE MENOR E MAIOR MASSA MOLAR NÃO SUBSTITUÍDOS EM COMPARAÇÃO A GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS DA NOAA E CCME.....	52
TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES ESTUDADOS NO MUNDO.....	54
TABELA 11 - RAZÕES ENVOLVENDO OS HPAs UTILIZADOS NESTE ESTUDO.....	60
TABELA 12 - CONCENTRAÇÕES DOS <i>n</i> -ALCANOS, PRISTANO E FITANO ANALISADOS NESTE ESTUDO.....	67
TABELA 13 - PARÂMETROS DE SOMA E RAZÕES ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	68

TABELA 14 - CONCENTRAÇÕES DE HAs TOTAIS E <i>n</i> -ALCANOS TOTAIS EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES E EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM ESTUDOS REALIZADOS NO MUNDO.	71
TABELA 15 - RAZÕES ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS UTILIZADAS NESTE ESTUDO.....	70
TABELA 16 – CORRELAÇÕES DE PEARSON (R) ENTRE AS VARIÁVEIS ANALISADAS.....	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 ASPECTOS HISTÓRICOS DO ENTORNO DA BAÍA DE GUARATUBA	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 HIDROCARBONETOS	20
2.1.1 Hidrocarbonetos alifáticos (HAs)	21
2.1.1.1 <i>n-Alcanos</i>	21
2.1.1.2 <i>Alcanos isoprenóides</i>	22
2.1.2 Mistura complexa não resolvida (MCNR)	23
2.1.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	24
2.1.3.1 <i>HPAs de menor massa molar</i>	27
2.1.3.2 <i>HPAs de maior massa molar</i>	28
2.1.3.3 <i>HPAs naturais</i>	29
3 OBJETIVOS	31
3.1 OBJETIVO GERAL	31
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
4 ÁREA DE ESTUDO	31
5 MATERIAL E MÉTODOS	34
5.1 AMOSTRAGEM	35
5.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	35
5.3 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (SM).....	35
5.4 TAXA DE SEDIMENTAÇÃO	36
5.5 DETERMINAÇÃO DE HPAs E HAs	37
5.6 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E NITROGÊNIO TOTAL (NT)	39
5.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS.....	40

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1 GRANULOMETRIA.....	40
6.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E NITROGÊNIO TOTAL (NT)	41
6.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs).....	42
6.3.1 Razões diagnósticas envolvendo HPAs.....	58
6.3.2 Análise de componentes principais (ACP) dos HPAs	63
6.4 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (AHs).....	64
6.4.1 Razões diagnósticas envolvendo os HAs	70
6.4.2 Análise de componentes principais (ACP) dos HAs.....	75
6.5 INTEGRAÇÃO DAS VARIÁVEIS ANALISADAS.....	76
7 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

As zonas costeiras concentram uma parcela significativa da população mundial, já que constituem espaços estratégicos para a realização de atividades como implantação de complexos portuários e industriais, navegação, pesca, aquicultura, agricultura, lazer e turismo (BOULOUBASSI; FILLAUX; SALIOT, 2001; RODRIGUES; ABESSA; MACHADO, 2013).

Nestas áreas encontram-se ecossistemas de grande importância ecológica, como manguezais e estuários, os quais devido à pressão exercida pelas ações antrópicas estão sujeitos a alterações ambientais, resultantes principalmente da introdução de substâncias orgânicas e inorgânicas, de resíduos sólidos, degradação e exploração excessiva dos recursos naturais disponíveis nestes locais.

Os estuários compreendem feições semifechadas de transição entre o continente e o oceano, sendo que a formação da maioria está relacionada com períodos de regressão e transgressão do nível do mar, em decorrência a inundações de vales fluviais (RIDGWAY; SHIMMIELD, 2002). Agem como reservatório final para muitos materiais derivados de fontes naturais e antrópicas (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). A sua hidrodinâmica é governada através da interação entre processos geomorfológicos (profundidade, geometria), meteorológicos (vento, ondas, precipitação), de descarga fluvial, e astronômica (marés). São redutores importantes de diversidade biológica, pois servem como berçário natural para diversas espécies aquáticas (RIDGWAY; SHIMMIELD, 2002), tornando este ambiente relevante ambientalmente.

Os hidrocarbonetos são componentes abundantes no material orgânico de regiões costeiras (WANG et al., 2015). Esta classe de compostos pode ser utilizada para identificar a origem da matéria orgânica em uma determinada área eleita para estudo, e a discriminação entre as fontes exige o uso de marcadores geoquímicos, os quais são compostos que mantêm a assinatura de suas origens e modificações estruturais que ocorreram durante o seu transporte (MEDEIROS et al., 2005).

Uma vez encontrados nos meios aquosos, esses compostos podem persistir por longos períodos de tempo, e por conta da sua baixa solubilidade em água e natureza hidrofóbica tendem a se associar ao material particulado em suspensão,

sendo posteriormente depositados e incorporados aos sedimentos de fundo (TOLOSA et al., 2004).

Os sedimentos correspondem a uma das ferramentas mais importantes em estudos ambientais, pois são considerados sumidouros da matéria orgânica de origem natural e antrópica (MEDEIROS; BÍCEGO, 2004). Podem também preservar o histórico ambiental de bacias sedimentares, auxiliando no entendimento das mudanças ambientais numa escala de tempo (SANDERS et al., 2006).

Testemunhos sedimentares são arquivos naturais de fácil acesso que podem auxiliar na construção de históricos de contaminação em sistemas aquáticos (JOHANNESSEN; MACDONALD, 2012), já que a determinação da atividade radioativa de radionuclídeos como ^{137}Cs e o ^{210}Pb permite estimar a idade de pacotes sedimentares de deposição recente (PANDIT et al., 2014).

Neste trabalho utilizamos um registro sedimentar coletado na Baía de Guaratuba, estuário localizado na porção sul do Brasil, no estado do Paraná, com a finalidade de analisar o histórico da introdução de hidrocarbonetos, sendo que as classes estudadas incluem os HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e os HAs (hidrocarbonetos alifáticos: *n*-alcanos e alcanos isoprenóides).

Este estudo é o primeiro a avaliar os níveis de HAs em um testemunho sedimentare da região, os quais são bons indicadores de introdução de óleo e da origem da matéria orgânica. Ainda, o histórico de HPAs na Baía de Guaratuba complementa informações obtidas em trabalhos desenvolvidos previamente (PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, 2010).

Em uma região que teve seu desenvolvimento acelerado a partir da década de 50 (SANDERS et al., 2006), é importante entender como ocorreu a evolução de introdução destes compostos orgânicos ao longo dos anos, já que a análise permite indicar, além de níveis de contaminação, se mudanças temporais foram significativas, entre períodos de aumento populacional ocasionado pelo crescimento urbano, por exemplo, além de permitir que os impactos gerados possam ser controlados e se possível, evitados.

1.1 ASPECTOS HISTÓRICOS DO ENTORNO DA BAÍA DE GUARATUBA

As regiões litorâneas do Paraná sempre possuíram um grande potencial para atrair atividades turísticas, principalmente devido às belezas das suas extensas faixas de praia, baías, serras e da sua vegetação densa e diversificada (SCHEUER; BAHL, 2011). As cidades, porém, foram urbanizadas sem um planejamento adequado para a ocupação (RODRIGUES; ABESSA; MACHADO, 2013), fazendo com que a zona costeira do estado se tornasse susceptível a impactos ambientais ocasionados pela pressão antrópica. As margens da Baía de Guaratuba são limitadas por dois municípios, Guaratuba, na porção sul, e Matinhos, localizada na porção nordeste.

Guaratuba foi fundada como vila no ano de 1771, contendo algumas casas (PDDI GUARATUBA, 2002). Em 1938, o município foi extinto e passou a fazer parte de Paranaguá, tendo sua autonomia restaurada somente em 1947, já para Matinhos, que também fazia parte de Paranaguá, a emancipação só ocorreu em 1968 (GUARATUBA, 2002; IPARDES, 2016).

Até meados de 1950, o desenvolvimento da região foi retardado pela falta de infraestrutura e estradas, principalmente para Guaratuba, onde o acesso era feito somente através de pequenas embarcações (PDDI MATINHOS, 2006; DER, 2016).

A comunicação com Matinhos era facilitada pela Estrada do Mar (atual PR – 407) construída em 1926 para ligar Paranaguá a costa oceânica, porém o acesso ainda era realizado através da faixa de areia (CHEMIN; ABRAHÃO, 2014; PDDI MATINHOS, 2006). Em 1948, foi aberta uma estrada entre Garuva e Guaratuba, possibilitando o tráfego de automóveis na cidade, mas esta era precária (CHEMIN; ABRAHÃO, 2014). Já na década de 1950, foi construída uma via ligando a Estrada do Mar a Matinhos (atual componente da PR – 412) (PDDI MATINHOS, 2006).

Em 1930 e 1957, duas usinas hidrelétricas foram construídas nas bases de drenagem para a Baía, e ainda na década de 1950, houve a intensificação das atividades de agricultura próxima ao interior do estuário, além da instalação de

marinas e iates clubes ao longo deste domínio (TODESCHINI, 2004; PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, 2010; PATCHINEELAM et al., 2011).

A partir de 1960, os investimentos na malha viária foram reforçados, com o intuito de interligar as cidades de cada região do estado (CHEMIN; ABRAHÃO, 2014). Neste período, linhas de *ferry boat* foram implementadas para conectar Matinhos a Guaratuba, a Estrada do Mar foi pavimentada, e no início dos anos 1970, a estrada Garuva-Guaratuba foi totalmente concluída (atual PR – 412) (PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, 2010; CHEMIN; ABRAHÃO, 2014; DER, 2016).

A criação e a melhoria das vias de transporte e acesso foram fatores fundamentais que contribuíram com aumento da ocupação na região litorânea do Paraná (FIGURA 1), funcionando como eixos indutores de desenvolvimento local (PDDI GUARATUBA, 2002; PIERRI, 2003). Essa relação pode ser observada através de indicadores de crescimento populacional e também pelas taxas de urbanização apresentadas entre 1950 e 2010 (TABELA 1).

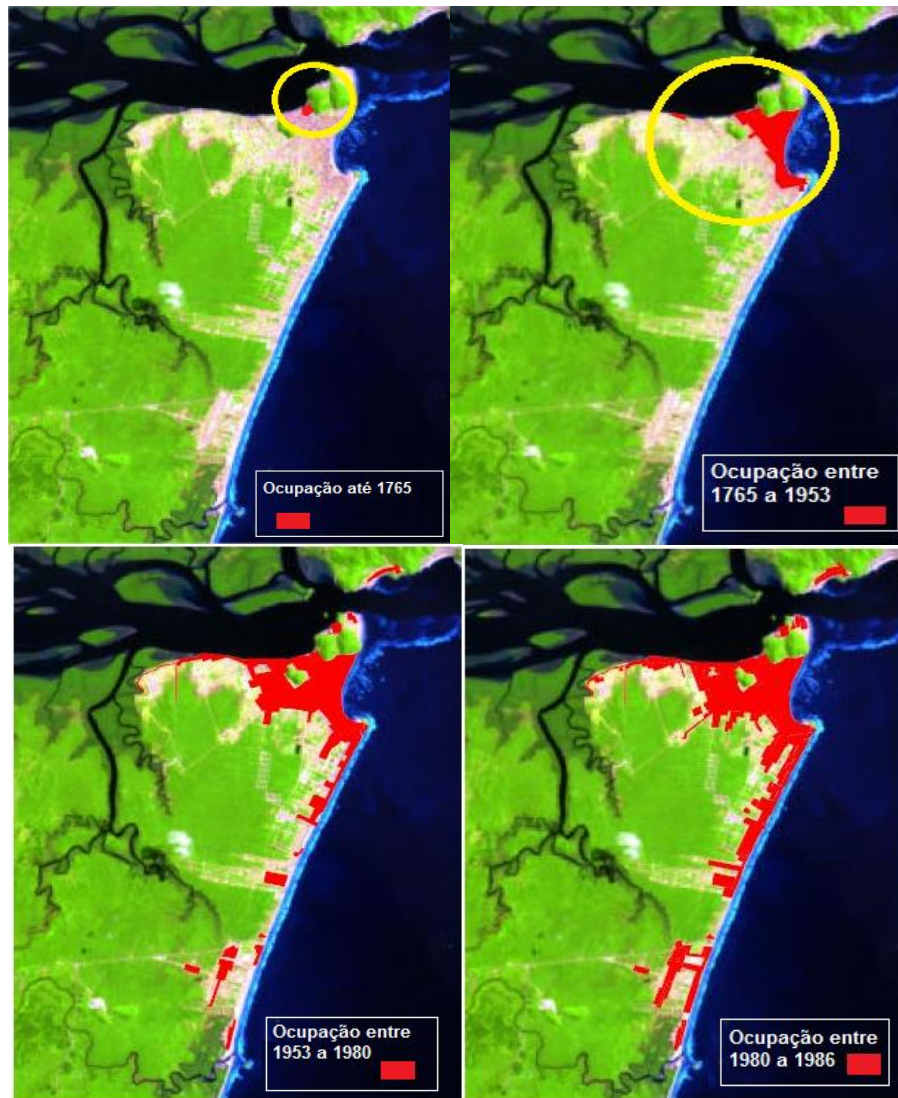
Em 1950, a população residente de Guaratuba era de 4.439 habitantes, passando a ser de 6.642 habitantes em 1960 (PIERRI et al., 2006). Já entre 1970 e 2010 a população cresceu de 9.734 a 32.095 habitantes respectivamente (PIERRI et al., 2006; IBGE, 2010). Matinhos, no período de 1970 a 2010, praticamente setuplicou a sua população, que era de 4.317 habitantes e indo a 29.228 habitantes (PIERRI et al., 2006; IBGE, 2010). A década de 1990 foi marcada principalmente pela ocorrência das ocupações irregulares e invasões de áreas (PDDI GUARATUBA, 2002).

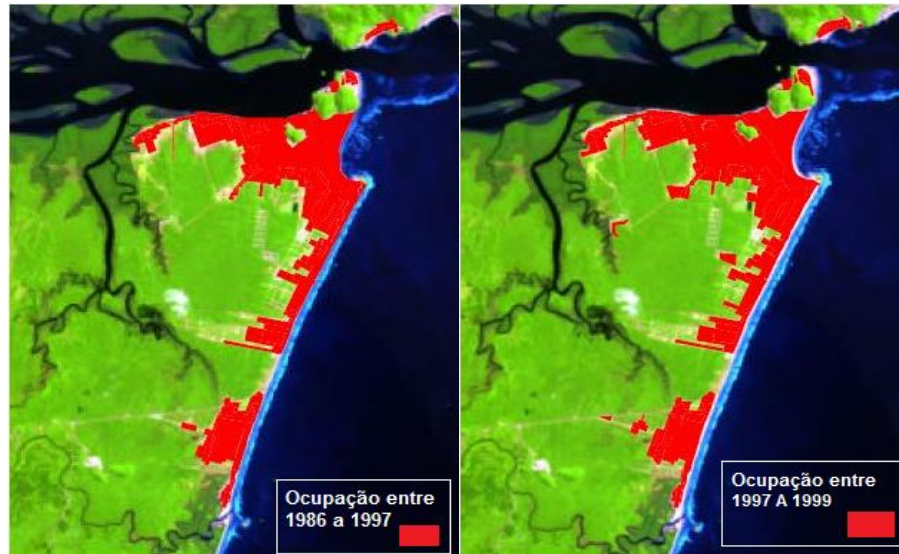
TABELA 1 - POPULAÇÃO TOTAL E TAXAS DE URBANIZAÇÃO PARA OS MUNICÍPIOS DE GUARATUBA E MATINHOS.

Ano	População total (habitantes)		Taxas urbanização (porcentagem)	
	Guaratuba	Matinhos	Guaratuba	Matinhos
1950	4.439	-	21	-
1960	6.694	-	38	-
1970	9.734	4.317	59	73
1980	12.180	5.672	67	85
1990	17.998	11.325	78	96
2000	27.257	24.184	85	99
2010	32.095	29.428	89	99

FONTE: PDDI GUARATUBA (2002); PIERRI (2003); CENSOS DEMOGRÁFICOS IBGE (1950, 1960, 1970, 1980, 1990, 2000 E 2010).

FIGURA 1 - EVOLUÇÃO DA OCUPAÇÃO TERRITORIAL NO MUNICÍPIO DE GUARATUBA DO ANO DE 1765 ATÉ 1999.





FONTE: Modificado de PDDI GUARATUBA (2002).

No que se refere às taxas de urbanização, chegaram a 85% em Guaratuba e a 99% em Matinhos, nos anos de 1970 a 2000, marcando o período de mudança de perfil ocupacional da região, onde a maior parte da população passou a se estabelecer na área urbana (PIERRI et al., 2006).

Os processos de ocupação de Guaratuba e Matinhos foram relacionados às migrações em busca de melhor renda e qualidade de vida, e ao turismo de “sol e praia”, os quais atraíram um acelerado investimento, construção imobiliária e instalação de comércio e serviços (PIERRI et al., 2006). Porém, o uso do espaço na região fluiu junto à linha de costa, sem respeito à morfologia e dinâmica dos ambientes costeiros, o que gerou problemas de degradação ambiental (PIERRI et al., 2006).

Como medidas para tentar preservar a região, a partir da década de 1980, unidades de preservação foram implantadas. Em 27 de março de 1992, foi criada pelo Decreto Estadual nº 1.234, a APA (Área de Proteção Ambiental) de Guaratuba, onde a Baía esta inserida, e que engloba parte de outros municípios localizados nas proximidades, como Matinhos, Tijucas do Sul, São José dos Pinhais, Morretes e Paranaguá (IAP, 2006). Duas unidades de conservação de proteção integral também foram estabelecidas nos limites da APA: o Parque Estadual do Boguaçu, de 1998, e; o Parque Nacional Saint-Hilaire/Lange, de 2001 (IAP, 2006; PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, 2010).

Atualmente a Baía de Guaratuba sofre pressão antrópica em quase toda a sua extensão, devido à especulação imobiliária e o turismo, principalmente na porção leste próximo a desembocadura, e no período de verão, onde a população pode atingir aproximadamente 400 mil habitantes, incluindo residentes e turistas, além do aumento no número de pequenas embarcações circulando na Baía (PIERRI, 2003; KOLM; SANTOS; SAUTTER, 2007; PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, 2010).

Outras atividades como a pesca e a aquicultura são praticadas na Baía (RODRIGUES; ABESSA; MACHADO, 2013). A agricultura ainda tem grande importância econômica, como demonstrado por Kantek; Sautter; Michaliszyn, (2009) que listaram comunidades no entorno da baía que desenvolvem a prática, como: a Pedra Branca do Araraquara e a do Cubatão (monocultura da banana); a comunidade Limeira (criação do gado, cultivo de banana e palmito), e; as comunidades Cabaraquara e do Parati (práticas extrativistas).

De acordo com Kolm; Santos; Sautter, (2007), o desflorestamento, extração clandestina de recursos naturais e utilização inadequada de agroquímicos também ocorrem. Sanders et al. (2006) analisou amostras de um testemunho coletado em 2004 e encontrou um aumento do fluxo de mercúrio na Baía nos últimos 70 anos, deduzindo que a causa mais provável desse enriquecimento foi a utilização para a agricultura. Por outro lado, Combi et al. (2013) encontrou concentrações baixas de compostos organoclorados ao longo de um testemunho coletado em 2010 e cobrindo os últimos 90 anos, com valores comparáveis aos encontrados em regiões remotas e a áreas consideradas preservadas.

Considerando o contexto histórico ao qual a Baía de Guaratuba está inserida, as possíveis fontes de hidrocarbonetos ao longo do período estudado podem ser derivadas das cidades de Guaratuba e Matinhos (tanto por atividades agrícolas quanto as introduções de dejetos domésticos e industriais), dos iates clubes, marinas e balsas, os quais podem introduzir óleo diretamente ao estuário, e das estradas, através da queima de combustíveis fósseis, sendo a introdução proveniente de via atmosférica ou drenagem urbana.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HIDROCARBONETOS

Hidrocarbonetos consistem em moléculas formadas por átomos de carbono e hidrogênio, que ocorrem tanto naturalmente quanto proveniente de atividades antrópicas.

Os hidrocarbonetos são os principais constituintes do petróleo e seus derivados, os quais são inseridos nos sistemas aquáticos através da descarga fluvial, por atividades industriais, refinarias, transporte marítimo, eliminação de esgoto, acidentes envolvendo derramamento de óleo, por via atmosférica através de queimas de combustíveis fósseis e incinerações (NEFF, 1979; VOLKMAN et al., 1992; BOULOUBASSI; FILLAUX; SALIOT, 2001).

Os hidrocarbonetos de origem natural são provenientes de plantas terrestres, animais, bactérias, macroalgas, microalgas, erupções vulcânicas e escapes naturais de óleo através de fendas oceânicas (VOLKMAN et al., 1992).

Apesar das propriedades físico-químicas variarem entre compostos individuais, os hidrocarbonetos geralmente possuem características como, alta estabilidade química, baixa solubilidade e natureza hidrofóbica, com tendência a se associar ao material particulado em suspensão, sendo depositados e incorporados aos sedimentos de fundo (BOULOUBASSI; FILLAUX; SALIOT, 2001; TOLOSA et al., 2004).

Os processos que ocorrem entre a interface coluna d'água, sedimento e material particulado em suspensão determinam o destino final do composto orgânico, sendo que a adsorção destes nas partículas irá depender tanto das propriedades do hidrocarboneto e da sua concentração quanto do próprio sedimento e da quantidade de material orgânico presente neste (BIGUS; TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2014). Ainda, os hidrocarbonetos podem ser afetados por processos químicos e físicos, como biodegradação, bioconcentração na biota e resuspensão quando já encontrados no sedimento (BIGUS; TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2014).

Hidrocarbonetos são alvos constantes de investigações científicas em diversas regiões do planeta, principalmente porque as introduções crônicas e derrames de petróleo e seus derivados contribuem para a degradação de habitats e

da biota marinha (COMMENDATORE et al., 2012). Muitos trabalhos analisando hidrocarbonetos em testemunhos sedimentares foram desenvolvidos (YUNKER et al., 1999; PENG et al., 2008; WU et al., 2001; MARTINS et al., 2010), principalmente com o intuito de diferenciar fontes de matéria orgânica e associá-las a atividades antrópicas, tanto em regiões consideradas preservadas quanto em áreas já urbanizadas.

2.1.1 Hidrocarbonetos alifáticos (HAs)

Os HAs são uma classe de compostos com características de baixa polaridade e ausência de anéis aromáticos em sua estrutura (MARTINS, 2005). Essa classe abrange grupos como os *n*-alcanos, alcanos isoprenóides e cicloalcanos, incluindo os biomarcadores esteranos e hopanos (TOLOSA et al., 2004; MARTINS, 2005).

A análise de HAs pode ser utilizada para identificar derramamentos de óleo e fornecer informações adicionais sobre fontes de hidrocarbonetos, já que estas podem ser naturais ou antrópicas (ABOUL-KASSIM; SIMONEIT, 1996; TOLOSA et al., 2004).

2.1.1.1 *n*-Alcanos

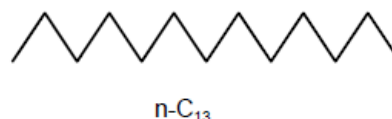
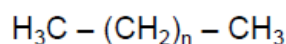
Os *n*-alcanos são HAs de ligação simples e com ausência de ramificações (FIGURA 2). Os *n*-alcanos entre $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{35}$ são amplamente distribuídos em sedimentos (READMAN et al., 2002). Esta classe de compostos é relacionada a introduções naturais, sendo associados à origem terrestre e marinha, mas são também indicadores de introdução de petróleo e seus derivados.

A distribuição de *n*-alcanos de origem antrópica é marcada pela não predominância de compostos com números ímpares ou pares de átomos de carbonos, enquanto que a distribuição na maioria das fontes marinhas e de plantas superiores é marcada por cadeias com número ímpar de átomos de carbono (VOLKMAN et al., 1992). Ao diferenciar as fontes utilizando este conceito, é necessária cautela já que há evidência de compostos naturais onde não ocorre a

predominância de cadeias pares ou ímpares, sendo indispensável utilizar outros parâmetros para confirmar a origem (VOLKMAN et al., 1992).

