



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

**DIAGNÓSTICO DA CONTRIBUIÇÃO DE FONTES DE
POLUIÇÃO NA COSTA DE FORTALEZA USANDO
MARCADORES MOLECULARES DE PETRÓLEO E
CROMATOGRAFIA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

ANDRÉ HENRIQUE BARBOSA DE OLIVEIRA

FORTALEZA
2016

ANDRÉ HENRIQUE BARBOSA DE OLIVEIRA

**DIAGNÓSTICO DA CONTRIBUIÇÃO DE FONTES DE POLUIÇÃO NA
COSTA DE FORTALEZA USANDO MARCADORES MOLECULARES DE
PETRÓLEO E CROMATOGRAFIA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

Tese submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais do Instituto de Ciências do Mar, da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante

Área de Concentração: Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos
Linha de Pesquisa: Análise de impactos ambientais das regiões oceânicas e costeiras.

FORTALEZA, CE
2016

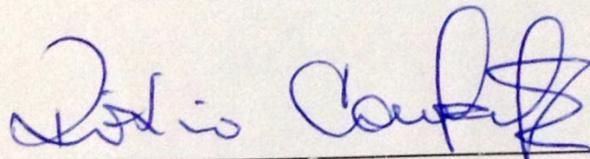
ANDRÉ HENRIQUE BARBOSA DE OLIVEIRA

“ Diagnóstico da contribuição de fontes de poluição na costa de Fortaleza usando marcadores moleculares de petróleo e cromatografia bidimensional abrangente”

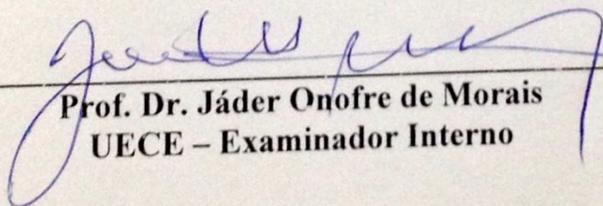
Tese submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Marinhas Tropicais, do Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR – Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de **DOUTOR** em Ciências Marinhas Tropicais, área de concentração em Utilização e Manejo de Ecossistemas Marinhos e Estuarinos.

Aprovada em, 29 de fevereiro de 2016.

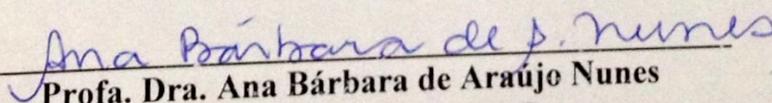
BANCA EXAMINADORA



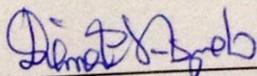
Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante
UFC – Orientador – Presidente



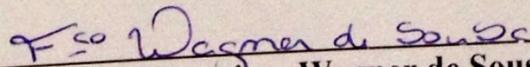
Prof. Dr. Jader Onofre de Moraes
UECE – Examinador Interno



Profa. Dra. Ana Bárbara de Araújo Nunes
UFC – Examinadora Externa ao Programa



Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
UFC – Examinadora Externa ao Programa



Prof. Dr. Francisco Wagner de Sousa
IFCE – Examinador Externo à Instituição

Aos meus pais Nilza (*in memoriam*) e Nelson por sempre mostrarem a importância da educação na construção do ser humano.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por ser meu pilar de sustentação durante essa longa caminhada desde a graduação.

Aos meus pais, Nilza (*in memoriam*) e Nelson por serem o meu maior exemplo de força, respeito, honestidade, amor e Fé. Por terem me dado, apesar de todas as dificuldades, tudo que foi necessário para que conseguisse chegar até aqui. Por terem depositado confiança em todas as minhas decisões. Pelo apoio nos momentos difíceis e por terem dividido comigo todas as minhas vitórias.

Aos meus irmãos, Karine, Pedro e Deborah, que junto com meus pais me ensina todos os dias o verdadeiro significado da palavra família. A eles meu eterno amor.

À Família Lira, por todo o apoio e carinho a mim dedicado, especialmente à minha avó Edice (*in memoriam*), por todos os fins de tarde de longas conversas e risadas na calçada da sua casa, meus primos e tios por todos os momentos de alegrias e descontração.

À Família Maia, por ter me acolhido tão bem durante um dos momentos mais difíceis da minha vida. Sem essa força tudo teria sido muito mais difícil. O meu muito obrigado!

À minha noiva, companheira e confidente Narelle. Muito obrigado por você existir em minha vida. Não sei se teria forças para chegar até aqui sem você.

Ao Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante, por ter me ajudado não apenas na minha formação profissional, mas também na minha formação pessoal. A ele minha admiração, respeito e gratidão.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, meu professor e companheiro, pelo carinho, apoio, confiança, dedicação e amizade. Por ter me acompanhado desde a graduação até aqui não apenas na minha formação profissional, mas também na minha formação pessoal. A ele minha admiração, respeito e gratidão. Meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos “gringos” Prof. Robert Swarthout (New Bob), Robert Nelson (Big Bob) e Prof. Christopher Michael Reddy do *Organic Geochemistry Laboratory* (WHOI), pela oportunidade, amizade e ensinamentos durante todo o estágio de doutorado sanduíche. Meus sinceros agradecimentos.

Á todo o corpo técnico dos Laboratórios de Oceanografia Geológica e Laboratório Microbiologia Ambiental e do Pescado pela apoio e parceria em vários momentos da etapa experimental, fundamental para a conclusão deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Ao amigo Gleudson (Laboratório de Dinâmica Costeira) pelo apoio e amizade no planejamento e coleta das amostras. Meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos do Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos (LACOr-LABOMAr) e do Laboratório de Análises de Traço (LAT-DQAFQ) pela amizade, confiança, momentos de descontração e ensinamentos durante a realização deste trabalho.

A todos os funcionários do LABOMAr e do DQAFQ, pelos momentos de descontração e pelos inúmeros “cafézinhos”, indispensáveis em todas as fases deste trabalho.

Aos professores (a) o programa de pós-graduação em Ciências Marinhas Tropicais por toda a ajuda e aprendizado adquirido durante toda essa jornada. Meus sinceros agradecimentos.

Aos professores do Departamento de Química, em especial Prof. Dr. Sandro Gouveia, Prof. Dr. Belmino Romero e Prof. Dr. Ronaldo Nascimento. Meus sinceros agradecimentos.

À banca avaliadora, formada pelo Prof. Dr. Rivelino Cavalcante, Prof. Dr. Jáder Onofre, Prof^a. Dr. Diana Azevedo, Prof^a. Dr. Bárbara Nunes e Prof. Dr. Wagner Sousa pela gentileza em participar deste processo.

À Universidade Federal do Ceará, por ter sido o berço da minha formação acadêmica e por ter me dado os recursos necessários para exercer da melhor forma minha pós-graduação.

A todas as pessoas que não tiveram seus nomes citados aqui, mas que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a realização desta tese.

Finalmente, aos órgãos de fomento à pesquisa no Brasil, CAPES, CNPq, FUNCAP pela concessão de bolsas e suporte financeiro para a execução deste trabalho.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	V
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO GERAL	13
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1. BIOMARCADORES DE PETRÓLEO (HOPANOS E ESTERANOS)	14
3.2. N-ALCANOS E ISOPRENÓIDES	15
3.3. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)	16
3.4. CROMATOGRAFIA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE APLICADO A ESTUDOS AMBIENTAIS	21
3.5. SEDIMENTOS MARINHOS COMO GEOSORVENTES NA DINÂMICA AMBIENTAL DE MARCADORES MOLECULARES	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. ÁREA DE ESTUDO	27
4.2. COLETA DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO	31
4.3. ANÁLISES LABORATORIAIS	33
4.3.1. Materiais.....	33
4.3.2. Extração dos marcadores moleculares.....	37
4.3.3. Controle de qualidade analítico na determinação dos níveis de marcadores moleculares.....	41
4.3.4. Análise de Componente Principal (PCA).....	43
4.4. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DA MATRIZ SEDIMENTAR	43
4.5. RAZÕES DIAGNÓSTICO PARA ESTIMATIVA DE FONTES DE MARCADORES MOLECULARES NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA-CE.	44
4.6. PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO PARA ESTIMATIVA DO IMPACTO ECOLÓGICO.	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO NA DETERMINAÇÃO DE MARCADORES MOLECULARES EM SEDIMENTOS	47
5.1.1. Seletividade.....	47
5.1.2. Precisão instrumental em função da repetibilidade.....	48
5.1.3. Faixa linear de trabalho (curva de calibração), limite de detecção e quantificação.....	51
5.1.4. Ensaios de recuperação para verificar a exatidão.....	54
5.2. DISPERSÃO AMBIENTAL E ESTIMATIVA DE FONTES DE MARCADORES MOLECULARES NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.	56
5.2.1. Biomarcadores de petróleo.....	56

5.2.2. n-alcanos e isoprenóides.....	59
5.3.3. HPAs.....	67
5.3. CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTAR E AVALIAÇÃO DOS FATORES GOVERNANTES NO TRANSPORTE E DEPOSIÇÃO DE MARCADORES MOLECULARES NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA	76
5.4. ANÁLISE QUALITATIVA DA MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR) USANDO CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (GCXGC)	79
5.5. ESTIMATIVA DO IMPACTO ECOLÓGICO.....	83
6. CONCLUSÕES	91
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
8. MATERIAL SUPLEMENTAR	111
9. PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O CURSO.....	124
9.1. CAPÍTULO DE LIVRO: CHAPTER 8: APPLICATIONS OF COMPREHENSIVE TWO-DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY (GC × GC) IN STUDYING THE SOURCE, TRANSPORT AND FATE OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN THE ENVIRONMENT.	124
9.2. THE LEGACY OF ORGANOCHLORINE PESTICIDE USAGE IN A TROPICAL SEMI-ARID REGION (JAGUARIBE RIVER, CEARÁ, BRAZIL): IMPLICATIONS OF THE INFLUENCE OF SEDIMENT PARAMETERS ON OCCURRENCE, DISTRIBUTION AND FATE”. SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, V. 542, P.254-263, 2016.	125
9.3. CONTAMINATION OF AQUATIC ENVIRONMENTS BY 'URBAN PESTICIDES': THE CASE OF COCÓ AND CEARÁ RIVERS. FORTALEZA - CEARÁ, BRAZIL. QUÍMICA NOVA (IMPRESSO), V. 38, P. 1678-7064, 2015.....	126
9.4. REMOVAL OF Ni 2+, Cu 2+, Zn 2+, Cd 2+ AND Pb 2+ IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING CASHEW PEDUNCLE BAGASSE AS AN ECO-FRIENDLY BIOSORBENT. DESALINATION AND WATER TREATMENT (PRINT), V. X, P. 1-14, 2015.	127
9.5. INVENTÁRIO DE AGROTÓXICOS E RISCO DE CONTAMINAÇÃO QUÍMICA DOS RECURSOS HÍDRICOS NO SEMIÁRIDO CEARENSE. QUÍMICA NOVA (IMPRESSO), V. 36, P. 462-467, 2013.....	128

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. CROMATOGRAMAS GC (A) E GCXGC (B) E (C) DE UMA AMOSTRA DE PETRÓLEO DO TANQUE DA EMPRESA EXXON VALDEZ.....	22
FIGURA 2. ÁREA DE COLETA DE AMOSTRAS SEDIMENTOS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.....	32
FIGURA 3. COLETA DE SEDIMENTO SUPERFICIAL COM AUXÍLIO DE DRAGA DO TIPO VAN VEEN.	33
FIGURA 4. CROMATÓGRAFO GASOSO BIDIMENSIONAL ACOPLADO A UM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS POR TEMPO DE VÔO (GCXGC-MS/TOF). AGILENT, MODELO LECO PEGASUS IV.	37
FIGURA 5. FLUXOGRAMA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS MARCADORES MOLECULARES EM SEDIMENTO.	39
FIGURA 6. COLUNAS DE CLEAN-UP INÍCIO (A) E APÓS A ELUIÇÃO DOS MARCADORES MOLECULARES EM SEDIMENTO SUPERFICIAL.	40
FIGURA 7. RAMPA DE AQUECIMENTO PARA SEPARAÇÃO DOS MARCADORES MOLECULARES POR A. (GC-MS) E GCXGC-MS/TOF) E B (GC-FID E GCXGC/FID).	42
FIGURA 8. AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL USADAS PARA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.	43
FIGURA 9. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO (%CO) NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA SEGUNDO MÉTODO WALKLEY-BLACK.....	44
FIGURA 10. CROMATOGRAMAS DO BRANCO (SOLVENTE), PADRÃO ANALÍTICO E AMOSTRA OBTIDOS POR GC.....	47
FIGURA 11. CROMATOGRAMAS DOS FRAGMENTOS (M/Z) A. 191, B. 217 E C. 218 DA FRAÇÃO F1 DO PONTO PM6 OBTIDO PELO MODO “SIM” PELA ANÁLISE POR GC-MS.....	56
FIGURA 12. NÍVEIS DE BIOMARCADORES (Σ BIOM) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAIS DA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA, CE, BRASIL.	57
FIGURA 13. DISPERSÃO AMBIENTAL DE BIOMARCADORES (Σ BIOM) NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA, CE, BRASIL.....	58
FIGURA 14. Σ N-ALCANOS (NG.G ⁻¹) DETECTADOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS COLETADOS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.	60
FIGURA 15. DISPERSÃO AMBIENTAL DE Σ N-ALCANOS (NG.G ⁻¹) NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA, CE, BRASIL.....	60
FIGURA 16. Σ AT (NG.G ⁻¹) DETECTADOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS COLETADOS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.	64

FIGURA 17. PCA PARA ESTIMATIVA DE FONTE DE ENTRADA DE ALIFÁTICOS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA BASEADO EM RAZÕES DIAGNÓSTICO. ...	66
FIGURA 18. PCA PARA ESTIMATIVA DE FONTE DE ENTRADA DE ALIFÁTICOS NOS ESTUÁRIOS DOS RIOS COCÓ E CEARÁ BASEADO EM RAZÕES DIAGNÓSTICO.....	67
FIGURA 19. Σ HPAS (NG.G-1) DETECTADOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS COLETADOS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.	69
FIGURA 20. DISPERSÃO AMBIENTAL DE Σ HPAS (NG.G ⁻¹) NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA, CE, BRASIL.	70
FIGURA 21. ESTIMATIVA DE FONTES DE EMISSÃO DE COMBUSTÃO DE HPAS USANDO RAZÕES DIAGNÓSTICO A. ANT/178 X FL/202; B. BEA/228 X FL/202; C. IND/276 X FL/202 NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.	71
FIGURA 22. ESTIMATIVA DE FONTES PETROGÊNICAS X PIROLÍTICAS NA AVALIAÇÃO DE FONTES DE EMISSÃO DE HPAS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.....	73
FIGURA 23. A. PCA PARA ESTIMATIVA DE FONTE DE HPAS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA BASEADO EM RAZÕES DIAGNÓSTICO. B. GRÁFICO DE VETORES (SCORES) A PARTIR DA PCA.....	74
FIGURA 24. A. PCA PARA ESTIMATIVA DE FONTE DE HPAS NOS ESTUÁRIOS DOS RIOS COCÓ E CEARÁ BASEADO EM RAZÕES DIAGNÓSTICO. B. GRÁFICO DE VETORES (SCORES) A PARTIR DA PCA.....	75
FIGURA 25. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA PM5 OBTIDO POR GCXGC-FID.....	81
FIGURA 26. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA PM6 OBTIDO POR GCXGC-FID.....	82
FIGURA 27. CROMATOGRAMA DA AMOSTRA PC8 OBTIDO POR GCXGC-FID.....	82
FIGURA 28. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DE SEDIMENTO DO PORTO DO MUCURIBE SEGUNDO A.CCME (2002), B.NOAA (1995) E C. CONAMA(2004).....	85
FIGURA 29. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DE SEDIMENTO DOS ESTUÁRIOS DO RIO COCÓ E CEARÁ SEGUNDO A.CCME (2002), B.NOAA (1995) E C. CONAMA(2004).	87
FIGURA 30. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE AMBIENTAL DE SEDIMENTO DA PLATAFORMA CONTINENTAL INTERNA SEGUNDO A.CCME (2002), B.NOAA (1995) E C. CONAMA (2004).....	89

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAS (PARENTAIS E SEUS HOMÓLOGOS ALQUILADOS) MONITORADOS NESTE ESTUDO.....	17
TABELA 2. ESTAÇÕES DE AMOSTRAGEM AO LONGO DA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.....	31
TABELA 3. BIOMARCADORES, PADRÕES SURROGATE E INTERNO COM SUAS RESPECTIVAS RAZÕES MASSA/CARGA USADOS NESTE ESTUDO.	34
TABELA 4. HPAS PARENTAIS E SEUS HOMÓLOGOS ALQUILADOS, PADRÕES SURROGATES E INTERNO COM SUAS RESPECTIVAS RAZÕES MASSA/CARGA USADOS NESTE ESTUDO.....	35
TABELA 5. N-ALCANOS, PADRÕES SURROGATES (PS) E PADRÃO INTERNO (PI) COM SUAS RESPECTIVAS RAZÕES MASSA/CARGA USADOS NESTE ESTUDO....	36
TABELA 6. CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS DE ANÁLISE DOS MARCADORES MOLECULARES USANDO CROMATOGRAFIA GASOSA.	41
TABELA 7. RAZÕES DIAGNÓSTICO USADOS PARA ESTIMATIVA DE FONTES DE ALIFÁTICOS (N-ALCANOS E ISOPRENÓIDES) NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA-CE.	44
TABELA 8. RAZÕES DIAGNÓSTICO USADOS PARA ESTIMATIVA DE FONTES DE HPAS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA-CE.	45
TABELA 9. PRECISÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE PELO USO DO MÉTODO DO PADRÃO INTERNO.....	49
TABELA 10. PRECISÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE BIOMARCADORES PELO DO MÉTODO DO PADRÃO INTERNO.	50
TABELA 11. PRECISÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE N-ALCANOS ATRAVÉS DO MÉTODO DO PADRÃO INTERNO.....	50
TABELA 12. LINEARIDADE PARA OS BIOMARCADORES MONITORADOS NESTE ESTUDO.....	51
TABELA 13. LINEARIDADE PARA OS N-ALCANOS MONITORADOS NESTE ESTUDO.....	52
TABELA 14. FIGURAS DE MÉRITOS ANALÍTICOS DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO POR GC-MS PARA OS HPAS PARENTAIS E SEUS HOMÓLOGOS ALQUILADOS.....	53
TABELA 15. PERCENTUAIS DE RECUPERAÇÃO (%REC) PARA OS PS NAS AMOSTRAS ANALISADAS.....	55
TABELA 16. RAZÕES DIAGNÓSTICO DOS ALIFÁTICOS E HPAS USADOS PARA ESTIMATIVA DE FONTE NO PORTO DO MUCURIBE E NOS ESTUÁRIOS DO RIO CEARÁ E RIO COCÓ.....	61

