



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MARINHAS TROPICAIS

DAVI DE ARAÚJO MARTINS

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NA PLATAFORMA
CONTINENTAL DE FORTALEZA, CE: DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL, VARIAÇÃO
SAZONAL E FONTES.**

FORTALEZA

2019

DAVI DE ARAÚJO MARTINS

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NA PLATAFORMA
CONTINENTAL DE FORTALEZA, CE: DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL, VARIAÇÃO
SAZONAL E FONTES.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, do Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR - Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

FORTALEZA

2019

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)

M342h Martins, Davi de Araújo.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na plataforma continental de Fortaleza, CE:
Distribuição espacial, variação sazonal e fontes. / Davi de Araújo Martins. – 2019.
67 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar,
Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Fortaleza, 2019.

Orientação: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

1. Sedimentos. 2. HPAs. 3. Marcadores moleculares orgânicos. I. Título.

CDD 551.46

DAVI DE ARAÚJO MARTINS

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS NA PLATAFORMA
CONTINENTAL DE FORTALEZA, CE: DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL, VARIAÇÃO
SAZONAL E FONTES.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, do Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR - Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências Marinhas Tropicais. Área de concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Carla Bastos Vidal
Centro Universitário Unifanor Wyden (UNIFANOR WYDEN)

Prof. Dr. Carlos Eduardo Peres Teixeira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À Deus e à minha família

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por tudo o que me proporcionaram até aqui, e ao meu irmão e cunhada pela parceria — inclusive na realização deste trabalho.

Ao professor Rivelino, por todos os ensinamentos desde a graduação. Obrigado pela ajuda e orientação. É um privilégio contar com um orientador compreensivo, paciente e tão competente quanto você. Sempre disposto a ajudar e prestar suporte em qualquer horário.

À minha amiga Gabrielle por trabalhar junto comigo durante todo o mestrado. Foi muito bom poder contar com seus conhecimentos e seu ombro amigo.

À Pollyana, por sempre estar disposta a me ajudar. Obrigado pela sua amizade.

À Bárbara, por dividir os desafios da pós-graduação e trazer um pouco mais de leveza para esse período.

Ao Felipe, agradeço a sua disponibilidade para ajudar.

À Viviane, pela ajuda que deu no desenvolvimento da minha pesquisa.

Ao Regimário, pela grande contribuição ao longo deste projeto.

À todos os integrantes do Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos que fizeram parte da minha história. Vocês foram essenciais para a realização deste trabalho. Principalmente a equipe de sedimentos/HPAs: Lorena, Rafael, Ithala, Analine, Luana, Gabrielle Barros, Andressia, Beatriz, Thalya e Allyne.

Ao professor Carlos Teixeira pela coordenação do projeto de pesquisa.

Às técnicas do Laboratório de Oceanografia Geológica: Mônica e Cida pelo suporte nas etapas práticas da pesquisa.

Ao Laboratório de Análise Traço em nome do Professor Ronaldo Nascimento e do Professor André Henrique pela disponibilidade para uso dos equipamentos. E aos integrantes do laboratório: Jhonyson, Rouse, Juliene, Joaquim, Hélio, Amanda, Pedro e Daniel, eu agradeço a compreensão e flexibilidade para compartilhamento do espaço de trabalho.

À banca dessa dissertação, Carla Bastos e Carlos Teixeira, por estarem dispostos a contribuir para o aperfeiçoamento deste trabalho.

À Universidade Federal do Ceará por oferecer a estrutura que precisamos para realizar nossos estudos. Agradeço especialmente ao Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR).

Por fim, agradeço à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pela concessão da bolsa de mestrado e financiamento do projeto: Importância da Circulação para o Transporte e Destino de Contaminantes Orgânicos na Plataforma Continental do Ceará — FUNCAP PNE 0112.00007.01.00/16.

RESUMO

Este trabalho analisa os níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com o intuito de avaliar a qualidade dos sedimentos superficiais marinhos presentes na plataforma continental interna de Fortaleza. Para isso, as amostras são extraídas, purificadas e injetadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas. O somatório da concentração dos 16 HPAs prioritários variou de 2,51 (S3c) a 25,89 (S10c) na estação chuvosa e 5,60 (S7s) a 25,37 (S13s) ng.g^{-1} na estação seca. A razão $\%Per/\Sigma 5$ anéis foi utilizada para distinção entre os aportes naturais e antrópicos nos sedimentos marinhos e a maioria das estações indicaram um aporte natural. As razões moleculares Fltr/Pir, BaA/ (BaA + Cri), IcdP/(IcdP + BghiP) e Fen/Ant foram utilizadas para distinção de fontes de HPAs (petrogênicas ou pirolíticas). Essas relações indicaram que, majoritariamente, a origem dos HPAs presentes nos sedimentos é pirolítica. Para a estimativa de risco ecológico, quando considerado os sedimentos marinhos, todas as estações ficaram abaixo do nível limite de efeito regulamentado pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente.

Palavras-chave: Sedimentos. HPAs. Marcadores Moleculares Orgânicos.

ABSTRACT

This paper analyzes the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in order to evaluate the quality of marine surficial sediments present in the internal continental shelf of Fortaleza. For this, the samples were extracted, purified, and injected in a gas chromatograph-mass spectrometer. The 16 priority concentration PAHs sum ranged from 2.51 (S3c) to 25.89 (S10c) in the rainy season and 5.60 (S7s) to 25.37 (S13s) ng.g⁻¹ in the dry season. The %Per/ Σ 5 rings ratio was used to distinguish between natural and anthropogenic inputs in marine sediments. The majority stations indicated a natural contribution. Molecular ratios Fltr/Pir, BaA / (BaA + Cri), IcdP / (IcdP + BghiP), Fen/Ant were used to distinguish PAHs (petrogenic or pyrolytic) sources. These relationships indicated that, mostly, the origin of PAHs present in sediments is pyrolytic. For the estimation of ecological risk, all stations were below the threshold effect level regulated by the Canadian Council of Environment Ministers for marine sediments.

Keywords: Sediments. PAHs. Organic Molecular Markers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários	20
Figura 2– Precipitação mensal para o ano de 2018 em Fortaleza	33
Figura 3 – Localização da área de estudo e pontos de amostragem	34
Figura 4 – Coleta de sedimento utilizando uma draga	35
Figura 5 – Análise de teor de matéria orgânica em sedimento	36
Figura 6 – Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa	40
Figura 7 – Rampa de temperatura	41
Figura 8 – Percentual de MO nas amostras de sedimento da plataforma.....	49
Figura 9 – Concentração do Σ T HPAs em sedimentos marinhos.....	50
Figura 10 – %Per/ Σ 5 anéis nos sedimentos marinhos e estuarinos.....	53
Figura 11– Razões diagnósticas utilizadas na avaliação das fontes de HPAs	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de HPAs analisados.	20
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do HPAs analisados. Continua.....	24
Tabela 3 – Padrões analíticos utilizados neste trabalho. Continua.....	37
Tabela 4 – Lista de solventes usados na extração	38
Tabela 5 – Solventes utilizados na purificação da amostra	39
Tabela 6 – Condições cromatográficas	40
Tabela 7– Tempos de retenção e razões massa/carga. Continua.	41
Tabela 8 – Correspondência entre os padrões internos utilizados e os analíticos quantificados.	43
Tabela 9 – Curvas de calibração utilizadas no estudo.....	44
Tabela 10 – Critério de aceitação para recuperação.	46
Tabela 11– Coeficiente de variação para os HPAs	47
Tabela 12– Critério de aceitação para repetibilidade.....	48
Tabela 13– Concentrações de HPAs em sedimentos marinhos em diferentes estudos.....	51
Tabela 14 – Valores referências para TEL e PEL	57
Tabela 15 – Concentrações (ng.g-1) de HPA parentais e Alquilados em sedimentos superficiais.	66
Tabela 16 – Concentração (ng.g-1) dos compostos avaliados pela diretriz da qualidade dos sedimentos do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME)	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ace	Acenafteno
Ace-d10	Acenafteno – Deuterado
Aci	Acenaftileno
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benza(a)Pireno
BbF	Benzo(b)Fluoranteno
BeP	Benzo(e)Pireno
BghiP	Benzo[ghi]Perileno
BkF	Benzo(k)Fluoranteno
CCME	Canadian Council of ministers of the Environment
Cri	Criseno
Cri-d12	Criseno – Deuterado
CV	Coeficiente de variação
DCM	Dicloro-metano
DahA	Dibenzo[a,h]Antraceno
DP	Desvio padrão
Fen	Fenantreno
Fen-d10	Fenantreno – Deuterado
Fl	Fluoreno
Filtr	Fluoranteno
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
IcdP	Indeno[1,2,3-cd]Pireno
Koc	Constante de partição com carbono
Kow	Coeficiente de Partição octanol-água
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m/z	Razão massa/carga
MO	Matéria Orgânica
Naf	Naftaleno
Naf-d8	Naftaleno – deuterado
PEL	Probable effect level (Nível de efeitos prováveis)
Per	Perileno
PER-d10	Perileno – deuterado
pH	Potencial hidrogeniônico
Pir	Pireno
TEL	Threshold effect level (Limiar de efeitos)
TR	Tempo de retenção
USEPA	Agência Norte Americana de Proteção Ambiental
ng	Nanograma
Σ_{16} HPAs	Somatório dos 16 HPAs prioritários segundo USEPA

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO TEÓRICA	17
2.1 Sedimentação na plataforma continental	17
2.2 Marcadores moleculares	18
2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	19
2.4 Origem dos HPAs	21
2.5 Características dos HPAs	23
2.6 Riscos da contaminação por HPAs	25
2.7 Trabalhos sobre HPAs na plataforma continental	27
3 OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo geral	31
3.2 Objetivos específicos	31
4 ÁREA DE ESTUDO	32
5 MATERIAIS E MÉTODOS	34
5.1 Amostragem	34
5.2 Procedimento de limpeza de vidraria	35
5.3 Caracterização do sedimento	35
5.3.1 Matéria orgânica	35
5.4 Identificação e quantificação de HPAs	37
5.4.1 Reagentes e materiais utilizados	37
5.4.2 Etapa de extração	38
5.4.3 Etapa de purificação	38
5.4.4 Cromatografia	39
5.5 Controle de qualidade do método cromatográfico	42
5.5.1 Linearidade	42
5.5.2 Limite de detecção	44
5.5.3 Exatidão (Recuperação)	45
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1 Matéria orgânica	49
6.2 Distribuição espacial de hpas em sedimentos da plataforma continental interna de Fortaleza – CE	50
6.2.1 Diferenciando aportes naturais e antropogênicos	52
6.2.2 Identificando as fontes emissoras: petrogênica e pirolítica	54
6.2.3 Estimativa de risco ecológico	57
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	58
REFERÊNCIAS	62

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES DE HPAS EM SEDIMENTOS..... 66

1 INTRODUÇÃO

No compartimento marinho, os sedimentos têm papel importante como refúgio e recurso trófico para os organismos. Contudo, é comum que eles se encontrem degradados — principalmente em áreas costeiras urbanas, devido às atividades antropogênicas (KAPSIMALIS *et al.*, 2014). Diversos contaminantes como, por exemplo, hidrocarbonetos de petróleo, agrotóxicos e hormônios sintéticos podem se acumular nos sedimentos e serem transportados pelo ecossistema marinho (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006; BALGOBIN; SINGH, 2019; CAI *et al.*, 2018; XIANG *et al.*, 2018).

O acúmulo de substâncias no sedimento marinho ocorre devido às suas propriedades físico-químicas. Os contaminantes hidrofóbicos se ligam às partículas não polares presentes na matéria orgânica. Logo, eles são encontrados em maior concentração no sedimento, e não na coluna d'água. Assim, pode-se dizer que o sedimento é o compartimento final de contaminantes desse tipo (BURTON; JOHNSTON, 2010). Pelo exposto, a análise dos sedimentos é um recurso propício para a compreensão do nível de contaminação dos ecossistemas aquáticos.

Uma forma de avaliar a presença de compostos hidrofóbicos nos ambientes aquáticos é por meio do uso de marcadores moleculares. Submetidos à análise criteriosa, eles são capazes de fornecer informações sobre as fontes de matéria orgânica ou contaminação às quais estão ligados (EGANHOUSE, 2004; DASHTBOZORG *et al.*, 2019; HAN; ZHENG; LIN, 2019).

Além do fato de ser relacionado a uma origem específica, tendo ligação com suas fontes, um marcador molecular eficiente apresenta outras características, como o comportamento conservador. Tal aspecto é essencial para possibilitar análises verídicas, já que existem diversos processos pelos quais os contaminantes passam e que podem fazer com que eles percam parte de suas propriedades — são eles: advecção, dessorção, adsorção, dissolução, sedimentação, mistura, ressuspensão e agregação (EGANHOUSE, 1997).

Nessa discussão, ganham destaque os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Eles são substâncias ligadas ao petróleo e apresentam características que os incluem como exemplos de marcadores moleculares

eficientes. Desta feita, a análise desses compostos permite avaliar o grau de contaminação de um ecossistema marinho por consequência de processos relacionados à queima de combustíveis fósseis ou ao vazamento de petróleo, por exemplo.

Delimitar o grau de contaminação por HPAs é essencial para que sejam conhecidos os impactos do modo de vida atual sobre os organismos marinhos e as pessoas que interagem com eles. Isso porque, apesar de também poderem ser provenientes de processos naturais, a maior concentração de HPAs em sedimentos se deve à ação antrópica, ou seja, à intervenção do homem — seja em queimadas, no uso de combustíveis em veículos, indústrias, etc (DASHTBOZORG *et al.*, 2019).

Ademais, vale evidenciar a grande relevância da análise de contaminação por HPAs. Esses compostos representam riscos significativos para a manutenção do ambiente aquático e a saúde tanto de organismo marinhos como de seres humanos. As referidas substâncias são bioacumuláveis e têm alta toxicidade, sendo que muitas delas têm potencial mutagênico e carcinogênico (BERNARDO *et al.*, 2016; CAI *et al.*, 2018). Segundo a Organização Mundial da Saúde (2008) a contaminação de pessoas por esses compostos pode causar problemas renais, perturbações no sistema nervoso, câncer, entre outros.

Tendo em vista esse cenário, faz-se fundamental a realização de estudos que determinem o grau de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos marinhos. Pesquisas desse tipo abrem possibilidades para compreensão mais profunda dos impactos ambientais causados pela atividade antrópica. Diante dos resultados científicos, é possível construir estratégias de gerenciamento ambiental mais eficazes, como, por exemplo, a implementação de uma legislação que constem essas classes de contaminantes juntamente com seus níveis aceitáveis no ambiente tropical. Outro contexto em que a análise de HPAs se configura como necessária é quanto acontecem acidentes relacionadas à exploração do petróleo — por exemplo, derramamentos de óleo, naufrágio de navios petroleiros e vazamentos ou explosões em plataformas.

