



UFC

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

LORENA SAMPAIO NASCIMENTO

**USO DE MARCADORES MOLECULARES PARA DETERMINAÇÃO DE FONTES
DE CONTAMINAÇÃO NA PLATAFORMA INTERNA (RIO ACARAÚ, COSTA
CEARENSE)**

FORTALEZA

2018

LORENA SAMPAIO NASCIMENTO

USO DE MARCADORES MOLECULARES PARA DETERMINAÇÃO DE FONTES DE
CONTAMINAÇÃO NA PLATAFORMA INTERNA (RIO ACARAÚ, COSTA
CEARENSE)

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Oceanografia.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Coorientador: Ma. Gabrielle Melo Fernandes.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

N196u Nascimento, Lorena Sampaio.
USO DE MARCADORES MOLECULARES PARA DETERMINAÇÃO DE FONTES DE
CONTAMINAÇÃO NA PLATAFORMA INTERNA (RIO ACARAÚ, COSTA CEARENSE) / Lorena
Sampaio Nascimento. – 2018.
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do
Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Coorientação: Prof. Me. Gabrielle Melo Fernandes.

1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. 2. Sedimento. 3. Zona Costeira. I. Título.

CDD 551.46

LORENA SAMPAIO NASCIMENTO

USO DE MARCADORES MOLECULARES PARA DETERMINAÇÃO DE FONTES DE
CONTAMINAÇÃO NA PLATAFORMA INTERNA (RIO ACARAÚ, COSTA
CEARENSE)

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Oceanografia.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ao Seu Chico Felix.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todos os esforços feitos para que eu esteja onde estou. Espero um dia poder recompensá-los.

Ao Prof. Rivelino Martins Cavalcante por sempre está de ótimo humor deixando o laboratório mais alegre. Pela excelente orientação “se virando nos trinta” comigo sem deixar eu entrar em desespero e pelos inúmeros ensinamentos aprendidos direto e indiretamente graças ao senhor.

A Gabrielle Fernandes, que foi a melhor coorientadora que eu poderia ter tido e ao Davi Martins. Eu não tenho palavras pra agradecer tudo que fizeram por mim. Obrigada por terem sido amigos, professores, mãe/pai e por toda a compreensão que só vocês poderiam ter tido comigo.

Aos professores participantes da banca examinadora Tristan Charles Clitandre Rousseau e André Henrique Barbosa de Oliveira por terem aceitado o convite de contribuírem em melhorar meu trabalho com sugestões.

Ao Prof. Dr. Jäder Onofre de Moraes, que coordenou a pesquisa “Geodiversidades, Interações e Impactos Socioambientais no Sistema Praia-Plataforma da Costa Oeste do Estado do Ceará” subsidiado pelo Programa de Apoio ao Núcleo de Excelência (Pronex), da qual esse estudo se inclui.

A Prof. Ozilea Menezes e o Prof. Luís Ernesto por terem me orientado dentro do Programa de Educação Tutorial (PET) por todas as experiências, me fazendo crescer enquanto conseguia me manter na faculdade.

A todos com quem eu dividi momentos no laboratório, “Andrey”, Gabrielle, Fernanda, Luana, Débora, Rafael, Elissandra, Camille, Pollyana, vocês com certeza fizeram meus dias mais felizes.

A Prof. do ensino fundamental Mariana Moraes, que fez eu me apaixonar pela Geografia (através dela ter ido para a Oceanografia) e refletir sobre a profissão do professor, além de nomear os “Inertes” perpetuados até hoje no meu coração.

Ao Prof. do ensino médio Wellington Téofilo, por ter me inserido no mundo das ciências e culminado em experiências que jamais acharia possível acontecer comigo. Agradeço também por ter dividido essas experiências com o Mateus Nogueira, a vida não poderia ter me dado uma melhor duplinha de projeto científicos, e todo Meio Ambiente turma 2012 - 2014.

Obrigada aos amigos do K praia / Oceanobagacina com participação do Lado B, que enfrentaram essa jornada junto comigo, sempre com muita risada, uno e idas à *Satehut* para termos conversas emocionais/estranhas e reclamar da conta errada que a Marina fez. Obrigada também por muitas vezes terem me mostrado uma Lorena melhor.

Aos amigos ao redor do Brasil formados durante a graduação, em especial aos do Pará e Maranhão que me adotou.

Ao Ruan Teixeira por mesmo de longe sempre está perto. Vou ser pra sempre grata por todos os ensinamentos e autoconhecimento que tu me proporciona. Obrigada por sempre acreditar em mim e me aguentar em momentos de crises. Te amo.

Muito obrigada Victor e Derley, vocês sempre foram o que eu precisava que vocês fossem. Obrigada por sempre me apoiarem e brigarem comigo quando necessário. Obrigada pelas caronas, dinheiro emprestado, Semanas Nacionais de Oceanografia e também obrigada por terem sonhado junto comigo esse sonho de Oceanógrafo. Amo vocês, 2/3Trio Parada Dura.

“Nunca desista. Nunca pare de lutar.”

- As Sufragistas

RESUMO

A crescente ocupação populacional na zona costeira está relacionada com o aumento da contaminação ambiental principalmente em corpos hídricos, devido à atividades antrópicas. Entre os principais contaminantes orgânicos que chegam às diferentes matrizes ambientais, estão os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Suas concentrações podem apresentar caráter tóxico e são amplamente distribuídos no mundo. Este trabalho teve como objetivo de identificar os níveis e fontes de HPAs na plataforma continental interna adjacente ao Rio Acaraú. Os somatório da concentração dos níveis que correspondem aos 16 prioritários da USEPA, variou de <LD a 180 ng.g⁻¹. As razões diagnóstico utilizadas (Fl/(Fl+Pir), BaA/(BaA+BghiP), IP/(I+BghiP), Ant/(Ant+Fen), Flrt/Pir, IP/BghiP, BaA/Cri, BMM/AMM) indicaram em sua maioria uma maior contribuição petrogênica, devido a atividades navegadoras da área. De acordo com a CCME, o local da amostragem não apresenta efeito adverso na biota.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Sedimento. Zona Costeira.

ABSTRACT

The increasing population occupancy in the coastal zone is related to the increase of the environmental contamination mainly in water bodies, due to the anthropic activities. Among the main organic contaminants that reach the different environmental matrices are the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HPAs). Their concentrations may be toxic and are widely distributed throughout the world. This work aimed to identify the levels and sources of PAHs in the continental shelf adjacent to the Acaraú River. The sum of the concentration of levels corresponding to the 16 priority USEPA ranged from <LD to 180 ng.g⁻¹. The diagnostic ratios used (Fl/(Fl+Pir), BaA/(BaA+BghiP), IP/(I+BghiP), Ant/(Ant+Fen), Flrt/Pir, IP/BghiP, BaA/Cri, BMM/AMM) indicated in their majority a greater petrogenic contribution, due to the navigating activities of the area. According to CCME, the sampling site has no adverse effect on biota.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Sediment; Coastal Zone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ciclo dos hidrocarbonetos no meio ambiente	22
Figura 2	Principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais.....	24
Figura 3	Mapa de amostragem.....	26
Figura 4	Esquema de tratamento granulométrico por pipetagem.....	31
Figura 5	Esquema de determinação de Carbonato de Cálcio por meio do Calcímetro de Bernard.....	32

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Granulometria das amostras.....	40
Gráfico 2	Percentagem de CaCO_3 nas amostras.....	41
Gráfico 3	Percentagem de M.O nas amostras.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Solventes utilizados na Extração.....	27
Tabela 2	Frações, solventes, polaridade e compostos extraídos.....	28
Tabela 3	Condições de análise do CG-EM	29
Tabela 4	Razão carga massa (m/z) e tempo de retenção dos HPAs.....	30
Tabela 5	Curva de calibração e coeficiente de correlação.....	33
Tabela 6	Faixa de recuperação dos padrões surrogates.....	35
Tabela 7	Risco à saúde e níveis tóxicos de HPA segunda CCME.....	36
Tabela 8	Níveis de HPAs.....	37
Tabela 9	Razões de diagnóstico.....	38
Tabela 10	Classificação quando ao CaCO ₃ segundo Larssonneus.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ace	Acenafteno
Ace-d10	Acenafteno – Deuterado
Aci	Acenaftileno
AMM	HPAs de alta massa molar
Ant	Antraceno
BaA	Benzo (a)antraceno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BghiP	Benzo[ghi]perileno
BkF	Benzo (k)fluoranteno
BMM	HPAs de baixa massa molar
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
Cri	Criseno
Cri – d1	Criseno - Deuterado
DCM	Diclorometano
DahA	Dibenzo[a,h]antraceno
Fen	Fenantreno
Fen – d10	Fenantreno – Deuterado
Fl	Fluoreno
Flrt	Fluoranteno
CG-EM	Cromatografia fasosa acoplada a espectrometria de massas
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromático
IP	Indeno[1,2,3-cd]Pireno
Kow	Coeficiente de partição octanol-água
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m/z	Razão carga/massa
MO	Matéria orgânica
Naf	Naftaleno
Naf – d8	Naftaleno – Deuterado
NEP	Nível de efeito provável
Pir	Pireno

PQT	Padrão de qualidade temporário
TR	Tempo de Retenção
USEPA	Agência Norte Americana de Proteção Ambiental
µm	Micrograma

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral.....	19
2.2	Objetivos Específicos.....	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1	Plataforma Continental.....	20
3.2	Marcadores Moleculares.....	21
3.3	Hidrocarbonetos.....	22
3.3.1	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	23
4	ÁREA DE ESTUDO	25
5	MATERIAL E MÉTODOS	24
5.1	Amostragem.....	26
5.2	Preparação das Amostras.....	27
5.3	Extração.....	27
5.4	Clean-up.....	28
5.5	Cromatografia.....	29
5.6	Análise Sedimentar.....	30
5.6.1	Granulometria.....	30
5.6.2	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃)	31
5.6.3	Matéria Orgânica (MO)	32
5.7	Controle de Qualidade.....	33
5.7.1	Linearidade.....	33
5.7.2	Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	34
5.7.3	Padrão Surrogate e Padrão Interno.....	35
5.8	Estimativa de Risco.....	35
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1	Níveis de HPAs.....	37
6.2	Estimativa de Fontes.....	38
6.3	Caracterização sedimentar.....	40
6.3.1	Análise granulométrica.....	40

6.3.2	Carbonato de Cálcio.....	40
6.3.3	Matéria Orgânica.....	42
6.4	Estimativa de Risco.....	43
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

A crescente ocupação na zona costeira devido a disponibilidade de recursos hídricos, coloca este ambiente em um certo grau de fragilidade. Junto com a população há a chegada de adversidades ambientais causados por atividades antrópicas, como construções de rodovias e ferrovias, o despejo direto de efluentes, desmatamento e outras atividades. A plataforma continental interna, é a primeira porção oceânica em que chegam os produtos gerados por essas atividades e mesmo assim são poucos os estudos voltados à contaminantes nessa região da costa cearense.