TABELA 17. RAZÕES DIAGNÓSTICO DOS ALIFÁTICOS E HPAS USADOS PARA ESTIMATIVA DE FONTE NA PLATAFORMA INTERNA DE FORTALEZA-CE.....	62
TABELA 18. RAZÕES DIAGNÓSTICO PARA ESTIMATIVA DE FONTE DE ALIFÁTICOS (N-ALCANOS E BIOMARCADORES) NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA-CE.	63
TABELA 19. RAZÕES DIAGNÓSTICO PARA ESTIMATIVA DE FONTE DE HPAS NA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA-CE.	68
TABELA 20. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ZONA COSTEIRA DE FORTALEZA.....	77
TABELA 21. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O \sum BIOM E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DOS ESTUÁRIOS DOS RIOS CEARÁ E COCÓ, FORTALEZA-CE, BRASIL.	78
TABELA 22. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O \sum N-ALC E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DOS ESTUÁRIOS DOS RIOS CEARÁ E COCÓ, FORTALEZA-CE, BRASIL.	78
TABELA 23. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O \sum HPAS E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DOS ESTUÁRIOS DOS RIOS CEARÁ E COCÓ, FORTALEZA-CE, BRASIL.	79
TABELA 24. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE IMPACTO AMBIENTAL DOS MARCADORES MOLECULARES EM SEDIMENTOS DO PORTO DO MUCURIBE. ...	84
TABELA 25. NÍVEIS DE BIOMARCADORES (NG.G-1) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO PORTO DE FORTALEZA-CE, BRASIL.	111
TABELA 26. NÍVEIS DE BIOMARCADORES (NG.G-1) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA PLATAFORMA INTERNA DE FORTALEZA-CE, BRASIL.....	111
TABELA 27. NÍVEIS DE BIOMARCADORES (NG.G-1) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DOS ESTUÁRIOS DOS RIOS COCÓ E CEARÁ.	112
TABELA 28. NÍVEIS DE N-ALCANOS (\sum N-ALC) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO PORTO DE FORTALEZA-CE, BRASIL.....	112
TABELA 29. NÍVEIS DE N-ALCANOS (\sum N-ALC) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA PLATAFORMA CONTINENTAL, BRASIL.	113
TABELA 30. NÍVEIS DE N-ALCANOS (\sum N-ALC) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DOS ESTUÁRIOS DO RIO COCÓ E RIO CEARÁ... ..	115
TABELA 31. NÍVEIS DE HPAS (NG.G-1) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DO PORTO DE FORTALEZA-CE, BRASIL.....	116
TABELA 32. NÍVEIS DE HPAS (NG.G-1) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA PLATAFORMA INTERNA DE FORTALEZA-CE, BRASIL.	118

TABELA 33. NÍVEIS DE HPAS (NG.G-1) DETECTADOS NAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO SUPERFICIAL DA PLATAFORMA INTERNA DOS ESTUÁRIOS DO RIO COCÓ E CEARÁ, FORTALEZA-CE, BRASIL.	120
TABELA 34. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O Σ BIOM E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DO PORTO DO MUCURIBE, FORTALEZA-CE, BRASIL.	122
TABELA 35. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O Σ N-ALC E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DO PORTO DO MUCURIBE, FORTALEZA-CE, BRASIL.	122
TABELA 36. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O Σ HPAS E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DO PORTO DO MUCURIBE, FORTALEZA-CE, BRASIL.	122
TABELA 37. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O Σ BIOM E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DA PLATAFORMA CONTINENTAL INTERNA, FORTALEZA-CE, BRASIL.	122
TABELA 38. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O Σ N-ALC E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DA PLATAFORMA CONTINENTAL INTERNA, FORTALEZA-CE, BRASIL.	122
TABELA 39. CORRELAÇÃO DE PEARSON (P) ENTRE O Σ HPAS E OS PARÂMETROS DO SEDIMENTO SUPERFICIAL DA PLATAFORMA CONTINENTAL INTERNA, FORTALEZA-CE, BRASIL.	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HARs	Hidrocarbonetos Altamente Ramificados
PCA	Análise de Componente Principal
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplado a Espectrometria de Massa
GC-FID	Cromatografia Gasosa Acoplado a Detector por Ionização em Chama
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CO	Carbono Orgânico
COHs	Compostos Orgânicos Hidrofóbicos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coefficiente de Variação
DCM	Diclorometano
DP	Desvio Padrão
EtOAc	Acetato de Etila
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
HCl	Ácido Clorídrico
Hex	Hexano
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Koc	Coefficiente de Partição a Matéria Orgânica
K _{ow}	Coefficiente de Partição octanol-água
K _{ps}	Constante do Produto de Solubilidade
LD	Limite de Detecção (<i>limit of detection</i>)
LQ	Limite de Quantificação (<i>limit of quantification</i>)
MCNR	Mistura Complexa não Resolvida
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MPS	Material Particulado em Suspensão
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PS	Padrão <i>Surrogate</i>
R	Coefficiente de Correlação
U.S EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América

RESUMO

O estudo de regiões portuárias é importante por sua representatividade econômica e por serem locais de entrada de compostos químicos deletérios para ecossistemas costeiros. O principal objetivo deste trabalho é determinar os níveis de marcadores moleculares em amostras sedimentares, investigando quimicamente sua composição e diferenciando-as de fontes naturais e antrópicas, bem como estimar o impacto ecológico causado por esses compostos ao longo da zona costeira de Fortaleza-CE. Através das técnicas de GC foram possíveis a quantificação das seguintes classes de marcadores moleculares: HPAs (parentais e alquilados); *n*-alcanos e isoprenóides (pristano e fitano) e biomarcadores de petróleo (hopanos e esteranos). Foram quantificados níveis de *n*-alcanos, biomarcadores de petróleo e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em todas as amostras de sedimentos usando GC-MS. GC-FID, GCxGC-FID, GCxGC-TOF/MS foram usadas na análise qualitativa das amostras, bem como da mistura complexa não resolvida (MCNR). A recuperação dos padrões surrogates (HPAs deuterados e triacontane d62) variou de 64,43 % e 126,29 %, respectivamente. Os maiores índices de contaminação por óleo e derivados foram verificados no entorno do porto do Mucuripe e nos pontos que recebem aporte direto do rio Ceará. Fontes pirolíticas foram confirmadas devido ao uso de HPAs de 5 e 6 anéis, nas amostras de sedimento, corroboradas através de análise multivariada (PCA). Os somatórios dos níveis de HPAs, biomarcadores de petróleo e *n*-alcanos variaram de 34,88 - 68333,54 ng.g⁻¹; 43,65 - 782723,92 ng.g⁻¹; 1141,39 - 287642,37 ng.g⁻¹, respectivamente. A detecção de HPAs de 4-6 anéis nas amostras sugere contribuição proveniente da queima de biomassa, carvão e óleo bruto. A presença de *n*-alcanos, biomarcadores de petróleo e MCNR indicaram forte tendência no aporte de hidrocarbonetos associados a fontes petrogênicas/pirolíticas na zona costeira de Fortaleza, sugerindo multiplicidade de fontes. Através de análises por GCXGC detectou-se a presença de mais de 1000 picos cromatográficos na MCNR. Avaliação do impacto ecológico mostrou que em mais da metade das amostras analisadas na área de estudo os níveis de dibenzo[a]antraceno detectados foram considerados com elevado potencial de efeito à biota segundo normas nacionais (CONAMA) e internacionais (NOAA e CCME).

Palavras-chave: Fontes de emissão, marcadores moleculares, sedimento superficial, poluição ambiental.

ABSTRACT

The study of the harbor zones is important for its economic representation and for being the place of entry of harmful chemicals to coastal ecosystems. The aim of this study is to determine the levels of molecular markers in sedimentary samples, investigating their composition and making them different from natural and anthropogenic sources, and to estimate the ecological risk caused by these compounds along the coastal area of Fortaleza-CE. With the GC techniques was possible to determine the main groups molecular markers: PAHs (parent and alkylated); n-alkanes, isoprenoids (pristane and phytane) and petroleum biomarkers (hopanes and steranes). The n-alkanes/isoprenoids, petroleum biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) levels were quantified in all samples of surface sediments using GC-MS. GC-FID, GC × GC-FID, GC × GC-TOF/MS were used in the qualitative analysis of samples as well as the unresolved complex mixture (UCM). The surrogate standard recovery (deuterated PAHs and triacontane d62) ranged from 64,43% to 126,29%, respectively. The highest levels of contamination by oil and derivatives were observed near from Mucuripe Harbor and neighborhood points that receive direct input from the Ceará and Cocó River. Pyrolytic sources were confirmed by the determination of PAH (5-6 rings) in sediment samples, corroborated by multivariate analysis (PCA). The sums of PAHs levels, petroleum biomarkers, n-alkanes and isoprenoids ranged from 34,88 to 68333,54 ng.g⁻¹; 43,65 to 782723,92 ng.g⁻¹; 1141,39-287642,37 ng.g⁻¹, respectively. The detection of the PAH (4-6 rings) in the sediment samples suggests contribution from biomass burning, coal and crude oil. The presence of n-alkanes, biomarkers and UCM indicated strong correlation in the hydrocarbon sources associated with petrogenic / pyrolytic in the study area, suggesting multiple sources. Through analysis by GCxGC detects the presence of more than 1000 chromatographic peaks in the UCM. The ecological risk assessment showed that the levels of dibenzo [a] anthracene identified were considered showed a high potential ecological risk to environment, according to national standards (CONAMA) and international (NOAA and CCME).

Keywords: Emission Sources, molecular markers, surface sediment, environmental pollution.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das cidades no entorno de áreas costeiras, seguido do aporte de diversas classes de contaminantes, tanto de forma crônica como pontual, causa prejuízos diretos e indiretos à fauna e a flora de ecossistemas costeiros, gerando um déficit à economia local, afetando diretamente o turismo, a balneabilidade de praias e as atividades pesqueiras (MARTINS *et al.*, 2008). Os poluentes mais comumente encontrados em sistemas costeiros são provenientes de efluentes industriais e domésticos oriundos de ligações de esgoto clandestinas, *runoff* urbano e aportes atmosféricos (CAVALCANTE *et al.*, 2009).

A estimativa da fonte de contaminantes em ecossistemas costeiros é o primeiro passo na elaboração de um diagnóstico ambiental de áreas impactadas, sejam elas pontuais ou difusas (RADOVIC *et al.*, 2014). Para isto, pode ser aplicado o uso de marcadores moleculares (biomarcadores) que têm como característica principal elevada estabilidade no meio e alta especificidade com uma determinada fonte, preservando sua “assinatura molecular” (*fingerprinting*). Marcadores moleculares ou biomarcadores são substâncias que tem a característica de atuarem como traçadores de contaminação antrópica. Hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos, alcenos ramificados, isoprenóides e a mistura complexa não resolvida-MCNR) e aromáticos (HPAs parentais e ramificados) atuam como indicadores de fonte de óleo no ambiente (SEYFFERT, 2008). Os biomarcadores de petróleo hopanos e esteranos têm sido muito abordados em estudos forense na área de geoquímica do petróleo por fazerem parte da composição do óleo cru e de seus produtos refinados (WANG *et al.*, 2006).

Vários estudos envolvendo marcadores moleculares são relatados em trabalhos que tratam da mobilidade de contaminantes orgânicos através dos sistemas costeiros (AEPPLI *et al.*, 2012; NATTER *et al.*, 2012). Sedimentos costeiros são considerados como o principal destino de diversas classes de contaminantes, atuando como reservatórios em níveis mais elevados que os detectados na coluna d’água (MARTINS, 2005). Apresentam em sua composição compostos de origem continental e marinha, tendo sua distribuição no meio associados a um conjunto de fatores como a natureza físico-química dos contaminantes, bem como parâmetros climáticos e oceanográficos (ROSSI, 2010). Os rios se constituem com uma das principais rotas de entrada de contaminantes orgânicos e inorgânicos para zonas costeiras adjacentes

(LICK, 2009). No entanto, os mecanismos de dispersão ambiental de marcadores moleculares são complexos, variando desde o *input* direto e/ou associada ao material particulado em suspensão (VENKATESAN & KAPLAN, 1982).

Atividades decorrentes da ação humana (emissões veiculares, atividades portuárias de carga e descarga) em grandes centros urbanos como Fortaleza são responsáveis pela entrada de poluentes no meio. Fortaleza possui atualmente a maior frota de veículos do Nordeste (908.074 veículos) para uma população estimada de 2,55 milhões de habitantes (IBGE, 2014). O Porto de Mucuripe, situado na orla de Fortaleza-CE, foi responsável pela movimentação de aproximadamente 2,4 milhões de toneladas de produtos no primeiro semestre de 2014. As importações representaram 94% deste montante (1.3 milhões de toneladas) tendo destaque à entrada de produtos como a gasolina, diesel, petróleo cru, GLP, asfalto, querosene de aviação, óleo de palma e álcool (DE SÁ, 2014).

Mesmo diante da importância da zona costeira cearense no contexto econômico-social do estado, são poucos os dados acerca das fontes de emissão de contaminantes orgânicos decorrentes de atividades urbanas e industriais. Diante do exposto, o presente trabalho tem o objetivo de investigar as diversas fontes de poluição por hidrocarbonetos na cidade de Fortaleza.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do presente trabalho é avaliar os níveis e a distribuição de marcadores moleculares ao longo da zona costeira de Fortaleza-CE, bem como determinar as fontes de emissões e estimativa de impacto ecológico.

2.1. Objetivos Específicos:

- a. Avaliação da qualidade analítica das seguintes classes de marcadores moleculares:
 - *HPAs parentais e alquilados;*
 - *n-alcanos e alcanos isoprenóides (pristano e fitano);*
 - *Biomarcadores de petróleo (hopanos e esteranos).*
- b. Determinar os níveis dos marcadores moleculares em sedimentos superficiais utilizando cromatografia gasosa (GC-MS e GC-FID);
- c. Caracterizar a mistura complexa não resolvida (MCNR) utilizando cromatografia gasosa bidimensional (GCxGC-FID e GCxGC-MS/TOF)
- d. Avaliar os parâmetros governantes que atuam na dinâmica ambiental dos marcadores moleculares associado a sedimento;
- e. Caracterizar amostras de sedimento superficial através de análise textural (granulometria) e determinar os percentuais de carbono orgânico e carbonato;
- f. Estimar fontes emissão de marcadores moleculares para a costa de Fortaleza, diferenciando em relação à origem natural e/ou antrópica utilizando razões diagnóstico e análise multivariada (PCA);
- g. Estimar o impacto ecológico causado à biota decorrente da deposição de marcadores moleculares em sedimento.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Biomarcadores de Petróleo (Hopanos e Esteranos)

Os hopanos são hidrocarbonetos alifáticos pentacíclicos inseridos no grupo dos triterpenóides, tendo aplicação em estudos de geoquímica do petróleo devido a sua elevada resistência a processos de biodegradação quando comparado aos n-alcenos, por preservar sua estrutura durante a diagênese e processos de maturação térmica de óleos (COMMENDATORE E ESTEVES, 2004; FARIAS *et al.*, 2008, ROSSI, 2010). Sua origem no ambiente está associada a microrganismos procarióticos marinhos (bactérias e algas azuis) (PETERS *et al.*, 2005) e terrestres (ROSSI, 2010). Os hopanos apresentam configurações estereoisoméricas de diferentes estabilidades termodinâmicas do tipo α/β e R/S no meio (ROSSI, 2010). Por exemplo, hopanos de configuração do tipo $17\alpha(H),21\beta(H)$ que apresentam cadeias carbônicas entre C27 e C35, são comuns em óleo, tendo como característica elevada estabilidade termodinâmica comparada à seus isômeros (MACKENZIE *et al.*, 1980). Isso ocorre durante os processos de deposição de sedimentos, onde o isômero $17\beta(H),21\beta(H)$ é convertido para a forma $17\alpha(H),21\beta(H)$ (LICHTFOUSE E RULLKOTTER, 1994; DAMSTÉ *et al.*, 1995).