Cadeias curtas de *n*-alcanos, como *n*-C₁₅ e *n*-C₁₇, podem ser abundantes devido à introdução por microalgas e cianobactérias (VOLKMAN et al., 1992). O C₁₇ é comumente tido como o principal *n*-alcano proveniente de organismos marinhos (GEARING et al., 1976). Portanto, cadeias curtas são relacionadas à origem marinha. Já hidrocarbonetos de origem terrestre tendem a apresentar cadeias longas, com *n*-alcanos associados às ceras cuticulares de plantas vasculares, as quais possuem compostos de maior massa molar e com predomínio de cadeias ímpares entre *n*-C₂₃ a *n*-C₃₃, sendo que os compostos *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁ são os mais abundantes (SALIOT et al., 1991; VOLKMAN et al., 1992).

FIGURA 2 - ESTRUTURA BÁSICA DOS *n*-ALCANOS.



FONTE: MARTINS (2001).

2.1.1.2 Alcanos isoprenóides

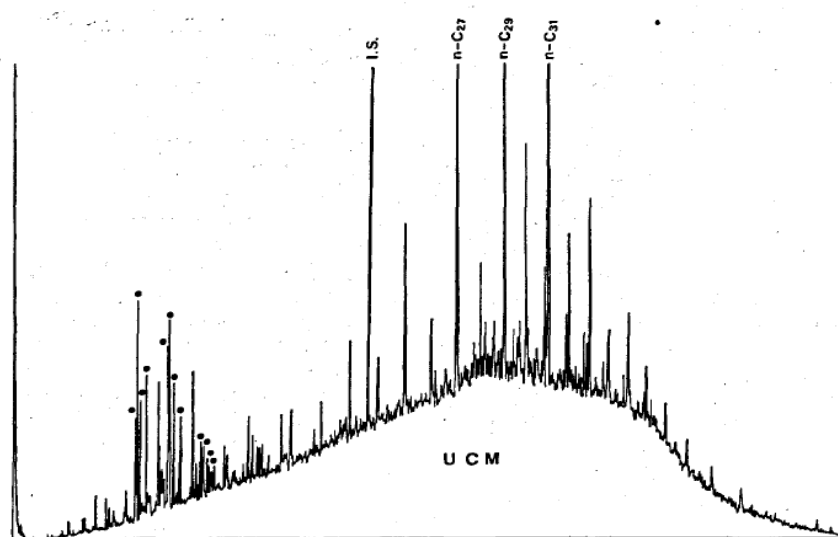
Os alcanos isoprenóides (FIGURA 3) correspondem a uma classe de HAs com cadeias ramificadas e estruturas moleculares derivadas do isopreno, sendo o pristano (C₁₉) e o fitano (C₂₀) comumente detectados nos sedimentos marinhos e considerados como bons indicadores de introdução de petróleo e derivados (READMAN et al., 2002).

Ambos os compostos pristano e fitano podem ocorrer naturalmente, sendo que o primeiro pode ter origem através da introdução de lipídeos do zooplâncton e o segundo pode ocorrer nos lipídeos de arqueobactérias (VOLKMAN et al., 1992). Ainda, podem ser derivados a partir da degradação do fitol, um álcool presente na

utilizada para indicar poluição por petróleo ou por combustíveis fósseis (WANG et al., 2015), já que a maior parte dos hidrocarbonetos presentes na mistura são relacionados a estes produtos.

Se as concentrações de HAs forem baixas (isto é $< 10 \mu\text{g g}^{-1}$) e outros parâmetros não indicarem fontes petrogênicas de hidrocarbonetos, é possível que a MCNR seja associada à degradação bacteriana, porém, o aporte de matéria orgânica deverá ser significativo (VENKATESAN; KAPLAN, 1982; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). Além disso, se compostos na faixa de menor massa molar como o pristano e heptadecano forem detectados, a origem poderá ser marinha, provavelmente derivada do plâncton (VENKATESAN; KAPLAN, 1982; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

FIGURA 4 - EXEMPLO DE AMOSTRA COM A PRESENÇA DE MCNR.



FONTE: BOULOUBASSI; SALIOT (1993).

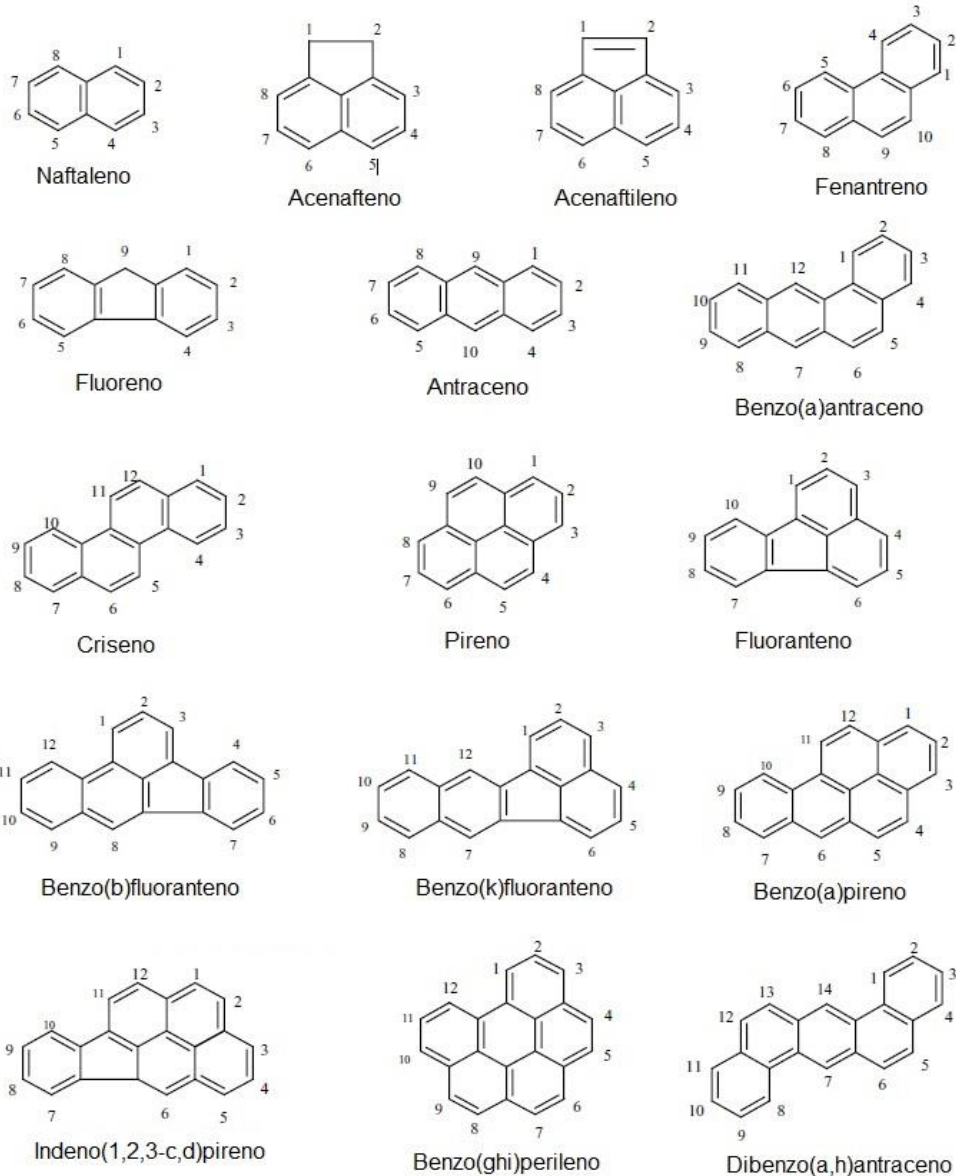
2.1.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os HPAs são compostos orgânicos constituídos por dois ou mais anéis aromáticos condensados, sendo que o naftaleno é o componente mais simples do grupo (BOEHM, 2006). Possuem baixa volatilidade e alta massa molar (OU et al., 2004). Os anéis aromáticos podem apresentar grupos alquil (Alquil-HPAs), ou ainda apresentar elementos como enxofre, nitrogênio e oxigênio, porém estes não são mais considerados hidrocarbonetos e apenas são discutidos em conjunto por serem detectados através das mesmas técnicas analíticas (BÍCEGO et al., 2008). O dibenzotiofeno é um exemplo de composto contendo enxofre em sua composição, e C₁ naftaleno e C₂ pireno são exemplos de alquil-HPAs (BOEHM, 2006).

Os HPAs podem entrar no meio ambiente através de fontes locais, como descarga de efluentes municipais e industriais, por aportes regionais, através do escoamento fluvial, e contribuições globais, provenientes do transporte de partículas a grandes distâncias (NEFF, 1979; BOEHM, 2006). São primeiramente associados às fontes antrópicas, apesar de possuírem também origem natural. Dentre os hidrocarbonetos, são os mais tóxicos para os ecossistemas (BÍCEGO et al., 2008), devido a algumas características como a alta toxicidade, resistência à degradação, persistência, capacidade de biomagnificar e bioacumular na biota, o que os tornam de extrema importância para o estudo dos ambientes costeiros.

Devido a estes aspectos, uma lista contendo 16 HPAs (FIGURA 5) foi definida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency* – US EPA) como prioritários para estudos de monitoramento ambiental.

FIGURA 5 - LISTA DOS 16 HPAS PRIORITÁRIOS DEFINIDOS PELA US EPA.



FONTE: Modificado de Yan et al. (2004).

De acordo com o modo de introdução ao ambiente, os HPAs podem ser divididos em: (i) petrogênicos, os quais são relacionados ao derrame de petróleo (óleo cru e derivados) seja acidentalmente ou por infiltrações naturais; (ii) pirolíticos, formados em processos de alta temperatura (gerados naturalmente ou por ação antrópica), como queima de combustíveis fósseis (carvão, óleo), ou queima de material orgânico (madeira, vegetação); (iii) biogênicos, provenientes de processos

biológicos ou pelo estágio inicial da diagênese no sedimento marinho (PAGE et al., 1999; BOEHM, 2006).

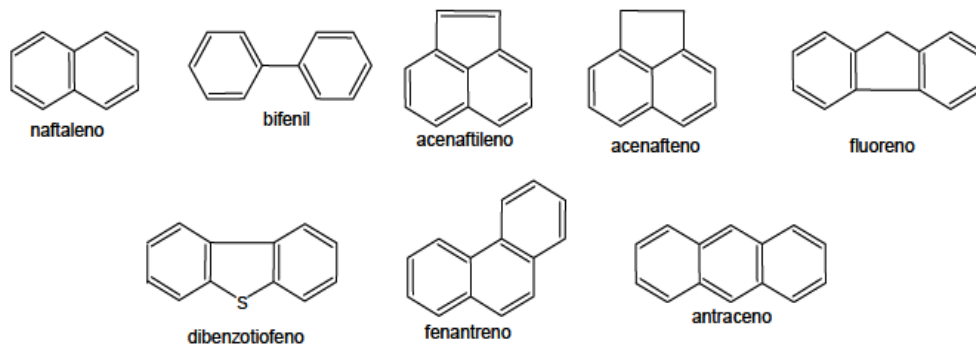
Os HPAs também podem ser classificados, de acordo com as características de suas estruturas moleculares, ou seja, quantidade de anéis aromáticos, sendo divididos em HPAs de menor e maior massa molar.

2.1.3.1 HPAs de menor massa molar

Os HPAs de menor massa molar ($< 200 \text{ g mol}^{-1}$) possuem de 2 a 3 anéis aromáticos em sua estrutura química (FIGURA 6). São estudados em avaliações por apresentarem toxicidade aguda a organismos aquáticos (NEFF, 1979).

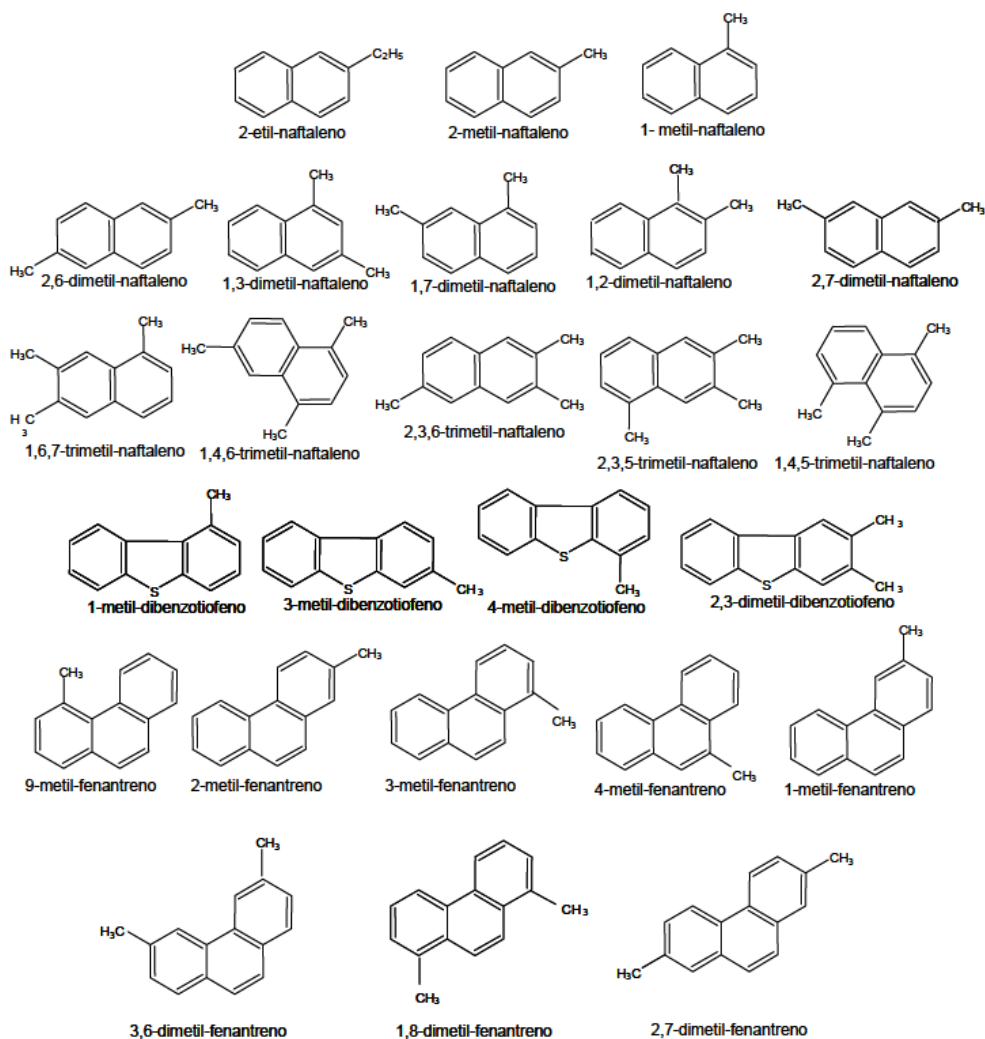
Nesse grupo são comuns os HPAs alquilados (FIGURA 7), associados a introduções petrogênicas (BOEHM, 2006). Já os HPAs de menor massa molar não substituídos por um grupo alquil são relacionados tanto a fontes petrogênicas quanto a pirolíticas, apesar de serem mais abundantes na primeira (YUNKER; MACDONALD, 2003). O fenantreno, por exemplo, é um HPA não substituído de origem tanto petrogênica quanto pirolítica, ou seja, fontes mistas (BOEHM, 2006).

FIGURA 6 - ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS HPAs DE MENOR MASSA MOLAR.



FONTE: MARTINS (2005).

FIGURA 7 - ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS ALQUIL-HPAs DE MENOR MASSA MOLAR.



FONTE: MARTINS (2005)

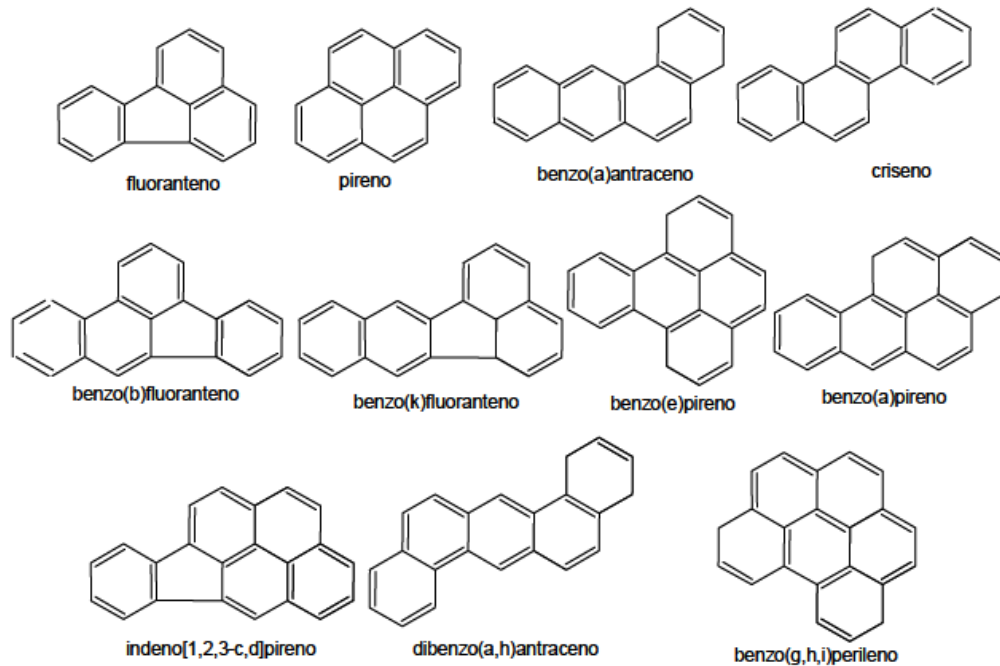
2.1.3.2 HPAs de maior massa molar

Os HPAs de maior massa molar ($\geq 202 \text{ g mol}^{-1}$) possuem de quatro a seis anéis aromáticos em sua estrutura química (FIGURA 8). São principalmente relacionados a fontes pirolíticas, porém, se não houver fontes de processos de combustão na região analisada podem ser provenientes de fontes petrogênicas, desde que alquil-HPAs sejam detectados em altas concentrações (BOEHM, 2006). Em comparação aos HPAs de menor massa molar, não há predominância de compostos alquilados (WANG; FINGAS; PAGE, 1999).

Esses compostos são altamente resistentes à biodegradação, pois tendem a uma maior interação com o material particulado em geral em comparação a HPAs de

origem petrogênica, dificultando a ação das bactérias (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). Além disso, possuem propriedades cancerígenas e mutagênicas, sendo que a maior parte dos compostos encontrados na lista dos 16 HPAs prioritários definida pela US EPA encontram-se nesta categoria.

FIGURA 8 - ESTRUTURA DOS PRINCIPAIS HPAs DE MAIOR MASSA MOLAR.



FONTE: MARTINS (2005).

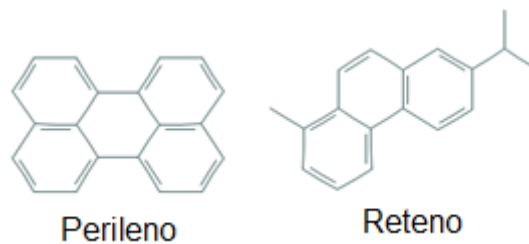
2.1.3.3 HPAs naturais

O perileno e o reteno são os principais HPAs associados à origem natural (FIGURA 9). O perileno contém 5 anéis aromáticos em sua estrutura química, e é produzido através da diagênese recente da matéria orgânica no sedimento (BOEHM, 2006). É ausente ou encontrado em baixas concentrações em ambientes bem oxigenados, sendo mais abundante em sedimentos anóxicos, além de que regiões de alta produtividade como áreas de ressurgência e estuários podem favorecer a formação e preservação de perileno (VENKATESAN, 1988; SILLIMAN; MEYERS; EADIE, 1998; BOEHM, 2006).

O perileno é proveniente de diversas fontes, como marinha (diatomáceas), terrestre (detritos de plantas e insetos) e antrópica (em ambientes óxicos pode ser

relacionado à fontes pirolíticas) (VENKATESAN, 1988; SILLIMAN; MEYERS; EADIE, 1998). O reteno é formado durante a queima de material proveniente de coníferas e geralmente é utilizado como marcador da diagênese de material orgânico destas fontes, porém pode também ser relacionado à origem biogênica (plantas terrígenas e algas marinhas), principalmente em sedimentos onde a contribuição dessa fonte é abundante (WEN et al., 2000; NOTAR; LESKOVSEK; FAGANELI, 2001).

FIGURA 9 - ESTRUTURA DOS HPAs DE ORIGEM NATURAL (PERILENO E RETENO)



FONTE: Modificado de PUBCHEM (2016).

2.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E NITROGÊNIO TOTAL (NT)

O carbono orgânico total (COT) e o nitrogênio total (NT) são ferramentas elementares que auxiliam na identificação das fontes de matéria orgânica em estudos ambientais. O carbono é abundante em todas as moléculas orgânicas e o nitrogênio é um constituinte fundamental da estrutura das proteínas (MARTINS, 2005).

O nitrogênio inorgânico é encontrado em baixas concentrações na maioria dos sedimentos marinhos, enquanto o nitrogênio orgânico é mais abundante, exceto em locais onde ocorre baixa concentração de matéria orgânica (COT < 0,3 %) (MEYERS; TERANES, 2001). Portanto, uma correlação linear entre os teores de carbono orgânico e nitrogênio total pode indicar que o nitrogênio possui natureza orgânica (KAO; LIN; LIU, 2003).

A matéria orgânica proveniente das algas marinhas é caracterizada pela ausência de celulose e alto teor de proteínas, ou seja, é rica em nitrogênio, enquanto o material oriundo de plantas terrestres vasculares é rico em celulose e pobre em nitrogênio (MEYERS, 1994; MEYERS; TERANES, 2001). A razão COT/NT pode indicar qual fonte de matéria orgânica é mais abundante nos sedimentos marinhos,

sendo que contribuições de algas marinhas resultam em valores entre 4 e 10, e plantas vasculares levam a valores maiores ou iguais a 20 (MEYERS, 1994; MEYERS; TERANES, 2001).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Determinar as concentrações e avaliar a distribuição temporal de hidrocarbonetos em amostras de um testemunho sedimentar coletado na Baía de Guaratuba, PR.

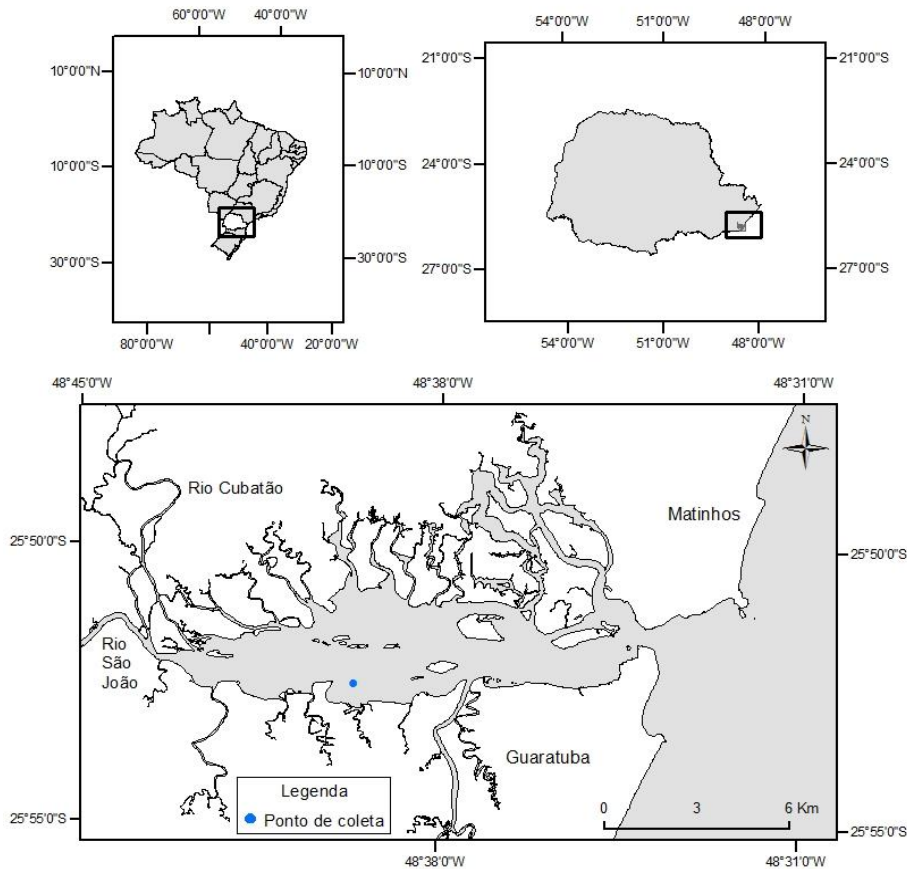
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as principais fontes de introdução de hidrocarbonetos para a Baía de Guaratuba, PR.
- Associar as principais variações das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos com um possível incremento das atividades humanas na região da Baía de Guaratuba, PR.