O aporte de contaminantes nessas regiões por atividades antrópicas pode causar a contaminação de diferentes compartimentos ambientais (águas, sedimentos e biota), resultando em impactos negativos tanto para o funcionamento do próprio ecossistema quanto nos sistemas econômicos e sociais que deles dependem, afetando, assim, todos que se beneficiam direta ou indiretamente desses locais (MIRANDA; CASTRO; KJERFVE, 2002).

De acordo com Cavalcante (2009), os poluentes mais encontrados na região costeira são provenientes de efluentes industriais e domésticos sem tratamento de esgoto, *runoff* urbano e aportes atmosféricos. Por serem hidrofóbicos esses contaminantes tendem a serem adsorvidos em material particulada e se associarem ao sedimento (MARTINS, 2005). Processos físicos, químicos e biológicos podem ocasionar a liberação desses contaminantes para a coluna d'água, deixando em risco a biota (LAW; BISCAYA, 1994). Devido a esses fatores o sedimento torna-se um alvo importante para análises de indicadores de ecossistemas aquáticos (MARTINS, 2005).

Dentre estes poluentes orgânicos, destacam-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), que têm sido bastante estudados devido a sua ampla distribuição e seus efeitos nocivos (mutageneidade, toxicidade). Remetem primariamente à fontes antrópicas, como processo de combustão, derrames de petróleo, e o descarte de efluentes (LAW; BISCAYA, 1994).

Este composto foi analisado na plataforma continental interna adjacente ao Rio Acaraú, pertencente a segunda maior bacia hidrográfica do Ceará, que está passando por mudanças como aumento populacional, tráfego de veículos e atividades agrícolas (FERNANDES, 2016). Apesar de estudos continentais nessa região, dados para a plataforma continental interna ainda são escassos, sendo este o primeiro trabalho na região a fornecer subsídios.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar os níveis de HPAs na plataforma continental interna adjacente ao Rio Acaraú e estimar suas fontes por meio de razões de diagnóstico.

2.2 Objetivo Específico

1. Determinar níveis de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos;
2. Estimar fontes com razões diagnóstico diferenciando entre origem petrogênica e pirolítica;
3. Realizar análise sedimentar das amostras e avaliar sua relação com os HPAs;
4. Determinar o risco ecológico segundo o Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Plataforma Continental

A plataforma continental é o local de águas rasas e declive suave que se estende desde a linha de praia até o talude (local de mudança abrupta na declividade), circundando os continentes. A melhor maneira de se definir uma plataforma, é associando-a com parâmetros como profundidade e a declividade (CORRÊA; WESCHENFELDER, 2015). A plataforma é uma região de superfície pouco profunda com uma inclinação média menor que 1: 1000 e de baixo relevo local. Seu gradiente em direção ao mar aumenta gradativamente com uma tendência maior de 1:40 e a largura varia de algumas milhas até 200 milhas (HEEZEN *et al.* 1959).

Geograficamente, a plataforma continental brasileira, se estende por cerca de 8.000 km, dos 4°25,6' de latitude norte a aproximadamente 33°44,6' de latitude sul. Segundo Suguio (2003), em alguns locais no globo, a plataforma pode alcançar extensões superiores a 300 km. No Brasil a maior extensão da plataforma continental é encontrada no estuário do Rio Amazonas, podendo chegar até 200 km de extensão e a menor ocorre na Bahia, próximo a Salvador, atingindo 40 km. Já a plataforma continental cearense, que inclui a região de Acaraú, possui uma largura média de 63 km, com máxima de 101 km no litoral oeste, precisamente no município de Camocim (MARTINS; COUTINHO, 1981).

Coutinho (1976) subdivide a plataforma continental do Nordeste Brasileiro em três partes: plataforma interna, com isóbata inferior a 20m, plataforma média, de 20 a 40m, e externa, isóbata de 40 a 60 m. A plataforma interna é caracterizada por sedimentos mais arenosos e terrígenos (FEWUINGS E LENTZ, 2010) onde tem como principal característica a origem fluvial (MARTIN *et al.*, 1967). Assim, a plataforma interna é o primeiro local extra continental que os materiais originados do continente se destinam.

Uma das vias de transferência desse material para o mar são os estuários. A matéria orgânica que chega a eles, principalmente através dos rios, tem sua composição e quantidade modificada por processos físicos, químicos e biológicos como: adsorção/dessorção, floculação, coagulação, precipitação, transporte, assimilação biológica e degradação. Essas alterações ocorrem antes deles chegarem nos oceanos (MCCALLISTER *et al.*, 2004), podendo se depositarem em sedimentos da plataforma interna.

3.2 Marcadores Moleculares

Alguns compostos em apropriadas circunstâncias têm suas estruturas ligadas a origens específicas da matéria orgânica. Esses são chamados de marcadores moleculares e podem ser produzidos por humanos (intencionalmente ou não) ou biosintetizados (EGANHOUSE, 1997; TAKADA; EGANHOUSE, 1998).

Os marcadores moleculares estão organizados em três classes: os marcadores contemporâneos biogênicos, que são sintetizados por microrganismos e plantas vasculares, podendo ser encontrados nos próprios organismos ou em ambientes modernos. Os biomarcadores fósseis, que são compostos presentes em combustíveis fósseis e em sedimentos antigos derivados do acúmulo de matéria orgânica biogênica e sua posterior alteração. Eles possuem uma forte relação com a classe anterior. Por fim, os marcadores moleculares antropogênicos. Estes são divididos em duas principais classes baseada em sua toxicidade e fonte específica: (1) produtos naturais derivados de atividades antropogênicas como: esteróis fecais (coprostanol), e (2) produtos sintetizados industrialmente como: bifenilos policlorados (PCBs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e pesticidas clorados (EGANHOUSE, 1997; RICKING, 2003). Esses são compostos relativamente mais recentes e por serem introduzidos nos compartimentos ambientais devido a atividade humana, são associados à contaminação ambiental (TAKADA *et al.*, 1997).

Existem dois principais critérios para um marcador molecular ser ideal: fonte específica e comportamento conservacional. A especificidade refere-se à efetividade da ligação entre o marcador molecular a uma determinada fonte. Em condições ideais, essa ligação seria direta e única. Na prática, alguns fatores interferem nela, como a formação, produção e uso do composto, sendo esse critério cumprido em graus variados de acordo com esses aspectos. O marcador também necessita ser conservador, com características que permitam ser refratário. Porém, uma vez introduzida no ambiente, qualquer substância sofre imediatamente a influência de uma infinidade de processos naturais que afetam sua distribuição espacial e seu destino (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 1993), como processos físicos: advecção, sedimentação, mistura, ressuspensão, agregação, volatilização, dissolução, adsorção e dessorção. Isso afeta cada composto de maneira diferente, dependendo de suas propriedades físico-químicas e associações de fase (EGANHOUSE, 1997).

Deve-se ser consideradas as similaridades e as diferenças entre as propriedades físico-químicas do marcador molecular, quando é do interesse deste ser utilizado para

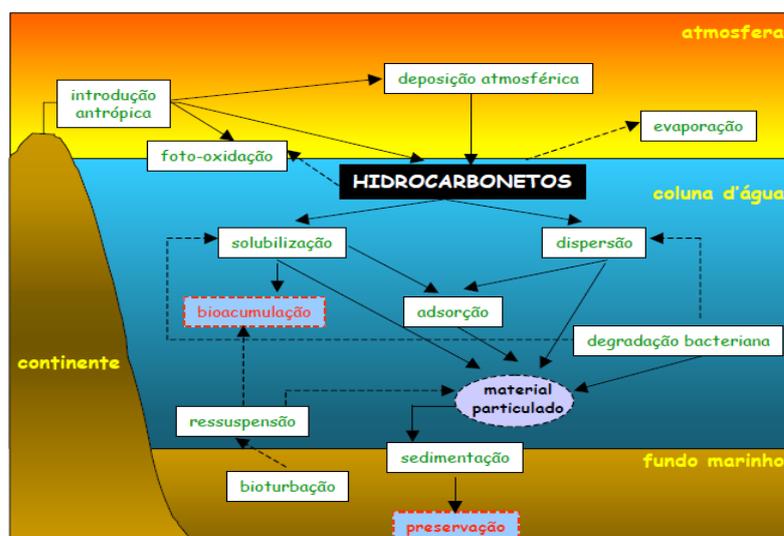
determinação de fonte, transporte ou concentração de outros contaminantes. A propriedade mais importante que controla a concentração de um poluente num ambiente aquático é a solubilidade, fazendo-se necessário conhecer o coeficiente de partição octanol-água (KOW) (índice de hidrofobicidade) e da solubilidade dos compostos (TAKADA; EGANHOUSE, 1998). O $\log K_{ow}$ indica a tendência a qual o composto estará disponível em um compartimento ambiental de acordo com a hidrofobicidade ou lipofilicidade, simulando sua partição entre a fase aquosa e a fase orgânica. No mar, por exemplo, a fase aquosa corresponderia a coluna d'água enquanto a orgânica seria a matéria orgânica presente no sedimento.