Assim como os hopanos, a família dos esteranos é caracterizada pela elevada resistência no meio, partindo de uma estrutura estereoisomérica biológica para uma estrutura geológica mais estável (ROSSI, 2010). Uma maior incidência de esteranos com esqueletos carbônicos do tipo C27 em relação ao C28 e C29 indicam aporte marinho (algas) para sedimentos de áreas impactadas por óleo. Em contrapartida, esteranos do tipo C29 pode tanto apresentar origem terrestre (PETERS *et al.*, 1993; ZAGHDEN *et al.*, 2007) quanto marinha (PANCOST *et al.*, 2004). Através da análise química é possível obter informações de grande importância para estudos nas áreas ambientais e forense, auxiliando na caracterização de fontes de óleo derramado, destino e comportamento dos compostos no ambiente, bem como os processos de degradação a que são submetidos (WANG *et al.*, 2006). São também usados identificação de contaminantes provenientes de petróleo e seus derivados em ambientes marinhos e aquáticos provenientes de emissões crônicas urbanas e industriais (WANG *et al.*, 1994).

3.2. n-alcenos e isoprenóides

Os n-alcenos são compostos químicos formados exclusivamente por carbono e hidrogênio, possuindo cadeia aberta e não ramificada. Sua origem no ambiente é atribuída tanto a organismos de origem terrestre (plantas superiores vascularizadas, bactérias) como de origem marinha (fito e zooplâncton). Em ambos, observa-se um predomínio de alcenos de número ímpar de carbonos (VOLKMAN *et al.*, 1980).

Algas marinhas (SCHULZ & ZABEL, 2006) sintetizam *n*-alcenos de cadeias com números de carbono entre n-C15 e n-C21, com forte incidência de n-C17. Os *n*-alcenos derivados de plantas superiores têm como característica principal cadeias carbônicas entre n-C21 e n-C35, predominando os homólogos ímpares sobre os de cadeias carbônicas pares (n-C27, n-C29, n-C31 e n-C33) (ROSSI, 2010). Ceras cuticulares provenientes de plantas vascularizadas, muito comum em zonas estuarinas, são fontes de n-alcenos para o substrato, contendo compostos de cadeia longa e número ímpar de carbono, com maior incidência de cadeias variando de n-C27 a n-C31 (EGLINTON & HAMILTON, 1967).

n-alcenos que apresentam esqueleto carbônico entre n-C21 e n-C31 átomos também podem ter relação com feromônios presentes em insetos (REBOUÇAS *et al.*, 1999). O grande problema de se utilizar *n*-alcenos como marcadores de vegetais superiores se dá pelo fato de que podem derivar de outras fontes naturais (p ex. microorganismos). O processo de catagênese no ambiente altera o perfil de distribuição de n-alcenos característicos de fontes de petróleo (WANG *et al.*, 1999).

Para distinguir fontes naturais (derivadas de plantas superiores ou aquáticas) das antrópicas, diversos trabalhos têm utilizado alguns índices, como por exemplo o índice preferencial de carbono (IPC) e a razão terrestre/aquático (RTA) (JAFFÉ *et al.*, 2001; ALEXANDRE *et al.*, 2006; AZEVEDO *et al.*, 2007; ASIA *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2008a). Razão terrestre/aquático (RTA) é a razão obtida entre uma série homóloga de hidrocarbonetos de n-C15 a n-C17 sobre n-C27 a n-C31 usada na diferenciação de aporte advindos, predominantemente, de fontes terrígenas ou aquáticas (SEYFFERT, 2008; PETERS *et al.*, 2005). Altos valores de RTA indicam maior predominância de fontes terrígenas sobre fontes aquáticas (PETERS *et al.* 2005).

O IPC é indicado em estudos para indicar a maturidade de óleo (SEYFFERT, 2008). Óleos maduros apresentam baixa incidência de n-alcenos de cadeias ímpares ou pares (CLARK & BLUMER, 1967; ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996). O IPC é obtido pela razão da série de n-alcenos ímpares de n-C25 a n-C33 dividido pela série de n-alcenos pares de n-C26 a n-C34, expresso pela seguinte fórmula (MARTINS, 2005).

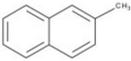
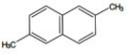
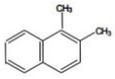
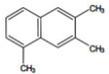
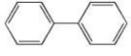
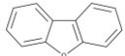
$$\text{IPC} = \frac{\sum[(n\text{-C25} - n\text{-C33})]}{2\sum[(n\text{-C26} - n\text{-C34})]} \quad (1)$$

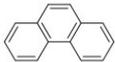
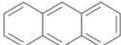
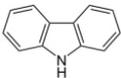
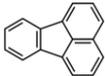
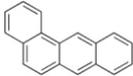
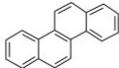
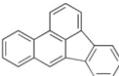
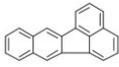
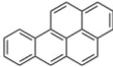
Alcenos isoprenóides são definidos como hidrocarbonetos de cadeia aberta ramificada derivados do isopreno, um alceno ramificado contendo cinco átomos de carbono em sua cadeia principal, considerado um precursor de diversos compostos de carbono presentes no meio ambiente (MORRISON E BOYD, 1995). Os isoprenóides pristano (2,6,10, 14-tetrametil-pentadecano) e fitano (2,6,10, 14-tetrametil-hexadecano) são os principais representantes desta classe em estudos geoquímicos em ambientes aquáticos marinhos. São originados através de produtos de degradação do fitol ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}$), substância presente na composição da clorofila-a, estando sua síntese no meio condicionada as condições oxi-redutoras do meio (MARTINS, 2005). Ambientes oxidantes favorecem a formação de pristano; em contrapartida, em condições redutoras tem-se um favorecimento para a formação do fitano, sendo mais comum no meio marinho o predomínio de pristano em relação ao fitano (CRIPPS, 1989). Isso ocorre devido ao predomínio de precursores do pristano em organismos marinhos, como é o caso do fitoplâncton, zooplâncton e bactérias (VOLKMAN *et al.*, 1992).

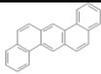
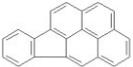
3.3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são substâncias químicas formadas através da combustão incompleta de combustíveis fósseis, derrame de óleo, tráfego de navios e efluentes industriais que fazem parte do chamado grupo de Poluentes Orgânicos Persistentes (POP) preconizados pela U. S. EPA (CHANG *et al.*, 2002). Os HPAs de interesse ambiental podem ser classificados como HPAs parentais (por exemplo: fluoreno), ramificados (por exemplo: 1-metilfluoreno), nitrogenados (por exemplo: carbazol) e oxigenados (por exemplo: dibenzofuran) estando todos listados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos HPAs (parentais e seus homólogos alquilados) monitorados neste estudo.

HPA	Fórmula estrutural	Fórmula molecular	Log Koc	Log Kow	Solubilidade em H ₂ O (mmol.L ⁻¹)	Pressão de Vapor	Constante de Henry
Naftaleno		C ₁₀ H ₈	3,11	3,36	2,4.10 ⁻¹	10,4	4,89.10 ⁻²
2-metilnaftaleno		C ₁₁ H ₁₀	-	-	-	-	-
1-metilnaftaleno		C ₁₁ H ₁₀	-	-	-	-	-
1,6-dimetilnaftaleno		C ₁₂ H ₁₃	-	-	-	-	-
1,2-dimetilnaftaleno		C ₁₂ H ₁₃	-	-	-	-	-
2,3,5-trimetilnaftaleno		C ₁₃ H ₁₆	-	-	-	-	-
Bifenil		C ₁₂ H ₁₀	-	-	-	-	-
Acenaftileno		C ₁₂ H ₈	1,40	3,98	-	8,9.10 ⁻¹	1,14.10 ⁻³
Acenafteno		C ₁₂ H ₁₀	3,60	4,07	2,9.10 ⁻²	2,9.10 ⁻¹	1,48.10 ⁻²
Dibenzofuran		C ₁₂ H ₈ O	-	4,12	-	-	-
Fluoreno		C ₁₃ H ₁₀	3,80	4,18	1,2.10 ⁻²	8.10 ⁻²	1,01.10 ⁻²
1-metilfluoreno	-	C ₁₄ H ₁₂					
dibenzotiofeno		C ₁₂ H ₈ S	-	-	-	-	-
4,6-dimetildibenzotiofeno	-	C ₁₄ H ₁₃ S					

Fenantreno		C ₁₄ H ₁₀	4,15	4,45	7,2.10 ⁻³	1,6.10 ⁻²	3,98.10 ⁻³
Antraceno		C ₁₄ H ₁₀	4,15	4,45	3,7.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻²
Carbazol		C ₁₂ H ₉ N	-	-	-	-	-
Fluoranteno		C ₁₆ H ₁₀	4,58	4,90	1,3.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴
Pireno		C ₁₆ H ₁₀	4,58	4,88	7,2.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³
1-metilpireno	-	C ₁₇ H ₁₂	-	-	-	-	-
Benzo[a]antraceno		C ₁₈ H ₁₂	5,3	5,61	-	2,8.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴
Trifenileno		C ₁₈ H ₁₂	-	-	-	-	-
Criseno		C ₁₈ H ₁₂	5,3	5,16	5,7.10 ⁻⁷	8,4.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁴
6-metilcriseno	-	C ₁₉ H ₁₄	-	-	-	-	-
6-etilcriseno	-	C ₂₀ H ₁₇	-	-	-	-	-
Benzo[b]fluoranteno		C ₂₀ H ₁₂	5,7	6,04	-	2.10 ⁻⁶	5,1.10 ⁻⁵
Benzo[k]fluoranteno		C ₂₀ H ₁₂	5,7	6,06	-	1,3.10 ⁻⁷	4,4.10 ⁻⁵
Benzo[e]pireno		C ₂₀ H ₁₂	-	-	-	-	-
Benzo[a]pireno		C ₂₀ H ₁₂	6,74	6,06	8,4.10 ⁻⁷	7,3.10 ⁻⁷	3,4.10 ⁻⁵
Perileno		C ₂₀ H ₁₂	-	-	-	-	-

Dibenzo[a,h]antraceno		C ₂₂ H ₁₄	6,52	6,50	3,7.10 ⁻¹⁰	1,3.10 ⁻⁸	7.10 ⁻⁶
Indeno[1,2,3-c,d]pireno		C ₂₂ H ₁₂	6,2	6,58	-	1,3.10 ⁻⁸	2,9.10 ⁻⁵
Benzo[g,h,i]perileno		C ₂₂ H ₁₂	6,2	6,84	6.10 ⁻⁸	1,4.10 ⁻⁸	2,7.10 ⁻⁵

Fonte: O autor.

Sua distribuição, destino e os efeitos causados nos diversos compartimentos ambientais têm sido amplamente discutidos ao longo dos anos (CAVALCANTE *et al.*, 2009). De acordo com sua volatilidade, Os HPAs podem sofrer dispersão ambiental por longas distâncias, vindo a sofrer deposição preferencial à fração orgânica de solos e sedimentos (HARRIS *et al.*, 2011).

HPAs provenientes de processos de combustão de combustíveis fósseis são transportados por sedimentos marinhos, via deposição atmosférica ou drenagem hídrica de rios e *runoff* urbano (FABBRI *et al.*, 2003). Com isso, observam-se níveis de HPAs mais elevados em sedimentos coletados no entorno de áreas com maior potencial de emissão (áreas urbanas e industrializadas), dificultando um diagnóstico preciso na definição da fonte poluidora (ELMQUIST *et al.*, 2007).

Os HPAs estão inseridos na classe de compostos orgânicos semivoláteis, apresentando natureza hidrofóbica, lipofílica (PAVLOVA & IVANOVA, 2003) e de baixa volatilidade (OU *et al.*, 2004). Devido a sua hidrofobicidade em ambientes aquáticos, os HPAs tendem a se ligar à fração de matéria orgânica, associando-se preferencialmente à matriz sedimentar quando comparado a outros processos de dispersão ambiental (evaporação, dissolução) (BERTILSSON *et al.*, 2002).

HPAs são potencialmente tóxicos para muitas espécies de plantas e animais marinhos (BOEHM *et al.*, 2007), apresentando elevada resistência a processos de biodegradação (WANG *et al.*, 2004). HPAs oxigenados e nitrogenados são persistentes e de elevada mobilidade ambiental e tendem ser igualmente ou mais tóxicos que os HPAs parentais (ALBINET *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2011; SHEN *et al.*, 2012). Sua origem está associada a combustão primária de combustíveis, bem como produtos de reações químicas entre HPAs parentais e oxidantes atmosféricos (WANG *et al.*, 2011).

A toxicidade dos HPAs em organismos é evidenciada devido a capacidade em produzir efeito deletério, como por exemplo potencial carcinogênico bem como mutações genéticas (SEYFFERT, 2008). Isto é favorecido quando ocorre um favorecimento à formação de radicais (eletrófilos) em reações bioquímicas dos HPA no meio em que estão inseridos, podendo se ligar com moléculas de DNA, RNA e proteínas, favorecendo ao aparecimento de alterações genéticas e tumores cancerígenos (NEFF, 2002).

HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis) apresentam toxicidade aguda e não apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas (LAANE *et al.*, 2006). Contudo os HPAs de elevado peso (4-6 anéis), representam o grupo dos HPAs carcinogênicos (SEYFFERT, 2008).

Diante disso, a U. S. EPA elencou 16 HPAs como poluentes prioritários em estudos de monitoramento nas diferentes matrizes ambientais (sedimento, água, solo e biota) subdividindo-os em dois grupos principais segundo a temperatura na qual foram formados (SABER *et al.*, 2006): pirolíticos e petrogênicos.

HPAs pirolíticos são definidos como produtos de combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa em temperaturas elevadas, pobre em oxigênio (SABER *et al.*, 2006), lançando HPAs em ambientes aquáticos na forma de resíduos sólidos e exaustão (DE LUCA *et al.*, 2004). HPAs petrogênicos são definidos como substâncias oriundas de fontes de petróleo, incluindo óleo bruto (cru), combustíveis, lubrificantes e seus derivados (SABER *et al.*, 2006), sendo introduzidos no ambiente através de derramamentos de óleo, operações rotineiras de descarga e tancagem, bem como *runoff* urbano e rural (ZAKARIA *et al.*, 2002).

HPAs de fontes naturais incluem reservatórios de óleo cru, incêndios florestais, erupções vulcânicas e erosão de sedimentos antigos (ZAKARIA *et al.*, 2002), bem como combustão incompleta de combustíveis (fósseis ou biocombustíveis) (KIM *et al.*, 2008; ZAKARIA *et al.*, 2002).

A avaliação de áreas contaminadas por HPAs pode ser feita através da avaliação das concentrações individuais padronizadas em razões diagnóstico, que são usados na estimativa de fontes destes compostos para o ambiente (YUNKER *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2001; DE LUCA *et al.*, 2004). Estes índices são baseados devido ao fato de que durante processos a baixas temperaturas (p. ex. gênese do petróleo) a distribuição de HPAs é regida por parâmetros termodinâmicos. Em contrapartida, em processos que requerem altas temperaturas (combustão/pirólise) a formação de HPAs

segue parâmetros cinéticos (LAANE, 2015). Com isso, o processo de síntese de HPAs parentais, e seus homólogos alquilados são, portanto, dependentes da temperatura e do tipo de processo pelo qual foram submetidos (YUNKER *et al.*, 2002; MEDEIROS & BÍCEGO, 2004). Diferentes razões podem ser atribuídas na estimativa de fontes de emissão destes compostos para o meio (HWANG *et al.*, 2003), bem como a caracterização do tipo de matriz ambiental, rotas de síntese e dispersão no ambiente (YAN *et al.*, 2005). São usados também como traçadores das transformações ocorridas desde a origem, passando pelo transporte, até o destino final no ambiente (deposição) (MITRA *et al.*, 1999; STOUT *et al.*, 2002).

3.4. Cromatografia bidimensional abrangente aplicado a estudos ambientais.

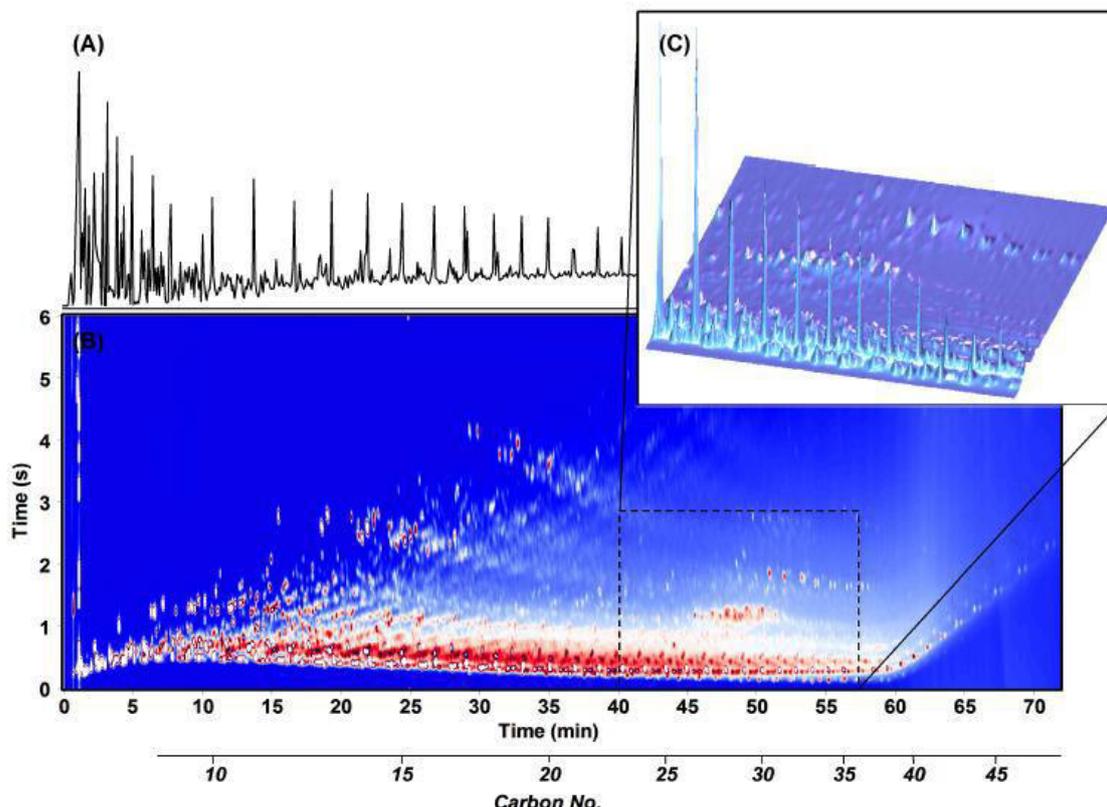
A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) é definida pela utilização de duas colunas cromatográficas acopladas; uma de tamanho convencional (30-60 m) e outra curta (1 m) e que apresentam polaridades distintas (STOUT & WANG, 2016). Usualmente a coluna convencional na primeira dimensão é composta por uma fase estacionária apolar (100% polidimetilsiloxano). Já a coluna da segunda dimensão (mais curta) possui natureza polar (50% fenil polisililfenileno). É justamente a natureza mais polar da coluna na segunda dimensão que é responsável pela separação dos compostos co-eluídos após a primeira dimensão (STOUT & WANG, 2016).