Essa discussão justifica a realização da presente pesquisa, que parte dos seguintes questionamentos: qual é a concentração de HPAs nos sedimentos da plataforma interna da cidade de Fortaleza-Ceará? Há diferenças na concentração

de HPAs em períodos secos e chuvosos? Qual é o risco ecotoxicológico potencial relacionado a essas substâncias no ecossistema fortalezense? Que principais fontes têm sido as responsáveis por produzir os HPAs presentes nos sedimentos marinhos da região?

Para ser capaz de responder a essas questões, foram realizadas coletas e análises criteriosas para verificar a concentração de 18 HPAs em 11 pontos da plataforma interna de Fortaleza - para fins de comparação, apresentam-se também os resultados referentes à análise de dois pontos no estuário do Rio Ceará. A revisão bibliográfica sobre esse tema, o detalhamento da metodologia e a discussão dos resultados podem ser vistas nos capítulos seguintes deste texto.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 Sedimentação na plataforma continental

Os sedimentos marinhos têm formas e composições bastante variadas, podendo ser oriundos do próprio oceano (como desintegração de rochas e carapaças de organismos marinhos) ou provenientes do continente — sendo transportados por chuvas, rios, ventos, etc. Existem diferenças na acumulação desses sedimentos em áreas continentais passivas e ativas, de forma que se encontra uma concentração mais espessa na plataforma (CALLIARI, 2015).

A plataforma continental é o espaço caracterizado pela água rasa e declive suave. Ela circunda o continente e se estende da linha da praia até o talude (CORRÊA; WESCHENFELDER, 2015). Ela é subdividida em três: plataforma interna, plataforma média e plataforma externa. A análise dos sedimentos da plataforma interna se faz muito importante, considerando que esse ambiente sofre impacto direto das ações antrópicas (NOERNBERG e ALBERTI, 2014). Segundo Calliari (2015), os sedimentos oriundos do continente influenciam na plataforma. Lá, as ondas formadas pela ação do vento fazem com que haja a sua ressuspensão e transporte.

Os sedimentos têm papel importante no compartimento marinho, pois funcionam como habitat, recurso trófico e local de desova para vários organismos (HAN; ZHENG; LIN, 2019). Entretanto, eles normalmente se encontram degradados nas áreas costeiras urbanas por conta dos processos de contaminação gerados pela ação humana (KAPSIMALIS *et al.*, 2014). Nessas áreas, os sedimentos acumulam elementos traços e transportam contaminantes (DASHTBOZORG *et al.*, 2019).

Tal processo ocorre devido às propriedades físico-químicas de alguns contaminantes. Por serem hidrofóbicos, eles se ligam às partículas não polares e, muitas vezes, o sedimento é o compartimento final dessas substâncias (BURTON; JOHNSTON, 2010). Por essa razão, a análise dos sedimentos oferece dados relevantes acerca de como estão os ecossistemas aquáticos (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006).

Quando se fala em Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), a investigação realizada na plataforma interna tem especial relevância, já que, por conta de suas características físico-químicas, “a maior parte dos HPAs que entram no ambiente aquático permanece próxima aos sítios de deposição” (CAVALCANTE, 2007). Dessa maneira, os sedimentos das costas marinhas que ficam próximas aos centros urbanos ou industriais funcionam como repositórios desses compostos.

2.2 Marcadores moleculares

Os marcadores moleculares são compostos que estão ligados a uma origem específica. Eles podem ser biosintetizados ou produzidos em laboratório e permitem investigar a presença e origem dos contaminantes encontrados nos sedimentos marinhos (LIMA; FARRINGTON; REDDY, 2005). Por seu processo de síntese, os marcadores podem ser classificados em biogênicos, quando são produzidos por organismos vivos, biomarcadores fósseis (aqueles presentes em combustíveis fósseis e sedimentos antigos) e antropogênicos, isto é, sintetizados pelo homem (EGANHOUSE, 1997; BALGOBIN; SINGH, 2019).

É importante relacionar os contaminantes com suas possíveis fontes para, assim, investigar os impactos desses compostos e planejar maneiras de mitigar os problemas criados por eles (MORAIS, 2014). Uma forma de realizar essa análise, identificando a presença de contaminantes, é exatamente com o uso de marcadores moleculares— como os HPAs. Eles carregam informações sobre as fontes de matéria orgânica ou material de contaminação (EGANHOUSE, 2004; DASHTBOZORG *et al.*, 2019; HAN; ZHENG; LIN, 2019).

Entre as características que justificam a relevância desses elementos estão o fato de serem ligados a uma origem específica e terem comportamento conservador. Tais propriedades são essenciais para viabilizar análises químicas, pois existem diversos processos que podem afetar as características dos contaminantes ao longo do tempo, como advecção, dessorção, adsorção, dissolução, sedimentação mista, ressuspensão e agregação (EGANHOUSE, 1997).

Além de ser ligado a uma fonte específica, outro aspecto necessário a um marcador molecular eficiente é ter comportamento preditivo. Considerando tais

aspectos, o uso de HPAs como marcadores moleculares, como nesta pesquisa, se destaca por apresentar essas características, sendo resistentes à degradação e demarcadoras de origem específica (EGANHOUSE, 1997). Por conseguinte, investigá-los permite obter informações sobre o histórico de contaminação do local, identificando a fonte e as condições dos contaminantes.

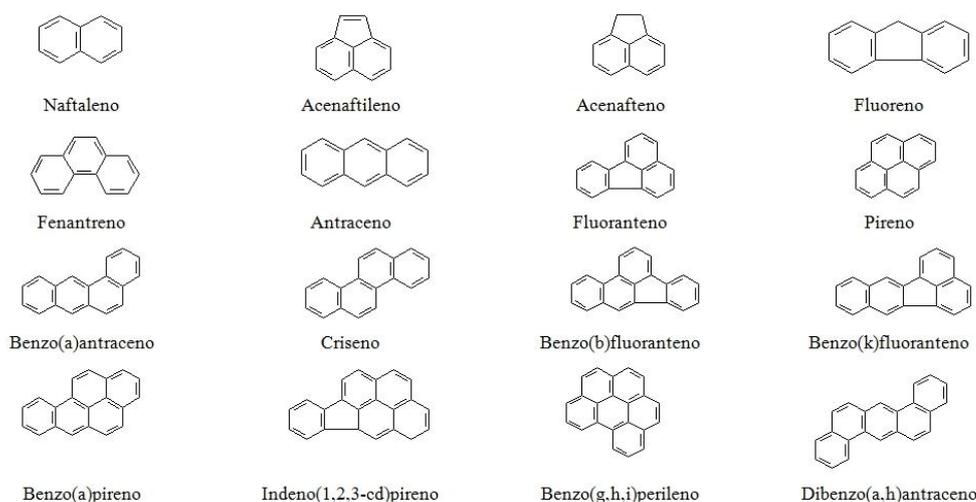
2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os HPAs são compostos formados principalmente por átomos de carbono e hidrogênio que têm anéis benzênicos condensados (UNEP, 1992; MALETIĆ *et al.*, 2019). Eles estão presentes na natureza constituindo matérias orgânicas e combustíveis fósseis. Entretanto, sua presença em ambientes marinhos se deve muito mais à ação antrópica do que a processos naturais (DASHTBOZORG *et al.*, 2019).

Tal cenário causa diversos problemas ambientais e de saúde, pois os HPAs são poluentes orgânicos persistentes (POPs), cujas características o definem como substâncias tóxicas, hidrofílicas, bioacumuláveis e resistem à degradação — o que causa grande impacto negativo na saúde dos animais e seres humanos (BERNARDO *et al.*, 2016; CAI *et al.*, 2018). Tais aspectos fazem com que esses compostos tenham facilidade para se distribuir em diversas áreas, mesmo as mais distantes das fontes antrópicas.

Desse modo, eles são muito perigosos para os organismos do ambiente marinho e também para indivíduos que entrem em contato com águas contaminadas (HAN; ZHENG; LIN, 2019). Essa problemática faz com que a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) inclua 16 HPAs em sua lista de prioridades para programas de monitoramento (USEPA, 1987). Os compostos prioritários têm entre 2 e 6 anéis aromáticos e seu peso molecular varia entre 128 g/mol e 278 g/mol (XIANG *et al.*, 2018). Eles podem ser vistos na Figura a seguir:

Figura 1 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários



Fonte: Autor (2019).

Além dos 16 HPAs considerados prioritários, esta pesquisa levantou dados sobre mais 2 compostos desse grupo. Assim, foi analisado o total de 18 HPAs — que são mostrados na Tabela a seguir.

Tabela 1 – Lista de HPAs analisados.

HPAs	Siglas	HPAs	Siglas
Acenafteno	Aci	Dibenzo[a,h]antraceno	DahA
Acenaftileno	Ace	Fenantreno	Fen
Antraceno	Ant	Fluoreno	Fl
Benzo(a)antraceno	BaA	Fluoranteno	Fltr
Benzo(a)pireno	BaP	Indeno[1,2,3-cd]pireno	IcdP
Benzo(b)fluoranteno	BbF	Naftaleno	Naf
Benzo(e)pireno	BeP	Perileno	Per
Benzo(ghi)perileno	BghiP	Pireno	Pir
Benzo(k)fluoranteno	BkF	-	-
Criseno	Cri	-	-

Fonte: Autor (2019).

2.4 Origem dos HPAs

É possível detectar os HPAs na forma gasosa, particulada ou dissolvida e eles podem estar presentes em organismos e ambientes marinhos, no solo, em sedimentos, na atmosfera e também em alimentos. A principal origem desses compostos é a atividade urbana industrial (MATTEI *et al.*, 2016). Alguns deles são oriundos de processos de combustão de fontes fósseis e outros têm uso comercial (em inseticidas, repelentes e resinas, por exemplo) e há os que são provenientes de petróleo e derivados (DAVIS *et al.*, 2019).

O benzo[b]fluoranteno, o benzo[a]pireno e o benzo[g,h,i]perileno, por exemplo, estão relacionados com as emissões veiculares. Já o fenantreno tem sua origem ligada ao despejo tanto de óleo bruto como refinado e seus produtos de processos de degradação (ZHANG *et al.*, 2012; FANG *et al.*, 2016). Por sua vez, o benzo[g,h,i]perileno, o benzo[k]fluoranteno e o indeno[1,2,3-cd]pireno são originados de emissões de motores a gás ou diesel (WANG *et al.*, 2015).

As características dos compostos se diferenciam de acordo com os processos que os originaram. A classificação dos HPAs antropogênicos quanto à sua origem se dá em dois grupos: compostos pirolíticos e pirogênicos (HASSAN *et al.*, 2018). O primeiro grupo diz respeito aos hidrocarbonetos que são emitidos pelo processo de combustão incompleta de matérias orgânicas (LIMA; FARRINGTON; REDDY, 2005; XIANG *et al.*, 2018). O fluoranteno, o pireno, o benzo[a]antraceno e o criseno, por exemplo são associados com a queima de carvão vegetal (Ma *et al.*, 2010).

Quando a matéria orgânica é queimada ou aquecida, há produção de HPAs (TISSOT e WELTE, 1984). As fontes dessa combustão podem ser estacionárias — tais como indústrias, residências e queimadas florestais — ou móveis, cujo principal exemplo é a queima de combustíveis no setor de transporte (veículos terrestres, aéreos ou marinhos).

A segunda origem dos HPAs é a petrogênica, que se refere à exploração de petróleo e seus derivados. Nesse caso, a presença dos compostos nos sedimentos marinhos não está relacionada à queima de combustíveis, mas aos

efluentes de indústrias ou de esgotos, assim como vazamentos e outros acidentes envolvendo óleos e derivados (HASSAN *et al.*, 2018).

Os HPAs desse segundo tipo são gerados em processos ligados aos processos de perfuração, transporte, armazenagem e refino do petróleo. Além dessas ações, marcadamente antropogênicas, é possível encontrar produção desses compostos em processos naturais, como atividades vulcânicas, biossíntese de organismos e infiltrações naturais de petróleo. Essas são fontes biogênicas ou diagênicas (BALGOBIN; SINGH, 2019; DAVIS *et al.*, 2019).

Em geral, a síntese biogênica dos HPAs é identificada em locais mais distantes e isolados da ação humana. Entretanto, a presença do perileno pode estar ligada as fontes biogênicas mesmo nas costas urbanas (LIMA; FARRINGTON; REDDY, 2005; BALGOBIN; SINGH, 2019; HU *et al.*, 2014).

Na maior parte dos casos, a análise do peso molecular permite avaliar se as fontes da contaminação são biogênicas ou antropogênicas (YUNKER *et al.*, 2002; SANTOS, 2016; XIANG *et al.*, 2018). Os HPAs podem ter baixa massa molecular, se possuem entre dois a três anéis aromáticos, e alta massa molecular quando apresentam entre quatro e sete anéis.

Os componentes com alta massa são consequência dos processos pirolíticos, ou seja, de combustões que variam entre 500°C e 900°C (XIANG *et al.*, 2018). Essas substâncias se dispersam no ambiente pelas vias aéreas e podem chegar até os ambientes aquáticos em formas secas ou úmidas (vapor, particulada ou dissolvida). Já os HPAs de baixa massa estão relacionados ao descarte direto de petróleo e seus derivados (STEFENS, 2006; XIANG *et al.*, 2018).

Ademais, a maioria dos compostos originados de processos naturais tem baixo peso molecular. Entretanto, o perileno é uma exceção (DAVIS *et al.*, 2019). Ainda há carência de mais informações sobre os processos de formação biogênicas desse composto (HU *et al.*, 2014).

Além do peso, a fonte originária dos HPAs pode ser descoberta por meio da investigação de suas razões moleculares. A avaliação da estabilidade termodinâmica dos isômeros permite encontrar a diferença entre os calores de formação em compostos com mesma massa molecular. Dessa forma, associa-se

cada isômero à sua fonte — pirolítica ou pirogênica. Como explicado em Cavalcante (2007),

O Phen [fenantreno] apresenta maior estabilidade que o seu isômero Ant [antraceno], desta forma a razão de Phen/Ant > 10 , é indicativo de aporte petrogênico, e a razão < 10 aporte pirolítico. Da mesma forma, a razão Flr/Pyr < 1 ou > 1 , são indicativos de aporte petrogênico ou pirolítico, respectivamente (p. 9).

2.5 Características dos HPAs

As propriedades de cada composto do grupo de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos podem ser compreendidas pelas diferenças nos valores de seus parâmetros — como a solubilidade e o coeficiente de partição de carbono. Outros aspectos relevantes para caracterizar as substâncias de maneira individual são o peso molecular, o coeficiente de partição octanol-água, o ponto de fusão e o ponto de ebulição.

