

EVOLUÇÃO AMBIENTAL E TOXICIDADE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO DE UM CORPO LACUSTRE

ENVIRONMENTAL EVOLUTION AND TOXICITY OF THE POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS ON BOTTOM SEDIMENTS OF A BODY LACUSTRINE

FRANKLIN SILVA MENDES

Doutor em Química. Professor da Universidade Potiguar.

E-mail: franklinmendes@unp.br

Envio em: Maio de 2014
Aceite em: Junho de 2014

RESUMO

O descarte de efluentes tratados, oriundos dos processos da Antiga Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos de Guamaré (atual Refinaria Clara Camarão), na Lagoa de Baixo, localizada no Estado do Rio Grande do Norte, Brasil, resultou na acumulação de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos de fundo, dando origem a uma distribuição geográfica. Essa distribuição de teores na área da lagoa revelou dois focos de enriquecimento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), um na porção centro-oeste e outro na porção centro-sul da lagoa. Os dados dos HPAs apresentaram concentrações anormalmente elevadas, se comparadas a outros estudos similares, comprovando o enriquecimento dos sedimentos de fundo da lagoa. Nesse contexto, a razão diagnóstica MCNR/HR (Mistura Complexa Não Resolvida e Hidrocarbonetos Resolvidos, respectivamente) mostrou uma tendência na evolução da degradação desses compostos conforme a sua interação e dispersão no referido corpo lântico. Com relação à qualidade ambiental dos sedimentos e dos efeitos biológicos adversos relativos às concentrações de HPAs, foi observado que esses compostos expuseram, nas amostras de sedimento de fundo da lagoa, concentrações em que efeitos toxicológicos podem ser observados no referido sistema ambiental. A suspensão do descarte de efluentes e a adoção de medidas de recuperação ambiental em conjunto com a capacidade de recuperação da Lagoa de Baixo poderão resultar no retorno gradativo às condições de equilíbrio ambiental, de forma que, no futuro, esse corpo hídrico venha a registrar concentrações imperceptíveis de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos. Contaminação. Degradação. Toxicidade.

ABSTRACT

The disposal of treated effluent coming from the processes of Ancient Treatment Unit and Processing Fluids Guamaré (Current Refinery Clara Camarão) at Lagoa de Baixo, located in the State of Rio Grande do Norte, Brazil, resulted in the accumulation of petroleum hydrocarbons in their bottom sediments, giving rise to a geographical distribution. This distribution of levels in the lagoon area showed two foci enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in one midwestern portion and another in the south central portion of the lagoon. The data of PAHs showed abnormally high concentrations compared with other studies, confirming the enrichment of bottom sediments of the pond. In this context, the diagnostic reason MCNR / HR (Unresolved Complex Mixture Hydrocarbons and resolved, respectively) showed a trend in the degradation of these compounds as their interaction and dispersion in said lentic body. Regarding the environmental quality of sediments and adverse biological effects on concentrations of PAHs was observed that these compounds exhibited in the samples of bottom sediment concentrations in the pond that toxicological effects can be observed in that environmental system. The suspension of the wastewater discharge and the adoption of measures for environmental recovery in conjunction with the resilience of the Lagoa de Baixo, may result in gradual environmental conditions of equilibrium so that return in the future, this water body will register imperceptible concentrations petroleum hydrocarbons in its sediments.

Key-words: Hydrocarbon Contamination. Degradation. Toxicity.