Todo efluente da primeira coluna é coletado e conduzido até a segunda coluna através de um sistema de modulação (modulador) (Muhlen *et al.* 2006). A utilização de duas colunas cromatográficas regulada por um sistema de modulação provoca um ganho na sensibilidade da técnica comparada a técnicas tradicionais (GC). Com isso, a GCxGC é fundamental na análise compostos em baixas concentrações que estão presentes em matrizes analíticas complexas, como é o caso de extratos provenientes de amostras ambientais (extrato de sedimento) (MUHLEN *et al.*, 2006). Um caso bastante comum em análises ambientais usando técnicas cromatográficas e o aparecimento no cromatograma da chamada mistura complexa não resolvida (MCNR).

A mistura complexa não resolvida (MCNR) consiste num conjunto de hidrocarbonetos de cadeia aberta ramificada e cíclica, que não são resolvidos por técnicas cromatográficas unidimensionais (GC) sendo evidenciada em um cromatograma onde é observado uma elevação anormal da linha de base (FRYSINGER *et al.*, 2003, MARTINS, 2005). Diante da complexidade de matrizes analíticas ambientais, técnicas bidimensionais (GCxGC) (Figura 1) tem sido utilizada na

elucidação dos constituintes da MCNR (MUHLEN et al., 2006; FRYSENGER et al., 2003).

Figura 1. Cromatogramas GC (A) e GCxGC (B) e (C) de uma amostra de petróleo do tanque da empresa Exxon Valdez.



Fonte: O autor.

Diversas fontes de óleo tais como derramamentos de óleo agudos ou crônicos, *runoff* urbano, deposição atmosférica e efluente industriais podem compor a MCNR (FRYSINGER *et al.*, 2003). Hidrocarbonetos que compõem a MCNR tem sido usado na estimativa de fontes de contaminação por óleo. Redução dos seus níveis, acompanhado de um aumento da MCNR, são indicativos de processos de intemperismo e biodegradação (SEYFFERT, 2008, TOLOSA *et al.*, 1996). Em óleos degradados observa-se uma predominância da MCNR em virtude da maior resistência a processos de degradação (GOUGH & ROWLAND, 1990).

Alguns métodos são usados na identificação de picos em uma análise cromatográfica GCxGC. Um pico pode ser identificado através de comparação usando padrões analíticos submetendo amostras a um mesmo método analítico (FRYSINGER AND GAINES, 2001). Outro método utilizado é através da comparação direta de cromatogramas obtidos entre GC (GC-MS) e GCxGC. Neste método a identidade química de cada classe de compostos é evidenciada por um íon base (fragmento

massa/carga) obtido por GC característico de cada analito, sendo possível correlacionar com cromatogramas GCxGC. Também é possível a análise de cromatogramas usando técnicas GCxGC acopladas a espectrômetros de massas (GCxGC-MS) através de comparação direta com um banco de dados espectrais presentes no próprio instrumento (STOUT & WANG, 2016).

Técnicas cromatográficas GCxGC são mais indicadas para análises de biomarcadores de petróleo em comparação com técnicas GC graças ao uso de duas colunas cromatográficas, resultando em uma alta capacidade de pico (resolução) em amostras de óleo (STOUT & WANG, 2016). Análises de biomarcadores de petróleo via GCxGC também eliminam a necessidade de sucessivas etapas de preparo de amostra, indicando MCNR (EISERBECK et al., 2012).

Durante muito tempo foram usadas técnicas cromatográficas tradicionais (GC-MS), sendo facilmente encontrado na literatura protocolos padronizados para separação e identificação de biomarcadores de petróleo com resultados consistentes (STOUT & WANG, 2016). Entretanto, análises usando GC-MS tem experimentado algumas limitações, sendo superadas por técnicas GCXGC em casos onde observa-se coeluição (sobreposição) de picos (compostos) no cromatogramas e análises de estereoisômeros (substâncias que possuem mesma massa molecular e diferente disposição espacial da molécula). A falta de capacidade de técnicas GC tradicionais em fornecer uma análise mais detalhada de biomarcadores de petróleo em amostras de elevada complexidade, como é o caso de óleo e derivados altamente biodegradados no meio, também é uma justificativa para o crescimento do uso de técnicas GCxGC (STOUT & WANG, 2016).

A alta capacidade de pico observada em técnicas GCxGC elimina, em certos casos, a necessidade de sucessivas etapas de preparo de amostra, reduzindo os custos da análise. Técnicas de fracionamento usando adsorventes são bastante usadas para aumentar a abundância relativa dos compostos na coluna que se encontram em concentrações traço, eliminando interferentes presentes na matriz analítica, reduzindo o chamado “efeito matriz”. Contudo, é importante ressaltar que estas técnicas de fracionamento podem causar rearranjos estruturais em alguns compostos (por exemplo: biomarcadores de petróleo), alterando a composição original da amostra (STOUT & WANG, 2016).

3.5. Sedimentos marinhos como geosorventes na dinâmica ambiental de marcadores moleculares.

As bacias hidrográficas, compostas por rios e seus tributários, são consideradas importantes rotas de dispersão de contaminantes químicos decorrentes da influência antrópica em centros urbanos e rurais, impactando diretamente ambientes estuarinos e zonas costeiras adjacentes (Oliveira *et al.*, 2016).

Geosorventes podem ser definidos como sedimento, solo ou material em suspensão que possuem elevado conteúdo orgânico (carbono), com predominância de uma superfície porosa chamados de sítios de adsorção, capazes de reter contaminantes, que regulam a dinâmica dos processos de transporte e deposição no ambiente. (MECHLINSKA *et al.*, 2009). A composição dos geosorventes, bem como o entendimento acerca da mobilidade ambiental de contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs) em ecossistemas aquáticos ainda é desconhecida devido à complexidade dos processos que envolvem a interação contaminante-partícula em diferentes condições no meio (LICK, 2009). Todavia, o principal mecanismo de interação nestes processos é a partição (LICK, 2009).

O fenômeno da partição é definido como um conjunto de processos, favorecidos por um estado de equilíbrio químico, que envolve a distribuição de COHs na interface particulada-dissolvida, onde a fase particulada é representada pelos chamados geosorventes ou por outros materiais de natureza carbonácea que tem como características propriedades de sorção de substâncias (EHLERS, 2006). Também pode ocorrer processos de dessorção, ou seja, a liberação dos COHs para a fração aquosa oriundo da matéria orgânica dissolvida ou material particulado suspenso (LICK, 2009). Desta forma, em sistemas aquáticos, os COHs estão dissolvidos em solução aquosa no meio, podendo vir a se associar ao material particulado em suspensão (MPS) ou dissolvida (MOD) dependendo das condições físico-químicas do meio (TREMBLAY, 2005).

As interações químicas existentes em zonas costeiras geralmente encontram-se em um estado de equilíbrio, todavia, uma vez que esse equilíbrio é afetado, o próprio meio procura restabelecer uma nova situação de equilíbrio mais favorável (LICK, 2009). Desta forma, verifica-se um constante estado de competição entre as substâncias químicas e os geosorventes em ambientes aquáticos (WEBER, 2001).

As alterações físico-químicas e hidrodinâmicas na interface continente-oceano, especialmente em zonas estuarinas, favorecem a formação de outros estados de equilíbrio com a retenção (sorção) de COHs do meio ou sua liberação (dessorção). (BAUDO, 1990).

Um estado intermediário de equilíbrio também pode vir a acontecer onde os COHs podem se associar a MOD e/ou colóides, ou ainda se ligar ao MPS, tendo seu destino indefinido, uma vez que dependerá das mudanças físico-químicas e hidrodinâmicas do ambiente (BAUDO, 1990; TREMBLAY, 2005).

O processo de sorção dos COHs pelo sedimento retarda a mobilidade dos contaminantes em ecossistemas aquáticos, uma vez que, alcançando o estuário, poderá vir a sofrer processos deposicionais. Graças a esse mecanismo, os sedimentos estuarinos assumem o papel de reservatório de contaminantes lançados em zonas costeiras (BAUDO, 1990).

O sedimento de fundo encontrado nos ambientes aquáticos é composto principalmente por duas frações: uma fração inorgânica (mineral) e uma orgânica, nas quais interagem de forma diferente com as diversas classes de COHs presentes no meio. A fração orgânica subdivide-se em material condensado e amorfo, nos quais são formados por compostos de origem e processos diferenciados no ambiente, tendo ambos em comum uma capacidade de sorção de substâncias. Os sedimentos estuarinos possuem características físicas distintas (textura e tamanho do grão) bem como diferentes concentrações e composição de CO (ALVES, 2005).

A competição existente entre moléculas no meio (matriz analítica) também é um fator regulador na disponibilização de poluente adsorvidos na superfície de partículas sedimentares no meio aquoso. Isso ocorre devido ao efeito matriz ocasionado pela presença de outras substâncias químicas chamadas de “interferentes” na matriz analítica. Granulometria, estrutura molecular, polaridade, parâmetros físico-químicos do contaminante, bem como a forma e a presença de grupos funcionais do geosorvente governam esse tipo de competição contaminante-partícula (CHEN *et al.*, 2000).

Marcadores moleculares “sorvidos” aos sedimentos não necessariamente permanecem neste compartimento ambiental, podendo ser disponibilizados graças a ação de agentes químicos, físicos e biológicos. Cinética de sorção bem como as características do sedimento (ALVES, 2005) atuam em conjunto com os fatores citados anteriormente (CHEN *et al.*, 2000) para a disponibilidade ambiental dos COHs no meio.

As baixas taxas hidrodinâmicas de ambientes estuarinos favorecem a deposição sedimentar de material granulométrico mais fino (argila e silte). Associado as partículas de textura mais fina, ocorre uma deposição preferencial de MO que atuando junto ao fenômeno de saturação da água de manguezal, causa depleção da concentração de oxigênio dissolvido (SOUZA *et al.*, 2008). A MO depositada nos estuários confere a este ecossistema um papel importante para a produtividade de todo o ecossistema costeiro, desempenhando um papel importante para o enriquecimento das águas marinhas. Devido a esta característica, os estuários são conhecidos por atuarem como reservatórios para várias classes de contaminantes (PETERS *et al.*, 1997).

Os ambientes estuarinos são caracterizados por serem áreas muito sensíveis e susceptíveis a impactos, onde é encontrada uma complexa rede de inter-relações de natureza físico-química, biológica e geológica. O aporte de contaminantes, seja ela de forma pontual ou difusa, causa impactos ambientais, provocando redução dos recursos pesqueiros, bem como redução da balneabilidade do local ocasionando problemas de saúde pública (MIRANDA *et al.*, 2002).

A necessidade de aproximar-se dos recursos oferecidos por ecossistemas situados nas zonas costeiras acarretou em uma ocupação desordenada destas áreas. Pressões antrópicas como a ocupação e desenvolvimento de centros urbanos e industriais, implicando na derrubada de vegetação nativa; ocupação de áreas de proteção ambiental, lançamento de efluentes domésticos e industriais comprometem a qualidade da água. A implantação de atividades portuárias nos arredores de zonas estuarinas exerce alterações na hidrodinâmica da região, afetando a estrutura de comunidades biológicas (BRANDINI *et al.*, 1997).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

A cidade de Fortaleza possui uma área de 336 km², estando subdividida em 114 bairros, incluindo aproximadamente 11.340 ruas e avenidas. A faixa litorânea possui uma extensão de 35 km, tendo destaque o Porto do Mucuripe, bem como os estuários do rio Ceará e do rio Cocó.

O clima é caracterizado como tropical, quente e úmido com chuvas de verão e outono. Apresenta altas taxas de evaporação e de umidade relativa do ar devido à influência do Oceano Atlântico, variando de 73% a 82,5%. A precipitação pluviométrica é caracterizada por uma estação chuvosa durante os primeiros meses do ano com média anual de 1.378,3 mm, tendo sido caracterizado nos últimos anos um cenário de faltas de chuvas no estado. A temperatura apresenta uma média anual de 26,6°C, variando de 29,9°C a 23,5°C (FUNCEME, 2015).

As velocidades dos ventos, associados a parâmetros hidrodinâmicos e as características granulométricas do sedimento contribuem para os processos de transporte e deposição de sedimentos (PNGC, 2006). Os ventos alísios (com direção E-SE e velocidade média de 4-7m/s) predominam na zona costeira de Fortaleza, influenciando na dinâmica das ondas, bem como das correntes de leste (90°) atuantes na área (BURUAEN, 2013).

A insolação é bastante intensa na área litorânea, atingindo uma média anual de 3000 horas, sendo mais forte no mês de outubro decrescendo no mês de março (180 h e 4 décimos) o que corresponde nos períodos secos uma incidência solar média diária em torno de 8 horas/dia. Nos períodos chuvosos este valor situa-se por volta de 6 horas/dia. (PNGC, 2006).

BURUAEN (2013) observou valores de salinidade variando de 35-38‰ na região do Porto do Mucuripe. Duaví (2015) determinou valores de 14,13‰ – 35,69 ‰ e 1,37‰ – 37,44‰ para a porção estuarina dos rios Ceará e Cocó, respectivamente.

Atualmente, Fortaleza é a quinta capital do Brasil mais populosa (2,59 milhões de habitantes) e essa posição de destaque no cenário nacional tem aumentado as pressões antrópicas sob a zona costeira adjacente. Construções em área de dunas, obras de gerenciamento costeiro (espigões) e atividades portuárias, são alguns dos problemas elencados na região.

O Porto de Mucuripe é um dos terminais marítimos mais importantes e estratégicos do País e está situado na zona costeira de Fortaleza. Movimenta a economia interna do Brasil, interligando estados do Norte, Nordeste e Centro-Oeste, bem como mercados de outros continentes (América do Norte e Europa). No seu entorno está localizado uma pólo trigueiro, bem como uma refinaria de óleo (COMPANHIA DOCAS DO CEARÁ, 2014). 42 tanques de 7 empresas (Lubnor, Nacional gás, Liquigás, BR Distribuidora, Shell, Cosan e Petrolusa) são responsáveis pelo armazenamento de gás liquefeito de petróleo (GLP) e outros derivados, com capacidade de armazenagem estimada em 123.000 toneladas (PDZ, 2010).

O píer petroleiro do Porto do Mucuripe é ligado ao continente por meio de uma ponte de acesso de 853 metros de comprimento e 4,40 metros de tubulação, interligando o píer à uma fábrica de margarina (GME / M. Dias Branco) e a distribuidoras de petróleo e derivados citadas anteriormente (PDZ, 2010).

Em 2013, 404.145 t de petróleo bruto foram desembarcadas no Porto do Mucuripe. O petróleo é usado para abastecer a Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (LUBNOR) da Petrobras, localizada próxima ao porto, e que produz asfalto e lubrificantes naftênicos. De gás liquefeito de petróleo, em 2013, foram descarregadas 266.249 t. Todas as operações foram feitas no Píer Petroleiro, sendo o produto bombeado para a tancagem da Petrobras na LUBNOR para posterior transferência às distribuidoras por via rodoviária. Ao longo do último decênio os desembarques de GLP cresceram à taxa média anual de 9,1%, tendo o pico de 282.488 t sido atingido em 2012.

O coque de petróleo, por sua vez, é importado dos Estados Unidos, em 2013 foram movimentadas 179.045 t no porto. O coque é utilizado na produção de cimento nas instalações industriais da Votorantim em Sobral e da Polimix em Mossoró (RN)

Acidentes de pequena magnitude envolvendo embarcações nas proximidades do Porto de Mucuripe foram registrados nos últimos anos gerando prejuízos ambientais e econômicos. Em 2008, um acidente entre um rebocador e o navio mercante *Chembulk Shangai* provocou o derramamento de aproximadamente três toneladas de óleo ao mar (JORNAL OPOVO, 2008). Em Julho de 2012, um novo acidente, desta vez causado pelo navio mercante *SEAWIND*, ancorado no Porto de Mucuripe, que naufragou e lançou cerca de 67 litros de óleo que estava armazenado em seus porões. A mancha de óleo nos dois casos se dispersou ao longo do litoral oeste do estado, comprometendo a atividade pesqueira e a balneabilidade dos ecossistemas costeiros da região (JORNAL OPOVO, 2012).

A zona estuarina do rio Ceará, localizada na porção Oeste da região metropolitana da cidade de Fortaleza está situada no limite dos municípios de Fortaleza e Caucaia. O aporte hídrico é feito pelo rio Ceará e seu principal tributário, o rio Maranguapinho. (CAVALCANTE, 2007). Sua nascente está situada no município de Maranguape. Uma grande quantidade de pequenos açudes e barragens destinados a agricultura e pecuária de subsistência (AGUASOLOS, 1995).