A partição octanol-água (K_{ow}) é um aspecto fundamental na análise, pois mostra a hidrofobicidade do composto. A partir dessa característica, torna-se possível prever se a substância teria maior tendência a se manter na coluna d'água ou a aderir à matéria orgânica dos sedimentos (ADHIKARI; MAITI; BAM, 2019). Níveis de K_{ow} maiores que 3 indicam substâncias que se incorporam aos sedimentos, como é o caso dos compostos que fazem parte do grupo de HPAs.

Os parâmetros de cada composto considerado nesta pesquisa podem ser vistos na tabela a seguir.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do HPAs analisados. Continua.

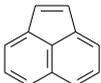
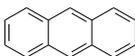
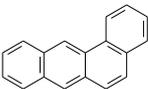
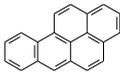
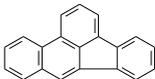
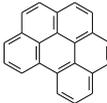
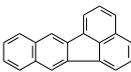
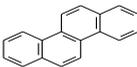
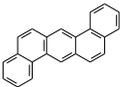
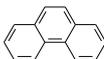
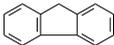
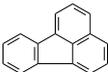
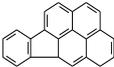
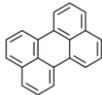
HPA	Fórmula estrutural	Fórmula molecular	Log Kow
Acenafteno		C ₁₂ H ₁₀	4,07
Acenaftileno		C ₁₂ H ₈	3,98
Antraceno		C ₁₄ H ₁₀	4,45
Benzo[a]antraceno		C ₁₈ H ₁₂	5,76
Benzo[a]pireno		C ₂₀ H ₁₂	6,06
Benzo[b]fluoranteno		C ₂₀ H ₁₂	6,04
Benzo[e]pireno		C ₂₀ H ₁₂	6,44
Benzo[g,h,i]perileno		C ₂₂ H ₁₂	6,63
Benzo[k]fluoranteno		C ₂₀ H ₁₂	6,11
Criseno		C ₁₈ H ₁₂	5,73
Dibenzo[a,h]antraceno		C ₂₂ H ₁₄	6,50
Fenantreno		C ₁₄ H ₁₀	4,45

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do HPAs analisados. Conclusão.

HPA	Fórmula estrutural	Fórmula molecular	Log Kow
Fluoreno		C ₁₃ H ₁₀	4,18
Fluoranteno		C ₁₆ H ₁₀	4,90
Indeno[1,2,3-c,d]pireno		C ₂₂ H ₁₂	6,58
Naftaleno		C ₁₀ H ₈	3,36
Perileno		C ₂₀ H ₁₂	6,30
Pireno		C ₁₆ H ₁₀	4,88

Fonte: Adaptado de THE PUBCHEM PROJEC e NIST.

Em relação à solubilidade em água, é relevante destacar que esse nível é bastante baixo em HPAs, variando entre compostos altamente insolúveis e pouco solúveis. A baixa solubilidade dos HPAs, somada as suas características hidrofóbicas, explicam a tendência desses compostos em se associar a partículas sólidas e se depositar nos sedimentos (DUAN *et al.*, 2018).

2.6 Riscos da contaminação por HPAs

Como dito anteriormente, os HPAs requerem cuidado por representarem a classe de compostos de maior toxicidade presentes no petróleo — daí sua relevância nas pesquisas e políticas de cuidado ao meio ambiente (DAVIS *et al.*, 2019). As características físico-químicas dos HPAs os transformam em contaminantes de muito perigo para seres vivos (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Isso se deve, especialmente, ao seu caráter lipofílico e à bioacumulação.

Pelo exposto, é fato que os HPAs geram risco ecotoxicológico, pois causam efeitos de curto prazo na coluna d'água e impactos de curto e longo prazo

em organismos marinhos e animais bentônicos — sendo a mortalidade o efeito mais frequente em casos de toxicidade aguda. Os animais entram em contato com esses contaminantes de diferentes formas, principalmente pela absorção ou ingestão de partículas localizadas nos sedimentos (FERNANDES, 2016; MATTEI *et al.*, 2016).

As principais vias de exposição a eles são: penetração pela pele, inalação ou absorção pelos pulmões e ingestão pelo trato digestivo. A partir delas, as substâncias são distribuídas por todo o organismo de maneira rápida, com o agravante de serem de difícil excreção — o que aumenta os riscos e os danos causados (OMS, 2008; XIANG *et al.*, 2018).

Em relação aos seus efeitos negativos sobre a saúde de ambientes, seres marinhos e pessoas, nota-se que as substâncias de alto peso molecular são carcinogênicas e as de baixo peso molecular apresentam toxicidade aguda, mas não têm propriedades mutagênicas e carcinogênicas (OLIVEIRA, 2016)

Entre os principais riscos relacionados aos HPAs em seres humanos, a Organização Mundial da Saúde (2008) inclui toxicidade nos rins, perturbação do sistema nervoso, impactos no sistema reprodutivo e dificuldades endócrinas. Além disso, quando esses compostos apresentam características mutagênicas e carcinogênicas eles podem se ligar a macromoléculas no organismo e causarem danos ainda maiores, atuando na origem de alguns cânceres. Esses efeitos são consequência do fato de os compostos mutagênicos serem capazes de aumentar a frequência de mutação de um organismo, enquanto os carcinogênicos podem induzir o surgimento de carcinomas.

Entre os HPAs tomados como de monitoração prioritária, o Benzo(a)antraceno, o Benzo(a)pireno e o Dibenzo(a,h)antraceno são considerados os mais tóxicos. Além disso, os seguintes são vistos como potencialmente carcinogênicos aos seres humanos (OMS, 2008):

- Benzo[a]antraceno
- Criseno
- Benzo[b]fluoranteno
- Benzo[a]pireno
- Benzo[g,h,i]perileno.
- Benzo[a]antraceno
- Benzo[k]fluoranteno
- Naftaleno
- Dibenzo[a,h]antraceno

2.7 Trabalhos sobre HPAs na plataforma continental

O conhecimento de pesquisas publicadas sobre a análise de HPAs na plataforma continental é muito relevante para a realização de novos estudos e a compreensão das investigações realizadas acerca do tema.

Maletić *et al* (2019) produziram um estado da arte sobre HPAs, abordando questões ligadas às suas fontes, destinos, biodisponibilidade e técnicas de remediação de seus impactos. Os autores afirmam que o assunto foi bastante investigado nas últimas décadas, sendo que as informações trazidas por eles corroboram com a revisão teórica realizada neste capítulo. Como conclusão da pesquisa, eles observaram que foram desenvolvidos diversos métodos para medir a contaminação dos mares, mas que o gerenciamento de locais contaminados continua sendo um desafio.

Davis *et al* (2019) pesquisaram a distribuição das fontes de HPAs nos sedimentos de marinas na cidade de Nova Escócia, no Canadá. Eles analisaram 580 amostras. Os resultados apontaram para a maioria dos HPAs de alto peso molecular, sendo a pirolítica sua principal origem — especialmente oriundos da combustão de carvão, do escapamento de automóveis e da incineração de biomassa.

Boitsov *et al.* (2013) também realizaram uma investigação acerca das fontes de HPAs em sedimentos marinhos. O levantamento de dados ocorreu na plataforma continental da Noruega. Eles compararam duas áreas: a costa norte e a

costa sul do país. Na área sul, foram encontrados HPAs tanto de fontes pirolíticas quanto de fontes petrogênicas, enquanto na área norte o conteúdo de origem petrogênica foi insignificante. Os níveis de HPAs petrogênicos foram maiores nas camadas profundas dos sedimentos, o que os autores concluíram indicar infiltração natural de petróleo.

Liu *et al* (2012) investigaram as relações entre HPAs nos sedimentos da plataforma continental e as influências antropogênicas na China. As coletas foram realizadas em pontos que abrangeram o Mar Amarelo, a plataforma interna do Mar da China Oriental e o Mar da China Meridional. A concentração variou entre de 27 a 224 ng.g⁻¹, sendo que as origens principais foram a combustão de biomassa, carvão e petróleo. As maiores concentrações ocorreram em áreas com proximidade de atividades industriais e em regiões com maior combustão doméstica de carvão.

Em investigação também realizada na China, Lin *et al.* (2017) encontraram que a concentração de HPAs variou entre 200,8 a 3629,0 ng.g⁻¹ no Mar Amarelo do Sul. Os principais compostos identificados foram fluoreno, fenantreno, metilfenantreno, reteno, fluoranteno e pireno. A combustão foi a maior fonte dos HPAs analisados pelos autores.

Mais uma pesquisa feita na China, (XIANG *et al*, 2018) envolveu o estudo da ocorrência e distribuição dos 16 HPAs prioritários nos sedimentos marinhos e nos corais da ilha Hainan, na China. A concentração nos sedimentos foi de 67,29 – 196,99 ng.g⁻¹. O trabalho chama atenção para os níveis de compostos com alto peso molecular (4–6 anéis) em corais, apresentando perigos para organismos marinhos.

Dashtbozorg *et al.* (2019) avaliaram o acúmulo de HPAs na superfície costeira de Bushehr, no Irã, analisando 48 amostras de sedimentos em 8 pontos. Os autores explicam que essa região enfrenta desafios com a forte contaminação das águas por causa do número de campos de petróleo e dos dejetos da industrialização. A concentração de HPAs variou de 267 a 23.568 ng.g⁻¹ nos sedimentos. Na área costeira, a presença foi maior de HPAs de baixo peso molecular, sendo compreensível já que algumas estações estão numa área industrial sujeita a transportes de petróleo por grandes navios. Já em estações

marítimas, o maior número foi de HPAs de alto peso molecular.

Soliman, Ansari e Wade (2014) avaliaram a concentração, a composição e as fontes dos HPAs encontrados nos sedimentos costeiros da zona econômica exclusiva do Catar. A coleta se deu em 16 pontos. A concentração esteve entre 2,6 a 1025 ng.g⁻¹. O maior número se deu nos sedimentos próximos a portos. Em áreas do alto mar a prevalência foi de HPAs de origem petrolífera, já em áreas costeiras houve mistura de fontes derivadas de petróleo e combustão.

Já na costa de Trinidad, ao sul do Caribe, Balgobin e Singh (2019) estudaram 27 HPAs e encontraram níveis variando entre 15 a 2735 ng.g⁻¹. Na estação chuvosa esses níveis somaram $\sum 481,2$ ng.g⁻¹, enquanto na estação seca foi encontrado $\sum 410,2$ ng.g⁻¹. O estudo sugere que as fontes de HPAs são de combustão de gasolina e diesel, queima de biomassa, combustão industrial e derramamento de óleo.

Por sua vez, Ma *et al.* (2017) analisaram a presença de dezoito HPAs em sedimentos superficiais oceânicos do norte Pacífico ao Oceano Ártico. Nesse estudo, as maiores concentrações foram na encosta continental da Bacia do Canadá no Ártico ($68,3 \pm 8,5$ ng.g⁻¹) e a segunda maior foi na plataforma do mar de Chukchi ($49,7 \pm 21,2$ ng.g⁻¹). A fonte petrogênica foi identificada como responsável por 42% dos HPAs, enquanto 32% eram proveniente da combustão de madeira e carvão e 25% viram de fontes pirogênicas.

Xue *et al.* (2016) pesquisaram HPAs em sedimentos marinhos da Baía de Prydz, Antártica Oriental, e encontraram concentrações variando entre 12,95 a 30,93 ng.g⁻¹, com maior quantidade nas águas rasas. As principais origens identificadas pelos autores foram a combustão de biomassa e a emissão de poluentes veiculares, seguidas por fontes petrogênicas.

Em relação ao Brasil, Maciel *et al.* (2015) levantou dados sobre fonte e distribuição de HPAs no Sistema Estuarino Capibaribe e na plataforma continental adjacente a ele, em Recife (Pernambuco). A concentração 2,6 a 166,9 ng.g⁻¹ na plataforma, com resultados maiores para as áreas de estuário.

Ainda no Brasil, Almeida *et al.* (2018) analisaram a distribuição e as fontes dos HPAs prioritários na Baía de Todos os Santos, no Estado da Bahia. A

concentração total dos compostos variou de <ND a 533 ng.g⁻¹. As principais origens foram os processos pirogênicos, como queima de combustível fóssil, biomassa e carvão.

No Ceará, a pesquisa de Oliveira (2016) levantou dados sobre 33 HPAs na plataforma interna de Fortaleza, Ceará. A concentração variou de 34,88 – 68333,54 ng.g⁻¹. No Porto do Mucuripe foi observada uma faixa de 65,27 a 68333,54, já na plataforma continental esse valor variou de 53,76 a 634,17. Nesse estudo, houve a predominância de fontes pirolíticas na zona costeira.

Em mais uma pesquisa no Estado do Ceará, Brasil, Nascimento (2018) analisou os 16 HPAs prioritários na plataforma interna de Acaraú. O somatório da concentração dos níveis variou de <ND a 180 ng.g⁻¹. Quanto às fontes, foi identificada que a maioria vinha de contribuição petrogênica, devido às atividades navegadoras da área.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar os níveis de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na plataforma continental interna de Fortaleza durante dois períodos do ano: chuvoso e seco.

3.2 Objetivos específicos

- Identificar e quantificar os HPAs presentes nos sedimentos superficiais estudados;
- Avaliar a distribuição espacial de HPAs na região;
- Estimar a variação sazonal desses compostos na área de estudo;
- Medir a atividade antrópica mais influente sobre a composição dos HPAs;
- Caracterizar o sedimento quanto à matéria orgânica;
- Analisar o risco associado a biota.

4 ÁREA DE ESTUDO

A cidade de Fortaleza possui uma área de 314,9 km² e 36 km de linha de costa. O município apresenta um clima Tropical Quente Sub-úmido (IPECE, 2017). Existe uma variação mínima de temperatura na região, tendo médias máximas de 30°C e médias mínimas de 24 °C. O clima da cidade é influenciado pela Zona de Convergência Inter-Tropical (ZCIT) e sua sazonalidade faz com que a região tenha uma estação chuvosa no primeiro semestre do ano, seguida de outra que é caracterizada por baixíssimos índices pluviométricos (PAULA et al., 2013).