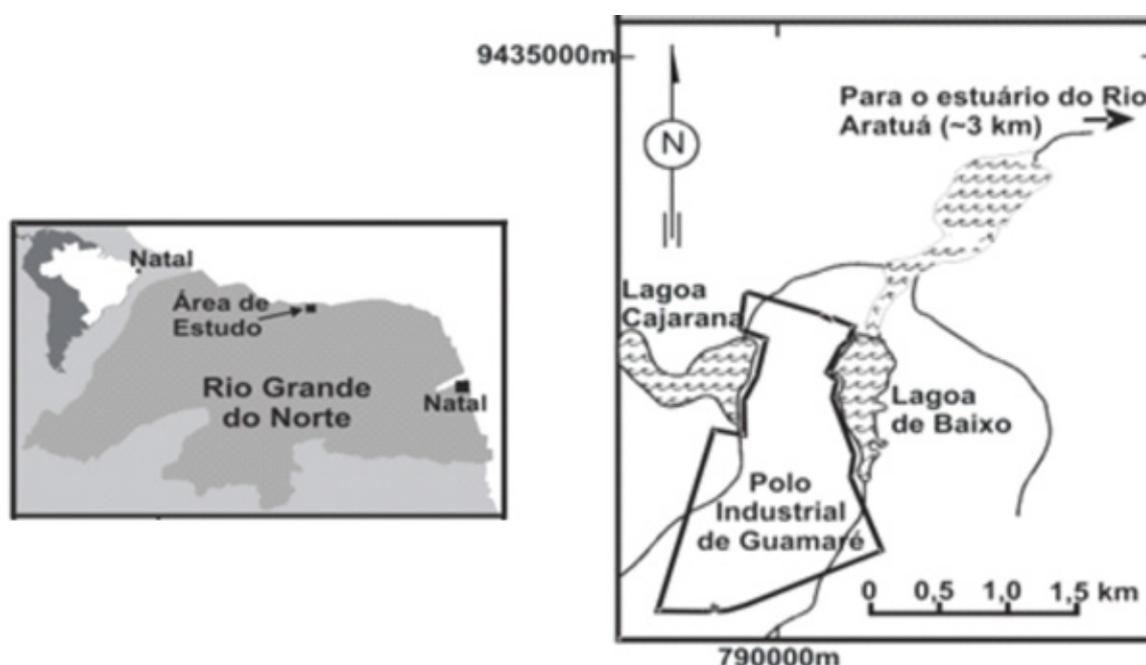
INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera, em suas atividades de produção e processamento, apesar de todos os procedimentos e técnicas de proteção ambiental, ocasiona, eventualmente, a contaminação do meio ambiente através de seus produtos. Esse fato se deve a sua forma de exploração e volume elevado, além da localização dos campos produtores, de processamento, de refino e de distribuição, que são, geralmente, em áreas de alto risco.

A área objeto de estudo está inserida no espaço da atual Refinaria Clara Camarão, que se localiza no município de Guamaré, no Estado do Rio Grande do Norte, Brasil (Figura 1). Essa refinaria reúne todo o petróleo e gás natural produzido em terra e em mar na Bacia Potiguar (RN e CE), sendo, ali, feito o seu processamento primário e a produção de alguns derivados, antes da distribuição para outros locais.

Por, aproximadamente, 16 anos (final dos anos 1980 e início dos anos 2000), as águas de formação associadas ao petróleo, após tratamento adequado, foram descartadas pela estação de tratamento de efluentes (ETE) na Lagoa de Baixo, situada na parte leste da refinaria. Entretanto, embora recebendo águas devidamente tratadas, o referido sistema lacustre acumulou quantidades mensuráveis de hidrocarbonetos de petróleo. Por conseguinte, nos últimos anos, a Lagoa de Baixo vem passando por um programa de recuperação ambiental, conduzido pela PETROBRAS, através de seu centro de pesquisa CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello) e com a parceria de universidades da região, desenvolvendo trabalhos de pesquisa, conforme os descritos em Alexandre (2001), Melo et al (2003); Lima (2004), Mendes e Melo (2005) e Mendes (2006, 2012).

Figura 1 – Localização da área de estudo no Estado do Rio Grande do Norte: Lagoa de Baixo ao lado do Polo Industrial de Guamaré (Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos de Guamaré – UTPF), atual Refinaria Clara Camarão.