3.3 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são substâncias formadas exclusivamente de carbono e hidrogênio. Esses compostos ocorrem por processos naturais e antrópicos e têm origem vegetal e animal, além de estarem presentes na composição do petróleo. Eles são encontrados na matéria orgânica dos sedimentos, possuindo uma distribuição temporal e espacial influenciada por atividades humanas (GAO; CHEN, 2008; FERREIRA, 2010).

Algumas características como o caráter lipofílico e sua baixa reatividade no ambiente, contribuem para seu acúmulo nos compartimentos ambientais, especialmente nos sedimentos, onde podem se bioconcentrar e bioacumular (SCHWAZENBACH *et al.*, 1995), sendo esta matriz a mais adequada para o estudo de avaliação da presença de hidrocarbonetos (MENICONI, 2007).

Figura 1: Ciclo dos hidrocarbonetos no meio ambiente.



Fonte: Lima, 1996.

Os hidrocarbonetos além de marcadores de fontes de contaminação são importantes devido aos seus riscos ao ecossistema e à saúde humana. Dentre eles, aqueles provenientes do petróleo, incluindo os hidrocarbonetos alifáticos (HA) e os policíclicos aromáticos (HPAs), apresentam uma maior persistência no ambiente, baixa biodegradabilidade e alta lipofilicidade, necessitando de maior atenção sob o ponto de vista ambiental (SATIE, 2007).

3.3.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPAs são compostos químicos que possuem dois ou mais anéis aromáticos na sua estrutura, sendo o naftaleno, o composto mais simples deste grupo. Os anéis aromáticos podem ser substituídos por cadeias alifáticas, como os derivados metílicos do naftaleno e fenantreno, ou ainda conter heteroátomos como enxofre e oxigênio (MARTINS, 2005).

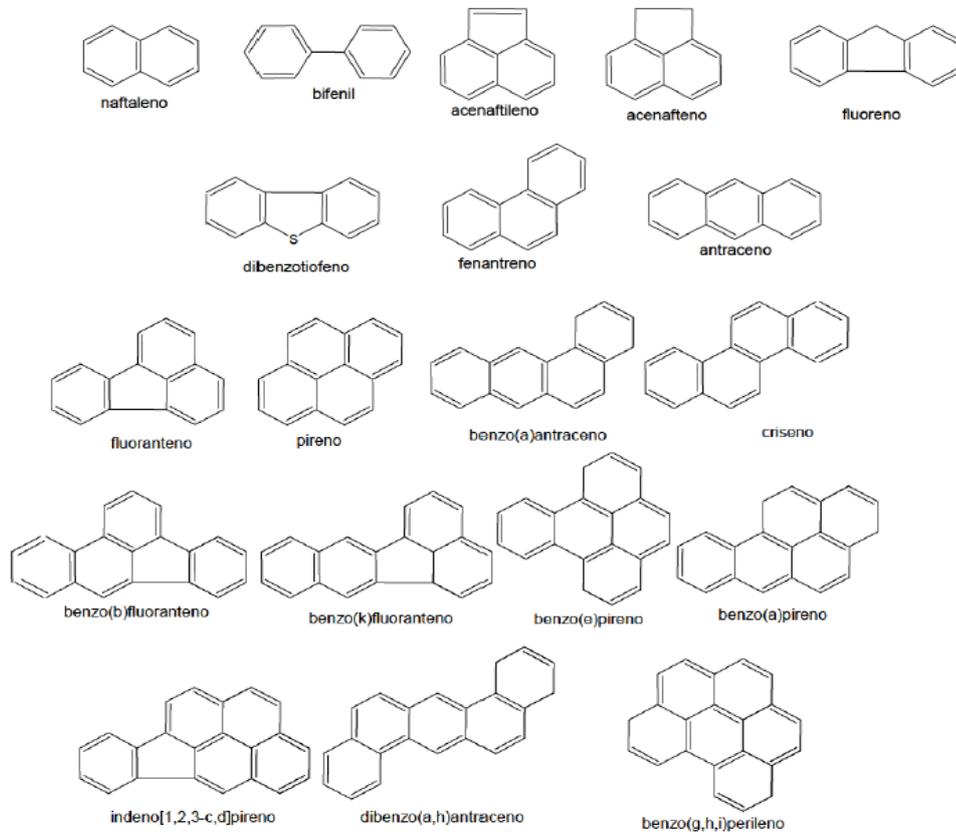
Eles são formados durante a combustão incompleta ou pirólise de materiais contendo carbono e hidrogênio (VASCONCELLOS, 1996), e podem ter origem na incineração de lixo e madeira, emissões veiculares e preparação da terra para a agricultura (DE ANDRADE *et al.*, 2010). Outra fonte é a queima de biomassa como aquelas frequentemente verificadas em regiões tropicais (VASCONCELLOS, 1996) e ainda por atividades vulcânicas (MASCLET *et al.*, 1995). Os HPAs podem ser sintetizados por algumas bactérias, plantas e fungos, porém isso raramente ocorre (LOURENÇO, 2003; MARTINS, 2005).

O transporte atmosférico, descartes de efluentes industriais e domésticos, bem como o derramamento de petróleo e seus derivados, apresentam-se como as principais fontes de HPAs para os ecossistemas aquáticos (MACDONALD *et al.*, 2005).

Devido ao seu caráter mutagênico e/ou carcinogênico, esses compostos têm sido objetos de estudos quanto suas origens e o destino no meio ambiente, tendo suas concentrações e fontes monitoradas constantemente.

Em geral, as moléculas com dois ou três anéis aromáticos (baixa massa molecular), identificados na figura 2 do naftaleno ao antraceno, apresentam toxicidade aguda pequena, mas significativa (CHEN; WHITE, 2004) e são associados à fontes petrogênicas (WANG *et al.*, 1999). Já aqueles com quatro ou mais anéis aromáticos (alta massa molecular), fluoranteno ao benzo(g,h,i)perileno, são carcinogênicos e/ou mutagênicos por exposição crônica (CHEN; WHITE, 2004), sendo relacionados a processos pirolíticos ou combustão incompleta de petróleo e derivados (WANG *et al.*, 1999).

Figura 2: Principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos parentais.



Fonte: Fernandes, 2016.

4. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada adjacente ao estuário do Rio Acaraú, no município de Acaraú a 230 quilômetros de Fortaleza. O estuário encontra-se entre Acaraú e Cruz. Pertence a segunda maior bacia hidrográfica do Ceará, com área aproximada de 14.560 Km² (NASCIMENTO, 2006) e 352 km de extensão, sendo interceptado por vários rios.

O período chuvoso da Bacia do Acaraú, como em geral da região semiárido, é caracterizada por períodos de chuvas bem definido. Sendo a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) o principal fator determinante, uma vez que quando está ao sul coincide com a estação chuvosa dos meses de março a abril (COGERH, 2010).

A área da Bacia apresenta temperaturas médias de 25 a 28°C, com mínimas de 20 e 24°, enquanto as máximas são de 30 a 36°C (SILVA, 2003). As máximas e mínimas são encontradas em Acaraú e Sobral (INMET, 1992).

Das atividades antrópicas desenvolvidas na região a agropecuária é a principal, respaldada culturalmente e principalmente de criação ovina (PESSOA, 2015). Porém a pesca artesanal e industrial também desempenha um papel forte na economia, principalmente nos municípios costeiros, Cruz e Acaraú (SUCUPIRA, 2006). Outras atividades de destaque são maricultura, turismo e lazer, navegação, agroextrativismo, cagriculta indústria e agroindústria (NASCIMENTO *et al.*, 2008)

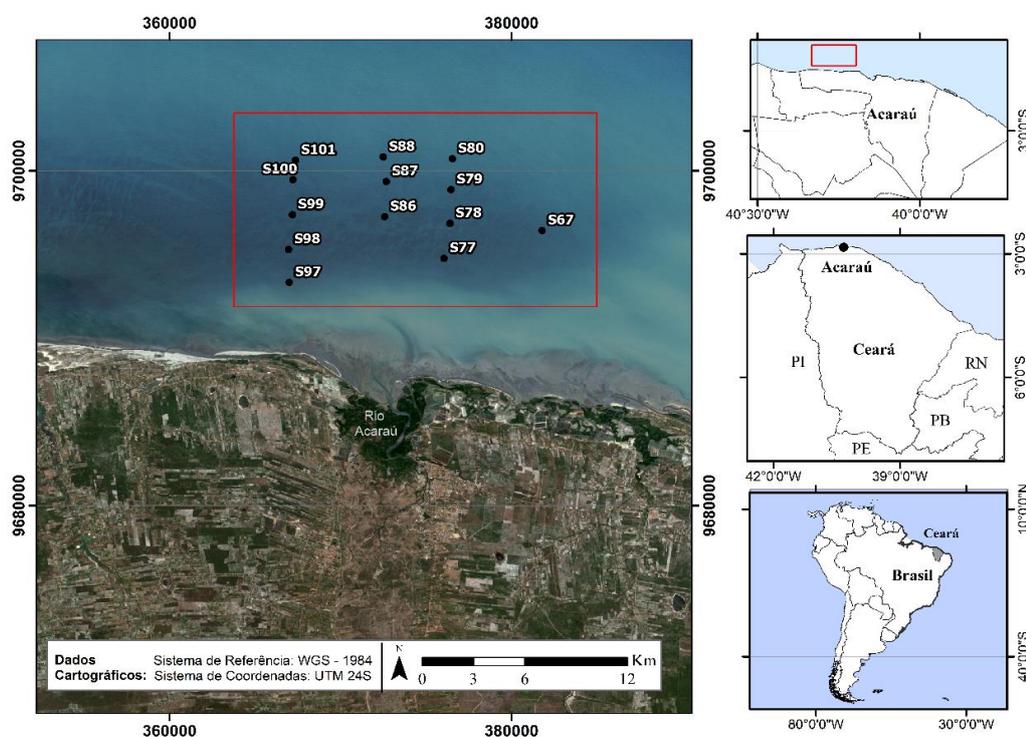
As queimadas e o desmatamento também são práticas comuns da região para preparação do solo para agricultura e plantio, para pecuária, atividades mineradoras, além do uso de carvão usado para combustíveis de padarias e cerâmicas (COGERH, 2010). Todas essas atividades produzem HPAs direto ou indiretamente.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Amostragem