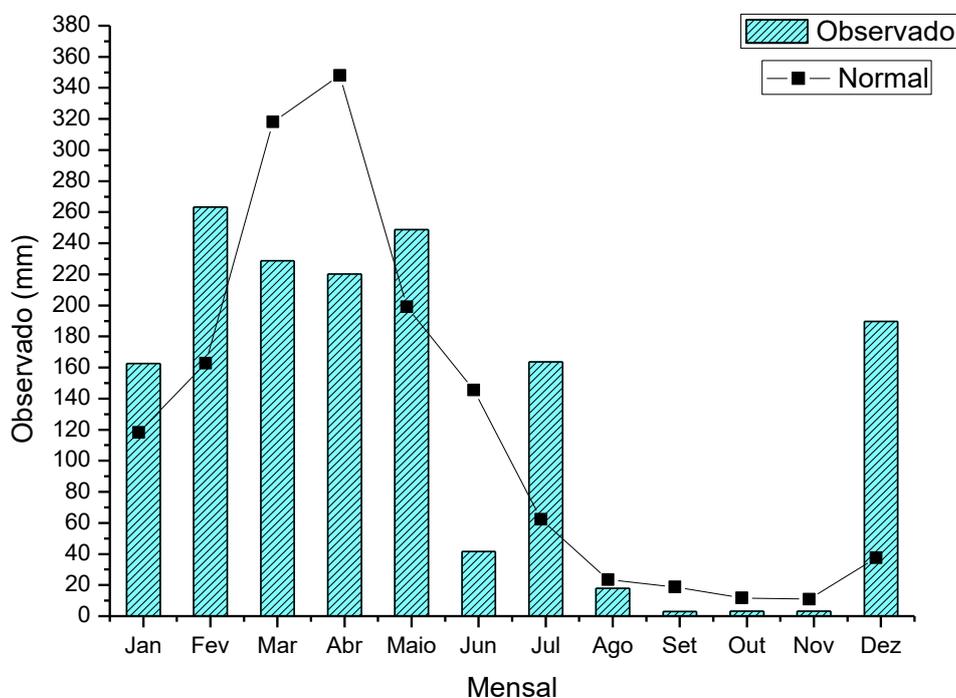
Segundo o censo do IBGE, a população residente na cidade no ano de 2010 era de 2.452.185 pessoas, e estimou-se que em 2018 esse número era de 2.643.247. De acordo com o Perfil Básico Municipal de Fortaleza, a taxa de cobertura urbana de esgoto para o estado era de 38,57% no ano de 2016. Considerando os domicílios particulares permanentes, de um total de 710.066 casas, 422.933 (59,56%) possuíam rede geral ou pluvial como tipo de esgotamento sanitário; 107.251 (15,10%) eram do tipo fossa séptica; 177.164 (24,95%) foram alocados na opção “outra” e 2711 (0,38%) não tinham banheiros (IPECE, 2017).

Na capital cearense, os efluentes domésticos são tratados na estação de Pré-Condicionamento de Esgoto (EPC), onde são removidos os materiais sólidos por meio de peneiras rotativas. Após essa etapa, eles são despejados no mar pelo emissário submarino. O sistema não prevê nenhum tratamento complexo e leva em consideração a autodepuração do mar (SILVA, 2012).

A Plataforma Continental de Fortaleza guarda um ecossistema que possui grande importância ecológica e socioeconômica. Nela são executadas atividades turísticas, portuárias e pesqueiras. Esse cenário também faz com que a região esteja submetida ao lançamento de efluentes domésticos sem tratamento eficiente, descarte incorreto de resíduos sólidos e remobilização de sedimento decorrente da prática de dragagens (FREITAS, 2015).

Um dos fatores relevantes para a pesquisa de concentração dos HPAs na plataforma continental da cidade é a quantidade de chuva nos períodos. Na figura 2, pode-se visualizar esse fator, representados em milímetros de chuva para todos os meses de 2018. A fonte dos dados é a Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME).

Figura 2– Precipitação mensal para o ano de 2018 em Fortaleza



Fonte: Adaptado de FUNCEME.

Na figura, está representada a normal climatológica e o nível observado, que é a quantidade real de chuva ocorrida em cada intervalo de tempo. Como pode ser visto, considerando o observado, a precipitação variou de 3 mm (setembro) a 263 mm (fevereiro).

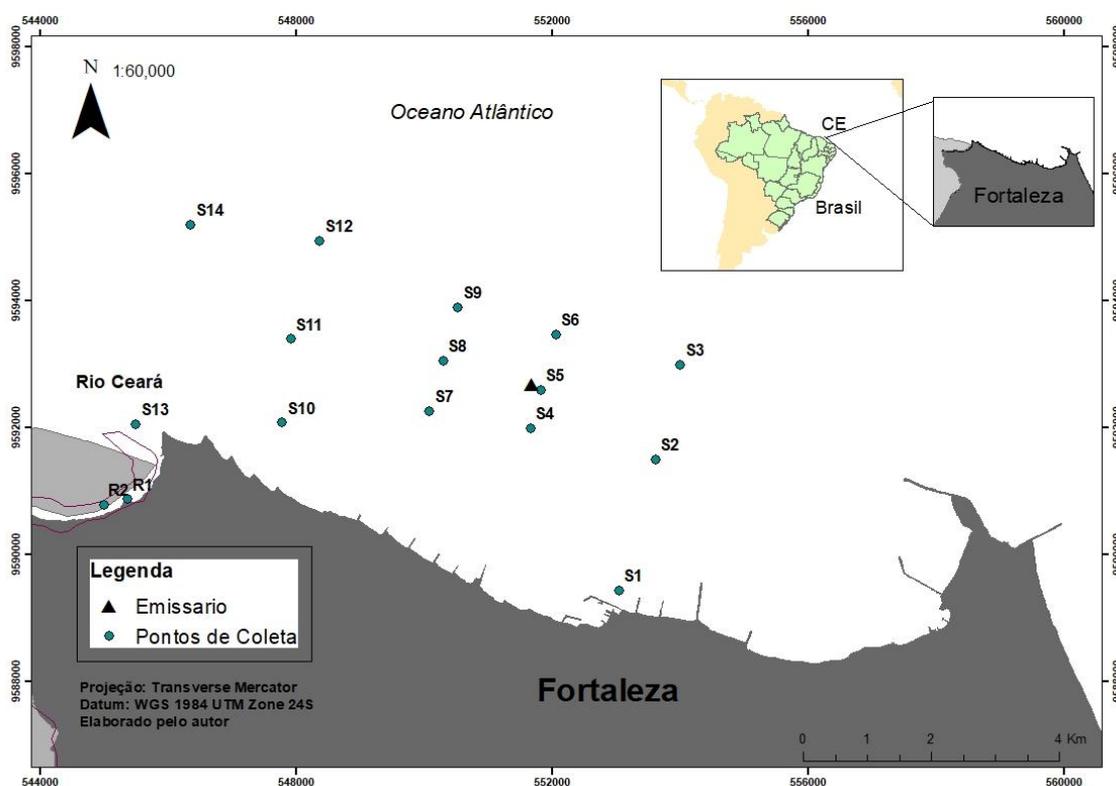
5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostragem

Nesta pesquisa, realizaram-se coletas de sedimentos superficiais (2 - 6 cm) na Plataforma continental interna de Fortaleza conforme ilustrado na Figura 3. Foram realizadas duas campanhas de coleta. A primeira no período chuvoso durante o mês de abril de 2018 e a segunda no período seco durante os meses de novembro e dezembro de 2018.

Foi coletado um total de 11 estações por campanha na plataforma e 2 estações no estuário do Rio Ceará. Não houve coleta nas estações referentes aos pontos S1, S8 e S11 da Figura 3, pois se tratavam de amostras coralíneas ou cascalhosas.

Figura 3 – Localização da área de estudo e pontos de amostragem



Fonte: Autor (2019).

O material foi coletado com o auxílio de uma draga (Figura 4) e armazenado em potes de vidro, sendo organizados em isopor refrigerado. O isopor foi encaminhado ao Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr) do Instituto de Ciências do Mar - LABOMAR da Universidade Federal do Ceará (UFC) para análise.

Figura 4 – Coleta de sedimento utilizando uma draga



Fonte: Autor (2019).

5.2 Procedimento de limpeza de vidraria

A limpeza do material utilizado seguiu o protocolo de operação padrão desenvolvido pelo laboratório. Toda a vidraria usada nos procedimentos experimentais realizados foi lavada com detergente neutro para vidrarias 3% v/v e submersa em banho do mesmo detergente — dessa vez em concentração de 20% v/v por um período de 24 h.

Logo após, as vidrarias foram enxaguadas em água corrente e colocadas para secar em estufa a 60 °C. Antes do início de cada procedimento, elas eram rinsadas com solventes orgânicos (hexano e diclorometano) com o objetivo de eliminar qualquer contaminação orgânica.

5.3 Caracterização do sedimento

5.3.1 Matéria orgânica

O percentual de matéria orgânica (M.O) do sedimento foi determinado através dos valores de carbono orgânico (C.O). Para isso, usou-se a metodologia proposta por Walkley-Black, com algumas alterações (CAMARGO *et al.*, 2009).

A análise de matéria orgânica, representada na Figura 5, baseia-se na oxidação da matéria orgânica da amostra com dicromato de potássio ($K_2CR_2O_7$) em presença do ácido sulfúrico (H_2SO_4), tendo como catalizador da oxirredução o calor liberado na diluição do ácido e a titulação do excesso de dicromato com o sulfato ferroso amoniacal (SFA – $FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6 H_2O$).

Figura 5 – Análise de teor de matéria orgânica em sedimento



Fonte: Autor (2019)

A obtenção dos valores de C.O são calculados por meio da equação 1:

$$\% C = \frac{10 - \left(\frac{v_2 \times 10}{v_1} \right) \times 0,4}{p} \quad (1)$$

Em que:

V_1 : volume de SFA gasto na titulação do branco (mL);

V_2 : volume de SFA gasto na titulação da amostra (mL);

p: peso da amostra (g).

Já o teor de M.O pode ser obtido pela equação 2:

$$\% MO = \% C \times 1,725 \quad (2)$$

Em que:

%C: é a porcentagem de carbono orgânico determinado com 1 g de sedimento.

5.4 Identificação e quantificação de HPAs

Os procedimentos analíticos usados neste trabalho seguem a metodologia desenvolvida por Morais (2018) que une extração sólido-líquido, purificação e determinação de marcadores multimoleculares emergentes por cromatografia gasosa.

5.4.1 Reagentes e materiais utilizados

Os solventes hexano, acetona, acetato de etila, diclorometano e metanol foram adquiridos da Tedia[®]. Os padrões utilizados para a construção da curva de calibração foram uma solução mix de HPAs (Z-014G-FL e H-117N da AccuStandard[®] e b10102 e p11204 da Sigma-Aldrich[®]) (Tabela 3). O padrão surrogate dos HPAs usado foi o p-terfenil-D14 e foi adquirido da AccuStandard[®]. Os padrões internos utilizados foram o naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 (CRM46955, da Sigma-Aldrich[®]) (Tabela 3). A sílica (70-230 mesh) e o sulfato de sódio (Na₂SO₄) são da VETEC[®], enquanto que a alumina e o cobre utilizados são da MERCK[®] e da SYNTH[®], respectivamente.

Tabela 3 – Padrões analíticos utilizados neste trabalho. Continua.

Padrões Curva	Padrão Surrogate	Padrão Interno
Naftaleno	p-terfenil-d14	Naftaleno-d8
Acenafteno		Acenafteno-d10
Acenaftileno		Fenantreno-d10
Antraceno		Criseno-d12
Fenantreno		Perileno-d12
Fluoreno		
Benzo(a)antraceno		
Criseno		
Fluoranteno		
Pireno		
Benzo(a)pireno		
Benzo(b)fluoranteno		
Benzo(e)pireno		
Benzo(k)fluoranteno		
Dibenzo[a,h]antraceno		
Perileno		

Tabela 3 – Padrões analíticos utilizados neste trabalho. Conclusão.

Padrões Curva	Padrão Surrogate	Padrão Interno
Benzo[ghi]perileno		
Indeno[1,2,3-cd]pireno		

Fonte: Autor (2019).

5.4.2 Etapa de extração

O sedimento previamente liofilizado (15 g) foi peneirado em malha de 2 mm para retirada de materiais como folhas, conchas inteiras e cascalho. Logo após, ele foi submetido a uma extração sólido-líquido realizada em banho ultrassônico.

Antes do início do procedimento são adicionados os padrões surrogate e, logo após foram acrescentados solventes com diferentes índices de polaridade (Tabela 4).

Tabela 4 – Lista de solventes usados na extração

Solventes	Volume
Acetona	
Acetato de etila	
Diclorometano	25 mL
Hexano	
Mistura dos solventes na proporção 1:1:1:1.	

Fonte: Autor (2019).

Cada solvente permanece em contato com amostra por 20 min e o extrato é recolhido em tubos de falcon. Os tubos são, então, levados a centrífuga e rotacionados a 2500 rpm durante 15 min.

O sobrenadante, por sua vez, é armazenado num balão de fundo redondo de 250 mL e pré concentrado a 1 mL com a utilização de um rotaevaporador.

5.4.3 Etapa de purificação

A purificação consiste na passagem da amostra pré-concentrada por uma coluna (1,2 x 50 cm) composta por lã de vidro, sílica (8 g), alumina (4 g), cobre

(0,5 g) e sulfato de sódio (1 g). O material usado na montagem da coluna de cromatografia de adsorção foi ativado da seguinte forma: sílica, alumina e sulfato sódio foram colocados na estufa a 200 °C por 24 h.

Já o cobre em pó é lavado com 40 mL de ácido clorídrico (0,1 M). Depois que ele decanta, descarta-se o sobrenadante e repete-se o processo com 40 mL de acetona. Logo após, são adicionados 40 mL de hexano ao metal e, assim, ele está pronto para ser adicionado na coluna.

No momento em que dar-se início ao percurso do extrato na coluna, são acrescentados solventes que ajudarão na separação dos analíticos de interesse baseado na sua força eluente. O intuito é fracionar em três novas amostras, sendo estas recolhidas em balões de fundo redondo que, por sua vez, são pré concentradas a 1 mL e transferidas para um vial. As frações obtidas estão descritas na Tabela 5. Neste trabalho é analisado o conteúdo pertencente à fração de n° 02.

Tabela 5 – Solventes utilizados na purificação da amostra

Composição	Solventes	Volume	N° da fração
Hidrocarbonetos alifáticos e alquibenzenos lineares	Hexano	40 mL	01
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	Hexano, diclometano e acetato de etila (3:3:1 v/v)	60 mL	02
Esteróis e hormônios	Diclometano e metanol (9:1 v/v)	50 mL	03

Fonte: Autor (2019).

5.4.4 Cromatografia

Para a quantificação dos analitos de interesse, as amostras são injetadas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (CG -EM) (Shimadzu) modelo QP2010 (Figura 6). A coluna é capilar DB-5 (5% Difenil – 95% Dimetil Polissiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm espessura de filme.

Figura 6 – Cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa



Fonte: Autor (2019).

As condições cromatográficas do equipamento no momento da injeção eram as descritas na Tabela 6.