A bacia hidrográfica do rio Ceará é a segunda em oferta de água da região metropolitana de Fortaleza com oferta hídrica de aproximadamente $1,54 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$, possuindo uma área aproximada de 570 km^2 (BRANDÃO, 1995). Deste total, a bacia do rio Maranguapinho ocupa uma área aproximada de 235 km^2 com disponibilidade hídrica de $57 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$ (BRANDÃO, 1995).

A bacia do rio Maranguapinho é circundada por muitos bairros da região metropolitana de Fortaleza. Essa é região é caracterizada pela grande densidade populacional e de baixa renda. Diante disso, nessa região ocorre um grande input de descargas orgânicas originárias, muitas vezes de ligações clandestinas domésticas (CAVALCANTE, 2007). Atividades antrópicas como assentamentos humanos, representados por três conjuntos habitacionais situados no município de Caucaia, bem como a presença de um complexo industrial representam as principais forçantes de lançamento de resíduos na bacia (CAVALCANTE, 2007).

Um dos grandes problemas dessa bacia hidrográfica é a elevada concentração urbana dessa porção da cidade caracterizada pela ausência de sistema público de esgotamento sanitário (IPLAN, 1991). Isso compromete os índices populacionais de ocupação da área, uma vez que são gerados resíduos sólidos e líquidos, sendo carreados para os corpos hídricos adjacentes. Atualmente, cerca de 93 indústrias estão situadas na região metropolitana de Fortaleza, dos quais 91(97,84 %) apresentam potencial poluidor (FIEC, 2014).

Os principais resíduos produzidos neste parque industrial são diversos tais como resíduos provenientes de indústrias de galvanoplastia, matadouros, têxteis, curtumes, frutas, óleos, alimentos (massas e frutas), bebidas (refrigerantes), plásticos (FIEC, 2004). Isto representa uma grande carga de efluentes com elevadas concentrações de fenóis, substâncias sulfatadas, bem como metais pesados (níquel, cromo, cádmio, mercúrio, cobre, chumbo, zinco, ferro e manganês (FIEC, 2014).

Outro problema ambiental na área se dá pelo lançamento de efluentes de indústrias clandestinas que estão distribuídas aleatoriamente ao longo da cidade de Fortaleza, que em muitos casos, não chegam nem a passar pelo tratamento primário, sendo lançados na rede pública de drenagem ou mesmo em cursos de água mais próximos. Estima-se que exista uma predominância de uma carga potencialmente poluidora de natureza orgânica (CAVALCANTE, 2007).

O rio Cocó é o maior rio da região metropolitana de Fortaleza com aproximadamente 45 km de extensão, desde sua nascente na Serra da Aratanha até a foz na zona estuarina no bairro da Sabiaguaba em Fortaleza. Assim como o rio Ceará, têm sofrido ao longo dos anos com o desenvolvimento da cidade de Fortaleza, que tem contribuído para os índices de poluição decorrentes do lançamento de esgotos domésticos e industriais (VASCONCELOS & FREIRE, 1987, CAVALCANTE, 2007). A presença de um lixão no bairro Jangurussu situado às margens do rio Cocó, que durante duas décadas funcionava como o principal destino de resíduos sólidos da cidade de Fortaleza, foi fundamental para o carreamento de chorume da rampa para as margens, situação que se agravava durante a quadra chuvosa (CAVALCANTE, 2007).

Na região de manguezal do rio Cocó está situado um dos maiores empreendimentos empresariais do Nordeste (Shopping Iguatemi), bem como suas vias de acesso. Aterramentos decorrentes dessas intervenções na área causa impactos ambientais na região. O complexo industrial situado na cidade de Maracanaú, bem como a expansão imobiliária nos arredores do rio Cocó acarretaram em grande desmatamento (VASCONCELOS & FREIRE, 1987). A falta de políticas assistencialistas para comunidades ribeirinhas associados a problemas de infraestrutura como a falta de esgotamento sanitário, também possuem influência nos impactos causados neste ecossistema, comprometendo o sustento de famílias ribeirinhas que dependem da pesca e dos recursos oferecidos pelo manguezal (CAVALCANTE, 2007).

O rio Cocó tem um grande valor ecológico para a cidade de Fortaleza por atuar na regulação do clima, bem como serve de fonte de recursos pesqueiros e no controle de enchentes, apresentando grande potencial de lazer e educação ambiental da população.

4.2. Coleta das amostras de sedimento

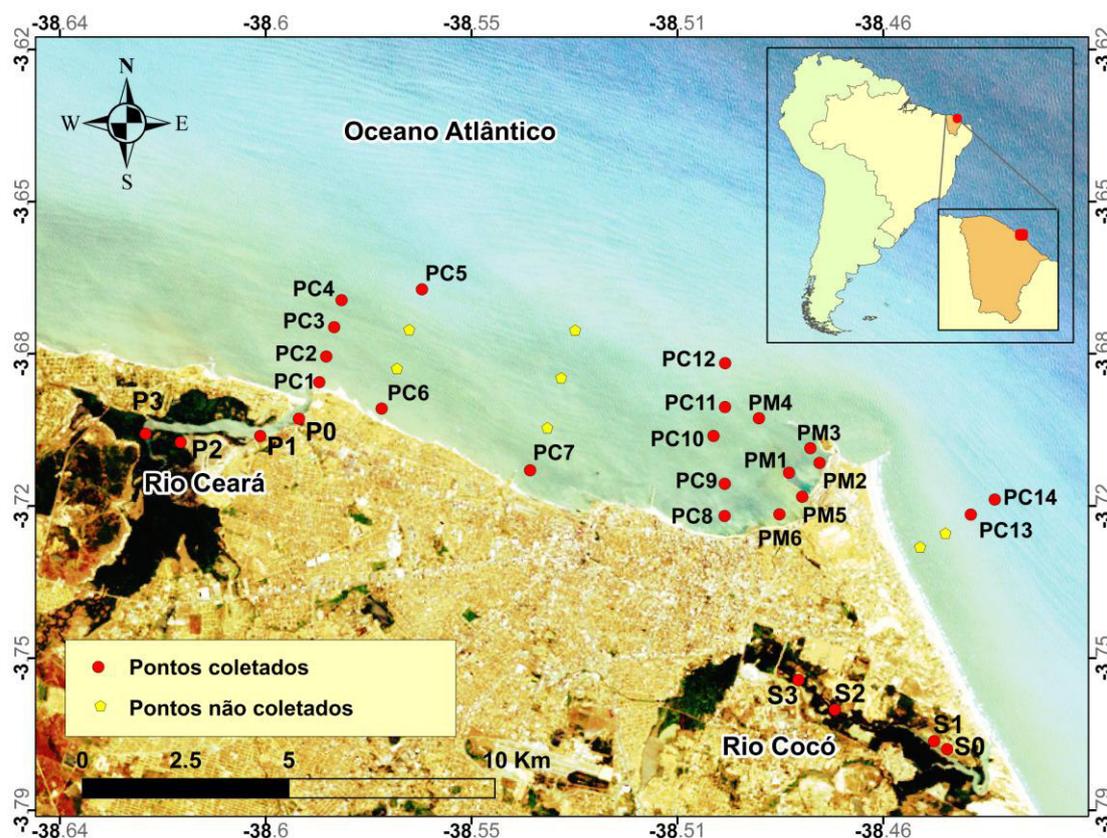
A malha amostral e a descrição de todas as estações de coleta ao longo da zona costeira de Fortaleza (Tabela 2), destacando a área do Porto do Mucuripe (PM) e a Plataforma continental interna adjacente (PC), bem como as zonas estuarinas dos rios Cocó (S) e Ceará (P) podem ser visualizados na Figura 2.

Tabela 2. Estações de amostragem ao longo da zona costeira de Fortaleza.

<i>Locais</i>	<i>Descrição</i>	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>
PM1	Pier petroleiro	3°42'39.36"S	38°28'54.30"O
PM2	Terminal de cargas	3°42'31.50"S	38°28'30.36"O
PM3	Praia mansa	3°42'19.86"S	38°28'37.56"O
PM4	Entrada do Porto de Mucuripe	3°41'56.22"S	38°29'17.88"O
PM5	Cais pesqueiro	3°42'58.20"S	38°28'43.98"O
PM6	Riacho Macéio	3°43'12.18"S	38°29'1.86"O
PC1	Pluma estuarina do rio Ceará	3°43'0.45"S	38°26'12.72"O
PC2	Pluma estuarina do rio Ceará	3°41'27.76"S	38°35' 3.21"O
PC3	Plataforma interna adjacente	3°41'7.36"S	38°34'57.70"O
PC4	Plataforma interna adjacente	3°40'44.11"S	38°34'51.47"O
PC6	Vila do mar	3°40'22.69"S	38°34'45.74"O
PC5	Área de descarte de sedimento dragado do Porto de Mucuripe	3°41'48.53"S	38°34'14.12"O
PC7	Sistema de disposição oceânica dos esgotos sanitários de fortaleza (SDOES)	3°40'14.19"S	38°33'42.54"O
PC8	Beira mar	3°42'37.38"S	38° 32' 17.59"O
PC9	Beira mar	3°43'13.51"S	38° 29' 44.83"O
PC10	Naufrágio barco petroleiro	3°42'10.20"S	38°29'53.64"O
PC11	Beira Mar (plataforma interna)	3°42'48.06"S	38° 29' 44.74"O
PC12	Beira Mar (plataforma interna)	3°41'47.36"S	38° 29' 44.54"O
PC13	Praia do Futuro	3°43'2.46"S	38°26'31.54"O
PC14	Praia do Futuro	3°43'12.46"S	38°26'31.54"O
S0	Desembocadura do rio Cocó	3°41'56.60"S	38°35'19.19"O
S1	Estuário do rio Cocó	3°42'10.23"S	38°35'49.53"O
S2	Estuário do rio Cocó	3°42'15.24"S	38°36'52.00"O
S3	Estuário do rio Cocó	3°42'8.54"S	38°37'19.59"O
P0	Desembocadura do rio Ceará	3°41'56.60"S	38°35'19.19"O
P1	Estuário do rio Ceará	3°42'10.23"S	38°35'49.53"O
P2	Estuário do rio Ceará	3°42'15.24"S	38°36'52.00"O
P3	Estuário do rio Ceará	3°42'8.54"S	38°37'19.59"O

Fonte: O autor

Figura 2. Área de coleta de amostras sedimentos na zona costeira de Fortaleza.



Fonte: O autor

Uma expedição oceanográfica foi realizada em parceria com o PROJETO CDC-COMPANHIA DOCAS DO CEARÁ, no mês de Junho de 2013, para coleta das amostras situadas no Porto do Mucuripe e Plataforma continental adjacente. Também foram coletados pontos na zona estuarina dos rios Cocó e Ceará. Amostras de sedimento superficial foram coletadas com o auxílio de uma draga do tipo “van veen” (Figura 3) ao longo da zona costeira de Fortaleza (Figura 2). Em seguida as amostras foram homogêneas, identificadas e armazenadas sob baixa temperatura, em recipientes de alumínio, até o transporte para o laboratório de avaliação de contaminantes orgânicos (LACOR-LABOMAR). No laboratório, as amostras foram acondicionadas congeladas ($\pm 0^{\circ}\text{C}$) até o início das análises. Apenas utensílios metálicos foram usados durante as etapas de campo (coleta) e análise em laboratório, a fim de evitar contaminação por compostos orgânicos.

Figura 3. Coleta de sedimento superficial com auxílio de draga do tipo van veen.



Fonte: O autor

4.3. Análises laboratoriais

4.3.1. Materiais

A análise de contaminantes orgânicos em matrizes ambientais requer do analista uma série de cuidados durante o preparo de amostra, uma vez que os níveis detectados atingem níveis da ordem de partes por bilhão (ng.g^{-1}). Diante disto, eventuais contaminações das amostras durante as etapas de preparo devem ser conhecidas e monitoradas pelo analista para a obtenção de resultados confiáveis. A etapa de extração dos marcadores moleculares, bem como determinação dos teores de carbono orgânico foram realizados no Laboratório de Avaliação de Contaminantes Orgânicos situado no Instituto de Ciências do Mar-UFC (LACOr-LABOMAr). A granulometria do sedimento superficial foi realizada no Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG) situado no mesmo instituto. A determinação das concentrações dos marcadores moleculares nas amostras foi realizada no *Organic Geochemistry Laboratory* situado no *Woods Hole Oceanographic Institution* (WHOI/USA).

Foram usados sílica-gel (70 - 230 mesh), cobre em pó ($\text{Cu}_{(s)}$) (*Merck*[®]), alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3_{(s)}$) (*Riedel-De Haen*[®]) e sulfato de sódio anidro ($\text{Na}_2\text{SO}_4_{(s)}$) (*Vetec*[®]) para a etapa de purificação dos extratos (*clean-up*). Os adsorventes (sílica-gel e $\text{Al}_2\text{O}_3_{(s)}$) bem como o $\text{Na}_2\text{SO}_4_{(s)}$, foram previamente ativados por 250°C / 24 h, enquanto que o $\text{Cu}_{(s)}$ foi lavado sequencialmente com HCl (0,1 M) e acetona (*Tedia*[®]), sendo armazenado por imersão em hexano (*Tedia*[®]).

Todo o aparato utilizado no laboratório (vidrarias e demais utensílios) foi deixado em banho com detergente Detertec[®] durante 24 horas. Após este tempo, o material foi enxaguado sob água corrente sendo, em seguida, imerso em banho com HCl (5% v/v) por 12 horas. Em seguida, toda a vidraria não volumétrica foi enxaguada com água destilada e seco em estufa (200 °C). Após a secagem, todo o material foi rinsado com solventes utilizados no trabalho para evitar contaminação. Os solventes utilizados no trabalho [(acetona, acetato de etila (EtOAc), diclorometano (DCM) e hexano (Hex)] possuem pureza “GRAU HPLC”, tendo sido adquiridos junto a Tedia[®].

Todas as soluções padrão (quantificação, surrogates e interno) foram obtidos da *AccuStandard*[®]. Os padrões foram organizados da seguinte maneira: solução mix biomarcadores SRM 2266 (Tabela 3) solução mix HPAs (Tabela 4); solução mix de alcanos de n-C10 a n-C38 incluindo os alcanos isoprenóides pristano e fitano (Tabela 5). Os padrões internos (PI) e *surrogate* (PS) usados no controle de qualidade analítico de n-alcanos e biomarcadores de petróleo foram o n-icosano deuterado (n-C20-42) e n-triacontano deuterado (n-C30 d62), respectivamente. Para estudo com HPAs foram usados uma solução mix de HPAs e o fluoranteno d10, respectivamente.

Tabela 3. Biomarcadores, padrões surrogate e interno com suas respectivas razões massa/carga usados neste estudo.

<i>Biomarcadores</i>	<i>m/z</i>	<i>Padrão surrogate</i>
$\alpha\alpha\alpha$ 20R-colestano	217	
$\alpha\beta\beta$ 20R-colestano	218	
17 α (H), 21 β (H)-30-norhopano	191	
$\alpha\alpha\alpha$ 20R 24R-etilcolestano	217	
17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano	191	
17 α (H), 21 β (H)-hopano	191	
17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopano	191	
17 α (H), 21 β (H)-22S-homohopano	191	
$\alpha\beta\beta$ 20R 24S-metilcolestano	218	
$\alpha\beta\beta$ 20R 24R-etilcolestano	218	
n-C20 D42 (Padrão interno)	66	n-C30 D62

Fonte: O autor

*= m/z do pico base

PI=padrão interno

Tabela 4. HPAs parentais e seus homólogos alquilados, padrões surrogates e interno com suas respectivas razões massa/carga usados neste estudo.

<i>anéis</i>	<i>HPAs</i>	<i>m/z</i>	<i>Padrão surrogate</i>	<i>anéis</i>	<i>HPAs</i>	<i>m/z</i>	<i>Padrão surrogate</i>
2	Naftaleno	128	Naftaleno-d8	4	Fluoranteno	202	Criseno-d12
2	2-metilnaftaleno	142		4	Pireno	202	
2	1-metilnaftaleno	142		4	1-metilpireno	216	
2	1,6-dimetilnaftaleno	156		4	Benzo[a]antraceno	228	
2	1,2-dimetilnaftaleno	156		4	trifenileno	228	
2	2,3,5-trimetilnaftaleno	170		4	Criseno	228	
2	Bifenil	154		4	6-metilcriseno	242	
3	Acenaftileno	152	Fenantreno-d10	4	6-etilcriseno	256	Perileno-D12
3	Acenafteno	154		5	Benzo[b]fluoranteno	252	
3	dibenzofurano	168		5	Benzo[k]fluoranteno	252	
3	Fluoreno	166		5	Benzo[e]pireno	252	
3	1-metilfluoreno	180		5	Benzo[a]pireno	252	
3	Dibenzotiofeno	184		5	Perileno	252	
3	4,6-dimetildibenzotiofeno	212		5	Dibenzo[a,h]antraceno	278	
3	Fenantreno	178		6	Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	
3	Antraceno	178		6	Benzo[g,h,i]perileno	276	
3	Carbazol	167		4	Fluoranteno d10 (PI)	212	

Fonte: O autor

*= m/z do pico base

PI=padrão interno

Tabela 5. n-alcenos, padrões surrogates (PS) e padrão interno (PI) com suas respectivas razões massa/carga usados neste estudo.