Faz parte desse programa o monitoramento qualitativo e quantitativo de parâmetros físicos, químicos e biológicos, incluindo metais e hidrocarbonetos nas águas e sedimentos de fundo da lagoa e do seu canal de escoamento em direção à região estuarina do Rio Aratuá - RN.

No desenvolvimento deste trabalho foram contempladas amostras de dez estações, obtendo-se, portanto, uma melhor representatividade dos dados no espaço geográfico da citada lagoa. Com os dados

obtidos neste estudo, pretende-se acompanhar, em conjunto com os demais trabalhos executados na área, a capacidade de degradação espontânea dos componentes do petróleo, especificamente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), avaliando, assim, o potencial de autodepuração do sistema lagunar avaliado, de forma a subsidiar possíveis medidas subsequentes de mitigação que venham a ser adotadas para o referido sistema hídrico.

Geologicamente a região é constituída por rochas do Grupo Barreiras e da Formação Jandaíra (MONT'ALVERNE et al., 1998). O clima é semiárido e os solos predominantes são Areias Quartzosas Distróficas. O relevo é caracterizado por altitudes inferiores a 100 metros (IDEMA, 2004). A Lagoa de Baixo tem uma área de aproximadamente 0,4 km² e faz parte de um sistema hídrico característico da hidrografia regional, formado por outras lagoas e por riachos temporários. Com a suspensão, em 2002, do descarte de efluentes na Lagoa de Baixo, esse corpo lântico tem como alimentador principal, atual, apenas o riacho intermitente que aporta em suas cabeceiras (parte sul), possuindo uma única saída de escoamento (parte norte). Segundo os critérios de salinidade, suas águas enquadram-se no tipo salobro. Atualmente, esse corpo hídrico vem apresentando significativa redução em seu volume de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 2 mostra a localização das dez estações onde foi realizada a coleta das amostras de sedimentos de fundo. Essas estações foram dispostas de modo a permitir o conhecimento da distribuição dos hidrocarbonetos nos sedimentos do referido corpo hídrico. As amostras foram coletadas com amostrador do tipo van Veen de aço inoxidável, representando, portanto, sedimentos superficiais do fundo do corpo de água. Imediatamente após cada coleta, o material foi homogeneizado e colocado em refrigeração (~0°C) até o momento das análises. Nas dez estações, a profundidade da lâmina d'água variou de 0,20 m (estação D) até 3,30 m (estação J), com média de 1,63 m.

No laboratório, foram realizados procedimentos padrões para a obtenção de extratos para a análise de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) e de Biomarcadores (Método 3540C da série EPA SW-846) e para a purificação (cleanup) e fracionamento dos extratos (EPA 3630 da série SW-846). Os extratos de sedimento foram fracionados por cromatografia de adsorção, utilizando-se uma coluna preenchida com 10 g de sílica-gel ativada. O extrato concentrado (1 mL) foi, cuidadosamente, adicionado no topo da coluna e as seguintes frações foram coletadas: (i) fração saturada, a partir da eluição com 30 mL de n-hexano e (ii) fração aromática, a partir da eluição com 30 mL de mistura 1:3 CH₂Cl₂ : hexano. Ambas as frações foram reduzidas por evaporador Turbo Vap a 1 mL e guardadas sob refrigeração até o momento da análise. No extrato concentrado da fração aromática, foi adicionado o padrão de recuperação p-terfenil-d14 para a análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).



A análise dos HPAs e seus homólogos foi realizada em um sistema Agilent Technologies (HP) - cromatógrafo a gás modelo 6890N, acoplado a um detector seletivo de massas modelo MS 5973 Network (Cromatografia Gasosa acoplada a um detector de Espectrometria de Massa, CG - EM). Foram utilizados um injetor com divisão de fluxo a 290 °C (razão de split 5:1) e uma coluna de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno, com espessura de filme de 0,25 µm de HP-5 (5 % de fenil-metil silicone). A temperatura do forno foi programada para: temperatura inicial da coluna igual a 50 °C, isoterma por 2 minutos, taxa de aquecimento de 35 °C/min até a temperatura de 100°C, taxa de aquecimento de 10 °C/min até 310 °C, com isoterma por 15 minutos. O gás He foi utilizado como gás de arraste. O espectrômetro de massas operou em quadrupolo com energia de ionização de 70 eV e os dados foram coletados em monitoramento seletivo de íons. Foram monitorados dois íons por composto, um de quantificação e outro de qualificação.