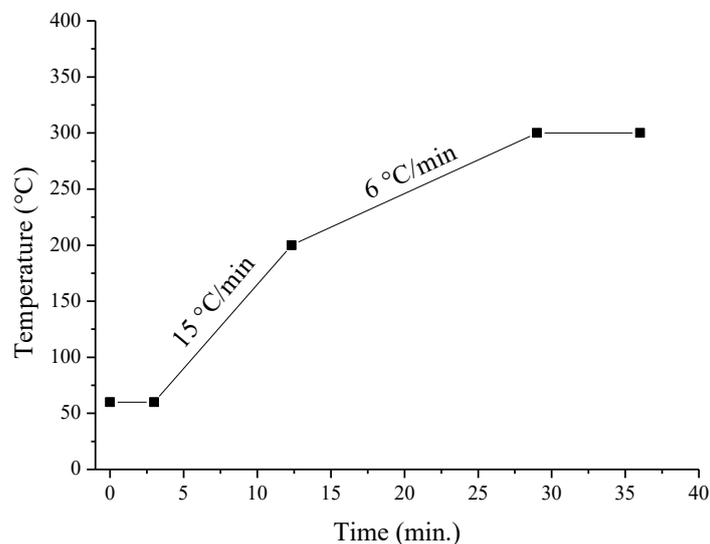
Tabela 6 – Condições cromatográficas

Condições cromatográficas	
Temperatura do forno	60 °C
Temperatura do injetor	260 °C
Modo de injeção	<i>splitless</i>
Tempo de amostragem	1 min
Gás de arraste	Hélio
Pressão	65,2 kPa
Vazão total	15 mL/min
Vazão da coluna	1,1 mL/min
Temperatura da fonte de íons	300 °C
Temperatura da interface	300 °C

Fonte: Autor (2019).

O tempo de corrida era de 36 min., estando a temperatura inicial a 60 °C. Essa temperatura foi mantida por um período de 3 min até que se elevou para 200°C a uma taxa de variação de 15 °C/min. Após isso, a temperatura elevou-se até 300 °C a uma taxa de variação de 6 °C/min onde se estabilizou por 7 min concluindo o tempo de corrida total, como mostrado na figura 7 a seguir.

Figura 7 – Rampa de temperatura



Fonte: Autor (2019).

Os compostos analisados, padrão interno e *surrogate* foram identificados nos cromatogramas através dos seus respectivos tempos de retenção (TR) e relações massa/carga (m/z) dos principais fragmentos moleculares. Estes estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Tempos de retenção e razões massa/carga. Continua.

TR (min)	Composto	m/z
8,871	Naftaleno- d8	136,68,44
8,883	Naftaleno	128
11,707	Acenaftileno	152,150,151
11,980	Acenaftileno -d10	162,164,160
12,037	Acenafteno	153,154,152
12,940	Fluoreno	165,166,163
14,867	Fenantreno - d10	188,160,80
14,920	Fenantreno	178,176,152

Tabela 7 – Tempos de retenção e razões massa/carga. Conclusão.

TR (min)	Composto	m/z
15,023	Antraceno	178,176,152
18,133	Pireno	202, 200,101
18,813	Fluoranteno	202, 101,100
19,520	p-Terphenyl- d14	244,122,212
23,020	Benzo(a)antraceno	228,226,113
23,067	Criseno - d12	240,236,118
23,163	Criseno	228,226,113
26,933	Benzo(b)fluoranteno	252,250,126
27,020	Benzo(k)fluoranteno	252,250,126
27,847	Benzo(e)pireno	252,250,125
28,003	Benzo(a)pireno	252,250,126
28,207	Perileno - d12	264,260,130
28,287	Perileno	252,250,125
31,987	Indeno[1,2,3-cd]pireno	276,138,137
32,113	Dibenzo[a,h]antraceno	278,139,279
33,007	Benzo[ghi]perileno	276,137,138

Fonte: Autor (2019).

5.5 Controle de qualidade do método cromatográfico

O controle de qualidade do método utilizado neste trabalho consistiu na avaliação das seguintes figuras de mérito analítico: linearidade, seletividade, precisão (repetibilidade), exatidão (% recuperação) bem como limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), garantindo assim uma maior confiabilidade nos resultados (INMETRO, 2018).

5.5.1 Linearidade

A linearidade de um método expressa a faixa na qual o sinal analítico (variável y) é linearmente proporcional à sua concentração (variável x). A equação matemática que descreve essa dependência é usualmente nomeada como curva de calibração.

Uma relação linear deve ser usada em todo processo analítico. Tal procedimento é capaz de obter resultados de uma análise que seja diretamente proporcional à concentração do analito em amostras dentro de uma faixa de trabalho.

A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito ou pode ser calculada a partir da equação da regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados (INMETRO, 2018).

Nesta pesquisa, foram utilizados 18 padrões para a construção da curva de calibração. Além disso, os padrões internos utilizados para a quantificação dos HPAs foram: naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-10 e perileno-d10. Na tabela a seguir, podem ser vista a correspondência entre os padrões e os analitos.

Tabela 8 – Correspondência entre os padrões internos utilizados e os analíticos quantificados.

Naf-d8	Ace-d10	Fen-d10	Cri-d12	Per-d12
Naf	Aci	Fen	BaA	BbF
	Ace	Ant	Cri	BkF
	Fl	Fltr		BeP
		Pir		BaP
				Per
				IcdP
				DahA
				BghiP

Fonte: Autor (2019).

Para a determinação dos níveis de HPAs nas amostras de sedimento superficial foram preparadas curvas de calibração em 6 diferentes concentrações, incluindo o solvente, na qual a faixa de trabalho foi: 0; 25; 50; 100 e 500 ng.mL⁻¹ para os HPAs. As equações foram geradas utilizando o software Microsoft Excel® e estão na tabela abaixo.

Tabela 9 – Curvas de calibração utilizadas no estudo.

Compostos	Curva de Calibração
Naftaleno	$y = 0,0041x - 0,0063$
Acenaftileno	$y = 0,0053x - 0,0038$
Acenafteno	$y = 0,0064x - 0,0085$
Fluoreno	$y = 0,0026x - 0,0067$
Fenantreno	$y = 0,0032x - 0,0007$
Antraceno	$y = 0,0022x - 1E-04$
Pireno	$y = 0,0014x - 0,003$
Fluoranteno	$y = 0,0014x - 0,0013$
Benzo(a)antraceno	$y = 0,0021x + 0,0039$
Criseno	$y = 0,0023x - 0,0059$
Benzo(b)fluoranteno	$y = 0,0022x + 0,0005$
Benzo(k)fluoranteno	$y = 0,0023x - 0,0057$
Benzo(e)pireno	$y = 0,0039x - 0,0081$
Benzo(a)pireno	$y = 0,0019x - 0,0044$
Perileno	$y = 0,0067x - 0,0191$
Indeno[1,2,3-cd]pireno	$Y = 0,0035x - 0,0059$
Dibenzo[a,h]antraceno	$y = 0,0038x + 0,0043$
Benzo[ghi]perileno	$y = 0,0041x - 0,0063$

Fonte: Autor (2019).

5.5.2 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito que pode ser detectada na amostra, mas não necessariamente quantificada sob as condições experimentais adotadas (INMETRO, 2018).

Já o limite de quantificação (LQ) consiste na menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais adotadas (INMETRO, 2018). Sendo relacionado principalmente a ensaios quantitativos, o LQ é expresso como concentração do analito na amostra.

O método adotado neste trabalho foi baseado em parâmetros da curva analítica seguindo recomendações do INMETRO (2018), estando de acordo com as equações:

$$LD = 3 \times \frac{s}{S} \quad (3)$$

$$LD = 10 \times \frac{s}{S} \quad (4)$$

Onde: s = Estimativa do desvio padrão da resposta.

S = Coeficiente angular da reta.

O limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os HPAs nesta pesquisa variaram de 1 – 2,15 ng.g⁻¹ e 3,3 – 7,17 ng.g⁻¹, respectivamente.

5.5.3 Exatidão (Recuperação)

A recuperação é a maneira numérica de representar a exatidão. A exatidão é uma das figuras de mérito analítico para se garantir o controle da qualidade analítica das medidas, através dos valores de recuperação é possível estabelecer uma relação entre a concentração do analito adicionado no início com a concentração obtida no final da extração (INMETRO, 2018).

$$REC = \frac{\text{valor observado}}{\text{valor esperado}} \times 100$$

Os percentuais de recuperação neste estudo foram avaliados através do uso de padrão *surrogate* (PS). O padrão surrogate utilizado foi o p-terfenil – d14, na concentração final de 1 µg.mL⁻¹. Esse padrão foi adicionado às amostras no início do processo de extração com o objetivo de calcular a eficiência do processo na determinação dos níveis de HPAs nas amostras de sedimento.

Os limites inferiores e superiores para recuperação, sugerida pela literatura e aceita internacionalmente, variam de acordo com a porcentagem do analito na amostra, como mostrado na tabela abaixo. Os ensaios de recuperação obtidos nesta pesquisa estão na faixa aceitável.

Tabela 10 – Critério de aceitação para recuperação.

Unidade	Recuperação média %
100%	98 – 102
10%	98 – 102
1%	97 – 103
0,1%	95 – 105
100 ppm (mg/kg)	90 – 107
10 ppm (mg/kg)	80 – 110
1 ppm (mg/kg)	80 – 110
100 ppb (µg/kg)	80 – 110
10 ppb (µg/kg)	60 – 115
1 ppb (µg/kg)	40 – 120

Fonte: Autor (2019)

5.5.4 Precisão

A precisão representa o grau de dispersão entre uma série de medidas independentes obtidas a partir de amostragens múltiplas de uma mesma amostra. Ela pode ser avaliada pela repetibilidade, pela precisão intermediária e pela reprodutibilidade (ICH, 1995; RIBANI *et al.*, 2004). A precisão neste estudo será representada pela repetibilidade.

A repetibilidade representa a concordância entre os resultados de medições consecutivas de um mesmo método, sob as mesmas condições de medição: mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento, mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo (RIBANI *et al.*, 2004). Ela é expressa, geralmente, pelo desvio padrão absoluto ou pelo desvio padrão relativo, também conhecido como coeficiente de variação, CV (INMETRO, 2018).

$$CV (\%) = \frac{S}{M} \times 100$$

Em que:

S = desvio padrão das n medidas;

M = valor médio das n medidas.

A repetibilidade do método foi avaliada em 2 níveis de concentração da solução mix de HPAs. As mesmas soluções de 25 ppb e 500 ppb utilizadas para a curva de calibração foram injetadas sete vezes para o teste de repetibilidade. A repetibilidade do método foi calculada pelo coeficiente de variação das medidas

realizadas pelo mesmo analista, no mesmo dia, de forma consecutiva, nos três níveis de concentração de HPAs. Os valores dos coeficientes de variação obtidos encontram-se distribuídos na tabela 11.

Tabela 11 – Coeficiente de variação para os HPAs

HPAs	%CV	
	25 ppb	500 ppb
Naf	1,74	0,41
Aci	3,68	2,18
Ace	5,82	1,87
Fl	3,87	1,74
Fen	12,65	4,06
Ant	6,38	3,25
Fitr	4,37	3,52
Pir	2,08	3,32
BaA	4,79	3,30
Cri	1,30	2,80
BbF	5,33	1,05
BkF	2,80	1,95
BeP	2,46	1,08
BaP	9,07	2,68
Per	1,58	0,74
ICDP	5,76	1,74
DahA	11,01	0,96
BghiP	0,06	1,43

Fonte: Autor (2019).

É possível observar que em todos os níveis de concentração dos HPAs, o coeficiente de variação ficou dentro da faixa estabelecida pelo critério de aceitação para repetibilidade (tabela 12).

Tabela 12 – Critério de aceitação para repetibilidade

Concentração	Coefficiente de variação (%)
	Repetibilidade
100 g/kg ≤ C < 1 kg/kg	1,3
10 g/kg ≤ C < 100 g/kg	1,8
1 g/kg ≤ C < 10 g/kg	2,5
100 mg/kg ≤ C < 1 g/kg	3,5
10 mg/kg ≤ C < 100 mg/kg	4,9
1 mg/kg ≤ C < 10 mg/kg	6,7
100 µg/kg ≤ C < 1 mg/kg	10,0
10 µg/kg ≤ C < 100 µg/kg	13,4
1 µg/kg ≤ C < 10 µg/kg	20,1
C > 1 µg/kg	23,4

Fonte: BRASIL (2012); NASCIMENTO *et al.* (2018).

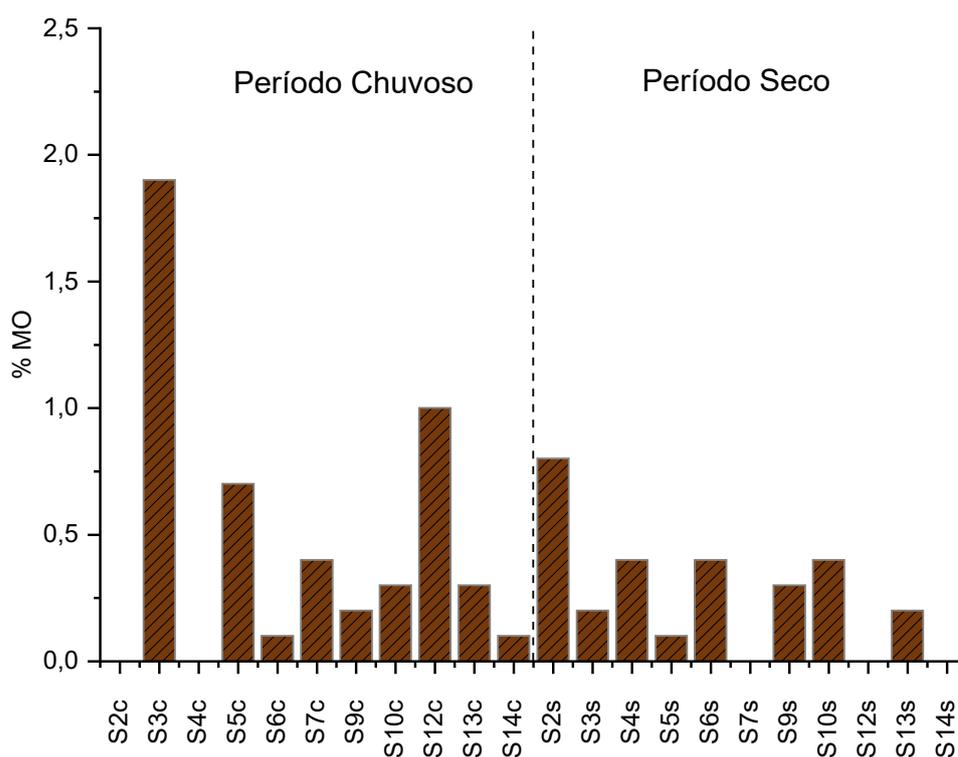
Esses resultados mostram que o método apresentou uma baixa variabilidade dos resultados obtidos sob as condições de repetibilidade.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Matéria orgânica

Os percentuais de matéria orgânica (MO) nos sedimentos da plataforma continental de Fortaleza estão expostos no Figura 8. Na estação chuvosa, valores máximos de MO (1,9%) são encontrados no S3c, em média essa estação obteve 0,45%. Já no período seco esse valor foi de 0,8% para o S2s, a média foi de 0,25%. Silva (2012) registrou uma média de 2,48% de M.O nas quatro campanhas realizadas em seu trabalho. Tratava-se de 12 pontos distribuídos próximos ao sistema de disposição oceânica de esgotos sanitários de Fortaleza. Já Oliveira (2016) encontrou uma média de 1,05% considerando os pontos amostrados ao longo da plataforma no mês de junho.