Alcanos	m/z	Padrão surrogate	HPAs	m/z	Padrão surrogate
n-C10	57	n-C16 D34	n-C24	57	n-C30 D62
n-C11	57		n-C25	57	
n-C12	57		n-C26	57	
n-C13	57		n-C27	57	
n-C14	57		n-C28	57	
n-C15	57		n-C29	57	
n-C16	57		n-C30	57	
n-C17	57		n-C31	57	
Pristano	57		n-C32	57	
n-C18	57		n-C33	57	
Fitano	57		n-C34	57	
n-C19	57		n-C35	57	
n-C20	57		n-C36	57	
n-C21	57		n-C37	57	
n-C22	57		n-C38	57	
n-C23	57		n-C20 D42 (Padrão interno)	66	

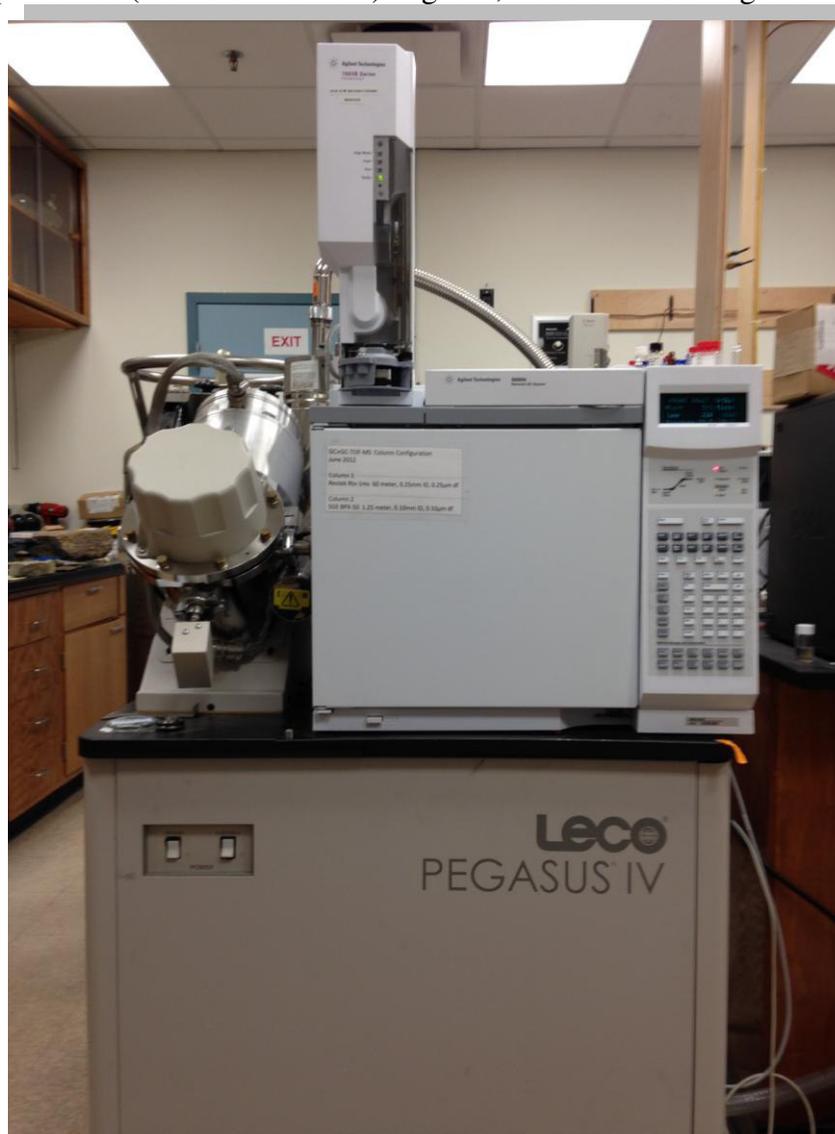
Fonte: O autor

*= m/z do pico base

PI=padrão interno

Foram necessários também a utilização dos seguintes equipamentos durante a etapa experimental: banho ultrassom (Elmasonic modelo E120 H); liofilizador (*Liotop* modelo L101); rotaevaporador (*Fisatom* modelo 550) e centrífuga, bem como todo um aparato de vidrarias auxiliares. A detecção e quantificação dos marcadores moleculares nas amostras de sedimento foi realizada pelo uso de técnicas cromatográficas unidimensionais (GC) e bidimensionais (GCXGC) (Figura 4).

Figura 4. Cromatógrafo gasoso bidimensional acoplado a um espectrômetro de massas por tempo de voo (GCxGC-MS/TOF). Agilent, modelo LECO Pegasus IV.



Fonte: O autor

4.3.2. Extração dos marcadores moleculares

Durante a etapa de extração foram utilizados os seguintes materiais de laboratórios: banho ultrassom (Elmasonic modelo E120 H); liofilizador (*MCC* modelo ABA-5); rotaevaporador (*Fisatom* modelo 801) e vidrarias auxiliares.

Vinte (20) gramas de sedimento liofilizado foram submetidos à extração sólido-líquido com auxílio de ultrassom. As amostras foram fortificadas com concentração conhecida [5,00 mg.L⁻¹] previamente com padrões *surrogates* de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos, isoprenóides e biomarcadores de petróleo) (triacontane d62) e HPAs (solução mix de HPAs deuterados).

O padrão *surrogate* (PS) é um composto orgânico que apresenta natureza físico-química semelhante aos analitos de interesse (CAVALCANTE, 2007). São empregadas na avaliação da eficácia das etapas de extração dos analitos em matrizes analíticas complexas. O percentual de recuperação do PS nas amostras é obtido através da razão da concentração adicionada no início da etapa extração e obtida ao final do processo (LANÇAS, 2004).

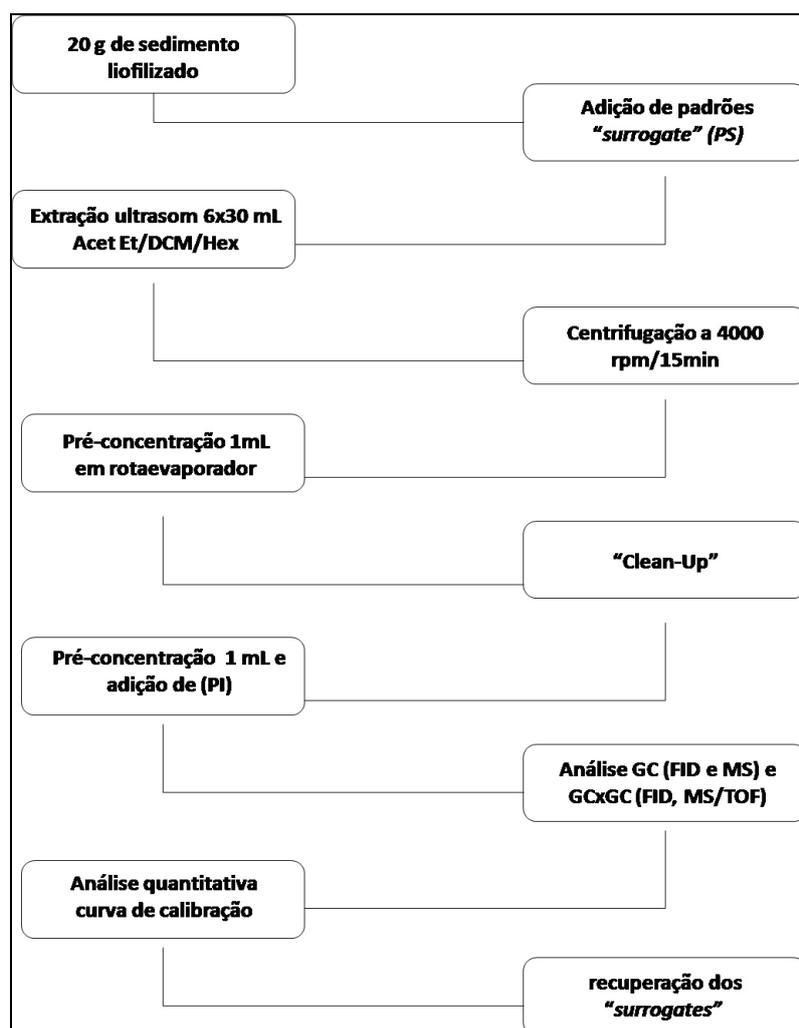
A extração dos analitos nas amostras obedeceu a seguinte sequência de mistura de solventes baseados em seus índices eluotrópicos:

1. 30 mL de acetona;
2. 30 mL de EtOAc /acetona (1:1);
3. 30 ml de EtOAc;
4. 30 mL de diclorometano/ EtOAc (1:1);
5. 30 mL de DCM; 30 mL de Hex/DCM (1:1);
6. 30 mL de Hex

Cada mistura de solvente foi deixada no ultrassom por 20 minutos. Em seguida, as frações foram homogeneizadas em balão volumétrico, centrifugadas e pré-concentradas até 1 mL utilizando um sistema rota – evaporador (temperatura ambiente).

O fluxograma de extração/análise de marcadores moleculares em amostras de sedimento superficial pode ser visualizado na Figura 5.

Figura 5. Fluxograma do método de extração e análise cromatográfica dos marcadores moleculares em sedimento.



Fonte: O autor

A etapa de *clean-up* em estudos ambientais é de extrema importância para redução de interferentes presentes na matriz analítica (LANÇAS, 2004). O experimento foi conduzido em colunas de vidro de 50 cm de comprimento por 1 cm de diâmetro interno (Figura 6a e 6b). Os adsorventes usados nesta etapa (sílica gel, alumina e sulfato de sódio anidro) foram previamente ativados em estufa (200°C/12h). Também foi usado cobre (s) em pó imerso em HCl 0,1M para remoção de eventuais interferentes sulfurados presentes nas amostras. A construção da coluna de *clean-up* seguiu-se a técnica de "slurry" (suspensão da fase estacionária em solvente) seguindo a ordem de preenchimento (Figura 6a e 6b) (CAVALCANTE, 2008):

1. 8,0 gramas de sílica gel ($\text{SiO}_{2(s)}$);
2. 4,0 gramas de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$);
3. 0,5 g de cobre (s);
4. 3,0 mL de sulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$).

Figura 6. Colunas de clean-up início (a) e após a eluição dos marcadores moleculares em sedimento superficial.



a.



b.

Fonte: O autor

Em seguida, foi adicionado à coluna o extrato obtido na etapa de extração sendo em seguida eluídos de acordo com a ordem de polaridade das frações (CAVALCANTE, 2008):

Fração 1 (F1) - Adicionar 40 ml de hexano (apolar)

Fração 2 (F2) - 25 ml de hexano/DCM (3:1)

30 ml de hexano/DCM (1:1) (polaridade intermediária)

15 ml de hexano/DCM (1:2)

Após o recolhimento das frações F1 e F2 em balões volumétricos, os extratos foram novamente pré-concentrados em rota-evaporador seguido por fluxo de N₂ até volume de 1 mL.

3.3.3. Controle de qualidade analítico na determinação dos níveis de marcadores moleculares.

Foi realizado um criterioso programa analítico a fim de proporcionar uma melhor eficiência na identificação e quantificação dos marcadores moleculares monitorados no estudo. Foram definidas figuras de mérito analítico como faixa linear de trabalho, precisão (repetibilidade), exatidão (% recuperação), seletividade, bem como linearidade, limite de detecção e quantificação para garantir maior confiabilidade nos resultados. A análise dos compostos por GC-MS foi baseada no tempo de eluição (retenção) de cada analito em relação a um padrão análogo na coluna cromatográfica. Os compostos foram identificados através dos tempos de retenção, fragmentos massa/carga (m/z) e seus respectivos perfis de fragmentação obtidos através de consulta da biblioteca NIST05. Inicialmente foi realizada uma varredura na amostra (modo “SCAN”) com o intuito de obter os tempos de retenção dos compostos retidos na coluna cromatográfica utilizando as condições cromatográficas evidenciadas na Tabela 6. Uma vez de posse dessas informações (tempo de retenção) foi realizada uma nova corrida cromatográfica, dessa vez no modo “SIM” (monitoramento de íon selecionado), a fim de obter uma maior sensibilidade analítica e uma melhor resolução na separação dos compostos monitorados na análise.

Tabela 6. Condições cromatográficas de análise dos marcadores moleculares usando cromatografia gasosa.

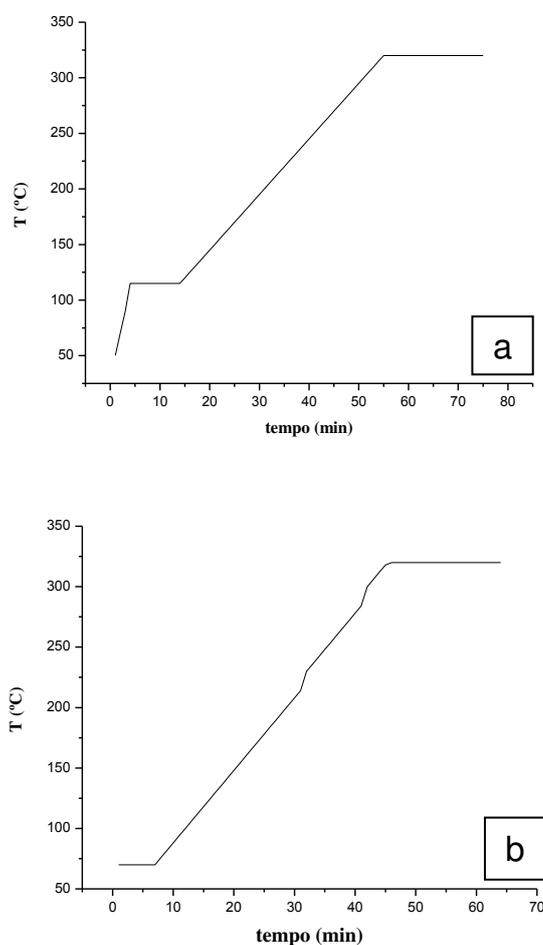
GC	GCXGC
Temperatura do injetor: 300°C	Temperatura do injetor: 300 °C
Temperatura inicial da coluna: 50°C	Temperatura da coluna: 50°C
Temperatura da interface (MS): 300°C	Temperatura do detector: 320°C
Modo de fluxo de controle da FM: Velocidade linear	Modo de fluxo de controle da FM: Velocidade linear
Fluxo da FM (He): 1.3 ml/min	Fluxo da FM (H ₂): 1.3 ml/min
Modo de injeção: <i>splitless</i>	Modo de injeção: <i>splitless</i>
Volume de injeção: 2µL	Volume de injeção: 1µL
Fase estacionária: DB5 (60 m, 0.25 mm, 0.25 µm)	Fase estacionária: 1ª dimensão: Restek Rxi-1ms (60 m, 0.25 mm, 0.25 µm) 2ª dimensão: SGE BPX-50 (1,25 m, 0,1 mm, 0,1 µm)

Fonte: O autor

A fração F1 (alifáticos) contendo *n*-alcanos e biomarcadores, bem como os isoprenóides pristano e fitano foram analisadas preliminarmente usando cromatógrafo gasoso (modelo *Agilent* 7890A) acoplado a detector por ionização por chama (GC-FID), sendo os níveis quantificados através de um GC acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS). A análise qualitativa da mistura complexa não resolvida (MCNR), foi realizada preliminarmente por cromatografia gasosa bidimensional (modelo *Agilent* 7890A usando como detectores ionização por chama (GCxGC-FID) sendo os analitos confirmados através de análise em GC acoplado a um espectrômetro de massas por tempo de voo (GCxGC-MS/TOF); ambos instrumentos equipados com amostrador automático modelo 7638B series da *Agilent* (Figura 4).

A fração F2 (HPAs) foi analisada usando GC-MS. As condições de análise usadas podem ser visualizadas na Tabela 6. As rampas de aquecimento usadas nos sistemas cromatográficos podem ser visualizadas na Figura 7a e 7b.

Figura 7. Rampa de aquecimento para separação dos marcadores moleculares por a. (GC-MS) e GCxGC-MS/TOF) e b (GC-FID e GCxGC/FID).



Fonte: O autor

4.3.4. Análise de Componente Principal (PCA).

A PCA consiste em reordenar um conjunto de variáveis em duas novas componentes principais que se correlacionam entre si. As componentes principais apresentam uma combinação linear de todas as variáveis parentais, independentes entre si, sendo estimado com o propósito de reter, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados (MARTINS, 2005).

Esta técnica pode ser utilizada para geração de índices e agrupamento de indivíduos. Estas novas coordenadas geradas são os resultados das combinações lineares das variáveis originais e são representadas sobre eixos ortogonais, sendo obtidas em ordem decrescente de variância. Devido à ortogonalidade dos eixos, as componentes principais não se correlacionam (BERTHOUEX, 2002). A função do fator de análise elementar é determinar o número de fatores comuns e sua respectiva carga fatorial. O fator de *score* ou *loading* obtido para cada variável, gerado pelo PCA, representa o grau de significância estatística. A PCA foi realizada pelo software livre R.

4.4. Caracterização textural da matriz sedimentar

A análise granulométrica das amostras de sedimento superficial coletadas na zona costeira de Fortaleza foi realizada pelo método do peneiramento úmido, onde foram usadas 100g de amostra seca (60°C) e homogeneizada segundo metodologia proposta por Suguio (1973) (Figura 8). Foram determinados os percentuais (%) da fração arenosa (diâmetro > 0,062mm), bem como da fração de finos (silte + argila) (diâmetro < 0,062 mm).

Figura 8. Amostras de sedimento superficial usadas para análise granulométrica.



Fonte: O autor

O teor de carbono orgânico (% C_{org}) nas amostras foi determinado através de método volumétrico de oxidação por via-úmida (WALKLEY-BLACK modificado) (Figura 9). O percentual de carbonato de cálcio (% CaCO_{3(s)}) nas amostras de sedimento foi mensurado segundo o método do calcímetro de Bernard (LAMAS *et al.*, 2005).

Figura 9. Análise de carbono orgânico (%CO) nas amostras de sedimento superficial da zona costeira de Fortaleza segundo método WALKLEY-BLACK.