4 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende a Baía de Guaratuba (FIGURA 10), um sistema estuarino localizado na porção sul do estado do Paraná, entre as coordenadas de 25°51'S e 48°38'W (RODRIGUES; ABESSA; MACHADO, 2013).

FIGURA 10 - MAPA DA BAÍA DE GUARATUBA, PR. ÁREA UTILIZADA PARA ESTUDO.



A planície litorânea Paranaense possui, no sentido norte-sul, 105 km de extensão, tendo seus limites definidos a leste pelo Oceano Atlântico e a oeste pelas montanhas da Serra do Mar (BIGARELLA, 2001; NOERNBERG et al., 2008). Apesar de ser um dos menores litorais do Brasil, em extensão, engloba além da Baía de Guaratuba, o Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), ambos formados por processos de transgressão marinha (BIGARELLA, 2001).

A Baía de Guaratuba possui cerca de 50 km² de área total, prolongando-se a leste por 15 km e se interligado ao Oceano Atlântico através de uma estreita desembocadura rochosa de 500 m. Essa é a região mais profunda da baía,

chegando a profundidades máximas de aproximadamente 30 m (MARONE et al., 2006). É caracterizada como um corpo aquoso raso, com profundidade média de 3 m e ocorrência de bancos de areia e baixios em aproximadamente 24% de sua área, além de serem encontradas diversas ilhas ao longo do estuário (BIGARELLA, 2001; MARONE et al., 2006; MIZERKOWSKI et al., 2012).

A maré e a descarga fluvial foram definidas por Marone et al. (2006) como as principais forçantes hidrodinâmicas para a Baía de Guaratuba, sendo a primeira, com maior influência. O regime de marés, de acordo com os mesmos autores, é predominantemente semi-diurno e o ambiente na maior parte do tempo possui amplitudes características de micro-marés (1,5 m na maré alta e 0,65 m na baixa), podendo ocorrer alterações em situações de tempestades.

Outro aspecto hidrodinâmico segundo Marone et al. (2006), é o ciclo de maré vazante ser mais curto e intenso que o de enchente, a qual levará um tempo maior para preencher o estuário em um prisma de maré. A velocidade máxima das correntes na seção média da baía é de $2,68 \text{ m s}^{-1}$ e de $2,30 \text{ m s}^{-1}$ na desembocadura, e o tempo de residência da água é de aproximadamente 9 dias (MARONE et al., 2006).

Na porção oeste, deságuam dois rios principais que contribuem consideravelmente com o aporte de água doce para a baía, sendo os rios Cubatão e o São João, originados nas montanhas adjacentes (ZANLORENZI; CHAVES, 2011), e que em conjunto apresentam um escoamento médio de $80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (MARONE et al., 2006). Há outros rios menores, como os Rios Pinheiros, Boguaçu e Parati, este último localizado no eixo norte-sul da baía, onde fazendas de cultivo de ostras estão instaladas (SANTOS; KOLM; SAUTTER, 2008; TIBIRIÇA; MAFRA, 2015).

O diâmetro médio dos sedimentos da baía de Guaratuba é composto praticamente por areias, sendo: (i) 32% de frações de areias finas, estas predominando no fundo do estuário e distribuindo-se desde o interior até próximo a desembocadura; (ii) 28% de areias muito finas, encontradas principalmente na margem sul, (iii) 22% de siltes grossos presentes na margem norte e estas duas últimas frações em conjunto predominando na região mediana da baía, (iv) 10% de areias grossas e médias, encontradas na foz dos rios São João e Cubatão e na desembocadura da baía, caracterizando regiões de alta energia hidrodinâmica, e; (v)

8% de siltes médios (ZEM, 2005). Sedimentos de fração fina foram também verificados por Cotovicz Jr et al. (2014) nas áreas superiores e nas laterais do setor central da baía, próximo aos manguezais. A tendência, do ponto de vista geológico, é de colmatação completa da região, devido ao intenso processo de entulhamento (BIGARELLA, 2001).

O clima da região, de acordo com a classificação de Köppen, é do tipo Cfa: subtropical úmido e mesotérmico, com temperaturas superiores a 22 °C no verão e inferiores a 18 °C no inverno, com as maiores taxas de pluviosidade identificadas nos meses de verão (entre 800 a 900 mm - dezembro, janeiro e fevereiro), e sem uma estação seca definida (IAPAR, 2000). Os ventos predominantes na região são de ENE, E, ESSE e SE, em média chegando a 4 m s⁻¹, sendo influenciado pela alta pressão do Atlântico Sul e por sistemas frontais (NOERNBERG et al., 2008).

As margens interiores do estuário, principalmente na porção norte, possuem florestas de manguezais bem desenvolvidas, sendo encontradas espécies de *Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* e *Avicennia schauriana*, vegetação típica de zonas costeiras subtropicais (KOLM; SANTOS; SAUTTER, 2007; SANTOS; KOLM; SAUTTER, 2008; SANDERS et al., 2012). Também é abundante a gramínea *Spartina alterniflora*, conhecida como praturá (ZANLORENZI; CHAVES, 2011).

Na porção média da baía, de acordo com Mizerkowski et al. (2012), encontra-se a zona de mistura, caracterizada pela alta turbidez e concentração de clorofila-a, indicando que esta é a região mais produtiva do estuário, devido a influência do material drenado das margens, o qual pode promover enriquecimento de nutrientes e melhorar as condições para o crescimento do fitoplâncton.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 AMOSTRAGEM

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas em novembro de 2010 e previamente analisadas para os PCBs (bifenilas policloradas) e para os POCs (pesticidas organoclorados) por Combi et al. (2013). Estes autores coletaram quatro testemunhos de 50 cm de comprimento e diâmetro de 70 mm em um mesmo ponto, um ao lado do outro, sendo dois com canos de alumínio para a análise dos compostos orgânicos, um cano de PVC para a medição da susceptibilidade magnética e um cano de acrílico para a análise granulométrica.

Após a etapa de amostragem, os testemunhos foram seccionados em intervalos de 2 cm, e as amostras resultantes armazenadas a - 20°C, liofilizadas, maceradas e colocadas em frascos de vidro previamente descontaminados, para posterior análise laboratorial.

5.2 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica foi realizada por Combi et al. (2013) utilizando o método de peneiramento a seco e posteriormente o analisador de partículas a laser modelo CILAS 1064 L (CILAS, France). Os parâmetros estatísticos de tamanho dos grãos foram analisados através do *software* Sysgan 3.0 (CAMARGO, 2005).

5.3 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA (SM)

A susceptibilidade magnética é um parâmetro que pode auxiliar na escolha de perfis sedimentares mais significativos dentro de uma área de estudo (MARTINS et al., 2007; MARTINS; FIGUEIRA, 2008). A variação dos valores de susceptibilidade magnética no perfil sedimentar pode sugerir mudanças nos processos deposicionais (COMBI et al., 2013), porém, se esta variação for baixa, pode indicar que as taxas de sedimentação constantes e baixa mobilidade das camadas sedimentares (HANESCH; SCHOLGER, 2002).

A susceptibilidade magnética foi mensurada utilizando um medidor Bartington MS-2C (Bartington, Oxford, Reino Unido) equipado com um sensor de 90 mm de diâmetro (COMBI et al., 2013). A análise foi realizada no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP) por Combi et al. (2013). Os valores obtidos variaram entre 15 e 19 10^{-5} SI (média = 17 ± 1 em 10^{-5} SI) para o testemunho T3 (COMBI et al., 2013). Devido à baixa variação dos valores ao longo da coluna, esta foi considerada de boa qualidade para análise dos compostos orgânicos, já que processos de mistura entre camadas sedimentares provavelmente não ocorreram ao longo do período investigado.

5.4 TAXA DE SEDIMENTAÇÃO

A taxa de sedimentação foi determinada através da medida da atividade radioativa do chumbo-210 (^{210}Pb), um isótopo instável do chumbo que ocorre naturalmente no ambiente. A meia vida de aproximadamente 22 anos faz deste elemento uma boa ferramenta para avaliar processos de sedimentação que ocorreram durante os últimos 100 anos (ZUO; EISMA; BERGER, 1991).

A atividade do ^{210}Pb foi determinada através de espectrometria por raios gama, utilizando o espectrômetro de modelo EG&C ORTEC, e o detector de Ge hiperpuro modelo GXM25190P (ORTEC, Oak Ridge, TN, EUA) (COMBI et al., 2013).

O modelo utilizado para estimar a taxa de sedimentação foi o CIC (*constant initial concentration model*) (ROBBINS; EDGINGTON, 1975), o qual baseia-se nos princípios de que a taxa de deposição do ^{210}Pb não suportado para o ambiente é constante e a taxa de sedimentação não varia ao longo do tempo (KRISHNASWAMY et al., 1971).

A taxa média de sedimentação obtida por Combi et al. (2013) foi de $0,36 \pm 0,02$ cm ano⁻¹ e a idade estimada dado testemunho foi datada de 1920. O processo foi realizado no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP).

5.5 DETERMINAÇÃO DE HPAs E HAs

O tratamento das amostras foi realizado no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do Centro de Estudos do Mar - UFPR, e os procedimentos citados a seguir para a análise de sedimentos foram baseados em UNEP (1992) com algumas modificações descritas por Bicego et al. (2006) e Wisnieski; Ceschim; Martins, (2016). Foram realizadas três etapas para obter os compostos de interesse: a primeira consistiu na extração, a segunda na purificação (*clean up*) e fracionamento das diferentes classes de hidrocarbonetos e a terceira na análise cromatográfica dos extratos orgânicos.

Toda a vidraria utilizada no processo foi deixada de molho com detergente Extran[®] alcalino (Merck) durante 12 horas, enxaguada com água corrente e água destilada, seca em estufa a 150°C e calcinado em forno mufla, durante 4 horas a 400°C. Todo o material volumétrico, que não pode ser calcinado, foi lavado com diclorometano (DCM) e *n*-hexano antes de ser utilizado, a fim de eliminar qualquer interferente orgânico.

Na primeira etapa, 20 g de sedimento foram acondicionados em cartuchos de vidro e posteriormente as amostras foram extraídas em Soxhlet durante 8 horas, utilizando 80 mL de uma mistura (1:1) de *n*-hexano e DCM como solventes de extração, juntamente com pedaços de cobre (para eliminação de enxofre inorgânico), esferas de ebulição e 100 µL de uma solução de padrões subrogados contendo 1-eicoseno e 1-hexadeceno (50 ng µL⁻¹ - para avaliação dos HAs) e naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂ (5 ng µL⁻¹ - para avaliação dos HPAs). A seguir, as amostras foram concentradas a 2 mL em um evaporador rotativo a vácuo.

Na etapa de *clean up*, o extrato foi inserido em uma coluna de vidro, a qual continha 3,2 g de sílica, 1,8 g de alumina (ambas 5% desativada) e sulfato de sódio. Para a obtenção de HAs (fração F1), a coluna foi eluída com 10 mL de *n*-hexano e para a obtenção de HPAs (fração F2) foi eluída com 15 mL de uma mistura (3:7) de DCM e *n*-hexano. As frações F1 e F2 obtidas da coluna foram concentradas e transferidas para ampolas calibradas com volume final de 1 mL.

Um padrão interno cromatográfico (PICG) foi adicionado ao extrato final de cada amostra, antes da etapa de injeção. Para a fração F1, o PICG e o volume utilizado foi 100 μL de 1-tetradeceno ($50 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$) e para a fração F2, foi 100 μL de benzo[b]fluoranteno- d_{12} ($5 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$).

Para obtenção dos resultados de HAs, foram injetados 2 μL do extrato concentrado de cada amostra em um cromatógrafo a gás, Agilent CG 7890A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID). A coluna cromatográfica utilizada para o método de HAs foi a Agilent 19091J-413, HP-5 com 30,0 m de comprimento, 0,25 μm de espessura do filme e 0,32 mm de diâmetro interno. A quantificação dos HAs foi realizada através do programa HP Chemstation (G2070 BA).

A integração dos picos foi realizada determinando o fator de resposta de cada composto em relação aos padrões subrogados e aos tempos de retenção dos padrões externos de uma curva de calibração, para cada composto analisado. Na quantificação, foi considerada a área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo, o qual é encontrado na curva de calibração. A curva de calibração de HAs foi obtida através de nove concentrações diferentes (0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 e 10,00 e 15,00 $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$), sendo que o índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 \geq 0,995$) para todos os compostos.

Os resultados de HPAs foram obtidos através de um cromatógrafo a gás Agilent CG 7890A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA) acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) operando no modo SIM (*System Ion Monitoring*), sendo que 2 μL do extrato concentrado da amostra foram injetados, e a coluna cromatográfica foi a Agilent 19091J-433, HP-5 com 30,0 m de comprimento, 0,25 μm de espessura do filme e 0,25 mm de diâmetro interno. A quantificação de HPAs foi realizada utilizando o sistema de processamentos de dados HP Enhanced Chemstation (G1701 CA), e a integração foi semelhante à realizada para os HAs, porém considerando a área do fragmento principal de cada composto (MARTINS, 2005). A curva de calibração de HPAs foi composta de seis concentrações diferentes (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50 e 2,00 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) e o índice de

correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 \geq 0,995$) para todos os compostos.

Os limites de detecção do método (LD), apresentados por Wisnieski; Ceschim; Martins, (2016) variaram entre os compostos, sendo que para os HAs foi entre 0,004 ($n\text{-C}_{26}$) e 0,012 ($n\text{-C}_{16}$) $\mu\text{g g}^{-1}$ e para HPAs foi de 0,50 ng g^{-1} .

Para verificar se o método analítico realizado foi eficiente, parâmetros como o branco de extração e recuperação dos padrões sub-rogados foram utilizados. O branco de extração foi realizado para cada grupo de 8 amostras e consistiu em 15 g de sulfato de sódio.

Para que a recuperação dos padrões sub-rogados seja considerada boa, os valores devem estar na faixa de 40% a 130%. Todas as médias obtidas se mantiveram dentro do limite estabelecido para uma boa recuperação (TABELA 2). Mais de 80% das recuperações mínimas e máximas estiveram dentro da faixa aceitável, e os resultados dos brancos de extração estiveram 3 vezes abaixo do limite de detecção do método, indicando que não houve interferências nas amostras.

TABELA 2 – RECUPERAÇÕES MÍNIMAS, MÁXIMAS, MÉDIAS E DESVIO-PADRÕES DOS PADRÕES SUBROGADOS OBTIDOS PARA HAs E HPAs.

Padrão	Mínima (%)	Máxima (%)	Média + Desvio Padrão (%)
HAs			
1-hexadeceno	74	125	99 ± 16
1-eicoseno	43	101	87 ± 16
HPAs			
naftaleno-d ₈	40	81	44 ± 17
acenafteno-d ₁₀	59	125	90 ± 23
fenantreno-d ₁₀	62	125	91 ± 39
criseno-d ₁₂	40	103	83 ± 16
perileno-d ₁₂	40	119	92 ± 30

5.6 DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E NITROGÊNIO TOTAL (NT)

A determinação do COT e do NT foi realizada no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO/USP), de acordo com os procedimentos descritos por Mahiques; Mishima; Rodrigues; (1999), utilizando um analisador elementar EA-Costech com um espectrômetro de massa de razão isotópica Thermo Finnigan IRMS Delta V Plus. As amostras foram previamente liofilizadas e homogeneizadas com

almofariz e pistilo. Para a porcentagem de NT, foram pesadas entre 6 – 8 mg de amostra seca em cápsulas de estanho.

Para a determinação da porcentagem de COT, primeiro foi realizado o procedimento de eliminação dos carbonatos presentes nas amostras, onde aproximadamente 0,55 g de sedimento seco foram adicionados em tubos *falcon*® e posteriormente foram adicionados 2 mL de HCL. Após a eliminação dos carbonatos, as amostras de sedimento foram lavadas com água Milli-Q e secas em estufa a 60°C por três dias. Cerca de 6 - 8 mg do sedimento já tratado foi pesado em cápsulas de estanho.

5.7 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

As análises estatísticas dos dados foram realizadas através do programa R Studio (versão 0.99.467) e consistiram no método de análise dos componentes principais (ACP) e testes de correlação de Pearson. Nesta análise, para os HPAs, foram consideradas as somatórias dos HPAs alquilados, HPAs de 2 – 3 anéis, HPAs de 4 – 6 anéis e HPAs naturais, enquanto para os HAs foram considerados os *n*-alcanos de cadeias ímpares de origem marinha (>C₂₃), terrígena (> C₂₃) e a mistura complexa não resolvida (MCNR). Na integração dos dados, todas estas variáveis foram utilizadas para a ACP, além da granulometria, COT e NT. As correlações foram realizadas entre todas as variáveis analisadas (HAs, HPAs, granulometria, COT e NT).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 GRANULOMETRIA

A granulometria das amostras coletadas na Baía de Guaratuba foi previamente apresentada por Combi et al. (2013) (TABELA 3). A classe de sedimentos variou entre silte grosso (18,7%) e areia média (12,5%), com predominância de areia muito fina (56,3%). O coeficiente de variação foi de 13% para a fração de areias e 31% para a fração de finos (silte e argila), sendo que a

última representa $29,4 \pm 9,2\%$ dos sedimentos. A granulometria será discutida com os demais parâmetros analisados neste estudo.

O parâmetro granulométrico permite que sejam realizadas correlações entre hidrocarbonetos e a fração fina dos sedimentos, já que a tendência dos compostos é se associar a esta classe. Portanto, as amostras onde ocorrem sedimentos mais finos (silte e argila) podem apresentar uma maior concentração de hidrocarbonetos (KENNICUTT et al., 1987).

TABELA 3 - PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DE GRANULOMETRIA (DIÂMETRO MÉDIO, CLASSE, SELEÇÃO, % AREIAS E % FINOS).

Profundidade de (cm)	Diâmetro Médio (ϕ)	Classe	Seleção	% Areias	% Finos
0 – 2	3,93	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	60,8	39,2
2 – 4	3,37	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	73,2	26,8
4 – 6	4,09	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	63,0	37,0
6 – 8	3,92	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	64,4	35,6
8 – 10	3,93	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	61,9	38,1
10 – 12	3,87	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	60,9	39,1
12 – 14	2,68	Areia fina	Pobremente selecionado	83,1	16,9
14 – 16	3,32	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	73,3	26,7
16 – 18	4,02	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	62,4	37,6
18 – 20	1,94	Areia média	Pobremente selecionado	83,3	16,7
20 – 22	2,70	Areia fina	Muito pobremente selecionado	75,6	24,4
22 – 24	1,24	Areia média	Pobremente selecionado	92,8	7,2
24 – 26	3,50	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	72,5	27,5
26 – 28	4,13	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	61,6	38,4
28 – 30	3,58	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	70,1	29,9
30 – 32	3,47	Areia muito fina	Muito pobremente selecionado	71,2	28,8

6.2 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E NITROGÊNIO TOTAL (NT)

A porcentagem de carbono orgânico total (COT) nas amostras da Baía de Guaratuba variou de 0,80 a 1,25 %, com média de $1,05 \pm 0,14$, e em geral as concentrações mantiveram-se constantes ao longo do testemunho. O nitrogênio total (NT) variou de 0,08 a 0,14 %, com média de $0,12 \pm 0,02$, também mantendo próximas as concentrações nas amostras (TABELA 4). A análise do coeficiente de correlação de Pearson resultou em uma correlação moderada entre as variáveis ($r = 0,57$), indicando que a origem do nitrogênio total pode ser orgânica.

Os dados de COT e NT serão discutidos com os demais parâmetros analisados neste estudo, a fim de reforçar a diferenciação entre as fontes de hidrocarbonetos para a região.

TABELA 4 - PORCENTAGEM DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E NITROGÊNIO TOTAL.

Profundidade (cm)	COT (%)	NT (%)
0 – 2	1,19	0,14
2 – 4	0,81	0,11
4 – 6	0,90	0,08
6 – 8	0,86	0,11
8 – 10	1,06	0,14
10 - 12	1,25	0,14
12 - 14	1,08	0,12
14 – 16	1,11	0,13
16 - 18	1,16	0,14
18 - 20	1,16	0,12
20 - 22	0,83	0,14
22 – 24	1,19	0,14
24 - 26	1,19	0,13
26 - 28	1,06	0,11
28 – 30	0,90	0,11
30 – 32	1,01	0,12

LEGENDA: COT: carbono orgânico total; NT: nitrogênio total.

6.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais (Σ HPAs), representados neste estudo pela somatória dos compostos de menor massa molar (Σ HPAs 2 – 3 anéis), de maior massa molar (Σ HPAs 4 – 6 anéis) e HPAs alquilados totais (Σ Alquil-HPAs) (sem considerar os naturais, ou seja, perileno e reteno), variaram entre 8,70 a 35,9 ng g⁻¹, sendo que a concentração média foi de 16,3 ± 7,6 ng g⁻¹. A concentração individual de cada composto pode ser observada na TABELA 5 e os parâmetros de soma na TABELA 6.

A maior concentração foi observada na camada mais recente do testemunho, correspondente a 2010, e a menor na camada imediatamente abaixo do topo (2 – 4 cm), correspondente a 2005. O naftaleno e os dimetil-naftalenos foram os compostos mais abundantes nas amostras, e foram detectados em todas as camadas.

Ao longo da coluna foram identificados três aumentos principais de concentração de Σ HPAs em relação ao restante do testemunho, sendo um na

profundidade de 24 – 26 cm, depois em 10 - 12 cm e um aumento mais abrupto a partir de 2 – 4 cm até a camada mais recente. Os perfis das somatórias dos grupos de HPAs podem ser observados na FIGURA 11.

Na camada de 24 - 26 cm, os compostos mais abundantes foram os metil-fenantrenos e os dimetil-fenantrenos, sendo que nesta mesma camada ocorreu um considerável aumento de HPAs de maior massa molar em comparação as outras seções, o que pode indicar fontes pirolíticas (BENNER et al., 1995; BOEHM, 2006). Este pico de concentração, associado a 1944, pode estar relacionado à prática de queimada de terrenos na preparação do solo para a agricultura, já que a principal atividade econômica da região neste período era rural (PIERRI et al., 2006).

Na profundidade de 10 - 12 cm, os compostos mais abundantes foram os HPAs alquilados, indicando que no início da década de 1980, a contribuição petrogênica também foi importante. Este pico, que ocorreu entre 1977 e 1983, pode refletir uma deposição tardia resultante das atividades humanas, da melhoria das vias de acesso para a região e da construção de marinas e iates clubes, que ocorreram nos anos 1960 e 1970 (CHEMIN; ABRAHÃO, 2014; DEER, 2016).

Na camada de topo, ocorreu uma alta concentração de HPAs de menor massa molar e de compostos alquilados em relação ao restante do testemunho, indicando que atualmente a origem petrogênica pode ser uma das principais fontes de HPAs para a Baía. Este pico, relacionado aos anos de 2005 a 2010, pode ser associado principalmente ao aumento do turismo e conseqüentemente do tráfego de embarcações no estuário (PIERRI, 2003; IAP, 2006; KOLM; DOS SANTOS; SAUTTER, 2007; PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, 2010). Dauner; Lourenço; Martins, (2016) avaliaram a distribuição espacial de HPAs no material particulado da Baía de Guaratuba em três períodos diferentes, sendo que um correspondeu ao verão, onde a região estava sujeita ao aumento da população causado pelo turismo e por datas festivas como o carnaval, e os outros ao inverno, onde se esperava menor influência da população flutuante, e encontraram altas concentrações na época correspondente ao verão em comparação as outras campanhas, evidenciando que o aumento do turismo pode ocasionar um aumento de HPAs, independentemente da escala temporal (sazonal ou decadal).