Figura 8 – Percentual de MO nas amostras de sedimento da plataforma



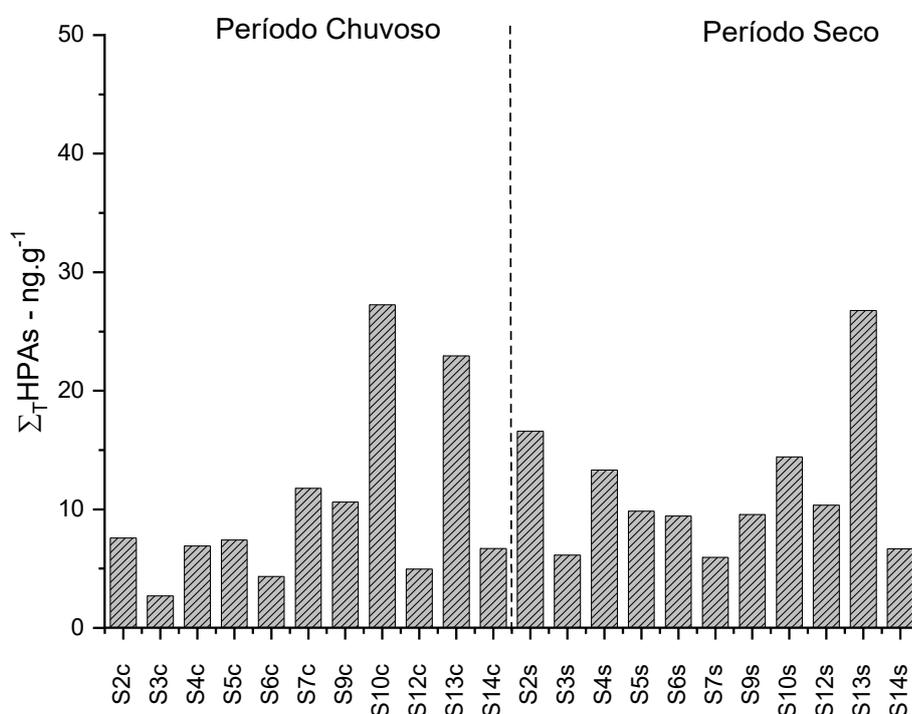
Fonte: Autor (2019).

6.2 Distribuição espacial de hpas em sedimentos da plataforma continental interna de Fortaleza - CE

Os níveis de HPAs mensurados na plataforma continental são apresentados nos anexos deste trabalho. O somatório da concentração dos 16 HPAs prioritários ($\Sigma_{16}\text{HPAs}$) variou de 2,51 (S3c) a 25,89 (S10c) na estação chuvosa e 5,60 (S7s) a 25,37 (S13s) ng.g^{-1} na estação seca.

O somatório da concentração total de HPAs ($\Sigma_{\text{T}}\text{HPAs}$) variou de 2,69 (S3c) a 27,24 (S10c) na estação chuvosa e 5,95 (S7s) e 26,76 (S13s) na estação seca. Os níveis de $\Sigma_{\text{T}}\text{HPAs}$ inferiores a 100 ng.g^{-1} indicam um região com baixo grau de poluição por HPAs (BAUMARD; BUDZINSKI; GARRIGUES, 1998; TOLOSA et al., 2004). A representação dos níveis de $\Sigma_{\text{T}}\text{HPAs}$ está na Figura 9. Como observado, existe um predomínio de valores baixos tanto para o período chuvoso quanto para o seco. Dessa forma, os sedimentos da plataforma continental interna de Fortaleza possuem um grau baixo de poluição por HPAs.

Figura 9 – Concentração do $\Sigma_{\text{T}}\text{HPAs}$ em sedimentos marinhos



Fonte: Autor (2019).

Os valores mais elevados estão nas estações S10c e S13 para ambos os períodos do ano. A primeira representa um ponto próximo à costa da cidade, ou seja, é influenciada pela drenagem urbana. Já a segunda, está na foz do Rio Ceará. Dessa forma, recebe aporte de matéria orgânica advinda do rio. A análise de variâncias (ANOVA) mostrou que não existe diferença significativa ($p > 0,05$) entre os níveis do Σ_T HPAs entre o período chuvoso e seco.

A contribuição dos HPAs carcinogênicos (C-HPAs: BaA, CHR, BbkF, BaP, IcdP) em relação ao total de HPAs parentais representou 53% e 49% no período chuvoso e seco respectivamente. Os veículos motorizados (motocicletas, carros, ônibus e caminhões) são a maior fonte de HPAs carcinogênicos como: BaP, BaA, e BbkF. Essas substâncias acabam associando-se com as partículas de aerossóis presentes na atmosfera, ocorrendo com mais frequência em cidades com maior tráfego de veículos (Dickhut et al., 2000).

Os níveis de HPAs na plataforma de Fortaleza são comparados com estudos semelhantes realizados no Brasil e em outros países, conforme se vê na tabela a seguir.

Tabela 13 – Concentrações de HPAs em sedimentos marinhos em diferentes estudos

Região	Concentrações (ng.g⁻¹)	Autores
ZEE do Catar	2,6 - 1025	Soliman, Ansari e Wade (2014)
Plataforma de Recife (Brasil)	2,6 - 166,9	Maciel et al. (2015)
Mar Amarelo do Sul (China)	200,8 - 3629	Lin et al. (2017)
Baía de Todos os Santos (Brasil)	<ND - 533	Almeida et al. (2018)
Ilha Hainan (China)	67,29 - 196,99	XIANG et al, 2018
Plataforma de Acaraú (Brasil)	<ND - 180	Nascimento (2018)
Costa de Bushehr (Irã)	267 - 23.568	Dashtbozorg et al. (2019)
Costa de Trinidad (Sul do Caribe)	15 - 2735	Balgobin e Singh (2019)

Fonte: Autor (2019)

Como se vê, os níveis de HPAs mensurados na plataforma continental de Fortaleza estão abaixo aos de outras regiões urbanas que utilizam a costa de maneira semelhante. Os dados são diferentes para regiões específicas, como aquelas próximas de estações de petróleo, por apresentarem níveis que superam 23.000 ng.g^{-1} (DASHTBOZORG et al, 2019).

Para fins de comparação com a plataforma continental de Fortaleza nesta pesquisa, avaliaram-se dois pontos dentro do estuário do Rio Ceará. Os níveis de HPAs mensurados nessa área obtiveram $\Sigma_{16}\text{HPAs}$ variando de 8,76 (R2c) a 1372,81 (R1c) na estação chuvosa e 1,62 (R2s) a 317,94 (R1s) ng.g^{-1} na estação seca.

O somatório $\Sigma_7\text{HPAs}$ no estuário variou de 9,22 (R2c) a 1431,09 (R1c) na estação chuvosa e 1,62 (R2s) e 333,72 (R1s) na estação seca. As altas concentrações de HPAs mensuradas no estuário — maiores do que algumas das encontradas na plataforma continental — têm relação com o comportamento de sumidouro de contaminantes que essa região apresenta decorrente das mudanças bruscas das propriedades físico-químicas desse ambiente (CAVALCANTE, 2007).

6.2.1 Diferenciando aportes naturais e antropogênicos

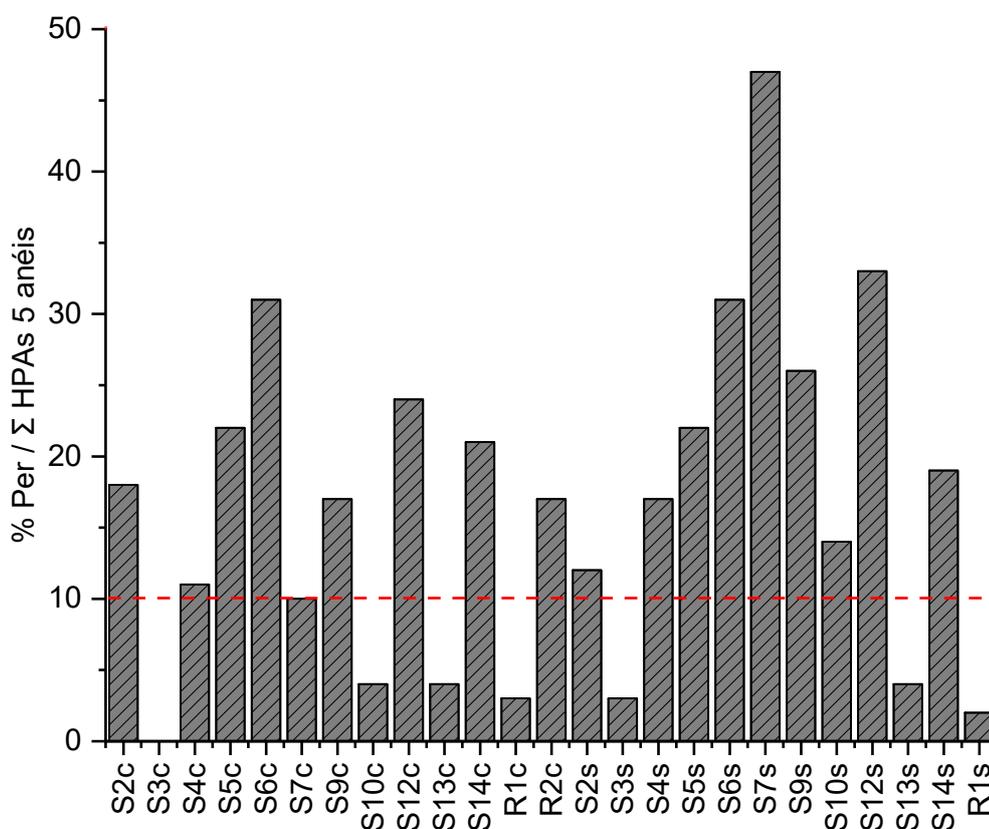
A análise criteriosa dos HPAs possibilita identificar a origem ligada aos compostos. Sabe-se que o perileno é encontrado no ambiente associado com outros HPAs de origem na queima de combustíveis fósseis. A origem do perileno ainda é incerta, porém acredita-se que ele é produzido por meio de ação biológica, como fungos presentes naturalmente nos sedimentos (WAKEHAM; CANUEL, 2015; HANKE *et al.*, 2019).

Mesmo não se sabendo ao certo a sua origem, existem autores que usam razões diagnóstico envolvendo o perileno e outros HPAs para diferenciar fontes de origem natural e antrópica (WANG *et al.*, 2014) Ele é o HPA de 5 anéis mais abundante em análises de sedimentos com aporte biogênico (natural) (YANG *et al.*, 2018).

Nesta pesquisa, utilizou-se a razão molecular entre o percentagem do perileno sobre os HPAs de 5 anéis para a distinção entre os aportes naturais e antrópicos nos sedimentos marinhos. Dentro dessa perspectiva, índices com

resultados maiores que 10%, indicam aporte natural, e valores menores que esse caracterizam origem antropogênica. Essa, por sua vez, pode ser pirolítica ou petrogênica (WANG *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2018). A razão %Per/ Σ 5 anéis que mostra as origens dos HPAs encontradas neste trabalho está representada a seguir (figura 10).

Figura 10 – %Per/ Σ 5 anéis nos sedimentos marinhos e estuarinos



Fonte: Autor (2019).

Na figura 10, é possível observar que a maioria dos pontos resultaram em valores > 10%. Isso indica que essas estações apresentaram um aporte de fontes naturais. Entretanto, houveram estações com influências antrópicas como: S7c, S10c, S13c, R1c, S3s, S13s e R1s. A S13 e R1, onde em ambos os períodos possuem esse aporte, estão diretamente influenciadas pelo despejo de esgoto dentro do estuário.

Sabe-se que o aporte antropogênico é uma fonte significativa em zonas urbanas como, por exemplo, o benzo [a] pireno que é um HPA de 5 anéis formado na combustão incompleta da matéria orgânica como fumaça na produção industrial, emissões veiculares e queima de madeira (WILLIAMS; SALICE; REDDY, 2015).

6.2.2 Identificando as fontes emissoras: petrogênica e pirolítica

Os sedimentos de origem petrogênica são dominados por HPAs de baixo peso molecular, enquanto os de alto peso molecular são predominantes em amostras de origem pirolítica. Os HPAs de baixo peso molecular, isto é, 2 - 3 anéis contribuíram, em média, com 34 e 55% na composição HPAs parentais durante o período chuvoso e seco identificados neste trabalho, respectivamente.

Já os HPAs de alto peso molecular, ou seja, 4 - 6 anéis contribuíram, em média, com 66 e 45 %. Pode-se observar que, por exemplo, a contribuição dos HPAs de alto peso molecular no período chuvoso foi quase o dobro em relação ao de baixo peso molecular.

Neste trabalho, utilizou-se algumas razões moleculares para aperfeiçoar as distinções de fontes de HPAs entre suas fontes emissoras: petrogênica e pirolítica. O método envolve alguns HPAs considerados prioritários pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), sendo eles: Antraceno (Ant), Fenantreno (Fen), Fluoranteno (Fltr), Pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), indeno[1,2,3-cd]pireno (IcdP), e benzo[g,h,i]perileno (BghiP).

Um das razões utilizadas como método de análise nesta pesquisa foi a $BaA/(BaA + Cri)$. Resultados menores que 0,2 nesse índice correspondem a fontes petrogênicas, ou seja, origem do petróleo. Enquanto isso, valores maiores que 0,35 indicam fontes pirolíticas, tendo sua origem na combustão. Os valores que ficam na faixa 0,2 - 0,35 são considerados fontes mistas: petróleo e combustão (YUNKER et al., 2002). Tendo em vista isso, os valores máximos e mínimos para essa razão foram 0,28 e 0,58 respectivamente. É possível observar na Figura 11 que a maioria das estações indica uma contribuição de fontes pirolíticas.