A quantificação foi realizada por método de padronização interna, utilizando os aromáticos

deuterados adicionados antes da extração. A recuperação dos padrões internos foi calculada com base no p-terfenil-d14. Nos procedimentos analíticos, foram utilizados, periodicamente, "brancos" nas análises para certificação de ausência de contaminação nos procedimentos laboratoriais.

Os HPAs alquilados e não alquilados avaliados foram os seguintes: naftaleno (Naf), acenaftileno (Acl), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), dibenzotiofeno (DbT), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]

antraceno (BaA), criseno (Cris), benzo[b]fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), perileno (Per), dibenzo[a,h]antraceno (DahA), indeno[1,2,3-c,d]pireno (IcdP) e benzo[ghi]perileno (BghiP).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o sumário numérico dos resultados analíticos nas dez amostras do presente estudo. A soma dos HPAs (alquilados e não alquilados) (Σ HPAs) apresentaram concentrações anormalmente elevadas, se comparadas a outros estudos similares presentes na literatura (ZHENG; RICHARDSON, 1999; READMAN et al., 2002, dentre outros), atestando o enriquecimento dos sedimentos de fundo da lagoa, causado pelo descarte de efluentes tratados (Tabela 2). A distribuição geográfica dos teores na área da lagoa revela dois focos de enriquecimento de hidrocarbonetos de petróleo (Figura. 3): o

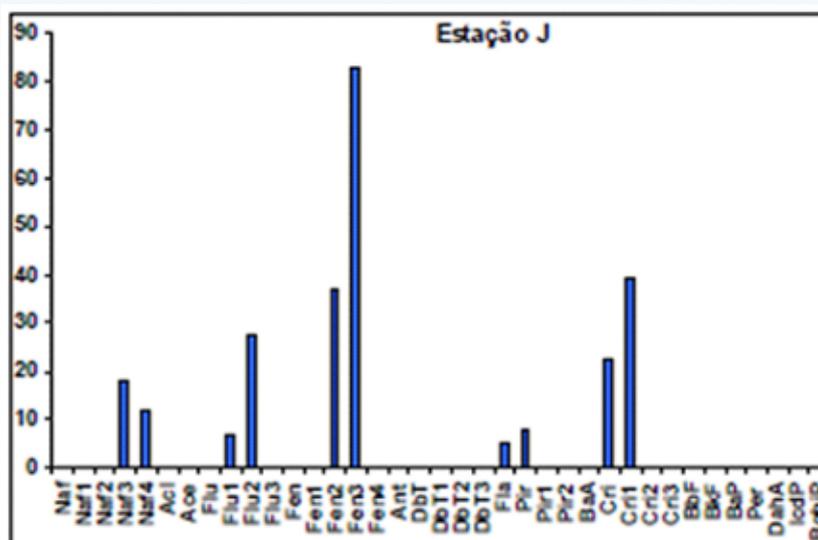
primeiro na porção centro-oeste, próximo, portanto, ao ponto de descarte dos efluentes e o segundo na porção centro-sul da lagoa. Três fatores principais controlam a distribuição desses parâmetros: (i) precipitação diferenciada dos hidrocarbonetos alcançando o substrato, o qual é função da dinâmica de massa sólida e líquida nos diferentes pontos da lagoa (ação dos ventos; fluxo preferencial da água na lagoa, ação de eventuais correntes de pequena amplitude, etc.); (ii) variação na intensidade do intemperismo físico, químico e microbiológico atuando nos hidrocarbonetos inicialmente presentes nas águas e subsequentemente precipitados nos sedimentos de fundo; (iii) variação da natureza dos sedimentos no fundo da lagoa. Com relação a esse fator, é reconhecido, na literatura, que sedimentos enriquecidos em matéria orgânica e argilominerais são capazes de fixar hidrocarbonetos, dentre outras substâncias (MANAHAN, 1994, 2009; BAIRD, 1999; BAIRD; CANN, 2011).