Fonte: O autor

4.5. Razões diagnóstico para estimativa de fontes de marcadores moleculares na zona costeira de Fortaleza - CE

Para estimativa de fontes de marcadores moleculares baseados segundo razões diagnóstico para alifáticos (n-alcanos e isoprenóides) e HPAs listados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7. Razões diagnóstico usados para estimativa de fontes de alifáticos (n-alcanos e isoprenóides) na zona costeira de Fortaleza-CE.

<i>Alifáticos</i>	<i>Razão</i>	<i>Fontes</i>
Pri/Fit	~ 1.0	Poluição por óleo in natura
Pri/n-C17	> 1.0	Óleo cru recente
Fit/n-C18	> 1.0	Óleo cru recente
RTA	> 1.0	Terrígenas
	< 1.0	Marinhas
IPC	> 1.0	Naturais
	< 1.0	Antrópicas (petróleo)
$\alpha\beta$ C31 22S/(22R+22S)	-	Óleo in natura
C29 $\alpha\beta$ / C30 $\alpha\beta$	-	Óleo in natura

Fonte: Venturini *et al.*, 2015 modificado.

Tabela 8. Razões diagnóstico usados para estimativa de fontes de HPAs na zona costeira de Fortaleza-CE.

HPAs	Razão	Fontes
\sum HPAs (2-3) / (4-6) anéis	> 1.0	Petrogênica
	< 1.0	Pirolítica
ant / \sum HPA178	< 0.10	Óleo
	> 0.10	Combustão
Fl / \sum HPA202	< 0.40	Óleo cru
	0.40 – 0.50	Combustão (combustíveis fósseis)
	> 0.50	Combustão de biomassa vegetal
BeA / \sum HPA228	< 0.20	Óleo
	0.20 – 0.35	Óleo in natura (Combustão)
	> 0.35	Combustão
Ind / \sum HPA276	< 0.20	Óleo in natura
	0.20 – 0.50	Derivados (combustíveis)
	> 0.50	Combustão
% Per / \sum HPAs	> 10%	Fontes terrestres

Fonte: Venturini *et al.*, 2015 modificado.

Legenda: ant = Antraceno; Fl = Fluoranteno; BeA = Benzo[a,h]antraceno; Ind = Indeno[1,2,3-cd]pireno; Per = Perileno.

4.5. Parâmetros de avaliação para estimativa do impacto ecológico

Para o estudo de estimativa do impacto ecológico causado por marcadores moleculares na zona costeira de Fortaleza, foram usados guias de qualidade ambiental. Foram usados guias propostos pelos dois principais guias internacionais e o único nacional que atuam na regulação ambiental. São elas: O Conselho de Ministros Canadense para o Meio Ambiente (CCME) e a Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos (NOAA), bem como o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Os critérios de avaliação da qualidade de sedimentos de áreas costeiras, seguindo recomendações do CCME, são estabelecidos segundo três parâmetros: Percentuais de amostras acima do nível de efeito provável ($\% > \text{NEP}$), percentuais de amostras abaixo do padrão de qualidade temporário ($\% < \text{PQT}$) e um patamar intermediário entre essas duas faixas (CCME, 2002).

Seguindo as recomendações da NOAA, também são estabelecidos três parâmetros avaliação: Percentuais de amostras acima do *effect range median* ($\% > \text{ERM}$),

percentuais de amostras abaixo do *effect range low* ($\% < \text{ERL}$) e um patamar intermediário entre essas duas faixas (NOAA, 1995).

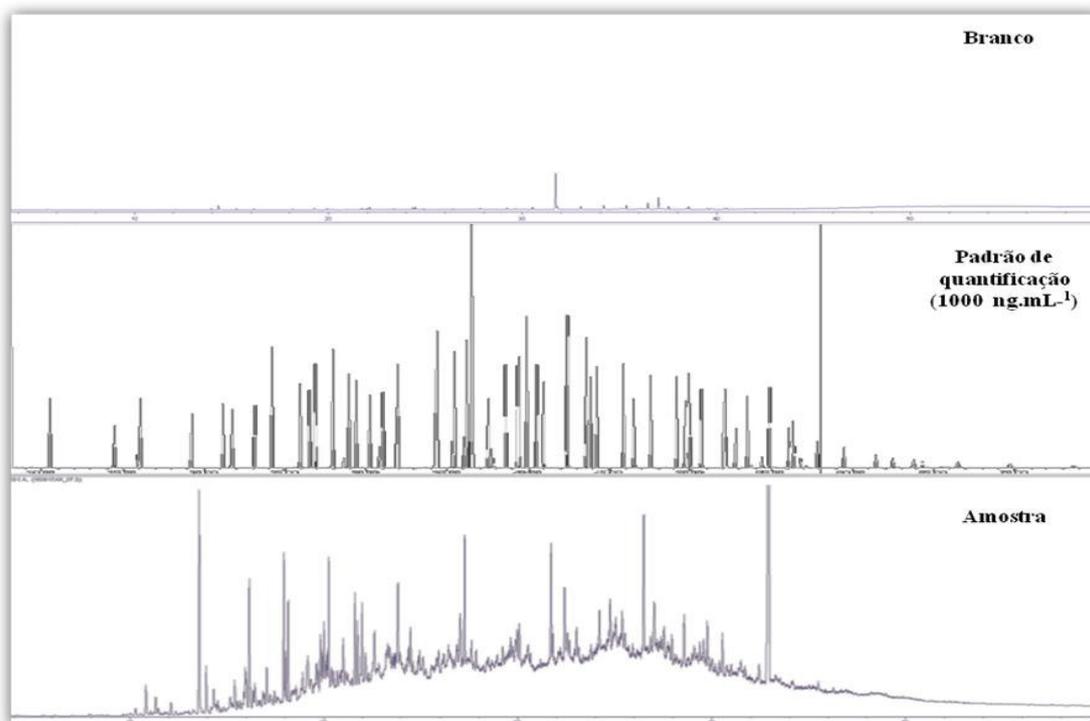
Seguindo as recomendações do CONAMA para avaliação da qualidade ambiental de sedimentos de áreas dragadas, são estabelecidos três parâmetros de avaliação: Percentuais de amostras acima do nível II ($\% > \text{II}$), percentuais de amostras abaixo do nível I ($\% < \text{I}$) e um patamar intermediário entre essas duas faixas (NOAA, 1995).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Controle de qualidade analítico na determinação de marcadores moleculares em sedimentos

5.1.1. Seletividade

Figura 10. Cromatogramas do branco (solvente), padrão analítico e amostra obtidos por GC.



Fonte: O autor

A seletividade de um método cromatográfico indica a capacidade que um método analítico possui em determinar o analito de interesse na presença de interferentes, sendo considerado um parâmetro imprescindível em estudos com amostras ambientais diante da complexidade analítica deste tipo de matriz. A seletividade deve ser assegurada para que outras figuras de mérito analítico, como por exemplo a linearidade, exatidão e precisão, não sejam comprometidas, causando erros nas análises (RIBANI *et al.*, 2004).

Em métodos cromatográficos, uma forma de se avaliar a seletividade é através da utilização de detectores modernos (por exemplo, espectrômetro de massas), que realizam uma comparação espectral entre a amostra e um padrão analítico, indicando assim a presença de um composto puro (VESSMAN *et al.*, 2001). A Figura

10 mostra a comparação dos cromatogramas das amostras do branco, solução padrão e amostra. Como pode ser verificado, não houve co-eluição (sobreposição) de picos, podendo ser observados picos bem resolvidos e com tempos de retenção definidos, mostrando que o método analítico proposto é seletivo na identificação dos analitos de interesse.

5.1.2. Precisão instrumental em função da repetibilidade.

Precisão em um método cromatográfico de análise representa a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes e/ou padrões, sob condições previamente estabelecidas. A precisão é avaliada através da estimativa do desvio padrão absoluto (s) ou coeficiente de variação (CV) (RIBANI *et al.*, 2004). É aplicada em condições específicas de uma análise sendo expressas por meio de ensaios de repetitividade (mesmo laboratório, equipamento, analista e mesmo método) e reprodutibilidade (mesmo método e diferentes laboratórios, analistas, equipamentos) (INMETRO, 2003).

Para avaliar a precisão do método, uma amostra padrão de concentração conhecida ($1,0 \mu\text{g.mL}^{-1}$) foi injetada 9 vezes, sendo quantificada através do método do padrão interno (PI), estando evidenciados os valores calculados para desvio padrão (DP) e coeficiente de variância (%CV) (Tabelas 9, 10 e 11). Agências reguladoras recomendam de 7 a 9 repetições (INMETRO, 2003; ANVISA, 2003).

Como pode ser observado na Tabela 9, o %CV calculado para o método do padrão interno para determinação de HPAs variou de 0,032 - 4,676 %. Para biomarcadores, n-alcenos e isoprenóides o %CV variou de 0,097 - 0,166 % (Tabela 9) e 0,082 - 0,702 % (Tabela 10), respectivamente. Órgãos e agências reguladoras (INMETRO, 2003; ANVISA, 2003) relatam que em métodos de quantificação de análise de traços em sistemas cromatográficos são aceitos valores de % CV de até 20% em análises de contaminantes em matrizes complexas. Diante do exposto, pode-se inferir que o método empregado neste estudo é preciso para determinação dos marcadores moleculares em sedimento.

Tabela 9. Precisão do método de análise pelo uso do método do padrão interno.

<i>HPAs</i>	<i>DP</i>	<i>% CV</i>	<i>HPAs</i>	<i>DP</i>	<i>% CV</i>
naftaleno	0,001	0,249	benzo(e)pireno	0,001	0,098
2-metilnaftaleno	0,001	0,150	benzo(a)pireno	0,003	0,262
1-metilnaftaleno	0,001	0,117	perileno	0,004	0,283
1,6-dimetilnaftaleno	0,001	0,085	dibenzo(a,h)antraceno	0,003	0,206
1,2-dimetilnaftaleno	0,000	0,075	indeno(1,2,3-cd)pireno	0,003	0,225
2,3,5-trimetilnaftaleno	0,001	0,093	benzo(g,h,i)perileno	0,005	0,314
bifenil	0,001	0,100	C1-naftaleno	0,005	1,029
acenaftileno	0,001	0,090	C2-naftaleno	0,001	0,085
acenafteno	0,001	0,100	C3-naftaleno	0,008	1,165
dibenzofuran	0,001	0,104	C4-naftaleno	0,036	4,382
fluoreno	0,001	0,103	C1-fluoreno	0,000	0,032
1-metilfluoreno	0,001	0,102	C2-fluoreno	0,042	4,660
dibenzotiofeno	0,001	0,102	C3-fluoreno	0,031	3,157
4,6-dimetildibenzotiofeno	0,001	0,091	C1-dibenzotiofeno	0,017	1,870
fenantreno	0,001	0,094	C2-dibenzotiofeno	0,008	0,799
antraceno	0,001	0,097	C3-dibenzotiofeno	0,023	2,209
carbazol	0,001	0,156	C4-dibenzotiofeno	0,050	4,676
1-metilfenantreno	0,001	0,133	C1-fenantreno	0,004	0,380
9-etil-10-metilfenantreno	0,002	0,169	C2-fenantreno	0,009	0,906
fluoranteno	0,001	0,083	C3-fenantreno	0,001	0,091
Pireno	0,002	0,225	C4-fenantreno	0,037	3,235
1-metilpireno	0,001	0,132	C1-pireno	0,010	0,946
benzo(a)antraceno	0,001	0,084	C2-pireno	0,020	1,746
trifenileno	0,001	0,091	C3-pireno	0,052	4,387
criseno	0,001	0,094	C4-pireno	0,019	1,514
6-metilcriseno	0,001	0,100	C1-criseno	0,001	0,098
6-etilcriseno	0,001	0,092	C2-criseno	0,009	0,742
benz(b)fluoranteno	0,002	0,157	C3-criseno	0,048	3,586

Fonte: O autor

Tabela 10. Precisão do método de análise de biomarcadores pelo do método do padrão interno.

<i>Biomarcadores</i>	<i>DP</i>	<i>%CV</i>
aaa-colestano	0,002	0,132
abb-colestano	0,002	0,134
17a(H)21B(H)-30-norhopano	0,002	0,104
aaa-20R,24R-etilcolestano	0,002	0,118
17a(H)-22.29.30-trisnorhopano	0,002	0,119
17a(H)21B(H)-hopano	0,002	0,112
17a(H)21B(H)-22R-homohopano	0,002	0,122
17a(H)21B(H)-22S-homohopano	0,002	0,136
aBB20R24S-metilcolestano	0,001	0,097
aBB20R24R-etilcolestano	0,002	0,166

Fonte: O autor

Tabela 11. Precisão do método de análise de n-alcenos através do método do padrão interno.

<i>Alcanos</i>	<i>DP</i>	<i>%CV</i>	<i>Alcanos</i>	<i>DP</i>	<i>%CV</i>
n-C10	0,000	0,155	n-C24	0,002	0,152
n-C11	0,001	0,199	n-C25	0,002	0,153
n-C12	0,003	0,702	n-C26	0,002	0,151
n-C13	0,002	0,395	n-C27	0,001	0,095
n-C14	0,002	0,290	n-C28	0,001	0,095
n-C15	0,002	0,291	n-C29	0,001	0,098
n-C16	0,002	0,199	n-C30	0,001	0,100
n-C17	0,001	0,113	n-C31	0,001	0,082
pristano	0,002	0,217	n-C32	0,001	0,094
n-C18	0,001	0,095	n-C33	0,002	0,156
fitano	0,002	0,218	n-C34	0,003	0,158
n-C19	0,002	0,176	n-C35	0,002	0,141
n-C20	0,002	0,162	n-C36	0,003	0,149
n-C21	0,001	0,093	n-C37	0,005	0,280
n-C22	0,001	0,101	n-C38	0,005	0,262
n-C23	0,002	0,135			

Fonte: O autor

5.1.3. Faixa linear de trabalho (curva de calibração), limite de detecção e quantificação

A linearidade é a resposta obtida em função da concentração do analito, a qual deve ser estudada em um intervalo de concentração apropriado através da construção de curvas de calibração. Os padrões internos usados no estudo foram fluoranteno-d10 para os HPAs, alcanos e biomarcadores, respectivamente. Para a determinação dos níveis de HPAs e alcanos nas amostras foram preparadas curvas de calibração em 6 diferentes concentrações, incluindo a origem: 0; 100; 250; 500; 1000 e 5000 ng.mL⁻¹. Para os biomarcadores a faixa adotada foi de 0; 0,33; 1,65; 3,31; 6,62; 13,24; 33,1 ug.mL⁻¹. A Tabela 12 (biomarcadores), Tabela 13 (n-alcanos) e Tabela 14 (HPAs) mostram os coeficientes de correlação (*R*), bem como as razões massa/carga, os tempos de retenção e a faixa linear de trabalho de todos os analitos monitorados neste estudo.

Valores de coeficiente de correlação $R > 0,90$ são aceitáveis (INMETRO, 2003). BRITO (2003) afirma que, em estudos de avaliação do controle de qualidade analítico em sistemas cromatográficos, valores que se encontram no intervalo $0,91 < R < 0,99$ possuem forte correlação com a respectiva equação da reta.

Tabela 12. Linearidade para os biomarcadores monitorados neste estudo.

<i>Biomarcadores</i>	<i>m/z</i>	<i>Tr (min)</i>	<i>R</i>	<i>Faixa de linear (ng/mL)</i>
aaa-colestano	217	54,36	0,99	0-13,240
abb-colestano	218	53,70	0,99	0-13,240
17a(H)21B(H)-30-norhopano	191	57,78	0,94	0-13,240
aaa-20R,24R-etilcolestano	217	57,13	0,98	0-13,240
17a(H)-22.29.30-trisnorhopano	191	55,76	0,97	0-13,240
17a(H)21B(H)-hopano	191	59,21	0,97	0-13,240
17a(H)21B(H)-22R-homohopano	191	61,64	0,94	0-13,240
17a(H)21B(H)-22S-homohopano	191	61,33	0,94	0-13,240
aBB20R24S-metilcolestano	218	55,29	0,99	0-13,240
aBB20R24R-etilcolestano	218	56,39	0,99	0-13,240

Fonte: O autor

m/z= razão massa carga monitorada

R= Coeficiente de correlação

Tr= Tempo de retenção

O limite de detecção (LD) corresponde à quantidade mínima detectada em um sistema analítico, diferenciando com certo nível de confiança do ruído do sistema (LANÇAS, 2004). O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor quantidade

de analito que pode ser quantificada com exatidão e com uma fidelidade determinada aceitável (LANÇAS, 2004). RIBANI *et al.* (2004) sugerem que o LD pode ser obtido através de método visual, relação sinal-ruído e segundo parâmetros da curva analítica, sendo o último recomendado quando usado técnicas cromatográficas. Diante disto, o método adotado neste trabalho foi baseado em parâmetros da curva analítica seguindo recomendações da ANVISA (2003), estando de acordo com as equações 1 e 2.

$$LD = 3,3 \times s/S \dots\dots\dots (1)$$

$$LQ = 10 \times s/S \dots\dots\dots (2)$$

Onde: *s* = Estimativa do desvio padrão da resposta.

S = Coeficiente angular da reta.

O LD variou de 0,538 – 8,579 ng.g⁻¹ para os biomarcadores; 2,155 – 6,147 ng.g⁻¹ para os n-alcenos e 7,214 – 9,597 ng.g⁻¹ para os HPAs. Os LQ variaram de 1,631 – 25,997 ng.g⁻¹ para os biomarcadores; 6,531 – 18,628 ng.g⁻¹ para os n-alcenos e 21,860 – 29,082 ng.g⁻¹.

Tabela 13. Linearidade para os n-alcenos monitorados neste estudo.