Ainda, de acordo com o IAP (2006), o óleo mineral, que é um derivado do petróleo rico em HPAs leves e alquilados (JACOB et al., 1986; BAZYLAK; MASLOWSKA, 2010), tem sido utilizado na preparação de fungicidas para as plantações de banana, e é possível que este tenha e ainda esteja contribuído com o aumento de HPAs de origem petrogênica na região, já que o ponto de amostragem é próximo às áreas de agricultura e está sujeito a receber os materiais oriundos desta.

Em relação aos perfis dos grupos de HPAs, foram identificadas algumas tendências, sendo que a partir da profundidade de 12 - 14 cm até o topo do testemunho os perfis da Σ Alquil-HPAs, Σ HPAs 2 – 3 anéis e Σ HPAs 4 – 6 anéis foram semelhantes, com o aumento de concentrações até 10 - 12 cm, diminuição até 8 - 10 cm e a partir de 2 - 4 cm até o topo novamente o aumento dos valores. No restante das seções, os perfis foram diferentes para os três grupos, com exceção a profundidade de 24 - 26 cm, onde os perfis foram semelhantes para a Σ Alquil-HPAs e para a Σ HPAs 4 – 6 anéis. Na camada mais antiga (30 – 32 cm), que corresponde a 1927, foi observado uma concentração alta de Σ HPAs em comparação as outras seções, sendo que os Σ Alquil-HPAs foi o grupo mais abundante neste período, indicando uma origem petrogênica de HPAs, e resultante do uso das pequenas embarcações na Baía, as quais eram utilizadas na época como meio de transporte para Guaratuba, já que não existiam estradas e balsas (PDDI MATINHOS, 2006; DER, 2016).

De acordo com Notar; Leskovsek; Faganeli, (2001), sedimentos com concentrações de Σ HPAs abaixo de 250,0 ng g⁻¹ não são considerados contaminados, e para a Baía de Guaratuba o limite observado foi muito inferior a este (35,9 ng g⁻¹), indicando a ausência de contaminação por HPAs durante o período analisado.

Outra ferramenta que pode ser utilizada para avaliar a contaminação em um ambiente são os guias de qualidade de sedimento estabelecidos por entidades como a *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) (LONG; MORGAM, 1990) e a *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME). Diversos estudos utilizando testemunhos sedimentares comparam os níveis encontrados aos guias de qualidade de sedimento (DONG; CHEN; CHEN, 2014; FOSTER et al., 2015; CHEN et al., 2016). Estes guias são importantes, já que em caso de

resuspensão de sedimentos, por exemplo, os níveis possam auxiliar em informações sobre condições adversas à biota, além de indicar se houve um quadro de contaminação crônica ou aguda ao longo dos anos.

Os guias são baseados em respostas toxicológicas de organismos bênticos (MARTINS et al., 2011). O guia estabelecido pela NOAA utiliza o *Effects Range Low* (ERL) e *Effects Range Medium* (ERM) como parâmetros de análise, onde ERL é a menor concentração onde efeitos adversos foram observados e ERM é a concentração média associados a efeitos biológicos adversos (LONG; MORGAN, 1991). Já o guia estabelecido pela CCME utiliza os parâmetros *Threshold Effect Level* (TEL) e *Probable Effect Level* (PEL), onde TEL representa o limite superior de concentração onde não ocorrem efeitos adversos, não representando perigo aos organismos aquáticos e PEL é o limite inferior de concentração que normalmente ou sempre é associado a efeitos biológicos adversos.

TABELA 5 - CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS ANALISADOS NESTE ESTUDO.

Profundidade (cm)	0 - 2	2 - 4	4 - 6	6 - 8	8 - 10	10 - 12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
HPAs (ng g⁻¹)																
HPAs (2-3 anéis)																
naftaleno	12,9	1,30	1,35	1,30	2,28	6,94	1,51	1,73	1,83	1,89	0,98	2,60	2,15	2,75	1,66	3,69
bifenil	1,16	< LD	< LD	< LD	< LD	1,15	< LD	< LD	< LD	< LD	0,61	< LD	< LD	< LD	< LD	0,68
acenaftileno	0,93	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
acenafteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
dibenzotiofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
fenantreno	1,73	< LD	0,59	0,51	0,64	0,71	< LD	0,92	0,62	0,52	0,89	0,59	1,64	1,37	< LD	0,92
antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
HPAs (4-6 anéis)																
fluoranteno	1,13	0,54	< LD	0,56	< LD	0,64	0,51	0,58	0,73	0,57	0,83	0,70	0,78	< LD	0,53	< LD
pireno	1,07	0,56	0,70	0,61	0,71	0,68	0,60	0,73	0,79	0,67	0,92	0,76	1,32	0,75	0,72	0,85
benzo(c)fenantreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(a)antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,51	< LD	0,50	< LD	< LD	< LD	0,61
criseno	0,67	< LD	< LD	< LD	0,62	0,56	< LD	0,55	0,57	0,80	0,57	0,71	1,11	< LD	< LD	< LD
benzo(b)fluoranteno	0,94	0,68	0,50	0,58	0,73	0,81	0,56	0,79	0,91	< LD	0,84	1,10	1,07	0,89	0,73	0,83
benzo(j+k)fluoranteno	0,57	< LD	< LD	< LD	< LD	0,50	< LD	0,52	< LD	< LD	< LD	0,53	0,51	< LD	< LD	< LD
benzo(e)pireno	0,89	0,51	0,52	0,54	0,59	0,64	0,57	0,71	0,80	0,50	0,67	0,90	0,91	0,62	0,57	0,61
benzo(a)pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,57	0,58	< LD	< LD	< LD
indeno [1,2,3-c,d]pireno	0,86	0,58	0,61	0,59	0,58	0,83	0,64	0,92	0,90	< LD	0,78	0,83	0,95	0,69	0,53	0,72
dibenzo(a,h)antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(b)criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(g,h,i)perileno	0,97	0,74	0,75	0,69	0,61	0,84	0,70	0,88	0,77	1,68	0,72	0,87	1,17	0,65	0,59	0,74

TABELA 5 (continuação) - CONCENTRAÇÕES DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS ANALISADOS NESTE ESTUDO.

Profundidade (cm)	0 - 2	2 - 4	4 - 6	6 - 8	8 - 10	10 - 12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
HPAs (ng g⁻¹)																
coroneno	0,60	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Alquil-HPAs																
∑-C ₁ -naftaleno	2,39	< LD	0,63	0,55	0,70	3,00	0,66	0,55	0,80	0,59	1,01	0,67	0,80	0,82	0,66	1,58
∑-C ₂ -naftaleno	3,83	1,26	1,82	1,64	1,83	4,65	2,03	1,50	2,05	1,37	3,19	1,63	1,72	2,25	1,44	3,13
∑-C ₃ -naftaleno	1,93	0,56	0,77	0,88	0,93	0,77	0,84	0,66	0,65	< LD	1,33	0,58	0,74	1,02	0,56	0,94
∑-C ₁ -dibenzotiofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
∑-C ₁ -fenantreno	1,62	0,91	1,45	0,74	1,69	0,81	1,21	1,50	1,11	0,65	1,24	0,80	5,18	2,62	0,57	2,85
∑-C ₂ -dibenzotiofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
∑-C ₂ -fenantreno	1,73	1,01	1,71	0,79	2,12	0,64	1,26	1,74	1,13	0,60	1,20	0,76	5,62	1,77	0,50	3,24
∑-C ₁ -fluoranteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,83	< LD	< LD
∑-C ₁ -pireno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,63	< LD	< LD
∑-C ₁ -criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,53	< LD	0,50	0,69	< LD	< LD	< LD
∑-C ₂ -criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Naturais																
reteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
perileno	7,54	5,62	6,50	5,20	5,24	9,84	5,64	6,03	6,11	14,4	1,83	6,65	7,76	5,34	4,94	5,24

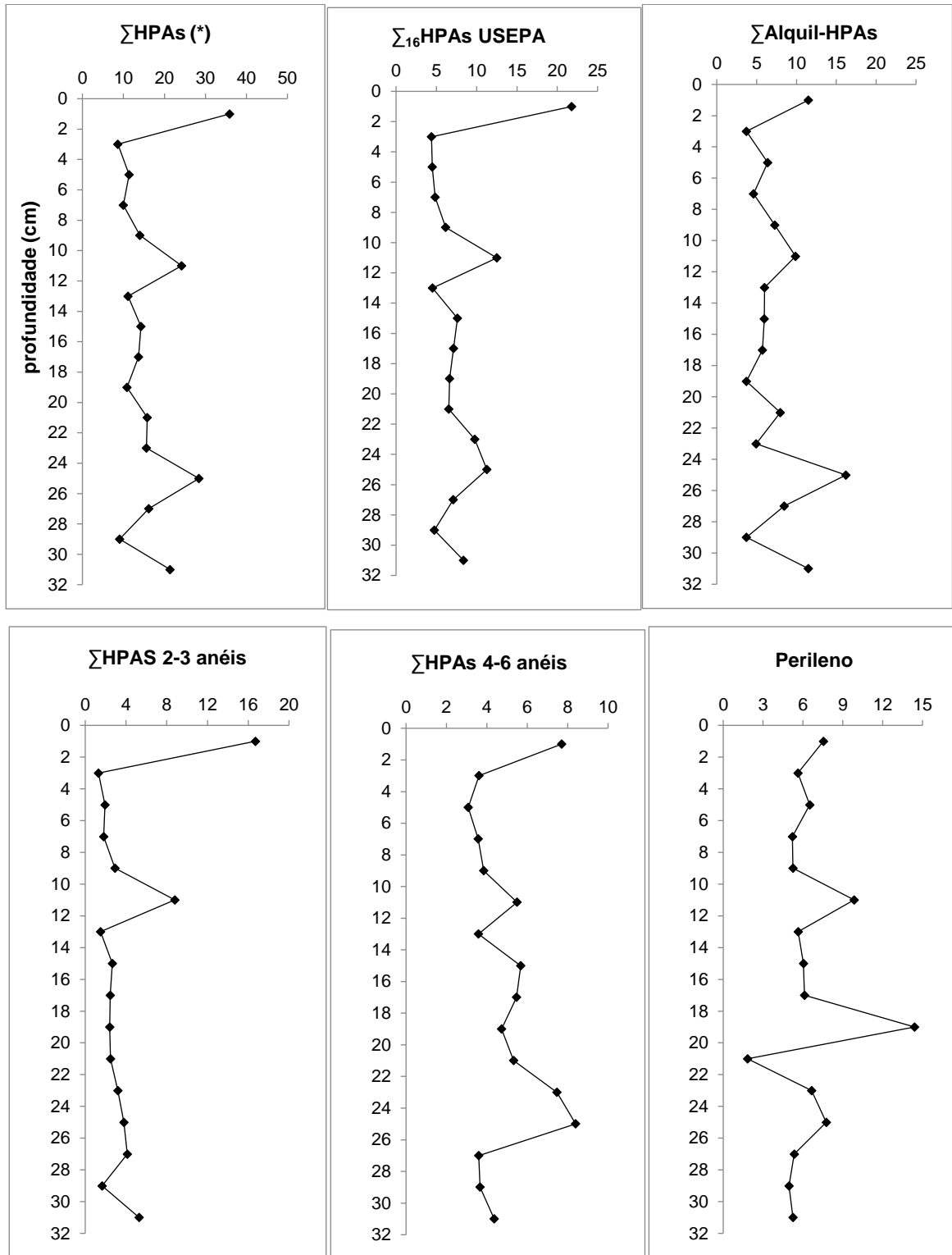
LEGENDA: <LD: Abaixo do limite de detecção do método.

TABELA 6 - PARÂMETROS E RAZÕES ENVOLVENDO OS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Profundidade	0 - 2	2-4	4 - 6	6 - 8	8 -10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
Parâmetros (ng.g⁻¹)																
∑HPAs totais*	35,9	8,65	11,4	10,0	14,0	24,2	11,1	14,3	13,7	10,9	15,8	15,6	28,4	16,2	9,06	21,4
∑ ₁₆ HPAs	21,8	4,40	4,50	4,84	6,17	12,5	4,52	7,62	7,12	6,64	6,53	9,76	11,28	7,10	4,76	8,36
Alquil-HPAs	11,5	3,74	6,38	4,60	7,27	9,87	6,00	5,95	5,74	3,74	7,97	4,94	16,2	8,48	3,73	11,5
HPAs (2-3 anéis)	16,7	1,30	1,94	1,81	2,92	8,80	1,51	2,65	2,45	2,41	2,48	3,19	3,79	4,12	1,66	5,29
HPAs (4-6 anéis)*	7,70	3,61	3,08	3,57	3,84	5,50	3,58	5,68	5,47	4,73	5,33	7,47	8,40	3,60	3,67	4,36
perileno	7,54	5,62	6,50	5,20	5,24	9,84	5,64	6,03	6,11	14,4	1,83	6,65	7,76	5,34	4,94	5,24
Razões																
% perileno	75,9	82,5	86,4	82,3	79,9	83,5	83,3	74,9	78,1	96,6	54,8	68,2	71,7	78,0	79,2	78,4
∑(2-3)/∑(4-6)	2,17	0,36	0,63	0,51	0,76	1,60	0,42	0,47	0,45	0,51	0,47	0,43	0,45	1,14	0,45	1,21
Fl / Fl + Py	0,51	0,49	nc ²	0,48	nc ²	0,48	0,46	0,44	0,48	0,46	0,47	0,48	0,37	nc ²	0,42	nc ²
BzA / 228	nc ³	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ³	nc ³	nc ^{3,4}	nc ³	nc ³	0,39	nc ⁴	0,41	nc ³	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ³
IP / IP + Bghi	0,47	0,44	0,45	0,46	0,49	0,50	0,48	0,51	0,54	nc	0,52	0,49	0,45	0,51	0,47	0,49
C ₀ -P / (C ₀ + C ₁)-P	0,52	nc ¹	0,29	0,41	0,27	0,47	nc ¹	0,38	0,36	0,44	0,42	0,42	0,24	0,34	nc ¹	0,24
% perileno / ∑(HPAs 5)	75,9	82,5	86,4	82,3	79,9	83,5	83,3	74,9	78,1	96,6	54,8	68,2	71,7	78,0	79,2	78,4
MP/P	0,94	nc ¹	2,46	1,45	2,64	1,14	nc ¹	1,63	1,79	1,25	1,39	1,36	3,16	1,91	nc ¹	3,10

LEGENDA: * sem considerar os naturais (perileno e reteno); ∑(2-3)/∑(4-6) : razão entre a somatória dos HPAs 2-3 anéis e de 4-6 anéis não alquilados; Fl : fluoranteno; Py : pireno; BzA : benzo(a)antraceno; 228 : benzo(a)antraceno + criseno; IP : indeno(1,2,3-c,d)pireno; Bghi : benzo(g,h,i)perileno; C₀-P : fenantreno; (C₀ + C₁)-P : fenantreno + metil-fenantrenos; MP : metil-fenantreno; P : fenantreno; nc¹ : fenantreno < LD; nc² : fluoranteno < LD; nc³ : benzo(a)antraceno < LD; nc⁴ : criseno < LD.

FIGURA 11 - CONCENTRAÇÃO DE HPAs TOTAIS, HPAs PRIORITÁRIOS DEFINIDOS PELA US EPA, ALQUIL-HPAs, HPAs DE MAIOR E MENOR MASSA MOLAR E PERILENO (EM ng g^{-1}) EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE (EM CM). (*) SEM CONSIDERAR OS NATURAIS PERILENO E RETENO.



A resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 454, de 01 de novembro de 2012 apresenta o guia de qualidade de sedimentos dragados em âmbito nacional, sendo baseada tanto nos limites definidos pelo NOAA quanto pela CCME. O CONAMA estabelece dois níveis para avaliar a qualidade do sedimento, sendo o nível 1, que é o valor onde prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota, e nível 2, que é o valor acima do qual prevê-se efeitos adverso a biota.

Em comparações realizadas com os guias de qualidade de sedimentos da NOAA, CCME e do CONAMA (TABELA 7), nenhuma camada da coluna sedimentar apresentou valores de ΣHPAs acima dos limites de TEL, ERL e do nível 1, ou seja, é provável que não houve efeitos adversos a biota e a qualidade dos sedimentos é considerada como adequada para os organismos.

TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA E MÁXIMA ENCONTRADA NESTE ESTUDO EM COMPARAÇÃO AOS GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS ESTABELECIDOS PELA NOAA, CCME E CONAMA.

ΣHPAs totais	TEL	PEL	ERL	ERM	CONAMA	Este estudo	
						Média	Máxima
	1684 ^a	16,770 ^a	4022 ^a	44,792 ^a	4000 ^b	16,3	35,9

LEGENDA: ERL: *effects range low*; ERM: *effects range medium*; TEL: *threshold effect level*; PEL: *probable effect level*. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

NOTAS: ^a não disponível. ^b considera na somatória os HPAs: acenafteno, acenaftileno, antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, 2-metilnaftaleno, naftaleno, pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3 cd) pireno.

A somatória dos 16 HPAs prioritários listados pela US EPA ($\Sigma_{16}\text{HPAs}$), os quais consistem no naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fenantreno, fluoreno, antraceno, benzo[a]antraceno, criseno, pireno, fluoranteno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[ghi]perileno, dibenzo[a,h]antraceno, variou entre 4,40 a 21,8 ng g⁻¹, sendo que a menor concentração foi encontrada em 2 – 4 cm (2005) e a maior na porção superficial (2010). A média de concentração dos compostos foi de 8,0 ± 4,3 ng g⁻¹.

Dentre os 16 HPAs, 12 foram detectados ao longo da coluna sedimentar, sendo que o acenafteno, fluoreno, antraceno e dibenzo(a,h)antraceno estiveram abaixo do limite de detecção do método. O composto acenaftileno foi observado apenas na camada superficial e o benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno em camadas mais profundas (22 – 24 e 24 – 26 cm e em 18 – 20, 22 – 24 e 30 – 32 cm, respectivamente). O naftaleno, em relação aos demais HPAs prioritários, foi o

composto mais abundante em todas as camadas, sendo que variou de 0,98 a 12,9 ng g⁻¹.

O perfil da Σ_{16} HPAs foi semelhante ao perfil da Σ HPAs, apresentando um pico em 24 - 26 cm, outro em 10 -12 cm e um aumento de concentração a partir de 2 - 4 cm até o topo. No restante da coluna, as concentrações se mantiveram relativamente constantes. Na porção superficial e em 10 - 12 cm, os HPAs prioritários de menor massa molar foram mais abundantes (15,6 e 7,65 ng g⁻¹, respectivamente) em comparação aos HPAs de maior massa molar (6,21 e 4,86 ng g⁻¹, respectivamente). Já em 24 - 26 cm, a concentração de HPAs prioritários de maior massa molar foi maior que os de menor massa molar (7,49 e 3,79 ng g⁻¹, respectivamente).

De acordo com os valores definidos nos guias de qualidade de sedimentos da NOAA, CCME e CONAMA, nenhum HPA da lista dos prioritários ultrapassou o limite nos quais são observados efeitos adversos à biota (TABELA 8).

TABELA 8 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA E MÁXIMA DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PRIORITÁRIOS OBSERVADOS NESTE ESTUDO EM COMPARAÇÃO AOS LIMITES INDICATIVOS DE QUALIDADE DO SEDIMENTO DEFINIDOS PELA NOAA, CCME E CONAMA.

HPAs (ng g ⁻¹)	TEL	PEL	ERL	ERM	CONAMA		Este estudo	
					N1	N2	Média	Máxima
naftaleno	34,6	391	160	2100	160	2100	2,93	12,9
pireno	153	1398	665	2600	665	2600	0,78	1,32
criseno	108	846	384	2800	300	850	0,68	1,11
acenaftileno	5,87	128	44	640	44	640	-	0,93
fenantreno	86,7	544	240	1500	240	1500	0,90	1,73
fluoranteno	113	1494	600	5100	600	5100	0,68	1,13
benzo(a)antraceno	74,8	693	261	1600	280	690	0,54	0,61
benzo(a)pireno	88,8	763	430	1600	230	760	0,58	0,58
benzo(b)fluoranteno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,80	1,10
benzo(j+k)fluoranteno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,53	0,57
benzo(g,h,i)perileno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,84	1,68
indeno(1,2,3 c,d)pireno	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,73	0,95

LEGENDA: ERL: *effects range low*; ERM: *effects range medium*; TEL: *threshold effect level*; PEL: *probable effect level*. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente; N1: nível 1; N2: nível 2.

A Σ Alquil-HPAs variou entre 3,73 a 16,2 ng g⁻¹, sendo que a menor concentração foi encontrada na camada de 28 - 30 cm, que corresponde a 1932 e a maior em 24 - 26 cm, correspondente ao ano de 1944. A concentração média da Σ Alquil-HPAs foi de 7,4 ± 3,47 ng g⁻¹ e este grupo foi o mais abundante ao longo do

testemunho, representando 45,2% dos HPAs e indicando que a fonte petrogênica pode ter predominado ao longo do período analisado. A somatória de HPAs alquilados de menor massa molar variou de 3,73 a 14,1 ng g⁻¹, sendo a menor concentração em 18 – 20 e a maior em 24 - 26 cm, representando a maior parte dos HPAs alquilados totais. Os HPAs alquilados de maior massa molar foram encontrados apenas nas seções mais profundas, em 24 – 26, 22 – 24 e 20 – 18 cm, com concentrações de 2,15, 0,50 e 0.53 ng g⁻¹, respectivamente. As outras seções do testemunho não apresentaram valores detectáveis para HPAs alquilados de maior massa molar.

A Σ HPAs 2 – 3 anéis não substituídos por grupos alquilados variou entre 1,30 a 16,7 ng g⁻¹, sendo estas concentrações correspondentes a camada de 2 - 4 cm (2005) e ao topo (2010), respectivamente, e representou 24,2% dos HPAs. Já a Σ HPAs 4 - 6 anéis molar não substituídos por grupos alquilados variou de 3,08, na camada de 4 – 6 cm correspondente a 2000, a 8,40 ng g⁻¹ na camada de 24 – 26 cm, correspondente a 1944, representando 30,5% dos HPAs. Em geral, a Σ HPAs 4 – 6 anéis apresentou maiores concentrações ao longo da coluna sedimentar que a Σ HPAs 2 – 3 anéis.

Comparando com os guias estabelecidos pelo NOAA e CCME (TABELA 9), não houve valores acima dos limites, indicando que estas concentrações não devem causar efeitos adversos para a biota.

TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA E MÁXIMA DA Σ HPAs DE MENOR E MAIOR MASSA MOLAR NÃO SUBSTITUÍDOS EM COMPARAÇÃO A GUIAS DE QUALIDADE DE SEDIMENTOS DA NOAA E CCME.

Σ HPAs (ng g ⁻¹)	TEL	PEL	ERL	ERM	Este estudo	
					Média	Máxima
(2 - 3 anéis)	312	1442	552	3160	3,94	17,7
(4 - 6 anéis)	655	6676	1700	9600	4,97	8,40

LEGENDA: ERL: *effects range low*; ERM: *effects range medium*; TEL: *threshold effect level*; PEL: *probable effect level*. CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

As concentrações da Σ HPAs encontradas neste estudo podem ser consideradas baixas em comparação a uma pesquisa anterior realizada na Baía de Guaratuba por PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, (2010), onde níveis de até 3270 ng g⁻¹ foram observados em testemunhos amostrados na porção interior do

estuário (média de 495 ng g⁻¹) e outro próximo à desembocadura (média de 899 ng g⁻¹), respectivamente.