Tabela 1 – Sumário numérico dos parâmetros analisados nas dez amostras do presente estudo, apresentando os valores mínimos (V.min), valores máximos (V.máx) e valores médios (X.méd). Os referidos valores estão apresentados em $\mu\text{g}/\text{kg}$. HR: Hidrocarbonetos Resolvidos; HTP: Hidrocarbonetos Totais de Petróleo; MCNR: Mistura Complexa Não Resolvida.

Parâmetro	V.min	V.máx	X.médio
HR	10908,78	1070683,00	288537,69
HTP	144521,21	10293605,85	2475088,92
MCNR	129772,00	9222922,85	2214484,58
Σ HPAs	211,99	80009,39	21668,34

Tabela 2 – Faixas de resultados analíticos do parâmetro HPAs, para comparação dos resultados deste estudo com os descritos segundo a literatura. n= número de amostras

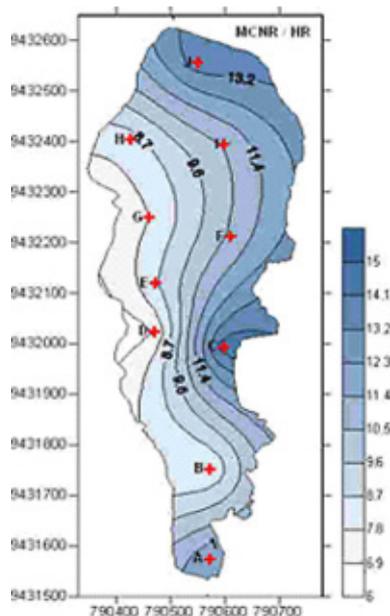
Tabalhos de Pesquisa	Situação da área	HPAs totais, $\mu\text{g}/\text{kg}$
Este Estudo (n = 10)	Área sob influência de atividades petrolíferas.	211,99 – 80.009,39
Zheng e Richardson, 1999 (n = 20)	Costa de Hong Kong (China): faixa inferior de valores: pouco poluídas. Parte mediana da faixa e acima: seriamente poluídos por hidrocarbonetos de petróleo.	7,25 – 4.420,00
Gogou et al., 2000 (n = 10)	Mar de Creta: presença de hidrocarbonetos de petróleo (existência de α , β -hopanos) e hidrocarbonetos biogênicos.	14,60 - 158,50
Readman et al., 2002 (n = 25)	O Mar Negro: ambiente moderadamente contaminado por petróleo. Altas concentrações de hidrocarbonetos totais foram associadas aos rios Danúbio, Odessa e Sochi..	7,20 - 638,30
Meniconi et al., 2002 (n = 30)	A Baía de Guanabara (RJ): ambiente impactado por petróleo. Presença de resíduos intemperizados ou degradados de hidrocarbonetos de petróleo.	91,00 – 8.035,00
Tolosa et al., 2004 (n = 103)	Contaminação dos sedimentos por petróleo em determinadas áreas do mar Cáspio, como em Baku e no Azerbaijão. Origem principal: áreas urbanas e industrializadas da região	6,00 – 2.988,00
Medeiros e Bicego, 2004 (n = 15)	Na Baía de Santos (SP): áreas não contaminadas (dados analíticos próximos ao limite inferior da faixa) e contaminadas (limite superior da faixa). Ambiente impactado por petróleo e seus derivados. Sistema ambiental influenciado pelo complexo industrial de Cubatão e pela cidade de Santos.	79,60 – 15.389,10



A Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) representa uma mistura de centenas de compostos, que não pode ser resolvida pelas colunas capilares, e é constituída por isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). Já os Hidrocarbonetos Resolvidos são todos os compostos que se encontram na fração alifática e são resolvidos pela coluna capilar. A evolução da degradação do petróleo promove

o predomínio de compostos com estruturas mais complexas, elevando, assim, a concentração de MCNR em relação à HR (COMMENDATORE et al., 2004). Esse fato pode ser comprovado pela razão MCNR/HR, a qual exibiu uma distribuição de valores que, a partir da estação D (porção oeste da lagoa), mostraram-se crescente, atestando o progresso da degradação do óleo na direção oposta da lagoa (Figura 5).

Tabela 5 – Mapa de isotores do parâmetro razão diagnóstica MCNR /HR, expondo os principais focos de enriquecimento de hidrocarbonetos mais complexos.



As razões $\Sigma\text{HPAs}(2+3)_{\text{A+NA}}/\Sigma\text{HPAs}(4+5+6)_{\text{A+NA}}^1$, BaA/Cri^2 , $\text{Naf3}/\text{Fen2}^3$ e $\Sigma\text{Cri}/\Sigma\text{Fen}^4$ caracterizaram uma predominância de HPAs petrogênicos (2 e 3 anéis) na porção oeste da lagoa, se comparada à porção leste. Esse fato

fortalece a convicção de que a porção oeste da Lagoa de Baixo apresenta concentrações de hidrocarbonetos de petróleo mais conservadas que a porção leste do referido corpo hídrico.

Devido à ausência de valores limitantes específicos, na legislação brasileira, para a avaliação da qualidade ambiental dos sedimentos e dos efeitos biológicos adversos relativos às concentrações de HPAs no referido compartimento ambiental, os valores de concentração utilizados para efeito de comparação no presente estudo foram os referentes aos das pesquisas de Long et al. (1995) e da agência National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA, 1999) dos Estados Unidos.

Utilizando-se os limites de concentração dos estudos supracitados, os quais, quando superados, ocasionam, frequentemente, efeitos adversos nos sistemas biológicos (TAM et al., 2001), observou-se que: os HPAs Ace, Acl, Ant, Cri, Flu, Naf, Naf², Fen, Pir, BaA, BaP, DahA e Fla e a ΣHPAs BPM⁶, ΣHPAs APM⁷ e ΣHPAs NA⁸ expuseram, nas amostras de sedimento de fundo da lagoa, concentrações em que efeitos toxicológicos podem ser observados no referido sistema ambiental (Tabela 3).

Tabela 5 – Parâmetros e valores padrão ERL (Faixa baixa de efeitos) e ERM (Faixa mediana de efeitos) em µg/kg. < ERL: estações que apresentaram concentrações inferiores ao ERL; > ERL e < ERM: estações que apresentaram concentrações superiores ao ERL e inferiores ao ERM; > ERM: estações que apresentaram concentrações superiores ao ERM.

Parâmetro	< ERL	Valores Padrão	> ERL e < ERM	Valores Padrão	> ERM
		ERL		ERM	
Ace	TODAS	16,00	NENHUMA	500,00	NENHUMA
Acl	TODAS	44,00	NENHUMA	640,00	NENHUMA
Ant	TODAS	85,30	NENHUMA	1100,00	NENHUMA
Flu	TODAS	19,00	NENHUMA	540,00	NENHUMA
Naf2	TODAS	70,00	NENHUMA	670,00	NENHUMA
Naf	TODAS	160,00	NENHUMA	2100,00	NENHUMA
Fen	TODAS	240,00	NENHUMA	1500,00	NENHUMA
ΣHPAs BPM	TODAS	552,00	NENHUMA	3160,00	NENHUMA
BaA	A, C, D, F, G, H, I e J	261,00	B e E	1600,00	NENHUMA
BaP	TODAS	430,00	NENHUMA	1600,00	NENHUMA
Cri	A, C, D, G e J	384,00	B, F, H e I	2800,00	E
DahA	TODAS	63,40	NENHUMA	260,00	NENHUMA
Fla	TODAS	600,00	NENHUMA	5100,00	NENHUMA
Pir	A, C, D, F, G, H, I e J	665,00	B e E	2600,00	NENHUMA
ΣHPAs APM	A, C, D, G, H, I e J	1700,00	B, E, e F	9600,00	NENHUMA
ΣHPAs NA	A, B, C, D, F, G, H, I e J	4022,00	E	44792,00	NENHUMA