A coleta das amostras de sedimento superficial (2 cm) foi realizado em fevereiro de 2017 ao longo da plataforma interna adjacente ao Rio Acaraú, pelo Laboratório de Geologia e Geomorfologia Costeira Oceânica da Universidade Estadual do Ceará (UECE) da. Ao total foram 14 pontos coletados (Figura 3) numa única campanha. O material foi coletado com draga de *var veen*, o sedimento foi despejado em um recipiente de alumínio e com o auxílio de uma pá pequeno foi armazenado em marmitas também de alumínio, tomou-se o devido cuidado para que todos os materiais utilizados não contaminassem a amostra com matéria orgânica. O sedimento foi etiquetado, por se tratar de um projeto maior os pontos permaneceram com o mesmo nome, foram transportados sob refrigeração até o Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr), onde foram congelados. Antes do início das análises, foram levados ao liofilizador para retirada de água sem que haja perda dos analitos.

Figura 3: Mapa de Amostragem.



Fonte: Débora Moraes Duarte

5.2 Preparo das Amostras

Em laboratório, com o objetivo de evitar contaminação, todo o material utilizado seguiu um rigoroso padrão de limpeza. As vidrarias foram lavadas com detergente 3% v/v e, posteriormente ficaram em “banho” com o mesmo detergente, agora em concentração de 20% v/v por 24h. Passado esse período, foram enxaguadas com água corrente. As vidrarias não volumétricas foram secas a 60°C na estufa. Após a secagem, foram rinsadas com solventes utilizados na análise (acetona, acetato de etila, diclorometano, hexano).

5.3 Extração

De acordo com Kole et al. (2011), a extração tem como objetivo concentrar os analitos de interesse em níveis que sejam detectáveis pelos instrumentos utilizados. Antes da extração foi realizada a retirada de material grosseiro por meio de uma peneira de 710 µm. O método de extração utilizado segue a metodologia de Cavalcante (2007), otimizado e validado por Moraes (2018). A extração sólido-líquida foi realizada com 15g de sedimento. Eles foram colocados em erlenmeyers e levados ao sonicador, onde permaneceram 20 min em cada solvente como listado na tabela 1:

A escolha das misturas do solvente foi baseada em características físico-químicas do analito de interesse, principalmente a polaridade.

Tabela 1: Solventes utilizados na Extração

Mistura de Solventes	Tempo
25 mL de acetona	20 min
25 mL de acetato de etila	20 min
25 mL de diclorometano	20 min
25 mL de hexano	20 min
25 mL de acetano, acetato de etila, diclorometano e hexano (1:1:1:1)	20 min

Fonte: Autora

Ao fim desse processo o extrato foi passado para um tubo de falcon de vidro onde foi centrifugado em 5000 rpm por 15 min, sendo o sobrenadante recolhido para o balão de fundo redondo e pré-concentrado para 1 mL no rota-evaporador.

5.4 Clean-up

De acordo com Morais (2018) o clean-up tem por objetivo eliminar interferentes e fracionar o material advindo do processo de extração em três fases, através de uma coluna aberta produzida manualmente. A montagem da coluna se dá na seguinte ordem: adiciona-se a uma bureta uma pequena quantidade de lã de vidro, posteriormente é colocado 8g de sílica gel, seguida de 4 g de alumina, ambas em hexano. Em seguida coloca-se aproximadamente 5 cm de cobre em pó e 3 cm de sulfato de sódio anidro. Todo o material foi previamente ativado. A sílica gel e alumina foram ativados na estufa em 200°C por 12h, enquanto o sulfato de anidro apenas 2h. Já o cobre foi lavado em 40 mL de ácido clorídrico 0,1M, seguido de 40 mL de acetona e armazenado em 40 mL de hexano.

Após a lavagem da coluna com 10 mL de hexano, esta recebeu o produto final da extração. O material foi adicionado e em seguida foram colocados as soluções descritas na tabela 2. Assim, o extrato foi obtido por classe de compostos orgânicos, em base crescente do índice de polaridade relacionados aos solventes utilizados em cada fração (MORAIS, 2018).

Tabela 2: Frações, solventes, polaridade e compostos extraídos

Fração	Mistura de Solventes	P^{o*}	Compostos Extraídos
1	40 mL de Hexano	0	Hidrocarbonetos Alifáticos (HA) e alquibenzendos lineares (LABs)
2	60 mL de hexano:DCM:Acet. etila (3:3:1)	1,96	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
3	50 mL de diclorometano e metanol (9:1)	3,3	Esteróis e Hormônios

Fonte: Morais, 2018.

*Índice de Polaridade

Ao final, o balão de fundo redondo é novamente levado ao rota-evaporador para ser pré-concentrado em aproximadamente 1 mL, depois armazenado em vial. Neste trabalho foi utilizado apenas as amostras da F2.

5.5 Cromatografia

As amostras acondicionadas nos vials foram levados ao cromatógrafo do Laboratório de Análise de Traços da Universidade Federal do Ceará (UFC). A identificação e quantificação dos HPAs seguiram a metodologia de Oliveira (2016). A fração F2 foi analisada no Cromatógrafo Gasoso acoplado a um espectrofotômetro de massa (CG-EM) onde as condições de análise do equipamento estão descritas abaixo:

Tabela 3: Condições de análise do CG-EM.

Fase móvel	Hélio
Vazão da coluna	1,21 mL/min
Temperatura do injetor	260°C
Detector	EM
Temperatura do detector	300°C
Temperatura da interface	300°C
Temperatura inicial	60°C
Volume de injeção	2µL
Modo de injeção	Splitless
Modo de detecção	SIM

Fonte: Autora.

A identificação do analito de interesse é baseado no tempo de retenção e fragmentos da razão carga/massa do íon conhecido (tabela 4).

Tabela 4: Razão carga massa (m/z) e tempo de retenção dos HPAs.

HPAs	m/z	Tempo de Retenção (min)
Naftaleno	128	8.878
Acenaftileno	152	11.703
Acenateno	153	12.031
Fluoreno	166	12.934
Fentantreno	178	14.921
Antraceno	178	15.026
Fluoranteno	202	18.146
Pireno	202	18.824
Benzo(a)antraceno	228	19.498
Criseno	228	23.036
Benzo(b)fluoranteno + Benzo(k)fluoranteno	252	23.180
Benzo(a)pireno	252	26.955
Dibenzo(a,h)antraceno	276	28.033
Inteno(1,2,3-cd)pireno	278	32.039
Benzo(g,h,i)perileno	276	32.176

Fonte: Autora.

5.6 Análise sedimentar

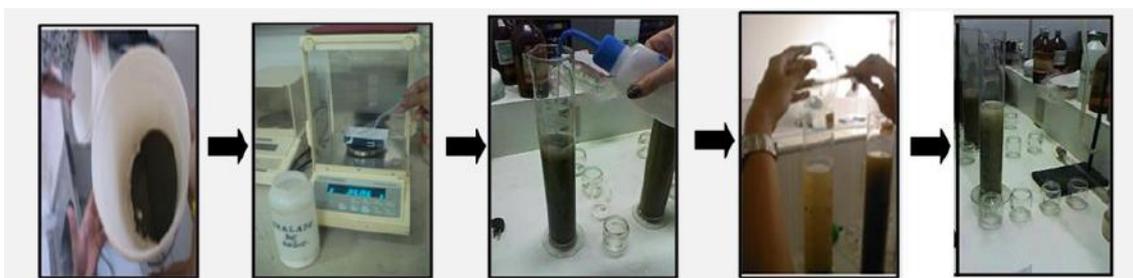
5.6.1 Granulometria

A análise granulométrica de peneiramento e pipetagem seguiu a metodologia de Suguio (1973). Tanto esta análise quanto a de Carbonato de Cálcio foram realizadas no Laboratório de Geologia e Geomorfologia Costeira e Oceânica da Universidade da (UECE). Primeiro seca-se a amostra em estufa a 60°C, depois é macerada e homogeneizada através do quarteamo. Em seguida é pesado 100 g e lavado em peneira de 0,062 mm. A amostra que fica retida no recipiente, a que passa da peneira, é analisada por pipetagem e peneiramento úmido (separar a fração areia das silte/argila) enquanto o que restou na peneira é encaminhado

para a estufa a 65°C.

O excesso de água do recipiente é sifonado e o restante transferido para uma proveta e adicionado 0,67 g de oxalato de sódio para evitar a floculação e o volume da proveta completado com água destilada, conforme mostra o esquema da figura 4. Foram coletados 20 mL de solução 20 cm e 10 cm abaixo da cota de 1000 mL e levados a um béquer que foi para a estufa. O peso é determinado através da diferença entre o béquer seco e com sedimento.

Figura 4: Esquema de tratamento granulométrico por pipetagem.