Em comparação a outras regiões do mundo (TABELA 10), os níveis observados foram similares aos encontrados no Golfo da Tailândia (20 a 80 ng g⁻¹) por Boonyatumanond et al. (2007), onde os valores indicam que não houve contaminação por HPAs. Os níveis foram muito menores que as concentrações observadas ao longo da costa da China, que em diversos trabalhos apresentou valores da Σ HPAs que ultrapassam limites indicativos de qualidade dos sedimentos e são considerados poluídos por HPAs (WU et al., 2001; QIU et al., 2009; ZHANG; ZHANG; ZHANG, 2013).

Também, os valores encontrados neste estudo foram: (i) inferiores aos observados no estuário de Santos, no Brasil (MARTINS et al., 2011), considerado contaminado por HPAs; (ii) menores que no Sistema Estuarino de Mundaú – Manguaba, no Brasil (SILVA et al., 2013), moderadamente contaminado por HPAs; (iii) menor que os valores observados para a região de Baía do Almirantado, na Antártica (MARTINS et al., 2010), que apresentou um aumento das concentrações à medida que a ocupação antrópica foi se intensificando; (iv) menores que no estuário de Clyde, no Reino Unido, que apresentou contaminação por HPAs ao longo dos anos (VANE et al., 2011), e; (v) menores que no Mar Cáspio (VARNOSFADERANY et al., 2014), que também apresentou valores indicativos de poluição por HPAs.

Dentre os HPAs com possíveis fontes naturais, o reteno não foi encontrado em nenhuma amostra, já que fontes relacionadas a este, como coníferas, não são esperadas para a região. Já o perileno foi detectado em todas as amostras e variou entre 1,83 ng g⁻¹ na camada de 20 - 22 cm a 14,4 ng g⁻¹ na seção 18 - 20 cm. Em geral, o perfil do perileno foi diferente dos demais grupos de HPAs analisados, sendo que foram observados dois aumentos principais de concentração deste composto em relação ao restante do testemunho, um em 18 – 20 cm e outro em 10 - 12 cm. No restante da coluna os níveis mantiveram-se relativamente constantes, com exceção a uma diminuição em 20 – 22 cm.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES ESTUDADOS NO MUNDO.

Região e Autor	Σ HPAs totais (ng g ⁻¹)	Histórico
Baía de Guaratuba, PR (Presente estudo)	8,70 - 35,9	-
Sistema estuarino de Mundaú – Manguaba, Brasil (SILVA et al., 2013)	29,2 – 222,7 ¹	A região não foi considerada poluída, mas sim levemente contaminada por HPAs. A origem predominante foi a pirolítica.
Baía de Guaratuba, PR, Brasil (PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, 2010)	1,5 - 3270 ²	A região variou de baixa a moderadamente poluída, sendo que ao longo dos anos a fonte petrogênica predominou em relação à pirolítica. Os níveis de HPAs foram maiores nas seções mais antigas, resultado do impacto imediato da construção de balsas e marinas na Baía de Guaratuba.
Estuário de Santos, SP, Brasil (MARTINS et al., 2011)	<LD – 8680 ³	Muitas amostras foram consideradas contaminadas por HPAs, e aproximadamente 1/3 destas apresentaram níveis superiores aos estabelecidos nos guias de qualidade de sedimento. Alguns dos eventos registrados pelo perfil de HPAs foram associados às atividades do maior complexo industrial da América do Sul, o qual cresceu desde os anos 1950, também com a intensa atividade industrial e populacional nos anos subsequentes e com a crise do petróleo do final da década de 1970.
Golfo da Tailândia (BOONYATUMANOND et al., 2007)	20 a 80 ⁴	Houve um aumento de HPAs nos anos de 1950 e 1960 e no mesmo período a origem que era predominantemente pirolítica passa a ser petrogênica.
Baía de Deep, China (QIU et al., 2009)	98,9 - 673,5 ⁵	Os perfis de HPAs mostraram uma tendência de aumento a partir de 1950, e a partir de 1995, o aumento foi mais intenso, refletindo o rápido desenvolvimento econômico da região, em conjunto ao crescimento da emissão dos veículos e da utilização de energia.
Mar de Bohai, China (HU et al., 2011)	34,2 – 202 ¹	Contribuições pirolíticas foram predominantes nas camadas mais recentes, resultado da tendência atual da estrutura de utilização de energia da China.
Estuário de Pearl River, China (LIU et al., 2005)	59 – 330 ²	Os HPAs de origem pirolítica foram predominantes nas amostras do testemunho. O intenso crescimento do número de veículos e do consumo de energia na região nas últimas décadas contribuíram com o rápido aumento de HPAs desde os anos 80.
Baía de Daya, China (YAN et al., 2009)	77,4 – 305,7 ¹	Os picos de HPAs foram relacionados ao rápido crescimento econômico que ocorreu em 1951-1955 e com a urbanização entre os anos 1980 e 1990, juntamente com a reforma econômica no país. Os HPAs de origem pirolítica derivaram da queima de carvão e madeira e as fontes foram classificadas como mistas.

TABELA 10 - (continuação) - CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES ESTUDADOS NO MUNDO.

Mar Amarelo e na Base de SCS, China (LIU et al., 2012)	19 – 203 ⁵	A origem predominante de HPAs foi a pirolítica. Os perfis de HPAs seguiram o histórico de desenvolvimento econômico da China, sendo que no início do século XX, o aumento dos níveis foi relacionado às atividades de agricultura, e eventos de diminuição das concentrações foram associados à Guerra Civil da China (1946-1949) e a Revolução Cultural (1966-1976), sugerindo que estes foram contratemplos no desenvolvimento econômico da região. Atualmente os níveis diminuíram, sugerindo que outras formas de energia, como o gás natural, podem ter sido adotadas.
Baía de Daya, China (YAN et al., 2009)	77,4 – 305,7 ¹	Os picos de HPAs foram relacionados ao rápido crescimento econômico que ocorreu em 1951-1955 e com a urbanização entre os anos 1980 e 1990, juntamente com a reforma econômica no país. Os HPAs de origem pirolítica derivaram da queima de carvão e madeira e as fontes foram classificadas como mistas.
Baía de Haizhou - China (ZHANG; ZHANG; ZHANG, 2013).	72,51 - 805,21 ¹	A concentração de HPAs seguiu a história de desenvolvimento econômico da China, sendo que em 1970 houve um aumento relacionado a política de reforma e abertura do país, e após 1990 os níveis aumentaram drasticamente, indicando o rápido crescimento no uso de carvão e produtos derivados do petróleo. Os HPAs nos sedimentos da Baía de Haizhou são provenientes na maior parte da combustão de carvão e biomassa, e apesar desta característica de origem pirolítica, a contribuição petrogênica está aumentando.
Mar Amarelo – China WU et al., (2001)	370 – 3800 ⁶	A distribuição de HPAs em um dos testemunhos mostrou fontes mistas, já em outro mostrou que a origem predominante foi pirolítica. As tendências de aumento de HPAs foram relacionadas com o uso do carvão e dos combustíveis fósseis na China. A contribuição mais importante foi a pirolítica, derivada da combustão. Um rápido aumento de HPAs revelou que a região foi altamente perturbada por atividades antrópicas.
Mai Po Inner Deep Bay, China (ZHAO; ZHUANG; GU, 2012)	102 – 209 ¹	A fonte com maior contribuição ao longo do testemunho foi a pirolítica, sendo que o aumento dos níveis de HPAs foi associado a combustão de diesel, resultado do tráfego intenso de veículos. Um decréscimo nos níveis foi associado à crise do petróleo do final da década de 1970, e um pico em 2000 foi relacionado ao vazamento de óleo de um pequeno veleiro.
Mar Cáspio (VARNOSFADERANY et al., 2014)	93,9 – 1458,2 ⁷	A contribuição mais importante foi proveniente da origem petrogênica. Após 1940, houve um aumento da concentração de HPAs pirolíticos, relacionado com o aumento da emissão de veículos.

TABELA 10 - (continuação) - CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES ESTUDADOS NO MUNDO.

Baía do Almirantado, na Antártica (MARTINS et al., 2010)	<LD - 454,9 ⁸	Os maiores níveis de HPAs foram observados nas camadas mais recentes, relatando os últimos 30 anos e refletindo o aumento da ocupação humana na área. O aumento dos níveis foi relacionado aos períodos de instalação das estações utilizadas para pesquisas (1977, 1980, 1992, 1995). Também, outra fonte identificada pelos autores foi a descarga de esgoto, que pode ter sido responsável pelo aumento das concentrações em 1995/1997. O decréscimo de HPAs entre 1997 e 2006 pode ter refletido o resultado do sistema de tratamento de esgoto implantado na região da estação brasileira.
Estuário de Clyde, Reino Unido (VANE et al, 2011)	19 – 16163 ⁹	Os perfis de HPAs revelaram que os sedimentos do estuário de Clyde foram contaminados pelas atividades industriais e urbanas. As fontes em geral foram mistas, derivadas da combustão de petróleo, emissões dos transportes marítimos e do tráfego, em conjunto com derrames de produtos petrolíferos e descargas provenientes das indústrias e refinarias. Alguns picos foram associados ao crescimento das indústrias e das atividades portuárias na região, como o aumento de HPAs desde 1900 até 1950. Já uma diminuição dos níveis desde 1950 até 2004 foi associada à redução do uso do carvão.

NOTAS: ¹ Considera na \sum HPAs_t os 16 HPAs prioritários listados pela USUS EPA (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fenantreno, antraceno, fluoreno, pireno, fluoranteno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno). ² Considera 14 HPAS dos 16 prioritários, excluindo o criseno e o benzo[a]pireno. ³ Considera na \sum HPAs_t os compostos naftaleno, fenantreno, antraceno, fluoreno, acenafteno, acenaftileno, bifenil, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[j+k]fluoranteno, benzo[e+a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, além dos derivados alquilados do naftaleno e do fenantreno. ⁴ Considera na \sum HPAs_t o fenantreno, antraceno, metilfenantrenos, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[g,h,i]perileno e coroneno. ⁵ Considera 15 HPAs dos 16 prioritários, excluindo o naftaleno. ⁶ Soma de 13 HPAs, sendo que 12 HPAs são prioritários, excluindo o naftaleno, acenafteno, acenaftileno e fluoreno e o outro HPA é o benzo[e]pireno. ⁷ Considera na \sum HPAs, os compostos naftaleno, derivados alquilados do naftaleno, fluoreno, dibenzotiofeno, fenantreno, antraceno, derivados alquilados do fenantreno, pireno, derivados alquilados do pireno, fluoranteno, benzo[a]fluoreno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[e]pireno, benzo[a]pireno, perileno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno. ⁸ Considera na \sum HPAs_t os compostos fluoranteno, pireno, criseno, benzo[a]antraceno, benzo[j+k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[e]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno. ⁹ Considera 10 HPAs dos 16 prioritários, excluindo o naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fenantreno, fluoreno e benzo[a]antraceno.

O aumento de concentração em 18 - 20 cm pode ser relacionado a um evento de maior deposição de precursores de HPAs naturais na Baía, já que os HPAs de origem antrópica mantiveram-se em baixas concentrações. Já o pico registrado em 10 - 12 cm foi semelhante ao pico dos Σ HPAs que ocorreu nesta mesma camada, indicando que além da fonte natural houve uma possível origem antrópica para o perileno neste período, já que este pode estar associado, mesmo em pequenas contribuições, com a queima de combustíveis fósseis (BLUMER; BLUMER; REICH, 1977; VENKATESAN, 1988; SILLIMAN; MEYERS; EADIE, 1998).

De acordo com Readman et al. (2002), a porcentagem de perileno na amostra em relação ao total de HPAs com 5 anéis pode indicar se a origem deste composto é natural ($> 10\%$) ou antrópica ($< 10\%$). Nas amostras da Baía de Guaratuba, a porcentagem de perileno em relação aos HPAs com 5 anéis variou entre 54,8 a 96,6 %, ou seja, a fonte predominante de perileno ao longo da coluna foi a natural, de diagênese recente de compostos precursores, e ainda, devido a característica das proximidades do local de amostra, como áreas de manguezais bem preservados, é possível que o perileno tenha sido derivado do material terrígeno de plantas superiores (SILLIMAN; MEYERS; EADIE, 1998).

6.3.1 Razões diagnósticas envolvendo HPAs

Razões diagnósticas envolvendo HPAs individuais podem ser utilizadas para informar qual a origem da matéria orgânica para determinada região, bem como auxiliar na interpretação sobre a qualidade ambiental local. As razões consistem na relação entre as somas de HPAs de diferentes massas molares e também entre isômeros de mesma massa molar. As razões aplicadas neste estudo para determinar a origem dos HPAs estão descritas na TABELA 11 e mostradas na FIGURA 12.

A razão entre HPAs de menor e maior massa molar ($\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$, sem considerar os HPAs alquilados) variou entre 0,36 a 2,17, sendo que a maioria das seções apresentou fontes pirolíticas como predominantes ao longo da coluna sedimentar. Na camada de 10 – 12 cm, a fonte predominante foi petrogênica, coincidindo com o pico de HPAs que foi relacionado com a resposta antrópica das

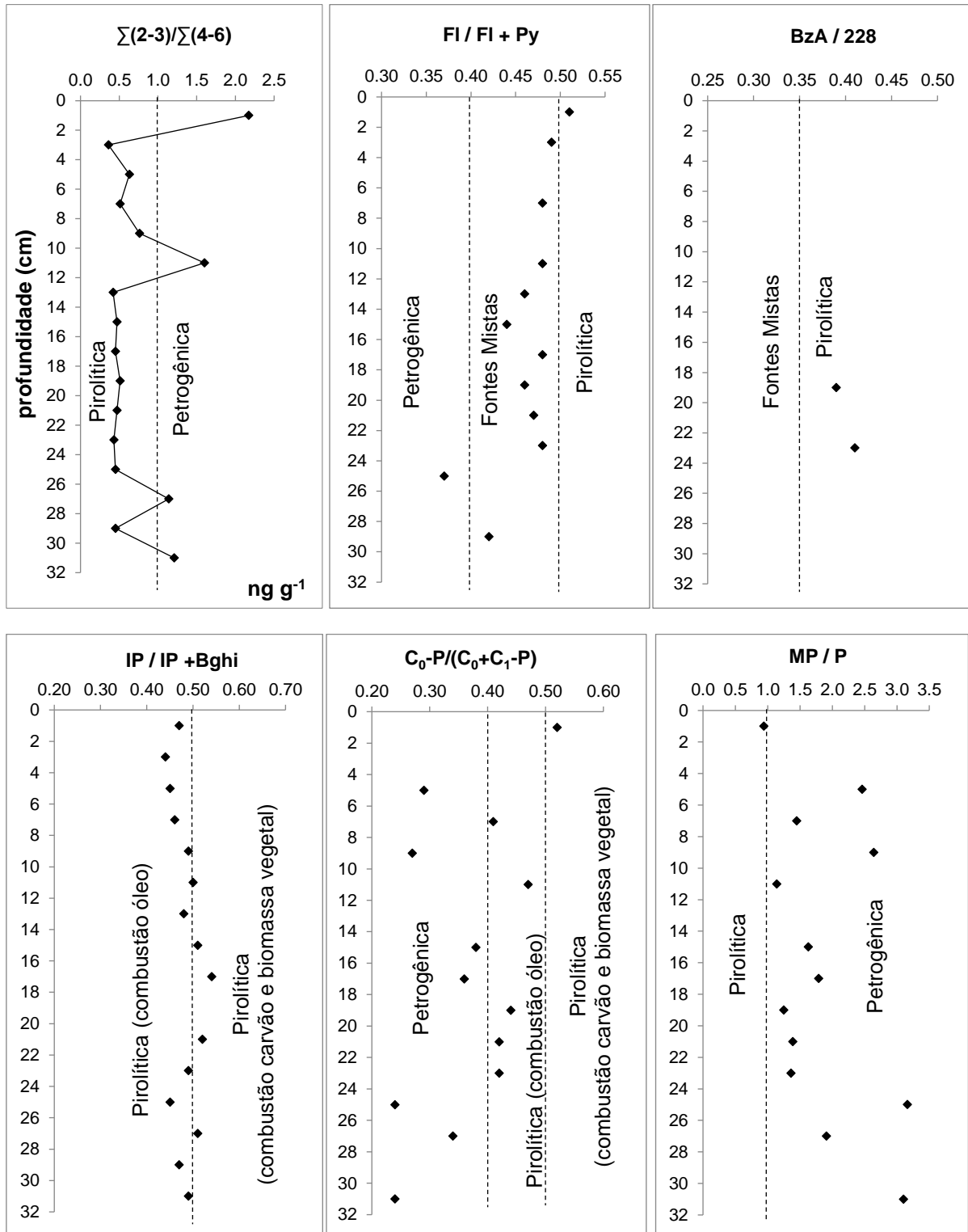
melhorias de vias de acesso à região (instalação de balsas, construção de marinas e iate-clubes ao longo do estuário).

TABELA 11 - RAZÕES ENVOLVENDO OS HPAs UTILIZADOS NESTE ESTUDO.

Razão	Valor Indicativo e Origem		Autor(es)
FI/FI+Py	< 0,4	petrogênica	Yunker et al. (2002)
	0,4 – 0,5	fontes mistas	
	> 0,5	pirolítica e esgoto	
BzA/228	<0,20	petrogênica	Yunker et al. (2002)
	0,20 – 0,35	fontes mistas	
	>0,35	pirolítica	
IP/IP + Bghi	<0,2	petrogênica	Yunker et al. (2002)
	0,2 – 0,5	pirolítica (combustão óleo)	
	>0,5	pirolítica (combustão biomassa vegetal)	
C₀-P/ (C₀+C₁)-P	< 0,4	petrogênica	Yunker et al. (2002)
	0,4 – 0,5	pirolítica (combustão óleo)	
	>0,5	pirolítica (combustão biomassa vegetal)	
$\frac{\sum(2-3)}{\sum(4-6)}$ (sem considerar alquil-HPAs)	>1	petrogênica	Soclo; Garrigues; Ewald (2000)
	<1	pirolítica	Wang; Fingas; Page (1999)
MP/P	2 – 6	petrogênica	Bouloubassi; Saliot (1993)
	<1	pirolítica	

LEGENDA: FI : fluoranteno; Py : pireno; BzA : benzo(a)antraceno; 228 : benzo(a)antraceno + criseno; IP : indeno(1,2,3-c,d)pireno; Bghi : benzo(g,h,i)perileno; C₀-P : fenantreno; (C₀ + C₁)-P -> fenantreno + metil-fenantrenos; $\frac{\sum(2-3)}{\sum(4-6)}$: razão entre a somatória dos HPAs de 2-3 anéis e de 4-6 anéis não alquilados; MP : metilfenantreno; P : fenantreno.

FIGURA 12 - GRÁFICO DAS RAZÕES UTILIZADAS NESTE ESTUDO PARA POSSÍVEL IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM DOS HPAs NA BAÍA DE GUARATUBA.



LEGENDA: $\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$: razão entre a somatória dos HPAs de 2-3 anéis e de 4-6 anéis não alquilados; FI : fluoranteno; Py : pireno; BzA: benzo(a)antraceno; 228 : benzo(a)antraceno + criseno; IP : indeno(1,2,3-c,d)pireno; Bghi : benzo(g,h,i)perileno; C₀-P : fenantreno; (C₀ + C₁)-P : fenantreno + metil-fenantrenos;; MP : metilfenantreno; P : fenantreno.

A razão fluoranteno/fluoranteno + pireno (FI/FI + Py) variou entre 0,37 e 0,51, e indicou que a maioria das fontes ao longo do testemunho foram mistas (pirolítica + petrogênica). Somente na camada superficial (0 – 2 cm), a razão indicou fonte pirolítica como predominante e, na camada 24 – 26, a razão indicou que a origem predominante foi a petrogênica, porém, apesar deste indicativo, esta seção foi associada à origem pirolítica devido ao aumento de HPAs de maior massa molar.

A razão benzo(a)antraceno/benzo(a)antraceno + criseno (BzA/228) só foi calculada para as camadas entre 22 – 24 e 18 – 20 cm, indicando fontes pirolíticas. Nas outras seções, o benzo(a)antraceno, criseno ou ambos ficaram abaixo do limite de detecção do método.

A razão indeno(1,2,3-c,d)pireno/indeno(1,2,3-c,d)pireno + benzo(g,h,i)perileno (IP/IP + Bghi) variou entre 0,44 a 0,54, não indicando introduções petrogênicas ao longo da coluna. A razão indicou que a fonte predominante foi a de combustão de óleo, principalmente a partir da camada 12 – 14 cm até a atual. Nas seções de 14 – 16, 16 – 18, 20 – 22, 26 – 28 cm, a razão indicou que a fonte predominante foi a de combustão de biomassa vegetal.

A razão envolvendo o fenantreno e a somatória de metil-fenantrenos (C_0 -P/ (C_0+C_1) -P) variou entre 0,24 a 0,52 e indicou que as maiores contribuições foram petrogênicas, porém sem predominância ao longo de toda a coluna, já que as contribuições pirolíticas também foram abundantes. As fontes pirolíticas foram provenientes da combustão de óleo, sendo que apenas na camada superficial, a queima de biomassa vegetal foi mais importante.

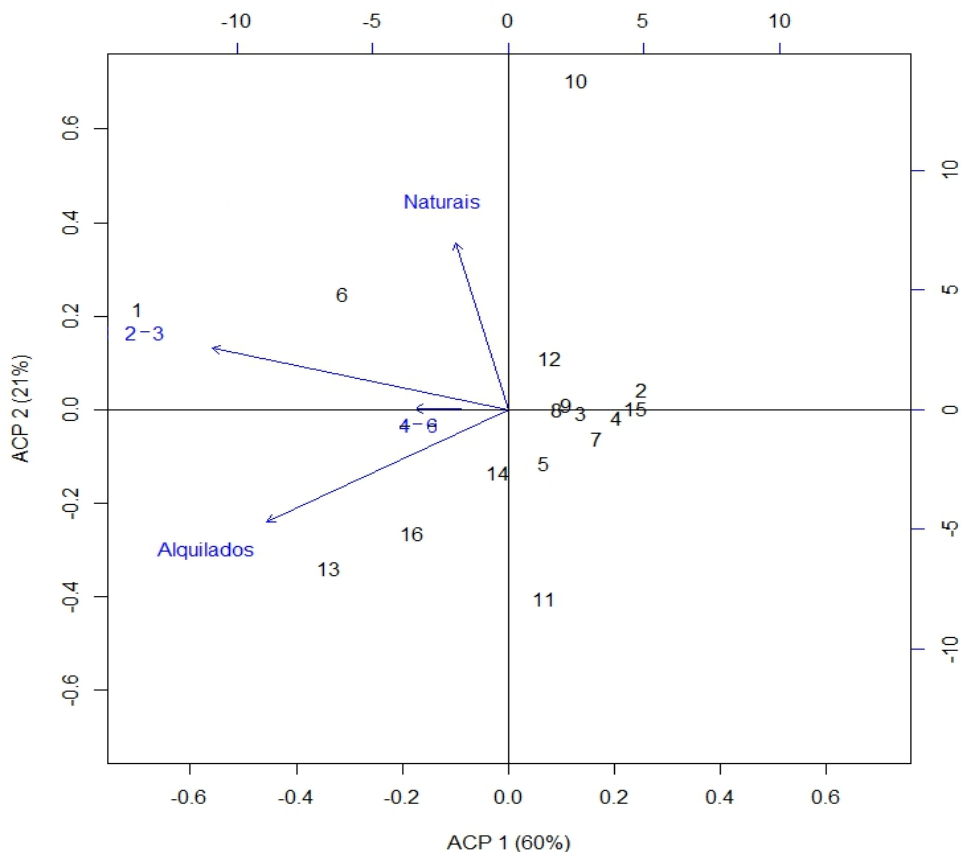
A razão metil-fenantreno/fenantreno (MP/P), quando pode ser calculada, variou entre 0,94 a 3,16, indicando a predominância de fontes petrogênicas ao longo da coluna.

Analisando as razões em conjunto, foi observado que a fonte de HPAs para a Baía de Guaratuba pode ser considerada como mista ao longo do período analisado, sem a predominância de origem petrogênica ou pirolítica nas camadas. Dentre as fontes pirolíticas, a queima de óleo e derivados foi predominante, principalmente nas camadas mais superficiais.