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Constata-se que a utilização da Lagoa de Baixo como local de descarte de efluentes oriundos dos processos industriais da atua

Refinaria Clara Camarão resultou na acumulação de quantidades mensuráveis de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos de fundo. Esses hidrocarbonetos sofrem diluição e degradação física, química e microbiológica.

¹ ΣHPAs(2+3)_{A+NA} / ΣHPAs(4+5+6)_{A+NA} = Razão entre a soma dos HPAs de 2 e 3 anéis alquilados e não alquilados e a soma dos HPAs de 4, 5 e 6 anéis alquilados e não alquilados;

² BaA / Cri = Razão entre o benzo (a) antraceno e o criseno;

³ Naf3 / Fen2 = Razão entre o naftaleno com grau de alquilação 3 e o fenantreno grau de alquilação 2;

⁴ ΣCri / ΣFen = Razão entre a soma dos crisenos alquilados e não alquilados e a soma dos fenantrenos alquilados e não alquilados.

⁵ Naf2 = naftaleno com grau de alquilação 2;

⁶ ΣHPAs BPM = Soma do HPAs de baixo peso molecular;

⁷ ΣHPAs APM = Soma do HPAs de alto peso molecular;

⁸ ΣHPAs NA = Soma dos HPAs não alquilados.

ca à proporção que migram no assoalho do referido corpo hídrico, evidenciando a porção oeste da lagoa (próxima ao ponto de descarte) como a área em que os hidrocarbonetos de petróleo estão mais preservados, enquanto que, na porção leste, esses compostos se apresentam mais degradados. Entretanto, alguns HPAs e a ΣHPAs mostraram concentrações que podem causar efeitos tóxicos sobre a biota da lagoa de Baixo.

A suspensão do descarte de efluentes no ano de 2002, o reforço da adoção de medidas de recuperação ambiental e a própria capacidade de recuperação espontânea demonstrada poderão resultar no retorno gradativo às condições

do equilíbrio ecológico desejado, a ponto de, no futuro, essa lagoa vir a registrar concentrações insignificantes de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos de fundo.

AGRADECIMENTOS

O autor expressa seus agradecimentos para a FINEP/ CTPETRO (Rede RECUPETRO), pelos recursos para a execução deste trabalho; para a PETROBRAS e para a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, que possibilitaram o acesso à área, o apoio logístico para a amostragem, bem como suporte de informações, análises laboratoriais e discussões.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, M.J.O. Avaliação Geoquímica das Águas e Sedimentos de Fundo da Lagoa de Baixo, Pólo Industrial de Guamaré / PETROBRAS (Guamaré - RN / Brasil). 204 p. 2001. Dissertação (Mestrado em Geociências)- Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil, 2001.
- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2.Ed., New York: W.H. Freeman and Company, 1999. 602 p.
- _____; CANN, M. **Química ambiental**. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.
- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbons markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, v.16, n.2, p. 145-161, 1993.
- COMMENDATORE, M.G.; ESTEVES, J.L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). **Marine Pollution Bulletin**, v.48, p.910-918, 2004.
- EPA METODO NO 3540. **Método de Extração de compostos orgânicos não voláteis e semivoláteis a partir de sólidos**: Processos de extracao Soxhlet. 3. Revisão. U.S.EPA, 1996. 08p.
- EPA METODO NO 3630. **Método de Cleanup via Adsorção para Eliminação de Interferentes na Extração de Determinados Analitos**. 3. Revisão. U.S.EPA, 1996. 05p.
- GOGO, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E.G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v. 68, p. 265-282, 2000.
- INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONOMICO E MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO NORTE (IDEMA), **Informativo Municipal**. Características Fisiograficas do Municipio de Guamaré. Estado do RN / Brasil. 6 p. 2004.
- LIMA, A.M. **Limnologia e Qualidade Ambiental de um Corpo Léntico Receptor de Efluentes Tratados da Indústria de Petróleo**. 128 p, 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil,2004.
- LONG, E.R.; MACDONALD, D.D.; SMITH, S.L.; CALDER, F.D. Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. **Environmental Manangement**, v.19, p. 81-97, 1995.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. 6. Ed., W.H. Lewis Publishers, London, 1994. 811 p.