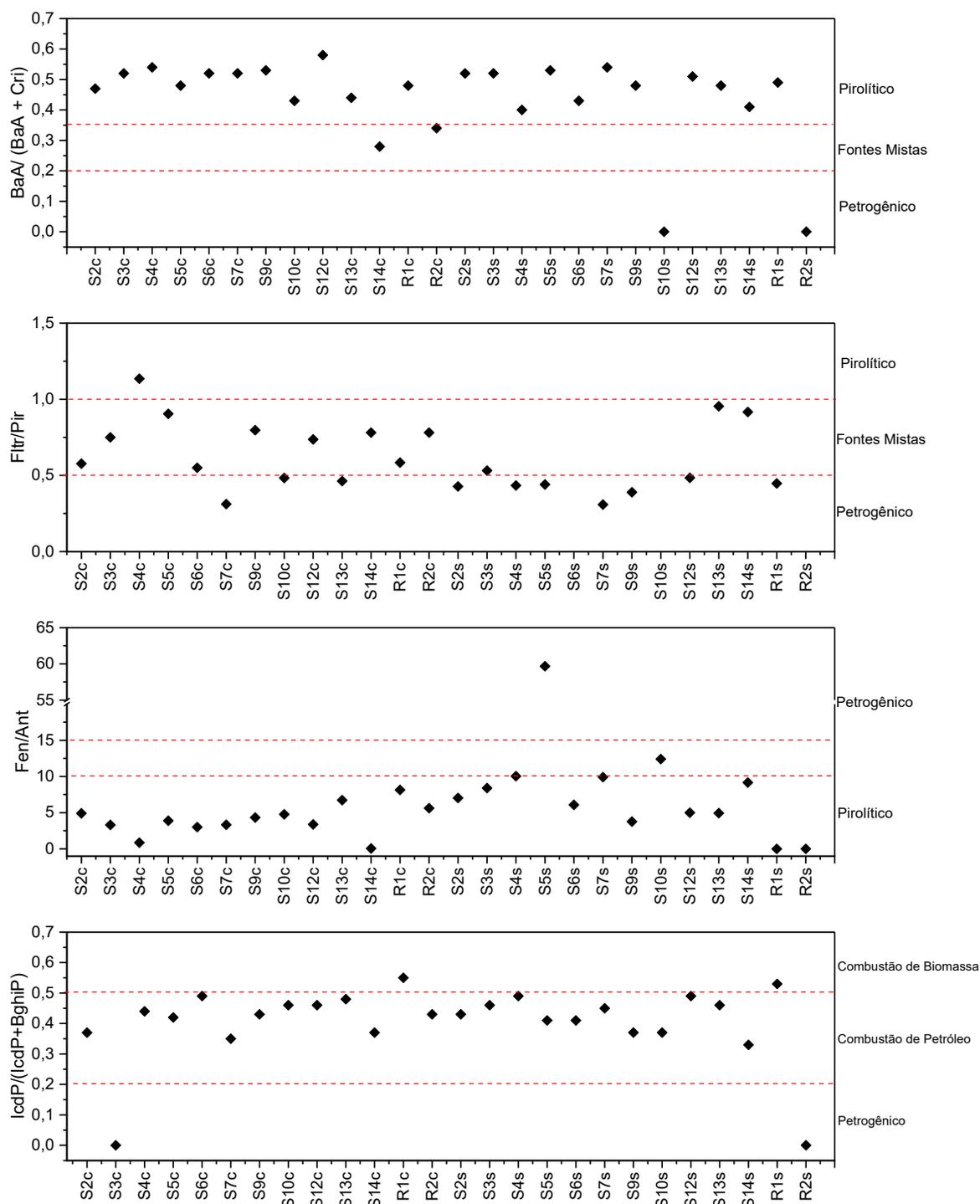
Já a razão $Fltr/Pir$ quando resulta em valores menores que 0,5, diz-se que tem origem petrogênica e quando excede o valor 1 diz-se que a fonte é pirolítica — ou seja, queima de carvão, madeira e vegetação rasteira. O mesmo

acontece para a razão $IcdP/(IcdP + BghiP)$ em que eles são $< 0,25$ e $> 0,5$ respectivamente. Valores no intervalo sugerem uma combinação entre uma combustão incompleta de petróleo (como motores de automóveis) e fontes de biomassa moderna (madeira, gramíneas e churrasco/alimentos cozinhados sobre fogo, por exemplo) (YUNKER *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2012; KESHAVARZIFARD *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2015; STOGIANNIDIS e LAANE, 2015).

Os resultados para essas razões variaram de 0,31 a 1,14 para Fltr/Pir e 0,33 e 0,55 para $IcdP/(IcdP+BghiP)$. Na figura 11 a razão Flt/Pir apresentou estações que podem ser caracterizadas tanto por fontes pirolíticas quanto petrogênicas, ou seja, fontes mistas de HPAs. Já quando se observa os valores de $IcdP/(IcdP+BghiP)$ a maioria das estações são advindas da combustão de petróleo. Com isso, as partículas originadas pela combustão de combustíveis fósseis são transportadas pelo ar chegam aos sedimentos marinhos por meio da deposição atmosférica (YUNKER *et al.*, 2002; HARRIS *et al.*, 2011).

Por fim, quando analisa-se a razão Fen/Ant, que tem como limite valores >15 para fontes petrogênicas e <15 para pirolíticas (BUDZINSKY *et al.*, 1997; DE LUCA *et al.*, 2005), vê-se que quase todas as estações possuem aporte pirolítico, variando de 0,06 a 59,67 para esse estudo.

Figura 11– Razões diagnósticas utilizadas na avaliação das fontes de HPAs



Fonte: Autor (2019).

6.2.3 Estimativa de risco ecológico

A análise do risco ecológico dos HPAs identificados nesta pesquisa tomou como base as diretrizes da qualidade dos sedimentos para a proteção de ecossistemas aquáticos do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME, 1999). Os valores podem ser vistos na tabela 14.

Tabela 14 – Valores referências para TEL e PEL

HPAs	Unid.	TEL	PEL
Acenaftleno		6.71	88.9
Acenafteno		5.87	128
Anthraceno		46.9	245
Benz(a)anthraceno		74.8	693
Benzo(a)pireno		88.8	763
Criseno		108	846
Dibenzo(a,h)antraceno	ng.g ⁻¹	6.22	135
Fluoranteno		113	1494
Fluoreno		21.2	144
Naftaleno		34.6	391
Fenantreno		86.7	544
Pireno	mg.kg-1*	153	1398

*1 mg/kg = 1000 ng.g⁻¹

Fonte: (CCME, 1999).

Nesse sentido, considerando os sedimentos da plataforma continental de Fortaleza todas as estações ficaram abaixo do TEL e PEL. Ao observar os dados para a estação presente no estuário do Rio Ceará (R1c), esta apresenta valores entre o PEL e TEL para os seguintes compostos: fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e dibenzo[a,h]antraceno. Nesse intervalo pode ocasionalmente existir algum efeito adverso à biota.

Os valores de TEL e PEL para todas as estações consideradas neste trabalho estão presentes no apêndice A.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com este estudo, foi possível avaliar a plataforma continental interna de Fortaleza por meio da identificação e quantificação de hidrocarbonetos de petróleo. As concentrações determinadas em sedimentos marinhos revelaram que o Σ_7 HPAs variou de 2,69 (S3c) a 27,24 (S10c) na estação chuvosa e 5,95 (S7s) e 26,76 (S13s) na estação seca. Como visto, níveis de HPAs < 100 ng.g-1 indicam um baixo grau de contaminação. Isso pode ter relação com a capacidade dos estuários reterem compostos hidrofóbicos e quando os sedimentos estuarinos são comparados com a plataforma é possível ver essa diferença.

A distribuição de HPAs na plataforma mostrou que os pontos com maiores níveis desses compostos estavam mais próximos à costa e adjacentes ao rio. Quando se comparou as concentrações entre os períodos chuvosos e secos, percebeu-se que em média não houve diferenças significativas entre elas.

Ao se caracterizar as fontes de hidrocarbonetos na área de estudo, viu-se que os HPAs possuem uma fonte majoritariamente pirolítica e, apesar de existir essa presença de matéria orgânica antrópica, a razão %Per/ Σ_5 anéis mostrou que as estações avaliadas tiveram uma maior contribuição de fontes naturais.

Ao se avaliar o risco a biota, nenhuma estação ficou entre o TEL e o nível provável de efeito (PEL) para quando considerado os sedimentos da plataforma continental de Fortaleza. Em relação aos dados para a estação presente no estuário do Rio Ceará (R1c), esta apresentou valores entre o PEL e TEL para fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e dibenzo[a,h]antraceno. Com isso, evidencia-se que pode ocorrer efeito adverso no ecossistema considerado.

Considera-se que esta pesquisa forneceu dados importantes sobre a concentração e a caracterização dos HPAs na plataforma continental interna de Fortaleza. Evidencia-se, principalmente, sua utilidade como registro do cenário de contaminação, possibilitando análises comparativas após a chegada das manchas de óleo que avançam pelo litoral do nordeste brasileiro e já vem causando impactos negativos em diversas praias.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, P.I.; MAITI, K.; BAM, W.. Fate of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in the river-influenced continental margin of the northern Gulf of Mexico. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 141, p.350-362, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.046>.
- ALMEIDA, Marcos et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 137, p.399-407, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>.
- BALGOBIN, Aaron; SINGH, Natasha Ramroop. Source apportionment and seasonal cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons of sediments in a multi-use coastal environment containing a Ramsar wetland, for a Caribbean island. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 664, p.474-486, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.031>.
- BAUMARD, Pascale; BUDZINSKI, H el ene; GARRIGUES, Philippe. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [s.l.], v. 17, n. 5, p.765-776, maio 1998. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.5620170501>.
- BERNARDO, D.L. et al. Carcinogenicidade de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. *Quim. Nova*. Vol. 39, n 7, 789-794p. 2016.
- BOITSOV, Stepan et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from southern and northern areas of the Norwegian continental shelf. **Marine Environmental Research**, [s.l.], v. 87-88, p.73-84, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.03.006>.
- 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.
- BURTON, G. Allen; JOHNSTON, Emma L.. Assessing contaminated sediments in the context of multiple stressors. **Environmental Toxicology And Chemistry**, [s.l.], v. 29, n. 12, p.2625-2643, 7 out. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.332>.
- CAI, Minggang et al. PAHs in the Northern South China Sea: Horizontal transport and downward export on the continental shelf. **Marine Chemistry**, [s.l.], v. 202, p.121-129, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2018.03.004>.
- CALLIARI, L. J. Sedimenta o Marinha. In: KRUG, L.C. e CASTELLO, J. P. **Introdu o às ciências do mar**. Pelotas: Editora Textos, 2015.

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, Rivelino Martins. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza**. 2007. 127 f. : Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Pós-graduação em Química, Fortaleza-CE, 2007.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment). **Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**, 1999. 45 In: Canadian environmental quality guidelines. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Disponível em: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html#void> Acesso em 14/10/2019.

CHEN, Chiu-wen et al. Composition and source apportionment of PAHs in sediments at river mouths and channel in Kaohsiung Harbor, Taiwan. **J. Environ. Monit.**, [s.l.], v. 14, n. 1, p.105-115, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1em10557d>.

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.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40-45, 2006.

DASHTBOZORG, Mehdi et al. Quantitative evaluation of n-alkanes, PAHs, and petroleum biomarker accumulation in beach-stranded tar balls and coastal surface sediments in the Bushehr Province, Persian Gulf (Iran). **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 146, p.801-815, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.07.023>.

DAVIS, Emily et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in small craft harbor (SCH) surficial sediments in Nova Scotia, Canada. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 691, p.528-537, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.114>.

DE LUCA, G. et al. Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1223–1232, 2005

DICKHUT, R. M. et al. Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 21, p.4635-4640, nov. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es000971e>.

DUAN, Xiao-yong et al. Historical records and the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the East China Sea. **China Geology**, [s.l.], v. 1, n. 4, p.505-511, 2018. China Geology. <http://dx.doi.org/10.31035/cg2018058>.

EGANHOUSE, Robert P.. Molecular markers and their use in environmental organic geochemistry. **The Geochemical Society Special Publications**, [s.l.], p.143-158, 2004. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s1873-9881\(04\)80013-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1873-9881(04)80013-0).

EGANHOUSE, Robert. Molecular Markers in Environmental Geochemistry. **Acs Symposium Series**, [s.l.], p.1-21, jul. 1997. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1997-0671>.

FANG, Yin et al. Application of PMF receptor model merging with PAHs signatures for source apportionment of black carbon in the continental shelf surface sediments of the Bohai and Yellow Seas, China. **Journal Of Geophysical Research: Oceans**, [s.l.], v. 121, n. 2, p.1346-1359, fev. 2016. American Geophysical Union (AGU). <http://dx.doi.org/10.1002/2015jc011214>.

FERNANDES, G. M. **Caracterização de fontes de contaminação no semi-árido cearense, utilizando hidrocarbonetos de petróleo (Rio Acaraú – Ceará)**. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

FREITAS, Pedro Paulo de. **Modelagem hidrodinâmica da circulação sobre a plataforma continental do ceará - brasil**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

HAN, Bin; ZHENG, Li; LIN, Faxiang. Risk assessment and source apportionment of PAHs in surface sediments from Caofeidian Long Island, China. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 145, p.42-46, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.007>.

HANKE, Ulrich M. et al. Significance of Perylene for Source Allocation of Terrigenous Organic Matter in Aquatic Sediments. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 53, n. 14, p.8244-8251, 19 jun. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.9b02344>.

HARRIS, Kate A. et al. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 159, n. 10, p.2665-2674, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.05.033>.

HASSAN, Hassan Mustafa et al. Baseline concentrations and distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface sediments from the Qatar marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 126, p.58-62, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.093>.

HU, Limin et al. Perylene in surface sediments from the estuarine-inner shelf of the East China Sea: A potential indicator to assess the sediment footprint of large river influence. **Continental Shelf Research**, [s.l.], v. 90, p.142-150, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2014.04.014>.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 07, 2018.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION (ICH); **Validation of Analytical Procedures: Methodology**, Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

IPECE, Instituto de Pesquisas e Estratégia Econômica do Ceará. **Ceará em Números 2017**. 2017. Disponível em: <http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/ceara_em_numeros/2017/completa/index.htm>. Acesso em: 18 jan. 2019.

KAPSIMALIS, V. et al. Organic contamination of surface sediments in the metropolitan coastal zone of Athens, Greece: Sources, degree, and ecological risk. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 80, n. 1-2, p.312-324, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.051>.

KESHAVARZIFARD, Mehrzad et al. Baseline distributions and sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the surface sediments from the Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 88, n. 1-2, p.366-372, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.014>.

LIMA, Ana Lúcia C.; FARRINGTON, John W.; REDDY, Christopher M.. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. **Environmental Forensics**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.109-131, jun. 2005. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15275920590952739>.

LIN, Yanxia et al. Congener profiles, distribution, sources and ecological risk of parent and alkyl-PAHs in surface sediments of Southern Yellow Sea, China. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 580, p.1309-1317, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.094>.

LIU, Liang-ying et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in continental shelf sediment of China: Implications for anthropogenic influences on coastal marine environment. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 167, p.155-162, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.038>.

LIU, Zhiyang et al. Distribution, source, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Hun River, northeast China. **Environmental Monitoring And Assessment**, [s.l.], v. 187, n. 5, p.187-290, 24 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-015-4525-3>.

MA, Wan-li et al. Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to a northeastern urban city, China. **Chemosphere**, [s.l.], v. 79, n. 4, p.441-447, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.048>.