6.3.2 Análise de componentes principais (ACP) dos HPAs

Através da ACP dos HPAs (FIGURA 13) foi possível observar que os compostos de origem antrópica foram responsáveis pela formação do eixo 1 ou ACP 1, o qual explica 60% da variabilidade das amostras, e o perileno, de origem natural contribuiu para a formação do eixo 2 ou ACP 2, o qual explicou 21% da variabilidade das amostras.

FIGURA 13 – ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS ENTRE AS DIFERENTES CLASSES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.



LEGENDA: (2 – 3): HPAs entre 2 – 3 anéis; (4 – 6): HPAs entre 4 – 6 anéis; Alquilados: HPAs alquilados; Naturais: HPAs de origem natural (perileno).

A maior parte das amostras do testemunho se concentrou próximo à origem do gráfico, evidenciando as baixas concentrações dos compostos, e também se mantiveram distantes dos grupos de HPAs, o que pode ser explicado pela não predominância de uma só fonte (pirolítica ou petrogênica) ao longo da coluna.

De acordo com a ACP, os HPAs de menor massa molar (2 – 3 anéis), relacionados à origem petrogênica, estão influenciando em maior parte a camada superficial, correspondente ao ponto 1 da ACP. Já a camada entre 10 – 12 cm, representada pelo ponto 6, está sendo influenciada tanto por HPAs de origem natural quanto por HPAs (2 – 3 anéis).

6.4 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (AHs)

Os hidrocarbonetos alifáticos totais (HAs totais) variaram entre 65,5 a 194,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ sendo o valor mínimo na camada de 10 – 12 cm, correspondente a 1983, e o máximo na seção de 16 – 18 cm, correspondente a 1966, sendo que a média de concentração foi de $126,6 \pm 35,1 \mu\text{g g}^{-1}$. As concentrações individuais dos *n*-alcanos e isoprenóides podem ser observadas na TABELA 12 e os parâmetros de soma na TABELA 13. Os perfis dos *n*-Alcanos totais, alifáticos totais e alifáticos resolvidos podem ser observados na FIGURA 15.

De acordo com Readman et al. (2002), os sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica apresentam concentrações de HAs totais que podem chegar a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que níveis acima deste podem indicar contaminação por petróleo, enquanto concentrações abaixo de 50 $\mu\text{g g}^{-1}$ são típicas de ambientes não contaminados (ZEGOUAGH et al., 1998). A maior parte das amostras apresentaram valores superiores a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, indicando que o ambiente sofreu contaminação por petróleo ao longo dos anos, porém, é necessária a análise em conjunto a outros parâmetros, já que os HAs totais podem apresentar origem natural. Devido a grande cobertura de florestas de manguezal na região, os níveis encontrados podem estar associados à origem natural e degradação da matéria orgânica (DAUNER; MARTINS, 2015).

No perfil de HAs totais, foi possível observar dois aumentos principais de concentrações em relação ao testemunho, nas camadas de 16 – 18 cm (194,6 $\mu\text{g g}^{-1}$) e 12 – 14 cm (190,8 $\mu\text{g g}^{-1}$), as quais correspondem a 1966 e 1977, respectivamente. Essas concentrações elevadas evidenciam o período onde ocorreu a instalação de vias de acesso a Guaratuba, como a implantação de balsas bem

como a construção de estradas nas proximidades, além de marinas e iates-clubes nas margens da Baía (CHEMIN; ABRAHÃO, 2014).

Os alifáticos resolvidos variaram entre 10,4 a 56,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ com média de 28,7 $\pm 14,8 \mu\text{g g}^{-1}$. As maiores concentrações foram observadas nas camadas mais profundas, sendo que a partir da camada de 16 – 18 cm, os níveis diminuíram e mantiveram-se relativamente constantes até o topo da coluna.

A mistura complexa não resolvida (MCNR) foi identificada em todas as camadas e variou entre 51,8 a 174,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ com média de 97,9 $\pm 37,2 \mu\text{g g}^{-1}$. A presença da MCNR é associada a ambientes contaminados por petróleo (READMAN et al., 2002), e para a Baía de Guaratuba, já foi relacionada à origem petrogênica em amostras de material particulado em suspensão coletadas e analisadas por Dauner; Martins, (2015). A MCNR representou a maior parte dos hidrocarbonetos alifáticos deste estudo, correspondendo a 77 % dos HAs totais.

Os alcanos isoprenóides (pristano e fitano) foram detectados em apenas duas camadas da coluna sedimentar, sendo que o pristano foi observado na amostra superficial, com concentração de 0,02 $\mu\text{g g}^{-1}$, e o fitano, além desta, na camada de 24 - 26 cm, com concentrações de 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ em ambas as amostras. Vale ressaltar que estas concentrações são baixas, e bem próximas ao limite de detecção do método.

Os valores de *n*-Alcanos totais (ALC totais), representados neste estudo pela soma entre compostos de *n*-C₁₀ até *n*-C₄₀, variaram entre 4,00 a 8,84 $\mu\text{g g}^{-1}$, com média de 6,28 $\pm 1,68 \mu\text{g g}^{-1}$. O perfil dos ALC totais relevou que as maiores concentrações foram observadas da base até a camada de 16 – 18 cm, e a partir de 14 – 16 cm as concentrações diminuíram, com pouca variação até o topo da coluna.

Os *n*-alcanos variaram individualmente entre 0,01 a 2,80 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que o *n*-C₂₉ foi o composto mais abundante ao longo da coluna sedimentar, seguido pelo *n*-C₃₁ e *n*-C₂₇ e os *n*-alcanos entre *n*-C₁₀ ao *n*-C₁₃ e *n*-C₄₀ não foram identificados em nenhuma camada. A média de distribuição dos compostos na coluna sedimentar está representada na FIGURA 14. Os *n*-alcanos de cadeias ímpares predominaram em todas as amostras, indicando que a principal fonte de *n*-alcanos tem sido a natural, e ainda, os compostos de cadeias longas (> *n*-C₂₃) foram os mais abundantes indicando fontes provenientes de ceras de plantas vasculares,

tipicamente $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{31}$ (SALIOT et al., 1991; TOLOSA et al., 2004), visto que as margens da Baía são cobertas por florestas de manguezais bem desenvolvidas e o aporte fluvial pode carregar matéria orgânica proveniente de florestas que circundam a região.

Dauner; Martins, (2015) evidenciaram em amostras de material particulado em suspensão esta predominância de n -alcanos de cadeias ímpares e longas, associadas ao manguezal, principalmente no período de verão, onde as chuvas na região são intensas, conseqüentemente aumentando o aporte terrígeno para o estuário.

Em comparação a estudos realizados ao redor do mundo (TABELA 15), as concentrações de HAs_T observadas são semelhantes às encontradas no Sistema Estuarino de Mundaú – Manguaba, AL, Brasil (SILVA et al., 2013) e no Sistema Estuarino de Capibaribe, PE, Brasil (MACIEL et al., 2016), ambos considerados contaminados por petróleo. Os níveis são maiores que os observados no Estuário da Cotinha, BR (ABREU-MOTA et al., 2014) e no Sistema Estuarino de Vaza Barris, SE, Brasil (BARBOSA et al., 2016), os quais, apesar de sujeitos a introduções antrópicas, não foram considerados contaminados por produtos derivados destes, e os níveis foram menores que no Sistema Estuarino de Laguna, SC, Brasil (TAROZO; FRENA; MADUREIRA, 2010), o qual apresentou contaminação crônica por petróleo.

FIGURA 14 - MÉDIA DA DISTRIBUIÇÃO DE n -ALCANOS NA COLUNA SEDIMENTAR.

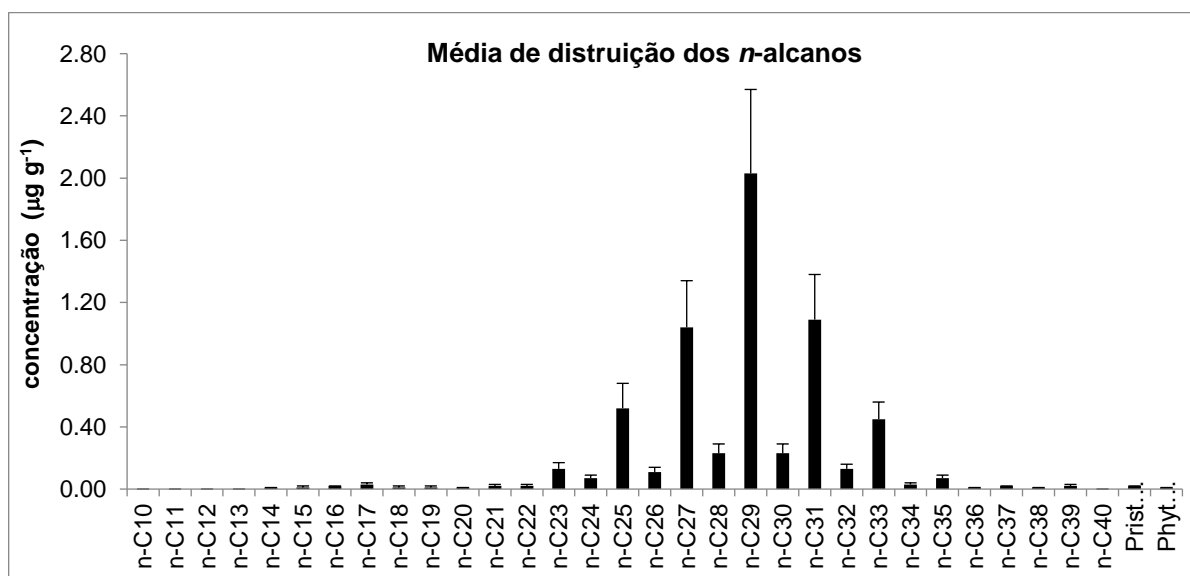


TABELA 12 - CONCENTRAÇÕES DOS *n*-ALCANOS, PRISTANO E FITANO ANALISADOS NESTE ESTUDO.

Profundidade e ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0 - 2	2 - 4	4 - 6	6 - 8	8 - 10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
<i>n</i>-Alcanos																
n-C ₁₀	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C ₁₁	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C ₁₂	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C ₁₃	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C ₁₄	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD	0,01	0,01	< LD	0,01
n-C ₁₅	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
n-C ₁₆	0,03	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,02	< LD	0,02	0,02	< LD	0,03
n-C ₁₇	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02	0,03
n-C ₁₈	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
n-C ₁₉	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02
n-C ₂₀	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	< LD
n-C ₂₁	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,02
n-C ₂₂	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03
n-C ₂₃	0,11	0,08	0,08	0,08	0,10	0,12	0,09	0,10	0,18	0,18	0,16	0,17	0,20	0,16	0,14	0,18
n-C ₂₄	0,05	0,04	0,04	0,04	0,05	0,06	0,04	0,05	0,08	0,09	0,08	0,08	0,10	0,08	0,07	0,09
n-C ₂₅	0,41	0,31	0,31	0,32	0,38	0,48	0,36	0,38	0,69	0,68	0,61	0,67	0,78	0,64	0,56	0,70
n-C ₂₆	0,10	0,07	0,07	0,07	0,09	0,10	0,09	0,09	0,16	0,14	0,14	0,15	0,16	0,14	0,12	0,14
n-C ₂₇	0,85	0,64	0,65	0,65	0,77	0,96	0,78	0,82	1,41	1,37	1,25	1,34	1,49	1,26	1,11	1,30
n-C ₂₈	0,24	0,15	0,16	0,15	0,17	0,19	0,18	0,19	0,36	0,35	0,25	0,28	0,30	0,24	0,21	0,25
n-C ₂₉	1,70	1,28	1,36	1,29	1,52	1,86	1,55	1,70	2,73	2,70	2,39	2,63	2,80	2,38	2,10	2,41
n-C ₃₀	0,20	0,15	0,16	0,15	0,17	0,20	0,17	0,18	0,31	0,30	0,26	0,29	0,30	0,26	0,23	0,27
n-C ₃₁	0,93	0,70	0,76	0,69	0,82	0,98	0,82	0,87	1,46	1,44	1,27	1,41	1,49	1,29	1,15	1,37
n-C ₃₂	0,11	0,09	0,09	0,08	0,10	0,11	< LD	0,10	0,17	0,16	0,14	0,16	0,16	0,14	0,12	0,15
n-C ₃₃	0,40	0,30	0,34	0,30	0,35	0,40	0,35	0,37	0,60	0,60	0,52	0,60	0,62	0,49	0,47	0,56
n-C ₃₄	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	< LD	0,03	0,04
n-C ₃₅	0,07	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,09	0,09	0,08	0,09	0,10	0,07	0,07	0,07
n-C ₃₆	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	< LD	< LD	0,01	0,01	0,01	< LD	< LD	< LD

TABELA 12 (continuação) - CONCENTRAÇÕES DOS *n*-ALCANOS, PRISTANO E FITANO ANALISADOS NESTE ESTUDO.

n-C ₃₇	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
n-C ₃₈	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	< LD	0,02	0,01	0,01	< LD	< LD	< LD	
n-C ₃₉	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	
n-C ₄₀	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	
pristano	0,02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	
fitano	0,01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	< LD	< LD	

LEGENDA: <LD: abaixo do limite de detecção do método.

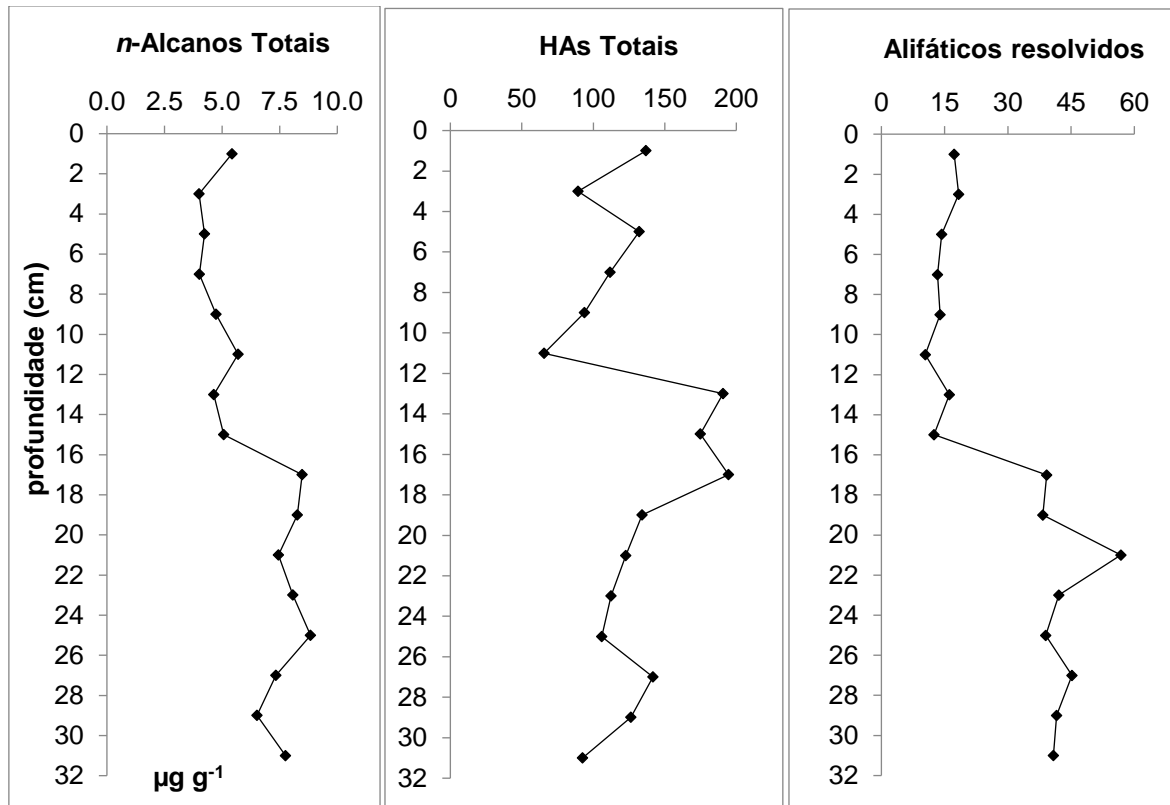
TABELA 13 - PARÂMETROS DE SOMA E RAZÕES ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.

Profundidade	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28	28-30	30-32
($\mu\text{g g}^{-1}$)																
Alifáticos totais	136,8	89,3	132,1	111,7	93,9	65,5	190,8	174,8	194,6	134,2	122,6	112,3	105,9	141,7	126,3	92,5
Alcanos totais	5,43	4,00	4,23	4,02	4,73	5,69	4,64	5,07	8,47	8,27	7,45	8,07	8,84	7,34	6,52	7,75
Alifáticos resolvidos	17,3	18,3	14,3	13,3	13,9	10,4	16,1	12,5	39,2	38,3	56,8	42,1	39,0	45,2	41,6	40,8
MCNR	119,4	71,0	117,7	98,4	80,0	55,1	174,7	162,3	155,4	96,0	65,8	70,2	66,9	96,4	84,7	51,8
Razões																
Pristano/Fitano	1,67	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^a	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}	nc ^{a,b}
IPC	6,37	6,72	6,76	6,88	6,89	7,24	8,31	6,94	6,55	6,70	7,07	7,12	7,20	7,49	7,32	7,29
MCNR/Alcanos Totais	22,0	17,8	27,9	24,5	16,9	9,68	37,6	32,0	18,3	11,6	8,83	8,70	7,57	13,1	13,0	6,68
MCNR/Resolvidos	6,89	3,87	8,22	7,38	5,76	5,29	10,8	13,0	3,97	2,51	1,16	1,67	1,72	2,13	2,03	1,27

LEGENDA: MCNR: mistura complexa não resolvida; IPC: índice preferencial de carbono; nc: não calculado.

NOTAS: ^a pristano <LD; ^b fitano < LD. <LD abaixo do limite de detecção do método.

FIGURA 15 - PERFIL DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS: *n*-ALCANOS TOTAIS, ALIFÁTICOS TOTAIS E ALIFÁTICOS RESOLVIDOS EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE.



Já em relação aos *n*-Alcanos totais, as concentrações observadas foram semelhantes às observadas na costa da China, no Mar de Bohai e no Mar Amarelo (WU et al., 2001; HU et al., 2011) e ao Sistema Estuarino de Capibaribe, PE, Brasil (MACIEL et al., 2016), todos com importante aporte terrígeno, apesar de apenas nos dois últimos, esta ser a origem predominante. Os níveis foram maiores que na Baía de São Francisco, nos EUA (HOSTETTLER et al., 1999), que na Baía da Sepetiba, RJ, Brasil (CARREIRA; RIBEIRO; SILVA, 2009), no Estuário da Cotinga, PR, Brasil (ABREU-MOTA et al., 2014) e no Estuário de Santos, SP, Brasil (NISHIGIMA; WEBER; BÍCEGO, 2001), sendo que os três primeiros não foram considerados contaminados por hidrocarbonetos de origem antrópica, e a origem biogênica terrígena foi abundante, já no último, apesar das baixas concentrações de *n*-Alcanos totais, foi considerado contaminado devido à alta concentração de HPAs do petróleo.

Por fim, as concentrações foram menores que as encontrados na Baía da Babitonga, SC, Brasil (ALEXANDRE; HUANG; MADUREIRA, 2006), no Sistema Estuarino do Rio Sergipe, SE, Brasil (LIMA et al., 2012), ambos sem a predominância de uma origem de hidrocarbonetos, sendo que o segundo não foi considerado contaminado; menor que no Sistema Estuarino de Laguna, SC, Brasil (TAROZO; FRENA; MADUREIRA, 2010), considerado criticamente contaminado por hidrocarbonetos, e; menor que no estuário de Cananéia, SP, Brasil (NISHIGIMA; WEBER; BÍCEGO, 2001), onde altas concentrações de origem biogênica foram observadas e nenhuma evidência de óleo foi encontrada.

6.4.1 Razões diagnósticas envolvendo os HAs

Razões envolvendo HAs, assim como as utilizadas para os HPAs, também permitem distinguir as fontes de matéria orgânica para uma determinada região. Essas razões geralmente envolvem compostos relacionados a fontes petrogênicas e naturais, sendo esta última terrígena ou aquática. As razões entre HAs utilizadas neste estudo podem ser observadas na TABELA 14 e os perfis na FIGURA 16.

TABELA 14 - RAZÕES ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS UTILIZADAS NESTE ESTUDO.

Razão	Valor Indicativo / Origem	Autor(es)
MCNR/AHs Resolvidos MCNR/Alcanos Totais	> 4 : petrogênica	Lipiatou; Saliot, (1991) Readman et al. (2002)
IPC	> 5 > 1 a 5 <1 plantas superiores algas marinhas petrogênica	Aboul-Kassim; Simoneit, (1996) Hostettler et al. (1999)
Pristano/Fitano	≈ e < 1 3 – 5 petrogênica sedimentos não contaminados	Wu et al. (2001) Steinhauer; Boehm, (1992)
Pristano/C₁₇ Fitano/C₁₈	igual ou > 2 <2 aporte recente de óleo óleo degradado	Colombo et al. (1989)

LEGENDA: MCNR: Mistura Complexa Não Resolvida; IPC: Índice Preferencial de Carbono.

TABELA 15 - CONCENTRAÇÕES DE HAS TOTAIS E *n*-ALCANOS TOTAIS EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES E EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM ESTUDOS REALIZADOS NO MUNDO.

Região e autor	HAs totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	<i>n</i> -Alcanos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Histórico
Este estudo	65,5 - 194,6	4,00 - 8,84	-
Mar de Bohai, China (HU et al., 2011)	-	1,22 - 8,35 ¹	A origem de hidrocarbonetos para o local foi mista, sem predominância de origem natural ou antrópica. A presença da MCNR indicou influencia da exploração de petróleo e atividades pesqueiras.
Mar Amarelo, China (WU et al., 2001)	-	0,7 - 15,8 ²	<i>n</i> -alcanos de cadeias ímpares foram predominantes, sendo que os compostos <i>n</i> -C ₂₉ e o <i>n</i> -C ₃₁ foram os mais abundantes, indicando fontes terrígenas ao longo dos anos para a região.
Baía de São Francisco, EUA (HOSTETTLER et al., 1999)	-	0,72 - 3,20 ³	Transição entre hidrocarbonetos de origem biogênica predominando nas camadas mais profundas para as fontes antrópicas nas camadas mais recentes.
Sistema estuarino de Mundaú - Manguaba, AL, Brasil (SILVA et al., 2013)	27,8 - 139,5	-	Contaminação de baixa a moderada, já que algumas amostras apresentaram valores indicativos de contaminação por petróleo, além da presença da MCNR, que reforça a hipótese. O aporte de material terrígeno também foi abundante na região.
Estuário da Cotíngia, Sistema estuarino de Paranaguá, PR, Brasil (ABREU-MOTA et al., 2014) *	0,28 - 7,33	0,01 - 1,23 ⁴	Apesar da crescente urbanização nos últimos anos, os níveis não indicaram contaminação por petróleo. A presença da MCNR foi observada na maioria das amostras, mas as concentrações não indicam contaminação.
Baía da Babitonga, SC, Brasil (ALEXANDRE; HUANG; MADUREIRA, 2006)*	-	306 - 1599 ⁵	Os resultados indicaram fontes mistas para a região, tanto antrópicas quanto naturais provenientes de origem terrestre e aquática.
Sistema estuarino de Laguna, SC, Brasil (TAROZO; FRENA; MADUREIRA, 2010)*	12 - 2267	0,9 - 45,6 ⁴	Os resultados indicaram que as fontes petrogênicas predominaram em relação às naturais. As atividades pesqueiras e urbanas são as fontes potenciais de hidrocarbonetos, e a região apresenta contaminação crítica.

TABELA 15 - (continuação) - CONCENTRAÇÕES DE HAS TOTAIS E *n*-ALCANOS TOTAIS EM TESTEMUNHOS SEDIMENTARES E EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS EM ESTUDOS REALIZADOS NO MUNDO.