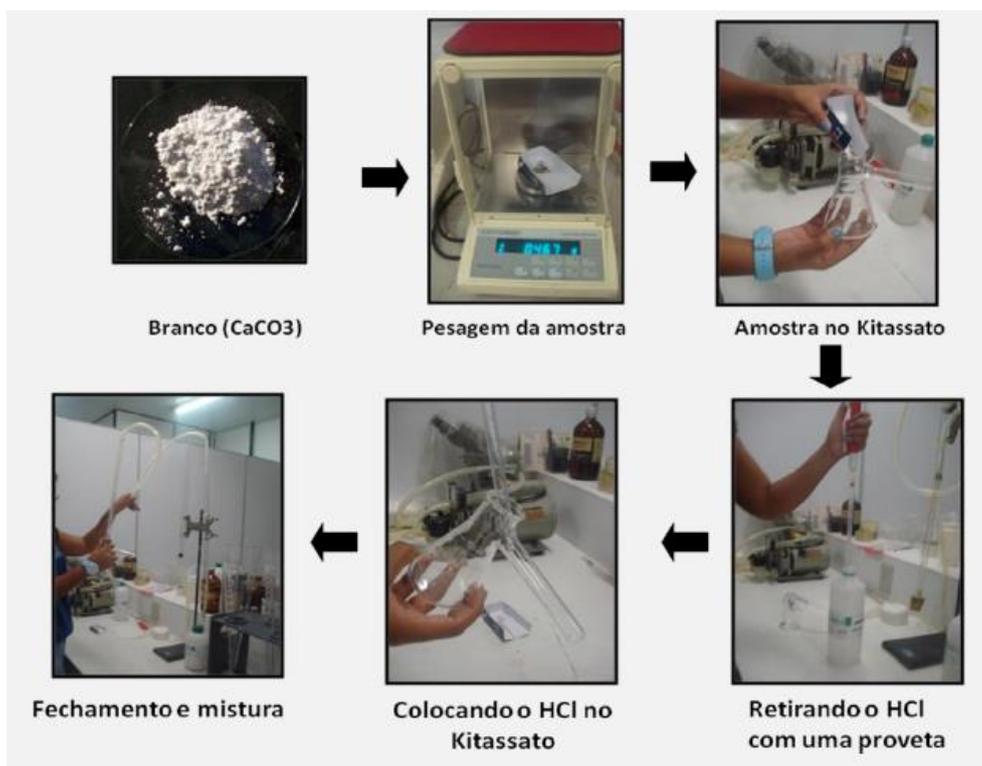
Fonte: Gomes & Ávila, 2011.

O peneiramento seco foi realizado através de um conjunto de peneiras movimentadas por um agitador eletromagnético durante 10 min. O percentual da fração arenosa e dos finos foi pesado e os tratados pelo software ANASED. A classificação segue o recomendado por Sheppard (1954).

5.6.2 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

O teor de CaCO_3 foi determinado pelo método do Calcímetro de Bernard (HULSEMAN, 1966; MULLER; GATSNER, 1971). A amostra é colocada em um kitassato, então são adicionados 2 mL de ácido clorídrico (HCl) diluído à 10%. Primeiro é feito um teste branco para servir de referência (figura 5). Assim, é pesado 0,5 g de CaCO_3 em pó e adicionado ao kitassato que depois é fechado com uma rolha. O dióxido de carbono formado pela reação, empurra a água do cilindro graduado e se lê diretamente na escala a quantidade original de carbonato de cálcio presente na amostra, onde o deslocamento máximo é de 99%. Para se determinar o valor nas amostras repete-se o procedimento e o valor encontrado é multiplicado por 99 e dividido pelo valor encontrado no branco.

Figura 5: Esquema de determinação de Carbonato de Cálcio por meio do Calcímetro de Bernard.



Fonte: Gomes & Ávila, 2011

5.6.3 Matéria Orgânica (M.O)

Para a determinação do teor de matéria orgânica foi utilizado a metodologia de Walkley-Black com poucas modificações (CAMARGO *et al.*, 2009), o qual é determinado por meio do carbono orgânico.

O método resume-se na oxidação da matéria orgânica do sedimento com solução de dicromato de potássio (K₂CR₂O₇) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), tendo como catalisador o calor liberado da oxirredução da diluição do ácido e titulação do excesso de dicromato com Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA – FeSO₄(NH₄) 2SO₄.6H₂O).

Foram adicionadas a 1 g da amostra liofilizada 10 mL da solução do dicromato de potássio e 20 mL do ácido sulfúrico em um erlenmeyer. Após ser aquecida por 5 min a 50°C cada amostra repousa por 30 min. Em seguida a amostra é transferida a um erlenmeyer onde é adicionado 200 mL de água destilada, 10 mL de ácido ortofosfórico e 1 mL de difenilamina 1% (indicador). A solução de SFA 0,25 M foi usada como titulante e o ponto de viragem é observado pela mudança de cor do roxo para o verde. O mesmo procedimento foi feito sem a utilização da amostra para a determinação do branco. Todo o procedimento foi feito em

triplicada, inclusive o branco. A seguinte reação é utilizada para o cálculo de carbono orgânico:

$$\%CO = [10 - (V2 \times 10 / V1)] \times 0,4p$$

onde:

V1: volume de SFA gasto na titulação da amostra em branco em ml;

V2: volume de SFA gasto na titulação da amostra em ml;

P: peso da amostra em g.

Para se obter os valores de matéria orgânica utiliza-se:

$$\%MO = \%CO \times 1,725$$

Em que:

%MO = porcentagem de matéria orgânica;

%CO = porcentagem de carbono orgânico;

5.7 Controle de Qualidade

5.7.1 Linearidade

De acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (2003), a linearidade é uma relação onde é demonstrado a capacidade do método de obter as respostas analíticas proporcionais a concentração do analito. A ANVISA (2003) estabelece o uso de no mínimo cinco concentrações diferentes para a realização para dessa curva de calibração. Neste trabalho foi feito o uso de cinco concentrações que variaram de 0 a 1000 ng.mL⁻¹, com R² de 0,9966 a 0,9996. Os dados obtidos para cada amostra estão apresentados na tabela 5:

Tabela 5: Curva de calibração e coeficiente de correlação.

Compostos	Equação	Coeficiente de correlação
Naf	$y = 0,0051x + 0,0705$	R ² = 0,9966
Aci	$y = 0,0047x + 0,0572$	R ² = 0,9971
Ace	$y = 0,0107x + 0,0905$	R ² = 0,9982
Fl	$y = 0,0123x + 0,0543$	R ² = 0,999
Fen	$y = 0,0042x + 0,0198$	R ² = 0,9988
Ant	$y = 0,0042x + 0,0143$	R ² = 0,9995

Flrt	$y = 0,0028x + 0,0097$	$R^2 = 0,999$
Pir	$y = 0,0032x + 0,0086$	$R^2 = 0,9992$
BaA	$y = 0,002x - 0,0006$	$R^2 = 0,9996$
Cri	$y = 0,0024x + 0,0012$	$R^2 = 0,9993$
BbF	$y = 0,0023x + 0,0148$	$R^2 = 0,9988$
BaP	$y = 0,0019x + 0,0155$	$R^2 = 0,9982$
IP	$y = 0,0016x + 0,0007$	$R^2 = 0,9993$
DahA	$y = 0,0032x - 0,0168$	$R^2 = 0,9996$
BghiP	$y = 0,0022x + 0,0098$	$R^2 = 0,9988$

Fonte: Autora.

5.7.2 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O limite de detecção trata-se da menor quantidade detectada de um analito obtido no experimento mas que não necessariamente é quantificada (ANVISA, 2003). O LD utilizado neste trabalho foi determinado pelo método baseado na curva analítica, conforme sugere a ANVISA (2003) para métodos instrumentais, variando de 0,538 – 8,579 ng.g⁻¹. O cálculo foi feito através da equação a seguir:

$$LD = 3 \times DP/S$$

Ainda de acordo com a ANVISA (2003), o limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada, sob condições experimentais aceitáveis de precisão e exatidão. Com valores obtidos entre 21,860 – 29,082 ng.g⁻¹, de acordo com a seguinte equação:

$$LQ = 10 \times DP/S$$

Para ambas equações:

DP: desvio padrão dos brancos.

S: Coeficiente angular da equação da reta.

5.7.3 Padrão Surrogate e Padrão Interno

Para se determinar a recuperação do analito é feito o uso de padrões *surrogate*. Foram adicionados cinco compostos de concentração conhecida ($5 \mu\text{g.mL}^{-1}$): naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 à amostra durante o processo de extração. Esses compostos não são encontrados de forma natural no meio ambiente, garantindo que sua fonte na amostra corresponde ao que foi inserido durante a análise. A relação entre o que foi adicionado no início e o que foi determinado no final serve para corrigir a resposta dos outros compostos.

De acordo com Ribani *et al.* (2004), os valores aceitos dos limites superiores e inferiores estão entre 70 a 120% variando de 50 a 120% para análises de matrizes ambientais, o caso deste estudo. Denoux e Wang (1998) sugerem o intervalo ideal de 40 a 120%, enquanto na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) (1994) a faixa recomendada é de 30 a 115%. Nesse estudo foram encontrados os valores apresentados na tabela 6:

Tabela 6: Faixa de recuperação dos padrões surrogates

Naf-d8	1,75
Ace-d10	15,07
Fen-d10	41,95
Cri-d12	69,77
Per-d12	344,89

Fonte: Autora.

Para a manutenção da resposta das injeções no CG-EM usa-se o padrão interno Triacotone, que segue as mesmas características do padrão *surrogate*. Este só é adicionado antes das injeções no cromatógrafo.