MA, Yuxin et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ocean sediments from the North Pacific to the Arctic Ocean. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 227, p.498-504, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.087>.

MACIEL, Daniele Claudino et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 101, n. 1, p.429-433, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.051>.

MALETIĆ, Snežana P. et al. State of the art and future challenges for polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments: sources, fate, bioavailability and remediation techniques. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 365, p.467-482, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.020>.

MATTEI, P. et al. Reclamation of river dredged sediments polluted by PAHs by co-composting with green waste. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 566-567, p.567-574, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.140>.

MORAIS, P. C. V. **Diagnostico ambiental da poluição por esgotos utilizando interferentes endócrinos e esteróis fecais - Lagoa do Catu, Aquiraz – Ceará** Fortaleza (CE), 2014. 79 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceara, Instituto de Ciencias do Mar, Fortaleza - CE, 2014.

MORAIS, Pollyana C. V. de et al. Emerging and Traditional Organic Markers in Areas with Multiple Anthropogenic Activities: Development of an Analytical Protocol and Its Application in Environmental Assessment Studies. **Bulletin Of Environmental Contamination And Toxicology**, [s.l.], v. 102, n. 1, p.66-76, 29 out. 2018. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-018-2475-5>.

NASCIMENTO, L. S. **Uso de marcadores moleculares para determinação de fontes de contaminação na plataforma interna (rio Acaraú, costa cearense)**. 2018. 49 f. TCC- Trabalho de Conclusão de Curso- (Graduação em Oceanografia) - Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Cromatografia gasosa: aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

NOERNBERG, M. A.; ALBERTI, A. L. Oceanographic Variability in the Inner Shelf of Paraná, Brazil: Spring Condition. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 32, n. 2, p. 197-206, 2014.

OLIVEIRA, Andre Henrique Barbosa de. **Diagnóstico da contribuição de fontes de poluição na costa de fortaleza usando marcadores moleculares de petróleo e cromatografia bidimensional abrangente**. 2016. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

OLIVEIRA, Marta et al. Commercial octopus species from different geographical origins: Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons and potential health risks for consumers. **Food And Chemical Toxicology**, [s.l.], v. 121, p.272-282, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2018.09.012>.

OMS (Organização Mundial da Saúde). Substâncias químicas perigosas à saúde e ao ambiente, Programa Internacional de Segurança Química. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2008. Disponível em: https://www.unesp.br/pgr/manuais/subs_quimicas.pdf. _Acesso em 20/10/2019

PAULA, D.p. et al. High-rise development of the sea-front at Fortaleza (Brazil): Perspectives on its valuation and consequences. **Ocean & Coastal Management**, [s.l.], v. 77, p.14-23, jun. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2012.03.004>.

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

SANTOS, Felipe Rodrigues dos. **Caracterização da matéria orgânica sedimentar antrópica em mangue tropical na costa do Nordeste**: uma abordagem baseada em marcadores orgânicos geoquímicos e razões de diagnósticos. 2016. 118 f. TCC (Graduação em Oceanografia) - Curso de Oceanografia, Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016

SILVA, Paulo Roberto Ferreira Gomes da. **Avaliação Ambiental Da Área Marinha Do Sistema De Disposição Oceânica Dos Esgotos Sanitários E Das Praias Do Litoral Oeste De Fortaleza, Ceará, Brasil**. 2012. 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Geografia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SOLIMAN, Y.s.; ANSARI, E.m.s. Al; WADE, T.I.. Concentration, composition and sources of PAHs in the coastal sediments of the exclusive economic zone (EEZ) of Qatar, Arabian Gulf. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 85, n. 2, p.542-548, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.04.027>.

STEFENS, J.L. **Caracterização molecular de compostos orgânicos biogênicos e antropogênicos em sedimentos da lagoa Rodrigo de Freitas**, Rio de Janeiro (RJ). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 127 p. 2006.

STOGIANNIDIS, E.; LAANE, R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities D.M.Whitacre (Ed.), **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, vol. 234, pp.49-133, 2015.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence. Second revised and enlarged edition**. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, p. 699, 1984.

TOLOSA, Imma et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 48, n. 1-2, p.44-60, jan. 2004. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x\(03\)00255-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x(03)00255-8).

UNEP. **Determination of Petroleum Hydrocarbons in Sediments**. Reference Methods for Marine Pollution Studies, v. 20, 75 p., 1992.

USEPA. **Nonpoint Source Guidance**. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water and Office of Water Regulations and Standards, Washington, DC, 1987.

WAKEHAM, Stuart G.; CANUEL, Elizabeth A.. Biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the San Joaquin River in California (USA), and current paradigms on their formation. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 23, n. 11, p.10426-10442, 24 set. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-5402-x>.

WANG, Ying et al. Spatial variation and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Yangtze Estuary, China. **Environmental Science: Processes & Impacts**, [s.l.], v. 17, n. 7, p.1340-1347, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5em00077g>.

WANG, Zhendi et al. Forensic source differentiation of petrogenic, pyrogenic, and biogenic hydrocarbons in Canadian oil sands environmental samples. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 271, p.166-177, abr. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.021>.

WILLIAMS, Marc A.; SALICE, Christopher; REDDY, Gunda. Wildlife Toxicity Assessment for Benzo[a]Pyrene. **Wildlife Toxicity Assessments For Chemicals Of Military Concern**, [s.l.], p.421-437, 2015. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-800020-5.00024-7>.

XIANG, Nan et al. Occurrence and distribution of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater, sediments and corals from Hainan Island, China. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 152, p.8-15, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.006>.

XUE, Rui et al. Spatial distribution and source apportionment of PAHs in marine surface sediments of Prydz Bay, East Antarctica. **Environmental Pollution**, [s.l.], v. 219, p.528-536, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.084>.

YANG, Chun et al. Fingerprinting Analysis and Source Differentiation of Petroleum-Contaminated Environmental Samples. **Oil Spill Environmental Forensics Case Studies**, [s.l.], p.49-65, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-804434-6.00003-3>.

YUNKER, Mark B et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, [s.l.], v. 33, n. 4, p.489-515, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0146-6380\(02\)00002-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0146-6380(02)00002-5).

ZHANG, Yuan et al. Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: Comparison of three receptor models. **Water Research**, [s.l.], v. 46, n. 9, p.3065-3073, jun. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.006>

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES DE HPAS EM SEDIMENTOS

Tabela 15 – Concentrações (ng.g⁻¹) de HPA parentais e Alquilados em sedimentos superficiais.

(a)														
Anéis	HPAs	S2c	S3c	S4c	S5c	S6c	S7c	S9c	S10c	S12c	S13c	S14c	R1c	R2c
2	Naf	2,05	0,17	ND	2,65	ND	2,71	1,50	ND	1,33	1,20	0,93	8,21	4,47
3	Aci	0,55	0,17	0,14	0,52	0,15	0,18	0,83	0,22	0,28	0,66	0,34	7,96	0,62
3	Ace	0,35	0,13	0,16	0,35	0,13	0,15	0,38	0,20	0,16	0,25	0,29	5,56	0,25
3	Fl	ND	7,92	ND										
3	Fen	0,66	0,62	0,02	0,90	0,84	1,79	1,09	0,78	0,44	0,24	1,08	85,49	ND
3	Ant	0,22	0,05	0,35	0,16	0,10	0,03	0,11	0,18	0,13	0,28	0,22	17,34	0,01
4	Fltr	0,44	ND	0,50	0,25	0,50	1,00	1,04	4,71	0,28	4,03	0,60	276,74	0,34
4	Pir	0,80	0,09	0,64	0,32	0,94	2,27	3,37	5,91	0,38	3,55	1,04	290,12	0,76
4	BaA	0,22	0,21	0,62	0,37	0,37	0,09	0,13	2,57	0,24	2,20	ND	88,21	0,32
4	Cri	0,25	0,18	0,57	0,33	0,27	0,23	0,25	2,40	0,21	1,87	0,33	96,63	0,33
5	BbF	0,05	0,00	0,41	0,01	ND	ND	0,84	1,77	0,02	1,60	0,08	120,80	0,12
5	BkF	0,26	0,19	0,56	0,25	0,28	0,53	ND	1,75	0,24	1,44	0,22	83,19	0,70
5	BeP	0,17	0,19	0,39	0,18	0,17	0,18	0,18	1,03	0,17	0,71	0,19	48,35	0,25
5	BaP	0,45	0,46	0,93	0,34	ND	1,26	ND	2,44	0,25	2,43	0,36	112,67	ND
5	Per	0,21	ND	0,28	0,22	0,20	0,22	0,21	0,33	0,22	0,29	0,22	9,93	0,22
6	ICDP	0,33	ND	0,59	0,24	0,19	0,40	0,29	1,29	0,28	1,02	0,29	89,79	0,36
5	DahA	ND	0,13	ND	0,07	ND	9,64	ND						
6	BghiP	0,57	0,24	0,74	0,33	0,20	0,73	0,39	1,54	0,33	1,10	0,50	72,54	0,48
(b)														
Anéis	HPAs	S2s	S3s	S4s	S5s	S6s	S7s	S9s	S10s	S12s	S13s	S14s	R1s	R2s
2	Naf	5,16	ND	4,76	2,20	3,02	2,98	2,67	4,57	3,41	1,54	1,14	2,36	0,94
3	Aci	1,35	ND	0,90	0,64	0,57	0,71	0,99	1,10	0,79	0,28	0,79	2,21	0,08
3	Ace	0,61	ND	0,63	0,39	0,30	0,32	0,60	0,75	0,49	0,25	0,41	2,47	ND
3	Fl	ND	4,59	ND										
3	Fen	1,13	0,90	2,93	1,97	2,21	0,73	0,94	2,15	2,29	1,01	0,96	16,76	ND
3	Ant	0,34	0,18	0,36	0,28	0,22	0,12	0,25	0,45	0,34	0,26	0,29	1,83	ND
4	Fltr	0,87	0,46	0,52	0,47	0,36	ND	0,60	0,71	0,44	3,03	0,24	51,15	ND
4	Pir	2,79	0,95	0,89	1,10	0,83	ND	1,54	1,47	0,95	3,35	0,32	55,80	ND
4	BaA	0,30	0,40	0,31	0,28	0,22	0,16	0,23	0,38	0,20	1,98	0,27	16,04	0,17
4	Cri	0,28	0,44	0,29	0,37	0,28	0,17	0,21	0,57	0,26	2,17	0,26	22,82	ND
5	BbF	0,18	0,27	0,04	0,15	0,08	ND	ND	0,06	0,01	2,06	ND	32,15	0,00
5	BkF	0,88	0,36	0,25	0,45	0,23	ND	0,38	0,40	0,22	1,65	0,20	21,96	0,21
5	BeP	0,24	0,30	0,16	0,22	0,18	0,15	0,19	0,29	0,17	1,06	0,20	13,63	ND
5	BaP	0,67	0,83	0,59	ND	ND	ND	ND	0,46	ND	3,32	0,54	23,38	ND
5	Per	0,26	0,22	0,21	0,23	0,22	0,20	0,20	0,20	0,20	0,33	0,22	2,17	ND
6	ICDP	0,65	0,32	0,23	0,45	0,29	0,15	0,28	0,32	0,29	1,95	0,27	32,51	ND
5	DahA	ND	0,13	ND	ND	ND	0,08	ND	0,01	ND	0,27	ND	3,49	ND
6	BghiP	0,87	0,38	0,24	0,65	0,42	0,18	0,48	0,54	0,30	2,25	0,55	28,42	0,22

Fonte: Autor (2019).

Tabela 16 – Concentração (ng.g⁻¹) dos compostos avaliados pela diretriz da qualidade dos sedimentos do Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente (CCME)

Composto	S2c	S3c	S4c	S5c	S6c	S7c	S9c	S10c	S12c	S13c	S14c	R1c	R2c
Ace	0,35	0,13	0,16	0,35	0,13	0,15	0,38	0,20	0,16	0,25	0,29	5,56	0,25
Aci	0,55	0,17	0,14	0,52	0,15	0,18	0,83	0,22	0,28	0,66	0,34	7,96	0,62
Ant	0,22	0,05	0,35	0,16	0,10	0,03	0,11	0,18	0,13	0,28	0,22	17,34	0,01
BaA	0,22	0,21	0,62	0,37	0,37	0,09	0,13	2,57	0,24	2,20	ND	88,21	0,32
BaP	0,45	0,46	0,93	0,34	ND	1,26	ND	2,44	0,25	2,43	0,36	112,67	ND
Cri	0,25	0,18	0,57	0,33	0,27	0,23	0,25	2,40	0,21	1,87	0,33	96,63	0,33
DahA	ND	0,13	ND	0,07	ND	9,64	ND						
Fltr	0,44	ND	0,50	0,25	0,50	1,00	1,04	4,71	0,28	4,03	0,60	276,74	0,34
Fl	ND	7,92	ND										
Naf	2,05	0,17	ND	2,65	ND	2,71	1,50	ND	1,33	1,20	0,93	8,21	4,47
Fen	0,66	0,62	0,02	0,90	0,84	1,79	1,09	0,78	0,44	0,24	1,08	85,49	ND
Pir	0,80	0,09	0,64	0,32	0,94	2,27	3,37	5,91	0,38	3,55	1,04	290,12	0,76
Composto	S2s	S3s	S4s	S5s	S6s	S7s	S9s	S10s	S12s	S13s	S14s	R1s	R2s
Ace	0,61	ND	0,63	0,39	0,30	0,32	0,60	0,75	0,49	0,25	0,41	2,47	ND
Aci	1,35	ND	0,90	0,64	0,57	0,71	0,99	1,10	0,79	0,28	0,79	2,21	0,08
Ant	0,34	0,18	0,36	0,28	0,22	0,12	0,25	0,45	0,34	0,26	0,29	1,83	ND
BaA	0,30	0,40	0,31	0,28	0,22	0,16	0,23	0,38	0,20	1,98	0,27	16,04	0,17
BaP	0,67	0,83	0,59	ND	ND	ND	ND	0,46	ND	3,32	0,54	23,38	ND
Cri	0,28	0,44	0,29	0,37	0,28	0,17	0,21	0,57	0,26	2,17	0,26	22,82	ND
DahA	ND	0,13	ND	ND	ND	0,08	ND	0,01	ND	0,27	ND	3,49	ND
Fltr	0,87	0,46	0,52	0,47	0,36	ND	0,60	0,71	0,44	3,03	0,24	51,15	ND
Fl	ND	4,59	ND										
Naf	5,16	ND	4,76	2,20	3,02	2,98	2,67	4,57	3,41	1,54	1,14	2,36	0,94
Fen	1,13	0,90	2,93	1,97	2,21	0,73	0,94	2,15	2,29	1,01	0,96	16,76	ND
Pir	2,79	0,95	0,89	1,10	0,83	ND	1,54	1,47	0,95	3,35	0,32	55,80	ND

Fonte: Autor (2019).