_____. **Environmental Chemistry**. 9. Ed., CRC Press LLC, 2009. 783 p

MEDEIROS, P.M.; BICEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP–Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p. 761–769, 2004.

MELO JR, G.; MENDES, F.S.; COSTA, C.E.F.S.. Evolução de Hidrocarbonetos de Petróleo na Lagoa de Baixo, Polo Industrial de Guamaré - RN. **Simpósio de Geologia do Nordeste**, 20, Fortaleza – CE, Boletim no 18, p 58, 2003.

MENDES, F.S.; MELO JUNIOR, G. Estudos dos Biomarcadores de Petróleo em Sedimentos de Fundo da Lagoa de Baixo, Polo Industrial de Guamaré – RN / Brasil. **Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul**, 10, Porto de Galinhas / PE, Brasil, CD volume único, Resumo Expandido, 2005, p. 02-547.

MENDES, F.S., Biomarcadores de Petróleo no Estudo Ambiental dos Sedimentos de Fundo de um Corpo Lacustre. **Revista Eletrônica de Petróleo e Gás - RUnPETRO**, Ano 1, no 1, P. 6-16, 2012.

_____. **Estudo Ambiental de Hidrocarbonetos de Petróleo e de Elementos Químicos em Sedimentos de Fundo de um Corpo Lacustre no Município de Guamaré, Estado do Rio Grande do Norte**. 195 p. 2006. Tese (Doutorado em Química)- Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil, 2006.

MENICONI M.F.G.; CARNEIRO, M.E.R.; BARBANTI, S.M., et al. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization: Case Studies. **Environmental Forensics**, v.3, p. 303–321, 2002.

MONT'ALVERNE, A.A.F.; JARDIM DE SA, E.F.; DERZE, G.R. et al. **Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte (1:500.000)**. Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Petrobras e Governo do Estado do Rio Grande do Norte. Natal / RN, 1998.

NATIONAL OCEAN ADMINISTRATION ATMOSPHERIC - NOAA. **Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program**. U.S. National Oceanic and Atmospheric Administration, USA, 12 p, 1999.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v.44, p. 48–62, 2002.

TAM, N.F.Y.; KEA, L.; WANG, X.H.; Wong, Y.S. Contamination of Polycyclic Aromatics Hydrocarbons in Surface Sediments of Mangrove Swamps. **Environmental Pollutions**, 114, p. 255-263, 2001.

TOLOSA, I.; DE MORA, S.; SHEIKHOESLAMI, M.R.; JEAN-PIERRE VILLENEUVE, et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, 48, p. 44–60, 2004.

WANG, Z; FINGAS, M.F. Development of Oil Hydrocarbon Fingerpriting and Identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v.47, p.423–452, 2003.

ZHENG, G.J.; RICHARDSON, B. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Hong Kong marine sediment. **Chemosphere**, v.38, p. 2625–2632, 1999.