5.8 Estimativa de Risco

Neste estudo foram usadas duas ferramentas recomendadas pelo Conselho do Ministério Canadense no Meio Ambiente (CCME, 2002), padrão de qualidade temporário (PQT) e nível de efeito provável (NEP). A partir de níveis de referência atribuídos (tabela 7), é possível por meio de comparação, estimar se os níveis de HPAs resultará em efeitos adversos ao meio ambiente.

Tabela 7: Risco à saúde e níveis tóxicos de HPA segundo CCME.

Composto	Risco à saúde	PQT($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	NEP($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
Naf*	Carcinogênico	34,6	391,0
Aci*	-	12,6	216,9
Ace*	Não carcinogênico	-	-
Fl*	-	21,2	144,0
Fen*	Fortemente Carcinogênico	86,7	544,
Ant*	-	46,9	0245,0
Flrt*	Fortemente carcinogênico	113,0	1494,0
Pir*	Não carcinogênico	153,0	-
BaA*	Não carcinogênico	74,8	-
Cri*	Carcinogênico	108,8	-
BbF*	Não carcinogênico	-	-
BkF*	Não carcinogênico	-	-
BaP*	Não carcinogênico	130	1.600
IP*	Fortemente carcinogênico	-	-
DahA*	Fracamente carcinogênico	63,4	-
BghiP*	-	-	-

Fonte: Santos, 2016; Adaptado de QUEIROZ, 2011; Veiga, 2003.

Quando os níveis das amostras estão abaixo do PQT, normalmente não existe efeito adverso na biota aquática, e o contrário se aplica às concentrações acima do NEP, associando a efeitos biológicos adversos (CCME, 1995).

6 RESULTADOS

6.1 Níveis de HPAs

Os níveis de HPAs obtidos nesse estudo estão apresentados na tabela 8. Não foram encontrados valores acima do limite de detecção para os compostos Naftaleno, Acenaftileno e Acenateno em nenhum dos pontos. O ponto S86 não obteve nenhum valor acima do limite de detecção. Valores de Fluoreno só foram encontrados nos pontos S80 e S98. A maior concentração determinada, 47,29 ng.n⁻¹ foi do Benzo(a)Antraceno para o ponto S88.

O somatório dos níveis dos 16 HPAs prioritários pela USEPA variaram de <LD – 180,9 ng.n⁻¹. Comparando o somatório dos HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis) e alto peso molecular (4-6 anéis), é observado uma predominância dos HPAs de alto peso molecular em todos os pontos.

Tabela 8: Níveis de HPAs.

HPA	S67	S77	S78	S79	S80	S85	S86	S87	S88	S97	S98	S99	S100	S101
Naf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Aci	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ace	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fl	1,26	<LD	<LD	<LD	0,49	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,57	<LD	<LD	<LD
Fen	1,01	<LD	<LD	1,96	1,70	0,74	<LD	0,17	6,93	0,70	1,09	<LD	<LD	<LD
Ant	2,24	<LD	3,83	0,78	<LD	1,48	<LD	<LD	0,00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Flrt	1,07	0,71	<LD	1,94	1,35	0,91	<LD	0,47	27,00	<LD	1,58	2,57	<LD	17,70
Pir	3,54	7,18	1,35	6,95	4,00	3,49	<LD	2,34	23,81	<LD	4,76	3,03	<LD	12,83
BaA	1,27	1,62	4,81	1,16	0,95	1,05	<LD	0,33	47,29	<LD	1,12	42,96	<LD	32,64

Cri	0,26	0,04	1,46	0,27	0,25	0,08	<LD	0,30	34,83	<LD	0,81	26,15	<LD	29,17
BbF+BkF	<LD	<LD	0,35	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,86	33,86	0,29	11,70	<LD	8,92
BaP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,89	<LD	<LD	8,09	<LD	3,46
DahA	0,11	0,41	0,00	0,15	0,12	0,12	<LD	0,09	5,88	0,14	0,09	6,60	<LD	3,35
IP	<LD	<LD	0,00	<LD	0,10	0,05	<LD	<LD	9,93	<LD	3,37	12,12	<LD	7,13
BghiP	0,64	<LD	0,03	0,07	0,22	0,09	<LD	0,14	6,47	0,01	5,94	8,63	<LD	4,99
Σ HPAs*	11,40	9,95	12,55	13,28	9,18	8,01	<LD	3,83	180,89	34,70	21,62	121,84	0,00	120,21
Σ BMM*	4,51	<LD	3,83	2,74	2,19	2,22	<LD	0,17	6,93	0,7	3,66	<LD	<LD	<LD
Σ AMM*	6,89	9,31	8,72	10,54	6,99	5,79	<LD	3,67	173,96	34,01	17,96	121,85	<LD	120,19

Fonte: Autora

Os valores encontrados por Fernandes (2016) na mesma área, em porção continental, variaram de 141,43 ng.g-1 a 2077,20 ng.g-1. O estuário agindo como barreira geoquímica retendo os sedimentos no continente além da baixa vazão, comum dos rios cearenses, impedem a chegada dos contaminantes à plataforma continental.

6.2 Estimativa de fontes

Para a determinação das fontes de HPAs encontrados nos sedimentos da plataforma interna adjacente ao Rio Acaraú, foram utilizados as razões de diagnóstico presentes na tabela 10:

Tabela 9: Razões de diagnóstico.

HPAs	S67	S77	S78	S79	S80	S85	S87	S88	S97	S98	S99	S100	S101
FI/Fl+Pir	0,23	0,09	0,22	0,22	0,25	0,21	0,17	0,53	-	0,25	0,46	-	0,58
BaA/(BaA+Cri)	0,83	0,98	0,81	0,81	0,79	0,93	0,53	0,58	-	0,58	0,62	-	0,53
IP/(IP+BghiP)	0,00	-	0,00	0,00	0,32	0,38	0,00	0,61	0,00	0,36	0,58	-	0,59
Ant/(Ant+Fen)	0,69	-	0,00	0,28	0,00	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
Flrt/Pir	0,30	0,10	0,28	0,28	0,34	0,26	0,20	1,13	-	0,33	0,85	-	1,38
Ip/BghiP	0,00	-	0,00	0,00	0,47	0,60	-	0,00	1,54	0,00	0,57	1,40	-
BaA/Cri	4,87	40,39	4,18	4,321	3,87	12,88	-	1,11	1,35	-	1,39	1,64	-

BMM/AMM	0,65	0,00	0,44	0,26	0,31	0,38	-	0,05	0,04	0,02	0,20	0,00	-
----------------	------	------	------	------	------	------	---	------	------	------	------	------	---

Fonte: Autora

Devido as diferentes características termodinâmicas e cinéticas pertencentes aos compostos, é possível estabelecer uma relação com o tipo de fonte, diferenciando entre petrogênica ou pirolítica (BENLAHCEN, 1997). A razão Flrt/(Flrt + Pir), estabelece que valores < 0,4 são de fontes petrogênicas, já valores entre 0,4 e 0,5 são de combustão de combustíveis fósseis e valores > 0,5 são característicos de queima de biomassa (YUNKER *et al.*, 2002). A maioria dos pontos apresentou valores < 0,4 caracterizando fontes petrogênicas.

O BaA é característico de combustão de combustível fóssil ou de biomassa, segundo Yunker (2002). Assim, a razão BaA/(BaA+Cri), indica que valores < 0,25 pertencem a fontes petrogênicas, valores entre 0,25 e 0,5 são de fontes mistas e > 0,5 indicam fontes de combustão. Todos os os pontos que foi possível aplicar a razão, indicaram fontes de combustão.

Sabendo que o petróleo geralmente possui mais fenantreno do que antraceno, a razão Ant/(Ant + Fen) indica valores < 0,1 a fontes petrogênicas e > 0,1 advindos de fontes pirolíticas. A maior parte dos pontos que pode ser estimada a razão indicaram fontes petrogênicas, com exceção dos pontos S67, S79 e S85.

A razão Flrt/Pir tem correlação com a temperatura de formação dos compostos (BUDZINSKY *et al.*, 1997). O pireno é encontrado em maior quantidade do que o fluoranteno em combustíveis fósseis. Assim, os valores < 1 indicam fontes petrogenicas, enquanto valores .> 1 indica processos pirolíticos pirolíticas como queima de carvão e biomassa (YUNKER *et al.*, 2002). Com exceção dos pontos S101 e S88, os mais afastados da costa, todos os pontos quantificados são característicos de fontes petrogênicas.

Para a razão Ip/BghiP, resultados < 0,25 são característicos de fontes petrogênicas, de 0,25 a 1 são de fontes mistas, enquanto a razão >1 indica combustão de carvão e madeira. Houve predominância de fontes petrogênicas e mistas. Enquanto os pontos S80, S85, S89 indicaram fontes mistas e os pontos S98 e S100, combustão.

Commendatore *et al.* (2012) afirma que os resultados da razão BMM/AMM quando < 1 são relacionados a fontes pirolíticas, já quando > 1, são fontes petrogênicas. Todos os pontos indicam fontes pirolíticas, contradizendo as outras razões.