Baía de Santos e de Cananéia, SP, Brasil (NISHIGIMA; WEBER; BÍCEGO, 2001)*	-	Santos: 1,8 – 4,29 ⁶ Cananéia: 4,37 – 157,90 ⁶	Em Cananéia, foi verificada uma alta contribuição de fontes biogênicas, e evidências de que não há poluição por óleo na região, já que HPAs não foram encontrados. Já em Santos, altas concentrações foram observadas, sugerindo intensa introdução antrópica de hidrocarbonetos.
Baía de Sepetiba, RJ, Brasil (CARREIRA; RIBEIRO; SILVA, 2009)*	-	0,26 - 2,65 ⁷	Aportes de origem terrígena são mais abundantes na região. Hidrocarbonetos de origem petrogênica foram identificados próximo ao porto de Sepetiba e das áreas mais urbanizadas.
Sistema Estuarino de Vaza Barris, SE, Brasil (BARBOSA et al., 2016)*	0,19 – 8,50	-	Na maioria das amostras o aporte foi de origem biogênica. Apesar da vulnerabilidade da região devido às atividades antrópicas realizadas no entorno, não apresentou impacto por fontes petrogênicas.
Sistema Estuarino do Rio Sergipe, SE, Brasil (LIMA et al., 2012)*	-	9,9 – 30,8 ⁴	Os resultados sugeriram fontes mistas, e apesar da intensa atividade <i>offshore</i> de petróleo na costa de Sergipe e do sistema estuarino cruzar com uma grande cidade, não foi observado traços de contaminação.
Sistema Estuarino de Capibaribe, PE, Brasil (MACIEL et al., 2016)*	7,1 – 190,3	nd – 9,5 ⁸	Os níveis sugeriram contaminação por petróleo, sendo que a origem é proveniente de efluentes domésticos e industriais não tratados. As atividades portuárias também influenciam a região. Os <i>n</i> -alcanos <i>n</i> -C ₂₉ , <i>n</i> -C ₃₁ e <i>n</i> -C ₃₃ predominaram na região.

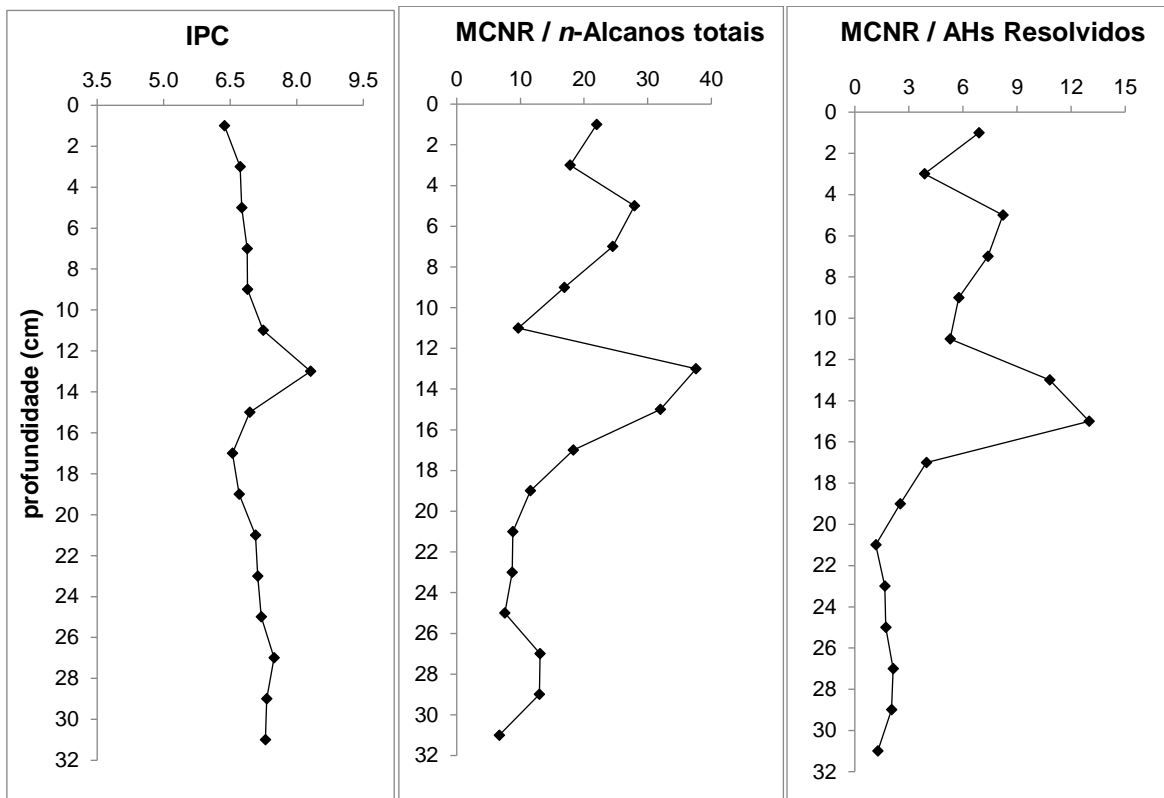
LEGENDA: HAS: hidrocarbonetos alifáticos; MCNR: Mistura Complexa Não Resolvida; nd: não identificado; HPAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

NOTAS: * Trabalhos que analisaram hidrocarbonetos alifáticos e *n*-alcanos totais em sedimentos superficiais. ¹ $\sum n\text{-C}_{16}$, *n*-C₂₀, *n*-C₂₄, *n*-C₂₈, e *n*-C₃₂; ² $\sum n\text{-C}_{14}$ ao *n*-C₃₃; ³ $\sum n\text{-C}_{13}$ ao *n*-C₃₈; ⁴ $\sum n\text{-C}_{10}$ ao *n*-C₄₀; ⁵ $\sum n\text{-C}_{14}$ ao *n*-C₃₂;

⁶ Não disponível; ⁷ $\sum n\text{-C}_{14}$ ao *n*-C₃₄; ⁸ $\sum n\text{-C}_{12}$ ao *n*-C₃₅.

A razão envolvendo a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) e os AHs resolvidos variou de 1,16 a 13,0 com média de $4,85 \pm 3,48$. Os valores indicaram que a partir de 14 -16 cm, seção que corresponde a 1976, a origem passou a ser petrogênica, com exceção à camada de 2 – 4 cm (2005). No perfil de distribuição dos valores da razão, é possível observar que nas camadas mais profundas os valores não variaram de forma significativa, e um pico identificado na camada de 14 – 16 cm pode ser associado ao desenvolvimento urbano da região, onde já estavam ocorrendo as melhoras das vias de acesso, como a instalação de balsas, além da construção de marinas e iates clubes. Também foi possível observar que o aumento dos valores indicativos de contaminação ocorreu desde a camada de 20 – 22 cm, a qual é datada de 1960, ano que se iniciou os investimentos na malha viária com o intuito de interligar as cidades de cada região do estado do Paraná (CHEMIN; ABRAHÃO, 2014). Nas camadas profundas os níveis indicaram que não houve contaminação petrogênica.

FIGURA 16 - PERFIL DAS RAZÕES IPC, MCNR/*n*-ALCANOS TOTAIS E MCNR/AHs RESOLVIDOS EM RELAÇÃO À PROFUNDIDADE.



A razão envolvendo a MCNR e os *n*-Alcanos totais variou de 6,68 a 37,6 com média de $17,3 \pm 9,00$. O perfil foi semelhante à razão entre a MCNR e os Alifáticos resolvidos, com as menores concentrações observadas nas camadas mais profundas e aumentando a partir da camada de 14 – 16 cm (1972) até o topo. Portanto, esta razão também indica a influência das atividades antrópicas ao longo dos anos na Baía de Guaratuba, como descrito acima.

O índice preferencial de carbono (IPC), é uma razão baseada na soma entre *n*-alcanos de cadeias longas ($>C_{23}$) e número ímpar de átomos de carbono sobre a soma de *n*-alcanos de cadeias longas e número par de átomos de carbono, variou de 6,37 a 8,31, com média de $7,05 \pm 0,44$, indicando que ao longo de toda a coluna a fonte terrígena foi predominante, já que valores maiores que 5,00 são comumente associados a ceras de plantas superiores (Aboul-Kassim; Simoneit, 1996). Em geral, o perfil do IPC não apresentou variação, com apenas um aumento em 12 – 14 cm (1977).

A razão entre os compostos pristano e fitano apenas foi aplicada para a camada superficial, já que nas outras seções estes se encontraram abaixo do limite de detecção do método. Na camada superficial o valor encontrado, foi de 1,67, indicando origem petrogênica para os hidrocarbonetos. A razão entre o pristano e o *n*-C₁₇ também foi calculada apenas para a seção superficial, sendo que o valor encontrado, 0,29, sugerindo óleo degradado. Já a razão entre o fitano e o C₁₈, além de ser calculada na camada superficial, foi calculada também na seção de 24 – 26 cm, sendo que ambas as amostras indicaram a presença de resíduos de óleo degradado, com valores de 0,36 e 0,33 respectivamente e média de $0,35 \pm 0,02$.

Analisando em conjunto as razões entre a MCNR/AHs Resolvidos, MCNR/*n*-Alcanos totais, IPC, pristano/fitano, pristano/*n*-C₁₇ e fitano/*n*-C₁₈, foi possível observar que a partir da base até a camada de 18 – 20 cm, a origem de hidrocarbonetos alifáticos pode ter sido natural, mesmo com a presença da MCNR, já que esta pode ser relacionada com a origem biogênica se não houver fontes crônicas de aportes petrogênicos (VENKATESAN; KAPLAN, 1982; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). A origem natural de hidrocarbonetos nestas seções mais profundas pode ser confirmada pela alta concentração de compostos de origem terrígena,

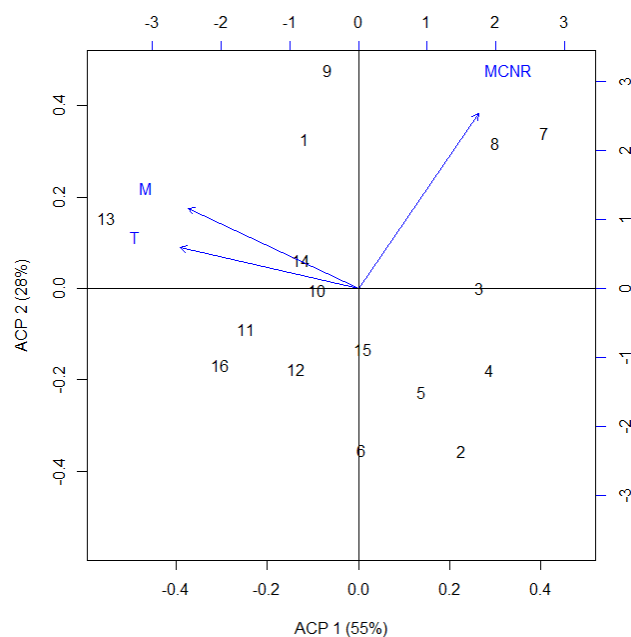
preferencialmente com a predominância de *n*-alcanos ímpares *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁, além das maiores concentrações de *n*-alcanos totais.

Já a partir da seção de 14 – 16 cm até as camadas recentes, a origem pode estar associada à ação antrópica, mesmo com a predominância dos *n*-alcanos de cadeia carbônica ímpar associados à origem terrígena, pois a razão MCNR/Alifáticos resolvidos revelou a influência das fontes petrogênicas. Segundo Volkman et al. (1992), cadeias longas de *n*-alcanos derivados de plantas superiores podem mascarar os sinais de hidrocarbonetos relacionados ao petróleo.

6.4.2 Análise de componentes principais (ACP) dos HAs

Através da ACP dos HAs (FIGURA 17) foi observado que os compostos de origem natural terrígena, representados pela letra T, e marinha, representados pela letra M, contribuíram para a formação do eixo ACP 1, a qual explicou 55% da variabilidade das amostras, enquanto a origem relacionada a contaminação por petróleo (MCNR) contribuiu com a formação do eixo ACP 2, a qual explicou 28% da variabilidade das amostras.

FIGURA 17 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.



LEGENDA: M: Hidrocarbonetos de origem natural marinha (soma dos *n*-alcanos ímpares de cadeias curta, *n*-C₁₅, *n*-C₁₇, *n*-C₁₉, *n*-C₂₁; T: hidrocarbonetos de origem natural terrígena (soma dos *n*-alcanos ímpares de cadeias longas, *n*-C₂₃ - *n*-C₃₉) MCNR: Mistura Complexa Não Resolvida, origem antrópica.

Os pontos 7 e 8, os quais representam as camadas de 12 - 14 cm e 14 - 16 cm respectivamente, ficaram próximos ao eixo ACP 2, o qual indica influência antrópica através da MCNR, corroborando com a análise dos resultados que indicaram o aumento de hidrocarbonetos relacionados ao período de crescimento e instalação de vias de acesso na região. Já os pontos 10, que representa a seção de 18 - 20 cm, 12, que corresponde a 22 - 24 cm e 13, que representa a seção de 24 - 26 cm estiveram mais influenciados pelas fontes naturais marinhas e terrígenas de hidrocarbonetos, apesar da fonte terrígena ter sido mais abundante ao longo de toda a coluna sedimentar.

6.5 INTEGRAÇÃO DAS VARIÁVEIS ANALISADAS

A ACP contendo todos os parâmetros analisados (FIGURA 18) indicou que o eixo 1 foi influenciado tanto por hidrocarbonetos de origem natural (HAs terrígenos, HAs marinhos, HPAs naturais) quanto de origem antrópica (MCNR, HPAs alquilados, HPAs leves, HPAs pesados), representando 39% da variabilidade das amostras. Já o eixo 2 foi formado principalmente pela granulometria (porcentagem dos finos), e representou 19% da variabilidade das amostras, indicando que não houve influência deste parâmetro na distribuição dos demais.

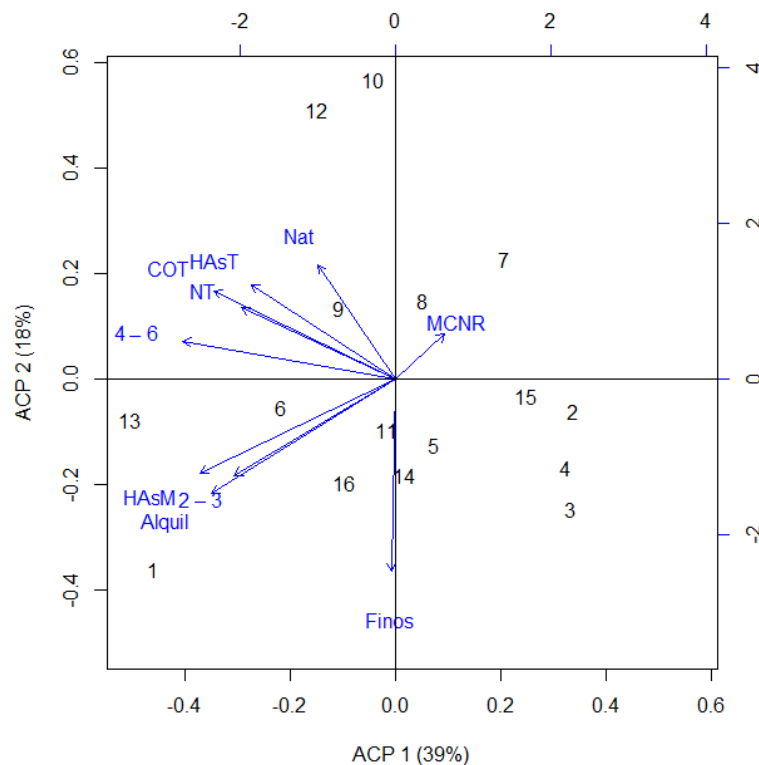
Para as seções de 20 - 22, 26 - 28 e 30 - 32 cm, a razão Σ -HPAs (2 - 3 anéis) / Σ -HPAs (4 - 6 anéis) e a razão FI/FI + Py indicaram fontes mistas de HPAs, como mostrou a ACP.

O ponto 9, correspondente a camada de 16 - 18 cm, esteve sobre maior influência dos HPAs e dos HAs naturais de origem terrígena, indicando uma possível associação entre estas classes. Apesar da baixa correlação entre estes parâmetros ($r = 0,22$), a razão MCNR / Alifáticos resolvidos nesta seção indicou que a fonte predominante foi natural.

Os pontos 7 e 8 da ACP, os quais representam as camadas de 12 - 14 e 14 - 16 cm, respectivamente, estão sobre influência da MCNR, que indica contaminação por petróleo.

Como indicado pela razão MCNR/Alifáticos resolvidos estes períodos refletiram o momento da mudança de aporte natural para o antrópico. Já os pontos 1 (0 – 2 cm), 6 (10 -12 cm) e 13 (24 - 26 cm) estão sobre maior influência dos HPAs 2 – 3 anéis (leves), dos HPAs alquilados e dos *n*-alcanos de origem marinha, porém, como esta última fonte não foi significativa ao longo da coluna sedimentar, a ACP indicou a predominância de fonte petrogênica nestas seções, sendo que para as camadas mais recentes foi associada ao incremento das atividades antrópicas. Para a seção de 24 – 26 cm, apesar de a ACP indicar origem petrogênica, a fonte foi associada às queimadas derivadas das atividades de agricultura no interior do estuário, como demonstrado pelas razões BzA/228 e indeno(1,2,3-c,d)pireno, as quais indicaram fontes pirolíticas para as seções mais profundas, e ainda, a queima de biomassa vegetal foi predominante.

FIGURA 18 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS ENTRE TODAS AS VARIÁVEIS ANALISADAS



LEGENDA: HASM: Hidrocarbonetos alifáticos de origem natural marinha (soma dos *n*-alcanos de cadeia curta e ímpar, *n*-C₁₅, *n*-C₁₇, *n*-C₁₉, *n*-C₂₁; HAST: hidrocarbonetos alifáticos de origem natural terrígena (soma dos *n*-alcanos cadeia longa e ímpar, *n*-C₂₃, *n*-C₂₅, *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, *n*-C₃₃, *n*-C₃₅, *n*-C₃₇, *n*-C₃₉) MCNR: Mistura Complexa Não Resolvida, origem antrópica; COT: carbono orgânico total; NT: nitrogênio total; Nat.: HPAs naturais (perileno); Alquil: HPAs alquilados; 2 – 3: HPAs 2 – 3 anéis; 4 - 6: HPAs 4 – 6 anéis; Finos: granulometria, porcentagem da fração fina dos sedimentos.

O teste de correlação de Pearson (R) foi utilizado para indicar se houve correlação entre os parâmetros estudados, seja esta positiva ou negativa, auxiliando na interpretação das fontes de matéria orgânica para a região. O teste foi realizado entre as classes de hidrocarbonetos que refletem diferentes fontes (HAs terrígenos, HAs marinhos, HPAs de fontes petrogênicas, pirolíticas e naturais, MCNR), granulometria, COT e NT (TABELA 16). A maior parte das variáveis não apresentou correlação entre si, indicando variabilidade de fontes para a Baía de Guaratuba.

TABELA 15 – CORRELAÇÕES DE PEARSON (R) ENTRE AS VARIÁVEIS ANALISADAS.

Parâmetros	HPAs (2 – 3)	HPAs (4 – 6)	HPAs N	Alquil HPAs	HAsT	HAsM	MCNR	COT/NT	%Finos
HPAs (2 - 3)	-								
HPAs (4 - 6)	0,51	-							
HPAsN	0,22	0,22	-						
Alqui HPAs	0,54	0,56	0,00	-					
HAsT	- 0,01	0,50	0,22	0,32	-				
HAsM	0,56	0,09	- 0,02	0,84	0,05	-			
MCNR	- 0,08	-0,12	- 0,01	- 0,2	- 0,26	- 0,18	-		
COT/NT	0,15	0,00	0,53	0,18	0,03	0,03	0,22	-	
% Finos	0,37	-0,21	- 0,1	0,28	- 0,32	0,20	0,01	- 0,07	-

LEGENDA: HPAs (2 – 3) anéis; HPAs (4 – 6) anéis; HPAs N: HPAs naturais (perileno); Alquil HPAs: HPAs Alquilados; HAsT: hidrocarbonetos alifáticos de origem natural terrígena (soma dos n-alcanos cadeia longa e ímpar, n-C23, n-C25, n-C27, n-C29, n-C31, n-C33, n-C35, n-C37, n-C39); HAsM: Hidrocarbonetos alifáticos de origem natural marinha (soma dos n-alcanos de cadeia curta e ímpar, n-C15, n-C17, n-C19, n-C21); MCNR: Mistura Complexa Não Resolvida, origem antrópica; COT: carbono orgânico total; NT: nitrogênio total; %Finos: granulometria, porcentagem da finos dos sedimentos.

O HPAs 2 – 3 anéis foram correlacionados moderadamente ($R > 50$) com os HPAs entre 4 – 6 anéis e com os HPAs alquilados, indicando as fontes antrópicas de HPAs, como separado pela ACP. Os HAs de origem marinha apresentaram uma correlação moderada com os HPAs entre 2 – 3 anéis, e uma alta correlação ($R > 70$) com os HPAs alquilados, confirmando com a ACP e refletindo os baixos valores de HAs de origem marinha. Nenhum grupo estudado apresentou correlação como a MCNR, como demonstrado pela ACP.

A única classe que apresentou uma correlação moderada com o COT/NT foram os HPAs naturais, indicando que os esta fonte está relacionada com a disponibilidade de matéria orgânica no estuário. Já os outros parâmetros não

apresentaram correlação com o carbono orgânico, indicando uma variabilidade de fontes para a Baía de Guaratuba.

PIETZSCH; PATCHINEELAM; TORRES, (2010) encontraram baixas correlações entre HPAs de origem antrópica e o carbono orgânico, sugerindo que o aporte deste não está diretamente ligado a mesma fonte de matéria orgânica e deve ter ocorrido a parte da disponibilidade desta última no estuário.

Também, não foram observadas correlações entre os parâmetros e os sedimentos finos, ou seja, à medida que o tamanho do grão diminui, não ocorreu o aumento de hidrocarbonetos associados a estes, indicando que a origem e a acumulação dos compostos nos sedimentos a Baía não dependeu da granulometria. De acordo com ZEM (2005), a Serra do Mar é a principal fonte de sedimentos para a planície costeira, e o fato de que a Baía de Guaratuba está próxima a esta pode explicar a granulometria mais arenosa da região.

7 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A introdução histórica de hidrocarbonetos na Baía de Guaratuba foi verificada através da distribuição e avaliação da qualidade dos sedimentos depositado ao longo de aproximadamente 90 anos, sendo possível associar os níveis encontrados ao desenvolvimento das atividades antrópicas da região. O aumento de concentrações de HPAs na década de 1940 foi associado às queimadas que eram realizadas para a agricultura. Já o aumento de HPAs no começo da década de 1980 foi reflexo da deposição de compostos gerados durante as melhorias das vias de acesso, entre 1960 e no início de 1970, e o aumento dos níveis desde 2005 até 2010 foi relacionado à intensificação do turismo e das atividades de agricultura nas proximidades da Baía. Já a distribuição dos HAs totais mostrou altas concentrações em 1966 e em 1977, evidenciando o período de instalação das vias de acesso para Guaratuba.

Dentre os HPAs, o naftaleno e seus derivados alquilados foram mais abundantes nas amostras, indicando a influência da fonte petrogênica ao longo dos anos. Já as razões envolvendo HPAs individuais não indicaram a predominância de fontes exclusivas ao longo da coluna, sendo a combustão de óleo e derivados a origem predominante dentre as fontes pirolíticas. As fontes de HPAs para a Baía,

portanto, podem ser classificadas como mistas, porém com tendência a um maior aporte de fontes petrogênicas devido a características históricas da região.

Os HAs totais sugerem contaminação por hidrocarbonetos na maior parte das camadas, porém na análise em conjunto a outros índices, foi observada a contribuição natural destes compostos já que a região possui florestas de manguezais em suas margens. Os *n*-alcanos mais abundantes foram *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁, indicando que a principal fonte destes compostos foi natural de origem terrígena, associado aos manguezais. As razões envolvendo os hidrocarbonetos alifáticos indicaram uma possível mudança de fonte natural para antrópica a partir da camada de 14 – 16 cm até a seção mais recente.