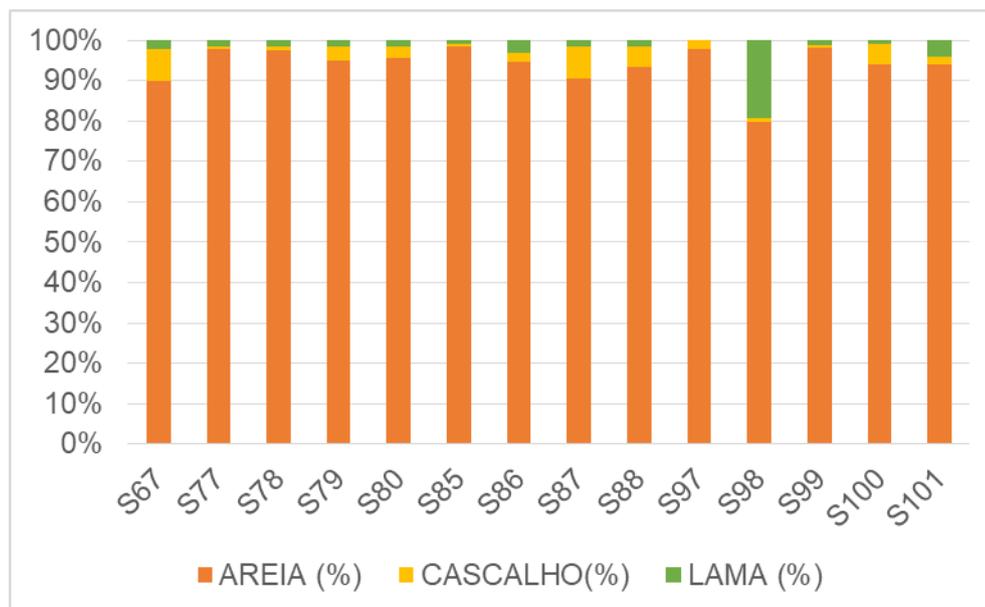
A maioria das razões indicaram fontes petrogênicas, associando ao transporte aquaviário para turismo e trabalho. É comum escaparem dessas embarcações óleos, por falta de manutenção.

6.3 Caracterização do sedimento

6.3.1 Análise granulométrica

A granulometria presente na área de estudo foi dividida em areia, cascalho e lama e pode ser observada no gráfico 1.

Gráfico 1: Granulometria das amostras.



Fonte: Autora.

É possível perceber a predominância de areia em todos os pontos, ultrapassando 90% com exceção do ponto S98 onde a porcentagem foi de 79,7%, seguido de 19,3% de lama, representando o ponto com essa maior fração. A fração de cascalho variou de 0,4% no ponto S99 até 7,9% no S87. A granulometria corrobora com o trabalho de Fernandes (2016) realizado na região continental da área do estudo, onde também houve predominância de areia. O teste pearson demonstrou que a maior correlação foi com a fração Lama, de 0,05, enquanto a menor foi de -0,01 para o cascalho, mas ainda assim esses valores são baixos para serem considerados significativos.

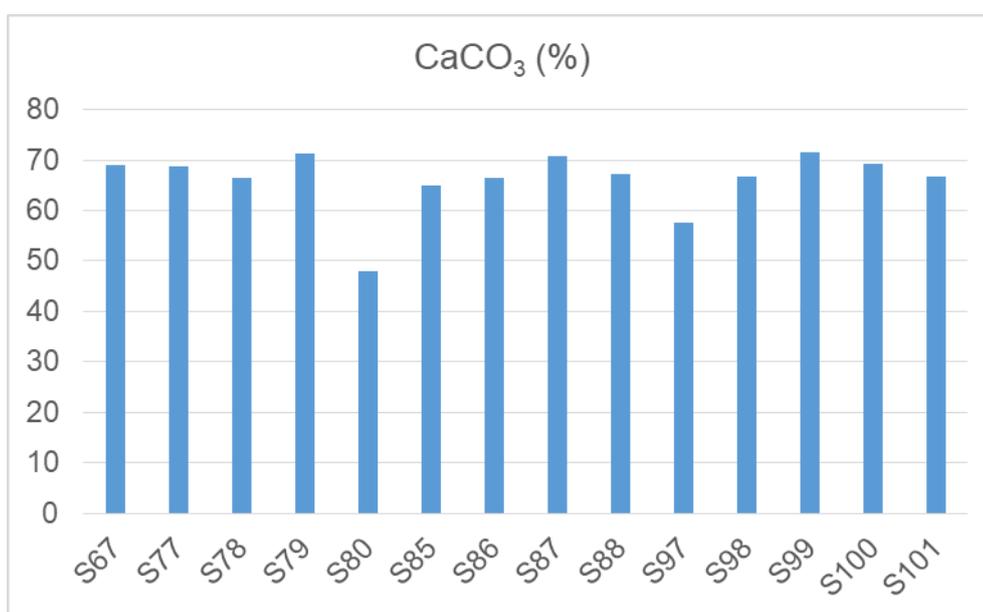
6.3.2 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

Para as análises de carbonato de cálcio foram obtidos valores que podem ser visualizados no gráfico 2. A média encontrada para a plataforma interna adjacente do Rio Acaraú foi de $60,0 \pm 6\%$. A mínima 48,0% corresponde ao ponto S80, enquanto a máxima de

71,4% foi encontrado no ponto S99. Oliveira (2016) encontrou valores menores para a região costeira de Fortaleza, variando de 6,2% a 46,1%. Essa discrepância pode ser respondida pelo local de amostragem deste estudo está adjacente ao estuário do Rio Acaraú onde as diferenças em relação a biota do local, que por sua vez deva ser rica em CaCO_3 , influencia nesses valores.

Para o teste *Pearson*, o valor médio da correlação foi de 0,10. O analito que se mostrou com maior relação (indireta) foi o BbF + BkF (-0,26) e a menor relação foi de 0,05 para o Fl.

Gráfico 2: Percentagem de CaCO_3 nas amostras.



Fonte: Autora.

De acordo com Larsonneur (1977) é possível saber a origem do sedimento de acordo com a concentração de carbonato de cálcio. A maioria dos pontos foram classificados como areia biolitoclástica (com variações relacionados ao tamanho do grão), seguido por areia bioclástica (S79, S87 e S99). O único ponto classificado como areia litobioclástico foi o S80. Os dados estão descritos na tabela 8:

Tabela 10: Classificação quanto ao CaCO_3 segundo Larsonneur.

Amostras	Classificação (Larsonneur)
S67	Areia biolitoclástica fina e muito fina
S77	Areia biolitoclástica fina e muito fina
S78	Areia biolitoclástica média
S79	Areia bioclástica fina e muito fina

S80	Areia litobioclástica fina e muito fina
S85	Areia biolitoclástica média
S86	Areia biolitoclástica média
S87	Areia bioclástica média
S88	Areia biolitoclástica grossa e muito grossa
S97	Areia biolitoclástica fina e muito fina
S98	Areia biolitoclástica fina e muito fina
S99	Areia biooclástica fina e muito fina
S100	Areia biolitoclástica grossa e muito grossa
S101	Areia biolitoclástica grossa e muito grossa

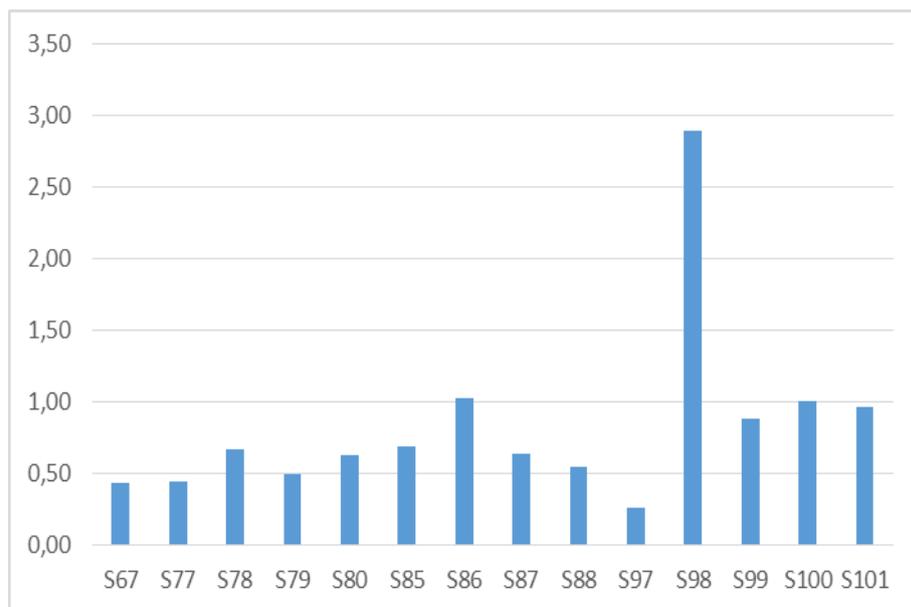
Fonte: Autora

A percentagem de Carbonato de Cálcio indicando sedimento em sua maioria biolitoclástico, indica que os sedimentos são autóctones, demonstrando que os níveis encontrados de HPAs foram obtidos através de introdução *in situ* e não carreada pelo continente.

6.3.3 Matéria orgânica (M.O)

Os percentuais obtidos de matéria orgânica nos sedimentos amostrados, podem ser vistos no gráfico 3. O maior valor corresponde ao ponto S98 (2,90%), enquanto o menor pertence ao ponto S97 (0,25%). De acordo com o teste *Pearson* houve uma baixa correlação entre a M.O e os analitos (0,04).

Gráfico 3: Percentuais de M.O nas amostras.



Fonte: Autora.

6.4 Estimativa de Risco

Todos os pontos analisados estão dentro das faixas de padrão de qualidade temporário (PQT) e nível de efeito provável (NEP) do Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente (CCME, 2002). Dessa forma, a área estudada da plataforma continental interna adjacente ao Rio Acaraú não apresenta indícios de efeitos adversos à biota.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foi possível avaliar os níveis, fontes e distribuição de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos na região adjacente ao estuário do Rio Acaraú, por meio de análises de sedimentos subsuperficiais.

Os níveis encontrados de HPAs variaram de <LD até 180,0 ng.g⁻¹. Esses valores baixos indicam a capacidade do estuário como barreira geoquímica, somado à baixas vazões comuns de rios cearenses, retendo os compostos no continente.

A soma dos HPAs de alta massa molecular sendo superior a soma dos de baixa massa molecular indica a contaminação por fontes pirolíticas, o que pode ser respondido pelas queimadas para preparação de solos e carvão. Entretanto, a maioria das outras razões de diagnóstico informaram fontes petrogênicas. Atividades navegadoras, comuns na região para turismo, lazer, pescarias e outros trabalhos o qual utilizam embarcações, liberam derivados do petróleo.

Não houve correlação entre a análise sediementar e os níveis encontrados. Entretanto, a percentagem de CaCO₃ indicando sedimento em sua maioria biolitoclástico, determina que os sedimentos são autóctones, demonstrando que essa contaminação foi feita *in situ* e não carreada do continente.

Por fim, a análise da Estimativa de Risco por meio de parâmetros estabelecidos pela Conselho Canadense do Ministério do Meio Ambiente, indica que não há possibilidade de de efeitos deletérios por HPAs atingirem a biota da região.

Mesmo sem apresentar contaminação aparente, este trabalho fornece informações que podem ser usadas para tomadas de políticas públicas, que ajudem a manter a saúde do meio ambiente.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos, RE nº 899, de 29/05/2003.

BENLAHCEN, K. T.; CHAOUI, A.; BUDZINSKI, H.; BELLOCQ, J.; GARRIGUES, P.H. Distribution and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, v.34, p.298, 1997.

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

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas: Instituto Agronômico, 2009, 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CAVALCANTE R. M., SOUSA F. W., NASCIMENTO R. F., SILVEIRA E. R., FREIRE G. S. S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): evidence from PAH distribution in sediments. *Journal Environmental Management*, v. 91, p. 328–35, 2009.

CAVALCANTE, R.M. Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para a determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Departamento de Química Analítica e Orgânica, Universidade Federal do Ceará, 2007.

CAVALCANTE, R.M.; LIMA, D.M.; CORREIA, L.M.; NASCIMENTO, R.F.; SILVEIRA, E.R.; FREIRE, G.S.S. Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da costa do Ceará. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p.1371–1377, 2008.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 1999.

In: Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Disponível em: <<http://ceqg-rcqe.ccme.ca/>>

COGERH – COMPANHIA DE GESTÃO DE RECURSOS HIDRICOS DO ESTADO DO CEARÁ. PLANO DE GERENCIAMENTO DAS ÁGUAS DA BACIA DO ACARAÚ - Relatório de fase 1 (RF1) - Bacia do Acaraú. 2010. Disponível em: <<http://portal.cogerh.com.br/component/phocadownload/category/35?tmpl=component&print=1>>

COUTINHO, P.N. 1976. Geologia marinha da plataforma continental Alagoas - Sergipe. Recife. 119p. Tese de Livre Docência. Universidade Federal de Pernambuco.

CHEN, G.; WHITE, P.A; The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. Mutation Research 2004, 567, 151-225.

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

CORRÊA, I.C.S; WESCHENFELDER, J.; Fisiografia do fundo oceânico. In: CASTELLO, J.P.; KRUG, L.C.; Introdução às Ciências do Mar. Editora Textos, Pelotas, 2015. Cap. 3, p.26 – 43.

DE ANDRADE, S. J. et al. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. Atmospheric Environment, v. 44, n. 24, p. 2913–2919, 2010.

DENOUX, G.; WANG, B. Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatography/ mass spectrometry using the selected ion monitoring mode. Geochemical and Environmental Research Group, v. 3, p. 2 – 28, 1998.

EGANHOUSE R. P. (ed.). Molecular markers in environmental geochemistry. In: ACS

Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 426p, 1997.

FERREIRA, V. R. Otimização de protocolo analítico para extração e fracionamento de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em sedimentos. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

FEWINGS, Melanie R.; LENTZ, Steven J. Momentum balances on the inner continental shelf at Martha's Vineyard Coastal Observatory. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, v. 115, n. C12, 2010.

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

GOMES, I.M.S.; ÁVILA, M.V.A.; PINHEIRO, L.S. Manual de Análises em Oceanografia Geológica. Universidade Federal do Ceará. 2011.

HEENZE, B.C; THARP, M.; EWING, M. 1959. "The Floors of the Oceans: I. The North Atlantic".

HULSEMAN. J. An inventory of marine carbonate materials. *Journal of Sedimentary Petrology ASCE*, v. 36, n. 2, p. 622-625, 1966.

KOLE, P.L.; VENKATESH, G.; KOTECHA, J.; SHESHALA, R. Recent advances in sample preparation techniques for effective bioanalytical methods. *Biomedical Chromatography*, v. 25, n. 1 - 2, p. 199-217, 2011. MULLER, G.; GATSNER, M. Chemical analysis. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 10, p. 466-469, 1971.

LARSONNEUR, C. 1977. La caryographie de's dépôts meubles sur le plateau continental français: méthode mise du points et utilisée en Manche. *Journal Redi oceanog*, vol. 2, pag. 34-39.

LIMA, A.L.C. Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) - estudo de caso:

Baía de Guanabara. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 106p., 1996.

LOURENÇO, R. A., 2003. Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos - Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo.

MCCALLISTER, S. L., BAUER, J. E., CHERRIER, J. E., DUCKLOW, H. W. (2004). Assessing sources and ages of organic matter supporting river and estuarine bacterial production: A multiple-isotope ($\Delta^{14}\text{C}$, C , and $\delta^{15}\text{N}$) approach. *Limnology and Oceanography*, 49(5), 1687-1702.

MACDONALD, R.W.; HARNER, T.T.; FYFE, J. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*. 2005. 342, 9- 86.

MARTINS, C. C. Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese (Doutorado em Ciências, área de Oceanografia Química e Geológica), Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 215 p., 2005.

MARTINS, L. R. COUTINHO, P. N. (1981). The Brazilian continental margin. *Earth Science Reviews*, Amsterdam, v. 17, p. 87 – 107.

MARTIN, F.P.; RICHARDS, S.J; HAIDER, K. Properties and decomposition and binding action in soil of “humic acid” synthesized by *Epicoccum nigrum*. *Proc. Soil. Sci. Soc. Amer.* 31, 657 (1967)

MASCLET, P. et al. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons by savanna fires. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 22, n. 1-2, p. 41–54, 1995.

MENICONI, M. F. G. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes. Natal –RN, 214p.

2007. Tese (Doutorado) Centro de Ciências Exatas e da Terra Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN. Rio Grande do Norte, 2007.

MIRANDA, L. B.; B. M. CASTRO; B. KJERFVE. 2002. Princípios de Oceanografia Física de Estuários. São Paulo, SP. EDUSP.414p.

MORAIS, P.C.V. Avaliação da distribuição de esteróis e hormônios estrógenos no sedimento como marcador potencial de contaminação e toxicidade – Rio Jaguaribe/CE. Tese (Doutorado em Ciências Marinhas Tropicais). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2018.

NASCIMENTO, F.R.; CUNHA, S.B.; SOUZA, M.J.; CRUZ, M.L.B. Diagnóstico Geoambiental da bacia hidrográfica semi-árida do Rio Acaraú: subsídios aos estudos sobre desertificação. Boletim Goiano de Geografia, v. 28, n.1, p.41-62, jan./ junho 2008.

NASCIMENTO, F. R. Degradação Ambiental e Desertificação no Nordeste Brasileiro: O contexto da Bacia do Rio Acaraú – Ceará. Tese de doutorado em Geografia. Universidade Federal Fluminense, 2006.

NASCIMENTO, R. F.; QUEIROZ, M. E. L. R.; MENDONÇA, K. V. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. Science of the Total Environment, v. 542, p. 254–263, 2016.

OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, R. M.; DUAVÍ, W. C.; FERNANDES, G. M.;

PESSOA, P.R.S. Análise integrada da evolução da paisagem no Estuário do Rio Acaraú. Fortaleza – CE, 2015. Tese (Doutorado) Programa de Pós Graduação em Geografia do Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará. Fortaleza, 2015.

RIBANI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Quím. Nova, v. 27, n.5, p. 771-780, 2004.

RICKING, M. et al. Polycyclic aromatic musk compounds in sewage treatment plant effluents of Canada and Sweden—first results. *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, n. 4, p. 410-417, 2003.

SATIE, T. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do Estado do Rio de Janeiro. Tese (Doutorado em Química Analítica). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. *Environmental Organic Chemistry*. New York, John Wiley, 1993. p.682.

SCHWARZENBACH, D., ABRAHAMS, S. C., FLACK, H. D., PRINCE, E.; WILSON, A. J. C. (1995). Statistical descriptions in crystallography. II. Report of a Working Group on Expression of Uncertainty in Measurement. *Acta Crystallographica Section A*, 51(4), 565-569.

SILVA, F.E. Araras é o 28º açude a sangrar no Ceará. *Diário do Nordeste*, Fortaleza, 1º abr. de 2003, Regional.

SUCUPIRA, P. A. P. Indicadores de degradação ambiental dos recursos hídricos superficiais no médio e baixo vale do rio Acaraú – CE. 2006. 242 p. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2006.

SUGUIO, K. *Introdução à sedimentologia*. São Paulo: Blücher, p. 317, 1973

SUGUIO, K. *Geologia Sedimentar*. São Paulo. 2003.

TAKADA, M., NADEAU, K.C., SHAW, G.D., TILNEY, L.; Prevention of late renal changes after initial ischaemia/ reperfusion injury by blocking early selectin binding. *Transplantation*. 1997;64:1520–1525

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R. P. Molecular markers of anthropogenic waste. In: *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. Meyers, R. A., Ed. John Wiley eSons; New York, p. 2883-2940, 1998.

U.S. Environmental Protection Agency (1998) Guidelines for Ecological Risk Assessment. Washington, DC: Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/630/R-95/002F

VASCONCELLOS, P.C. Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbanos e forestais. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 1996.

WANG, Z., FINGAS, M.; SHU, Y.Y.; SIGOUIN, L.; LANDRIAULT, M.; LAMBERT, P. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 Mobile Burn Study, *Environmental Science & Technology*, v.33, p. 3100–3109, 1999.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. 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.