Em relação aos guias de qualidade de sedimentos, nenhum HPA dos compostos prioritários para monitoramento ultrapassaram os limites indicativos de danos à biota marinha e de sedimentos considerados contaminados.

Em comparação a outras regiões estudadas no mundo, os níveis de HPAs encontrados foram muito baixos, relacionado principalmente ao fato de que a Baía não se encontra em uma região industrializada, porém vem sofrendo e ainda está sob influência de atividades como a agricultura e a navegação (por balsas e barcos de menor porte). Já os níveis de HAs totais foram semelhantes a locais considerados contaminados por hidrocarbonetos, mas em regiões onde ocorrem atividades portuárias e de intenso aporte de matéria orgânica de origem terrígena. Já os níveis de *n*-alcanos totais foram semelhantes a regiões onde ocorre grande aporte terrígeno natural, e menores que em locais considerados criticamente contaminados.

Somente uma classe de hidrocarbonetos estudada apresentou correlação com o COT, e nenhuma classe apresentou correlação com os sedimentos finos, indicando que a acumulação desses compostos nos sedimentos da Baía não dependeu da granulometria e da matéria orgânica e possuem fontes diferentes. A ACP entre todas as variáveis analisadas confirmou a diferença de fontes para o estuário.

A Baía de Guaratuba pode ser considerada um ambiente preservado, devido aos baixos valores de hidrocarbonetos ao longo do período analisado e pelo aporte abundante de compostos naturais, de origem terrígena. Não foi identificado um

quadro de contaminação crônica, porém, os valores apresentaram uma tendência de aumento nos últimos anos, e, portanto, é necessário um monitoramento da região, já que atividades de agricultura e principalmente de turismo estão influenciando o entorno da Baía, e são fontes de poluição para ambientes aquáticos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABREU-MOTA, M. A.; BARBOZA, C. A. M.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS, C. C. Chemosphere sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. **Chemosphere**, v. 103, p. 156–163, 2014.

ALEXANDRE, M. R.; HUANG, Y.; MADUREIRA, L. A. S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, Santa Catarina, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 20, n. 2, p. 208–218, 2006.

ÁLVAREZ-IGLESIAS, P.; QUINTANA, B.; RUBIO, B.; PÉREZ-ARLUCEA, M. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 98, n. 3, p. 229–250, 2007.

BARBOSA, J. C. S.; SANTOS, L. G. G. V.; SANT'ANNA, M. V. S.; SOUZA, M. R. R.; DAMASCENO, F. C.; ALEXANDRE, M. R. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1-2, p. 343–346, 2016.

BAZYLAK, G.; MASLOWSKA, J. HPLC determination of PAHs in mineral oils used as dispersing agents for herbicides. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, n. 1990, p. 205–209, 2010.

BENNER, B.A., WISE, S.A., CURRIE, L.A., KLOUDA, G.A., K.; D.B., ZWEIDINGER, R.B., STEVENS, R.K., LEWIS, C. W. Distinguishing the Contributions of Residential Wood Combustion and Mobile Source Emissions Using Relative Concentrations of Dimethylphenanthrene Isomerst. v. 29, n. 9, p. 2382–2389, 1995.

BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, p. 1804–1816, 2006.

BÍCEGO, M. C.; SEYFFERT, B. H.; MARTINS, C.C.; FILLMANN, G. In: BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. **Poluição por Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 77-96.

BIGARELLA, J. J. Contribuição ao Estudo da Planície Litorânea do Estado do Paraná. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, p. 65–110, 2001.

BIGUS, P.; TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. Historical records of organic pollutants in sediment cores. **Marine Pollution Bulletin**, v. 78, n. 1-2, p. 26–42, 2014.

BLUMER, M.; BLUMER, W.; REICH, T. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of a Mountain Valley: Correlation with Highway Traffic and Cancer Incidence. **Environmental Science and Technology**, v. 11, 1977.

BOEHM, P. D. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In: MORRISON, R.; MURPHY, B. **Environmental Forensics: A contaminant specific approach**. Elsevier, San Diego, p. 533, 2006.

BOONYATUMANOND, R.; WATTAYAKORN, G.; AMANO, A.; INOUCHI, Y.; TAKADA, H. 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**, v. 54, p. 554–565, 2007.

BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 12, p. 1335–1346, 2001.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, v. 16, p. 145–161, 1993.

CAMARGO, M. G. SysGran 3.0 – Análise e gráficos sedimentológicos. Open source under GNU License, 2005.

CARREIRA, R. S.; RIBEIRO, P. V.; SILVA, C. E. M. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1805–1811, 2009.

CCME. CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. Protocol for the derivation of Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life. CCME EPC-98E. **Prepared by Environment Canada, Guidelines Division, Technical Secretariat of the CCME Task Group on Water Quality Guidelines**, Ottawa, 1995.

CHEMIN, M.; ABRAHÃO, C. M. S. Integração territorial do litoral do Estado do Paraná (Brasil): Transportes, balnearização e patrimonialização na formação e dinâmica do espaço turístico. **RA'EGA - O Espaço Geográfico em Análise**, v. 32, p. 212–239, 2014.

CHEN, C.; CHEN, C.; JU, Y.; DONG, C. Vertical profile, source apportionment, and toxicity of PAHs in sediment cores of a wharf near the coal-based steel refining industrial zone in Kaohsiung, Taiwan. **Environmental Science Pollution Research**, v. 23, p. 4786–4796, 2016.

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALLI, M. Determination of

Hydrocarbon Sources Using *n*-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science and Technology**, v. 23, n. 7, p. 888–894, 1989.

COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M.; MARTINS, C. C. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1-2, p. 247–252, 2013.

COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L.; COLOMBO, J. C. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). **Marine Environmental Research**, v. 74, p. 20–31, 2012.

CONAMA. Conselho Nacional Do Meio Ambiente. 2012. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693>>. Acesso em: 18/07/2016. Resolução 454. 2012.

COTOVICZ JUNIOR, L. C.; MACHADO, E. C.; BRANDINI, N.; ZEM, R. C.; KNOPPERS, B. A. Distributions of total, inorganic and organic phosphorus in surface and recent sediments of the sub-tropical and semi-pristine Guaratuba Bay estuary, SE Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 2, p. 373–386, 2014.

DAUNER, A. L. L.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C. Effect of seasonal population fluctuation in the temporal and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a subtropical estuary. **Environmental Technology & Innovation**, v. 5, p. 41–51, 2016.

DAUNER, A. L. L.; MARTINS, C. C. Spatial and temporal distribution of aliphatic hydrocarbons and linear alkylbenzenes in the particulate phase from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic) under seasonal population fluctuation.

Science of the Total Environment, v. 536, n. September, p. 750–760, 2015.

DER. Departamento de Estradas e Rodagens do Paraná. Disponível em <<http://www.der.pr.gov.br/>>. Acesso em: 06/06/2016.

DONG, C.; CHEN, C.; CHEN, C. Vertical profile, sources, and equivalent toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores from the river mouths of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 85, n. September, p. 665–671, 2015.

FARRINGTON, J. W.; QUINN, J. G. “Unresolved Complex Mixture” (UCM): A brief history of the term and moving beyond it. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1-2, p. 29–31, 2015.

FERREIRA, P. A. L.; CARDOSO-SILVA, S.; POMPÊO, M.; FIGUEIRA, R. C. L. Geocronologia e datação por radionuclídeos, um estudo de caso: Represa Paiva Castro (Sistema Cantareira-Mairiporã-São Paulo). In: POMPÊO, M.; MOSCHINI-CARLOS, V.; NISHIMURA, Y. P.; SILVA, S. C.; DORVAL, J. C. L. **Ecologia de reservatórios e interfaces**. 2015. p. 109–119.

FOSTER, K. L.; STERN, G. A.; CARRIE, J.; BAILEY, J. N. L.; OUTRIDGE, H. S.; MACDONALD, R. W. Spatial, temporal, and source variations of hydrocarbons in marine sediments from Baffin Bay, Eastern Canadian Arctic. **Science of the Total Environment**, The, v. 506–507, p. 430–443, 2015.

GEARING, P.; GEARING, J. N.; LYTLE, T. F.; LYTLE, J. S. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 40, p. 1005 to 1017, 1976.

HANESCH, M.; SCHOLGER, R. Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements. **Environmental Geology**, v. 42, n. 8, p. 857–870, 2002.

HOSTETTLER, F. D.; PEREIRA, W. E.; KVENVOLDEN, K. A.; GEEN, A. V.; LUOMA, S. N.; FUELLER, C. C.; ANIMA, R. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. **Marine Chemistry**, v. 64, p. 115 - 127, 1999.

HU, L.; GUO, Z.; SHI, X.; QIN, Y.; LEI, K.; ZHANG, G. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: Evidence from the sedimentary record. **Organic Geochemistry**, v. 42, n. 10, p. 1181–1193, 2011.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná. **Plano de manejo da Área de Proteção Ambiental de Guaratuba**. 259 p. 2006.

IAPAR. Instituto Agrônomo do Paraná: Cartas climáticas do Paraná, 2000. Disponível em <http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=677>>. Acesso em: 06/06/2016.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=410960>> e <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=411570>> Acesso em: 01/02/2016.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censos demográficos de 1950 - 2010. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 06/05/2016.

IPARDES. Caderno Estatístico do Município de Guaratuba. 2016.

JACOB, J.; KARCHER, W.; BELLARDO, J. J.; WAGSTAFFE, P. J. Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance. **Übersichtsbericht**, 1986.

JOHANNESSEN, S. C.; MACDONALD, R. W. There is no 1954 in that core! Interpreting sedimentation rates and contaminant trends in marine sediment cores. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 4, p. 675–678, 2012.

KANTEK, R. T.; SAUTTER, K. D.; MICHALISZYN, M. S. Impactos Ambientais na área de Proteção Ambiental (APA) de Guaratuba, Paraná, Brasil, sob o ponto de vista de moradores tradicionais. **Sociedade e Natureza**, v. 21, n. 2, p. 39–56, 2009.

KAO, S. J.; LIN, F. J.; LIU, K. K. Organic carbon and nitrogen contents and their isotopic compositions in surficial sediments from the East China Sea shelf and the southern Okinawa Trough. **Deep-Sea Research II**, v. 50, p. 1203–1217, 2003.

KENNICUTT, M. C.; SERICANO, T. L.; WADE, T. L.; ALCAZAR, F.; BROOKS, J. M. High molecular weight hydrocarbons in Gulf of Mexico continental slope sediments. **Deep-sea Research**, v. 34, n. 3, 1987.

KOLM, H. E.; DOS SANTOS, P. R. N. D. M.; SAUTTER, K. D. Bacteria in water and sediments of Guaratuba Bay, Paraná, Brazil. **Tropical Oceanography**, v. 35, n. 1, p. 51–69, 2007.

KRISHNASWAMY, S.; LAL, D.; MARTIN, J. M.; MEYBECK, M. Geochronology of lake sediments. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 11, n. 1-5, p. 407–414, 1971.

LIMA, M. B.; FEITOSA, E. A.; EMÍDIO, E. S.; DÓREA, H. S.; ALEXANDRE, M. R. Distribution and sources of aliphatic hydrocarbons in surface sediments of Sergipe River estuarine system. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 8, p. 1721–1725, 2012.

LIPIATOU, E.; SALIOT, A. Hydrocarbon Contamination of the Rhone Delta and Western Mediterranean. **Marine Pollution Bulletin**, v. 22, n. 6, p. 587–590, 1991.

LIU, G. Q.; ZHANG, G.; LI, X. D.; LI, J.; PENG, X. Z.; QI, S. H. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from the Pearl River Estuary, South China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, p. 912–921, 2005.

LIU, L. Y.; WANG, J.; WEI, G.; GUAN, Y.; ZENG, E. Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: Implications for anthropogenic influences on coastal marine environment. **Environmental Pollution**, v. 167, p. 155–162, 2012.

LONG, E. R. ; MORGAN, L. G. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum. National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA, p. 175 , 1990.

MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; SCHETTINI, C. A. F.; ZANARDI-LAMARDO, E. Hydrocarbons in sediments along a tropical estuary-shelf transition area: Sources and spatial distribution. **Marine Pollution Bulletin**, p. 6–11, 2016.

MAHIQUES, M. M.; MISHIMA, Y.; RODRIGUES, M. Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, southeastern Brazilian margin. **Continental Shelf Research**, v. 19, n. 95, p. 775–798, 1999.

MARONE, E.; NOERNBERG, M. A.; SANTOS, I.; LAUTERT, L. F.; ANDREOLI, O. R.; BUBA, H.; FILL, H. D. Hydrodynamic of Guaratuba Bay, PR, Brazil. **Journal of Coastal Research**, n. 39, p. 1879–1883, 2006.

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. p. 215, 2005.

MARTINS, C. C.; MAHIQUES, M. M.; BÍCEGO, M. C.; FUKUMOTO, M. M.; MONTONE, R. C. Comparison between anthropogenic hydrocarbons and magnetic susceptibility in sediment cores from the Santos Estuary, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 2, p. 240–246, 2007.

MARTINS, C. C.; FIGUEIRA, R. C. L. Emprego de colunas sedimentares em estudos

do histórico de atividades humanas. In: POLETO, C. (Org.). **Tópicos avançados em sedimentologia**. Ed. da Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 2008. p. 291-327.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; ROSE, N. L.; TANIGUCHI S.; LOURENÇO, R. A.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 1, p. 192–200, 2010.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; TESSLER, M. G.; MONTONE, R. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, p. 452–458, 2011.

MARTINS, C. C. Avaliação da Introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. 2001.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELAO, R. M.; DEL ROSSO, C.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, p. 77–87, 2005.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP - Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, n. 11-12, p. 892–899, 2004.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, p. 289–302, 1994.

MEYERS, P. A.; TERANES, J. L. Sediment organic matter. In: LAST, W. M.; SMOL,

J. P. **Tracking Environmental Change Using Lake Sediments**. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2001. v. 2p. 239–269.

MIZERKOWSKI, B. D.; MACHADO, E. C.; BRANDINI, N.; NAZARIO, M. G.; BONFIM, K. V. Environmental water quality assessment in Guaratuba bay, state of Paraná, Southern Brazil. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 60, n. 2, p. 109–115, 2012.

NEFF, J.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: sources, fates and biological Effects. **Applied Science Publishers**, London, 1979.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BÍCEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine pollution bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1064–1072, 2001.

NOERNBERG, M. A.; ANGELOTTI, R.; CALDEIRA, G. A.; RIBEIRO, A. F. S. Determinação da Sensibilidade do Litoral Paranaense à Contaminação por Óleo. **Braz. J. Aquat. Sci. Technol.**, v. 12, n. 2, p. 49–59, 2008.

NOTAR, M.; LESKOVSEK, H.; FAGANELI, J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 1, p. 36–44, 2001.

OU, S.; ZHENG, J.; ZHENG, J.; RICHARDSON, B. J.; LAM, P. K. S. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Xiamen Harbour and Yuan Dan Lake, China. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 107–112, 2004.

PAGE, D. S.; BOEHM, P. D.; DOUGLAS, G. S.; BENCES, A. E.; BURNS, W. A.; MANKIEWICZ, P. J. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments Record Past Human Activity: A Case Study in Prince William Sound, Alaska. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 4, p. 247–260, 1999.

PANDIT, G. G.; SAHU, S. K.; AJMAL, P. Y.; TIWARI, M.; BHANGARE, R. C. Application of ²¹⁰Po isotope dating for chronological assessment of organochlorine pesticides in estuarine sediment. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 214–221, 2014.

PATCHINEELAM, S. M.; SANDERS, C. J.; SMOAK, J. M.; ZEM, R. C.; OLIVEIRA, G.; PATCHINEELAM, S. R. A historical evaluation of anthropogenic impact in coastal ecosystems by geochemical signatures. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 1, p. 120–125, 2011.

PENG, X.; WANG, Z.; YU, Y.; TANG, C.; LU, H.; XU, S.; CHEN, F.; MAI, B.; CHEN, S.; LI, K.; YANG, C. Temporal trends of hydrocarbons in sediment cores from the Pearl River Estuary and the northern South China Sea. **Environmental Pollution**, v. 156, n. 2, p. 442–448, 2008.

PDDI GUARATUBA. **Plano de Desenvolvimento Integrado Guaratuba**. 2002.

PDDI MATINHOS. **Plano Diretor Participativo e de Desenvolvimento Integrado de Matinhos**. 2006.

PIERRI, N. O Litoral do Paraná: entre a riqueza natural e a pobreza social. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 8, p. 25–41, 2003.

PIERRI, N.; ANGULO, R. J.; SOUZA, M. C.; KIM, M. K. A ocupação e o uso do solo no litoral paranaense: condicionantes, conflitos e tendências. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 13, p. 137–167, 2006.

PIETZSCH, R.; PATCHINEELAM, S. R.; TORRES, J. P. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**, v. 118, n. 1-2, p. 56–66, 2010.

PUBCHEM. Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 21/11/2016.

QIU, Y.; ZHANG, G.; LIU, G.; GUO, L.; LI, X.; WAI, O. Estuarine, Coastal and Shelf Science Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water column and sediment core of Deep Bay, South China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 83, n. 1, p. 60–66, 2009.

READMAN, J. W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J. P.; CATINNI, C.; MEE, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48–62, 2002.

RIDGWAY, J.; SHIMMIELD, G. Estuaries as Repositories of Historical Contamination and their Impact on Shelf Seas. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55, n. 6, p. 903–928, 2002.

ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. N. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 39, n. 3, p. 285–304, 1975.

RODRIGUES, S. K.; ABESSA, D. M. S.; MACHADO, E. C. Geochemical and ecotoxicological assessment for estuarine surface sediments from Southern Brazil. **Marine Environmental Research**, v. 91, p. 68–79, 2013.

SALIOT, A.; LAUREILLARD, J.; SCRIBE, P.; SICRE, M. A. Evolutionary trends in the lipid biomarker approach for investigating the biogeochemistry of organic matter in the marine environment. **Marine Chemistry**, v. 36, n. 1-4, p. 233–248, 1991.

SANDERS, C. J.; SANTOS, I. R.; SILVA-FILHO, E. V.; PATCHINEELAM, S. R. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb-210 and Cs-137 geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 9, p. 1085–1089, 2006.

SANDERS, C. J. et al. Organic matter content and particle size modifications in

mangrove sediments as responses to sea level rise. **Marine Environmental Research**, v. 77, p. 150–155, 2012.

SANTOS, P. R. N.; KOLM, H. E.; SAUTTER, K. Bactérias em Sedimentos da Região entre-marés da Baía de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 12, n. 1, p. 9–17, 2008.

SCHEUER, L.; BAHL, M. Sazonalidade do turismo no município de Guaratuba, Paraná, Brasil. **Ra'e Ga**, v. 23, p. 289, 2011.

SILLIMAN, J. E.; MEYERS, P. A.; EADIE, B. J. Perylene: An indicator of alteration processes or precursor materials?. **Organic Geochemistry**, v. 29, n. 5-7 -7 pt 2, p. 1737–1744, 1998.

SILVA, T. R.; LOPES, S. R. P.; SPORL, G.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Evaluation of anthropogenic inputs of hydrocarbons in sediment cores from a tropical Brazilian estuarine system. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 178–188, 2013.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P. H.; EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 387–396, 2000.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research**, v. 33, n. 4, p. 223–253, 1992.

TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S. Geochemical Markers as a Tool to Assess Sedimentary Organic Matter Sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Journal Of The Brazilian**

Chemical Society, v. 21, n. 12, p. 2308–2318, 2010.

TIBIRIÇA, C. E. J. A.; FERNANDES, L. F.; MAFRA, L. L.; Seasonal and spatial patterns of toxigenic species of dinophysis and pseudo-nitzschia in a subtropical brazilian estuary. **Brazilian Journal of Oceanography**, v. 63, n. 1, p. 17–32, 2015.

TODESCHINI, M. L. **Dinâmica espacial e temporal das características físicas e químicas do Rio Cubatão e distribuição espacial da bacia hidrográfica – Litoral do Paraná**. 2004.

TOLOSA, I.; MORA, S.; SHEIKHOESLAMI, M. R.; VILLENEUVE, J.; BARTOCCI, J.; CATTINI, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 1-2, p. 44–60, 2004.

UNEP – United Nations Environment Programme: Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies, n. 20, 1992.

VANE, C. G.; CHENERY, S. R.; HARRISON, I.; KIM, A. W.; MOSS-HAYES, V.; JONES, D. G. Chemical signatures of the Anthropocene in the Clyde estuary, UK: sediment-hosted Pb, $^{207/206}\text{Pb}$, total petroleum hydrocarbon, polyaromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl pollution records. **The Royal Society**, p. 1085–1111, 2011.

VARNOSFADERANY, N. M.; BAKHTIARI, A. R.; GU, Z.; CHU, G. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in southwest of the Caspian Sea: Most petrogenic events during the late Little Ice Age. **Marine Pollution Bulletin**, v. 87, n. 1-2, p. 152–163, 2014.

VENKATESAN, M. I. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments - a review. **Marine Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 1–27, 1988.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the alaskan outer continental shelf. **Geochimica et**

Cosmochimica Acta, v. 46, n. 11, p. 2135–2149, 1982.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G.; NEILL, G. P.; BAVOR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the total environment**, v. 112, n. 2-3, p. 203–219, 1992.

WANG, M.; WANG, C.; HU, X.; ZHANG, H.; HE, S.; LV, S. Distributions and sources of petroleum, aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 90, n. 1-2, p. 88–94, 2015.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v. 843, n. 1-2, p. 369–411, 1999.

WEN, Z.; RUIYONG, W.; RADKE, M.; QINGYU, W.; GUOYING, S.; ZHILI, L. Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 7-8, p. 757–762, 2000.

WISNIESKI, E.; CHESCHIM, L. M. M.; MARTINS, C. C. Validação de um método analítico para determinação de marcadores orgânicos geoquímicos em amostras de sedimentos marinhos. **Química Nova**, v. X, n. 00, p. 1–8, [*in press*].

WU, Y.; ZHANG, J.; MI, T.; LI, B. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. **Marine Chemistry**, v. 76, n. 1-2, p. 1–15, 2001.

YAN, J.; WANG, L.; FU, P. P.; YU, H. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. **Mutation Research**, v. 557, p. 99–108, 2004.

YAN, W.; CHI, J.; WANG, Z.; HUANG, W.; ZHANG, G. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Daya Bay, South China. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 6, p. 1823–1830, 2009.

YUNKER, M. B. et al. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 3, p. 181–209, 1999.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; GOYETTE, D.; PATON, W. D.; FOWLER, B. R.; SULLIVAN, D.; BOYD, J. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489–515, 2002.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 10, p. 1429–1454, 2003.

ZANLORENZI, D.; CHAVES, P. D. T. Alimentação de *Ctenogobius shufeldti* (Jordan e Eigenmann, 1887) (Teleostei, Gobiidae) na Baía de Guaratuba, Atlântico oeste subtropical. **Biotemas**, v. 24, n. 1, p. 37–46, 2011.

ZEGOUAGH, Y.; DERENNE, S.; LARGEAU, C.; BARDOUX, G.; MARIOTTI, A. Organic matter sources and early diagenetic alterations in Arctic surface sediments (Lena River delta and Laptev Sea, Eastern Siberia), II. Molecular and isotopic studies of hydrocarbons. **Organic Geochemistry**, v. 28, n. 9, 1998.

ZEM, R. C. 2005. **Dinâmica sedimentar da baía de Guaratuba – PR**. (Monografia do curso de Oceanografia) – Universidade Federal do Paraná. Pontal do Paraná. 97 p.

ZHANG, R.; ZHANG, F.; ZHANG, T. C. Sedimentary records of PAHs in a sediment core from tidal flat of Haizhou Bay, China. **Science of the Total Environment**, v. 450-451, p. 280–288, 2013.

ZHAO, Z.; GU, Y. Z. J. Abundance, composition and vertical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Mai Po Inner Deep Bay of Hong Kong. **Ecotoxicology**, p. 1734–1742, 2012.

ZUO, Z. Z.; EISMA, D.; BERGER, G. W. Determination of Sediment Accumulation and Mixing Rates in the Gulf of Lions, Mediterranean-Sea. **Oceanologica Acta**, v. 14, n. 3, p. 253–262, 1991.