<i>n</i> -alcenos	<i>m/z</i>	<i>Tr</i> (min)	<i>R</i>	Faixa de linear (ng/mL)	<i>n</i> -alcenos	<i>m/z</i>	<i>tr</i> (min)	<i>R</i>	Faixa de linear (ng/mL)
n-C10	57	8,17	0,99	0-500	n-C24	57	45,83	0,99	0-500
n-C11	57	10,52	0,99	0-500	n-C25	57	47,49	0,99	0-500
n-C12	57	14,68	0,99	0-500	n-C26	57	49,06	0,99	0-500
n-C13	57	19,07	0,99	0-500	n-C27	57	50,59	0,99	0-500
n-C14	57	23,03	0,99	0-500	n-C28	57	52,05	0,99	0-500
n-C15	57	26,38	0,99	0-500	n-C29	57	53,50	0,99	0-500
n-C16	57	29,28	0,99	0-500	n-C30	57	54,84	0,99	0-500
n-C17	57	31,87	0,99	0-500	n-C31	57	56,21	0,99	0-500
pristano	57	31,97	0,99	0-500	n-C32	57	57,71	0,99	0-500
n-C18	57	34,24	0,99	0-500	n-C33	57	59,40	0,99	0-500
fitano	57	34,39	0,99	0-500	n-C34	57	61,35	0,99	0-500
n-C19	57	36,42	0,99	0-500	n-C35	57	63,64	0,99	0-500
n-C20	57	38,51	0,99	0-500	n-C36	57	66,30	0,99	0-500
n-C21	57	40,59	0,99	0-500	n-C37	57	69,57	0,99	0-500
n-C22	57	42,34	0,99	0-500	n-C38	57	73,43	0,99	0-500
n-C23	57	44,12	0,99	0-500					

Fonte: O autor
m/z= razão massa carga monitorada
R= Coeficiente de correlação
Tr= Tempo de retenção

Tabela 14. Figuras de méritos analíticos do método cromatográfico por GC-MS para os HPAs parentais e seus homólogos alquilados.

HPAs	m/z	tr	R	Faixa linear (ng/mL)	HPAs	m/z	tr	R	Faixa linear (ng/mL)
naftaleno	128	16,256	0,99	0-500	benzo(e)pireno	252	55,075	1,00	0-500
2-metilnaftaleno	142	21,321	0,99	0-500	benzo(a)pireno	252	55,991	1,00	0-500
1-metilnaftaleno	142	21,848	0,99	0-500	Perileno	252	56,277	0,99	0-500
1,6-dimetilnaftaleno	156	26,025	0,99	0-500	dibenzo(a,h)antraceno	252	56,684	0,99	0-500
1,2-dimetilnaftaleno	156	27,146	1,00	0-500	indeno(1,2,3-cd)pireno	278	62,171	0,97	0-500
2,3,5-trimetilnaftaleno	170	30,236	0,99	0-500	benzo(g,h,i)perileno	276	62,520	0,98	0-500
bifenil	154	24,277	1,00	0-500	C1-naftaleno	276	64,200	1,00	0-500
acenaftileno	152	27,146	1,00	0-500	C2-naftaleno	142	21,321	0,99	0-500
acenafteno	154	27,997	1,00	0-500	C3-naftaleno	156	24,363	0,99	0-500
dibenzofuran	168	29,366	0,99	0-500	C4-naftaleno	170	29,722	0,99	0-500
fluoreno	166	31,120	1,00	0-500	C1-fluoreno	184	36,129	0,99	0-500
1-metilfluoreno	180	34,264	0,99	0-500	C2-fluoreno	180	35,604	1,00	0-500
dibenzotiofeno	184	35,543	1,00	0-500	C3-fluoreno	194	35,293	1,00	0-500
4,6-dimetildibenzotiofeno	212	39,999	1,00	0-500	C1-dibenzotiofeno	208	42,430	1,00	0-500
fenantreno	178	36,280	1,00	0-500	C2-dibenzotiofeno	198	36,150	1,00	0-500
antraceno	178	36,527	1,00	0-500	C3-dibenzotiofeno	212	42,439	1,00	0-500
carbazol	167	37,789	0,99	0-500	C4-dibenzotiofeno	226	44,566	1,00	0-500
1-metilfenantreno	192	39,492	0,99	0-500	C1-fenantreno	240	44,566	1,00	0-500
9-etil-10-metilfenantreno	220	43,831	0,99	0-500	C2-fenantreno	192	40,407	1,00	0-500
fluoranteno	202	42,543	1,00	0-500	C3-fenantreno	206	40,407	1,00	0-500
pireno	202	43,727	1,00	0-500	C4-fenantreno	220	40,407	1,00	0-500
1-metilpireno	216	46,442	1,00	0-500	C1-pireno	234	44,566	1,00	0-500
benzo(a)antraceno	228	49,788	0,99	0-500	C2-pireno	216	44,566	1,00	0-500
trifenileno	228	49,832	0,99	0-500	C3-pireno	230	48,284	1,00	0-500
Criseno	228	49,935	0,99	0-500	C4-pireno	244	47,091	1,00	0-500
6-metilcriseno	242	52,045	0,99	0-500	C1-criseno	258	54,684	1,00	0-500
6-etilcriseno	256	52,789	1,00	0-500	C2-criseno	242	53,537	0,99	0-500
benz(b)fluoranteno	252	54,894	1,00	0-500	C3-criseno	256	54,670	0,99	0-500

Fonte: O autor

m/z= razão massa carga monitorada

R= Coeficiente de correlação

Tr= Tempo de retenção

5.1.4. Ensaios de recuperação para verificar a exatidão

A recuperação é definida como a razão entre a quantidade do analito de interesse, presente ou adicionada na matriz analítica, sendo usada para avaliar a eficiência do método de extração (THOMPSON *et al.*, 1999). Os percentuais de recuperação (% rec) neste estudo foram avaliados segundo através do uso de padrões *surrogate* (PS). Concentrações conhecidas dos PS ($5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) naftaleno d8, fenantreno d10, criseno d12 e perileno d12 (HPAs) e triacontane d62 (n-alcanos e biomarcadores) foram adicionadas as amostras no início do processo de extração com o objetivo de minimizar erros na determinação dos níveis de marcadores moleculares nas amostras de sedimento.

Os % rec dos PS de HPAs deuterados variaram de 0,14 - 232,07% (média 64,427 %). Já para o triacontane d62 o %rec variou de 59,23 - 268,52% (média de 126,295 %) (Tabela 15). Os intervalos aceitáveis de % rec para análise de traços geralmente estão entre 70 - 120% (RIBANI *et al.*, 2004). No entanto, em matrizes analíticas complexas, como é o caso de matrizes analíticas ambientais, esta faixa pode variar dentro de intervalos aceitáveis de 50 - 120% (RIBANI *et al.*, 2004).

Tabela 15. Percentuais de recuperação (%rec) para os PS nas amostras analisadas.

<i>Compostos</i>	<i>PM1</i>	<i>PM2</i>	<i>PM3</i>	<i>PM4</i>	<i>PM5</i>	<i>PM6</i>
<i>Nafit d8</i>	9,99	77,26	111,99	121,54	23,53	109,99
<i>Fen d10</i>	62,18	100,20	100,95	57,61	114,45	72,28
<i>Cri d12</i>	51,79	76,85	63,12	1,19	80,53	74,19
<i>Peril d12</i>	18,63	25,48	23,18	0,14	25,41	25,98
<i>Triac d62</i>	91,89	63,23	118,51	122,96	129,10	136,56

Fonte: O autor.

Legenda: PM = Porto do Mucuripe

<i>Compostos</i>	<i>PC1</i>	<i>PC2</i>	<i>PC3</i>	<i>PC4</i>	<i>PC6</i>	<i>PC5</i>	<i>PC7</i>	<i>PC8</i>	<i>PC9</i>	<i>PC10</i>	<i>PC11</i>	<i>PC12</i>	<i>PC13</i>	<i>PC14</i>
<i>Nafit d8</i>	81,47	68,47	96,50	12,49	97,69	49,34	52,03	98,08	100,88	3,00	13,17	232,07	23,40	64,20
<i>Fen d10</i>	93,91	68,72	94,03	73,10	106,92	96,97	159,98	90,21	115,14	30,02	77,08	191,94	95,24	86,52
<i>Cri d12</i>	29,45	19,94	20,06	25,26	23,07	21,96	39,86	22,80	36,07	29,38	20,84	58,58	3,97	1,09
<i>Peril d12</i>	72,60	54,20	65,05	59,10	74,57	70,46	116,44	58,98	92,95	11,15	56,24	160,53	41,13	67,42
<i>Triac d62</i>	148,21	103,77	120,15	113,86	174,63	167,38	130,20	112,08	161,85	59,23	98,20	268,52	73,16	132,42

Fonte: O autor.

Legenda: PC = Plataforma Continental.

<i>Compostos</i>	<i>P0</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>P3</i>	<i>S0</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>
<i>Nafit d8</i>	75,84	70,47	26,71	75,87	3,86	180,39	124,50	119,95
<i>Fen d10</i>	66,61	126,70	41,09	161,22	69,69	148,58	131,26	106,50
<i>Cri d12</i>	15,74	20,64	4,17	33,39	5,66	24,29	24,12	16,48
<i>Peril d12</i>	39,30	59,32	17,38	93,35	27,01	107,34	63,18	47,50
<i>Triac d62</i>	69,14	108,70	82,33	87,20	86,17	57,31	131,58	116,04

Fonte: O autor.

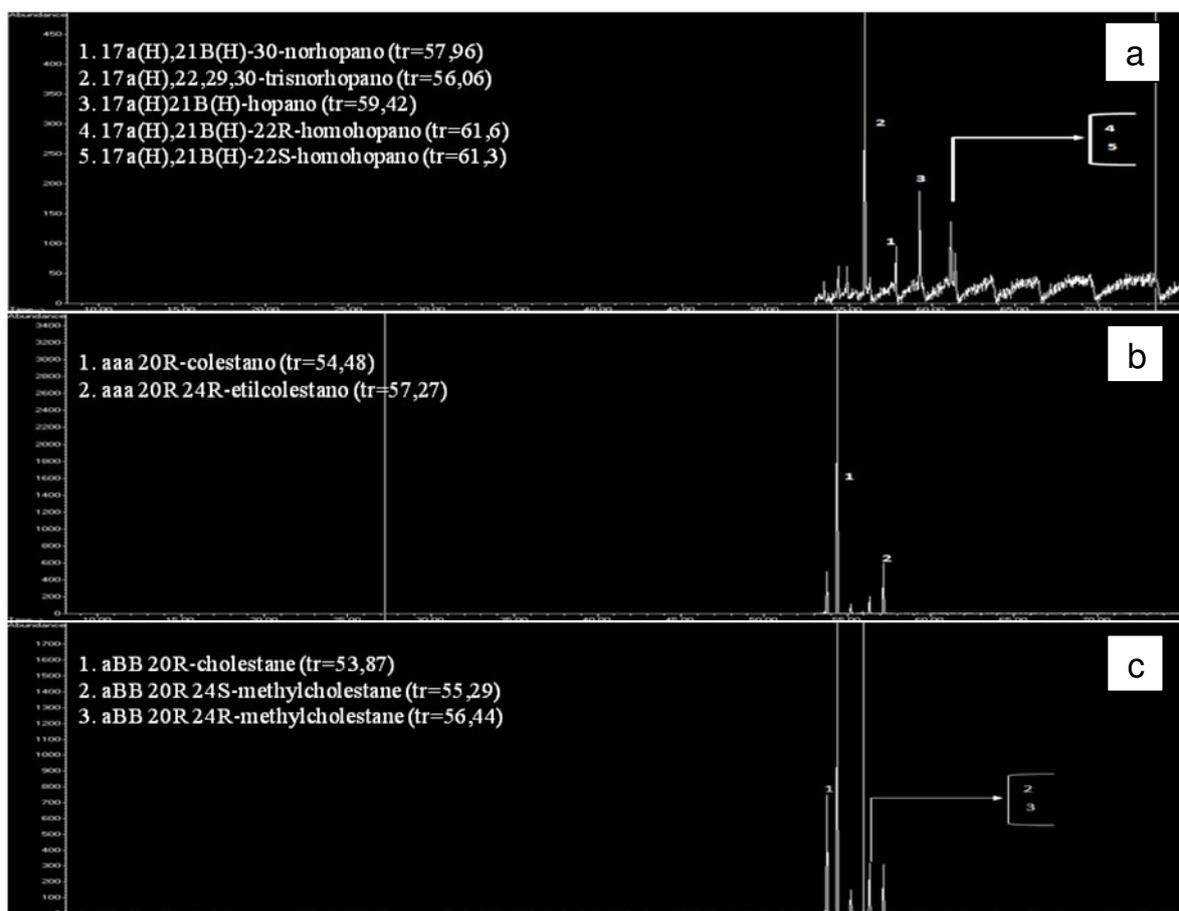
Legenda: P = Estuário do rio Ceará; S = Estuário do rio Cocó

5.2. Dispersão ambiental e estimativa de fontes de marcadores moleculares na zona costeira de Fortaleza

5.2.1. Biomarcadores de petróleo

O somatório dos biomarcadores de petróleo (Σ biom) quantificados na zona costeira de Fortaleza variou de 43,65 - 782723,92 ng.g⁻¹ (Tabelas 25, 26 e 27 – Material Suplementar). A série de hopanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217 e 218) foi detectada utilizando o modo “SIM” pela análise por GC-MS (Figura 11).

Figura 11. Cromatogramas dos fragmentos (m/z) a. 191, b. 217 e c. 218 da fração F1 do ponto PM6 obtido pelo modo “SIM” pela análise por GC-MS.



Fonte: O autor

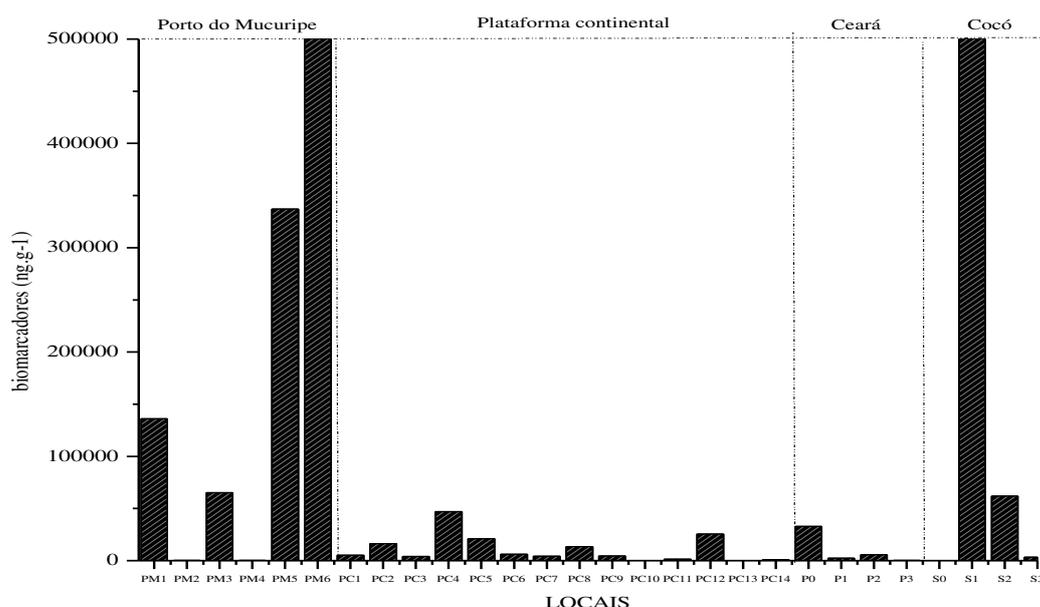
A distribuição de biomarcadores (hopanos e esteranos) seguiu de C27 a C31, com predominância dos hopanos C29 e C30. Foram detectadas também hopanos do tipo 17 β (H),21 β (H) com cadeias carbônicas C29 e C30, indicando origem microbiana (ROSSI, 2010). Foram detectados níveis elevados do composto C31 com

configuração estereoisomérica “22S” (161917,63 ng.g⁻¹) (Tabela 27 - Material Suplementar) em relação ao isômero “22R”.

As maiores concentrações para o Σ biom foram observados nos pontos S1 e S2 no estuário do rio Cocó e nos pontos PM5 e PM6 situados no porto do Mucuripe (Figura 12), tendo destaque para os níveis detectados para os compostos 17 α (H)21 β (H)-30-norhopano (234647,71 ng.g⁻¹) e 17 α (H)21B(H)-22R-homohopano (38249,98 ng.g⁻¹) e 17 α (H)21B(H)-22S-homohopano (74074,28 ng.g⁻¹) (Tabela 25 - Material Suplementar).

Segundo MADUREIRA (2002), hopanos que apresentam formas isoméricas do tipo “ $\alpha\beta$ ” e “22R/22S” são termodinamicamente estáveis, constituindo num forte indicativo de contaminação por óleo no ambiente. O mesmo foi verificado por Rossi (2010) que, em sedimentos recentes, atribuiu à presença de hopanos com configuração do tipo 17 α (H),21 β (H) como forte evidência de contaminação por combustíveis fósseis e seus derivados. Isômeros do tipo 17 β (H),21 β (H) são também encontrados em óleos antigos (xisto), bem como organismos vivos que sofreram pequenas alterações (SEIFERT & MOLDOWAN, 1980). BIEGER *et al.* (1996) detectaram séries isoméricas de nor-hopanos, hopanos e esteranos em amostras contaminadas por óleos lubrificantes, fuligem e motores de embarcação em amostras de sedimento da costa do Canadá.

Figura 12. Níveis de biomarcadores (Σ biom) detectados nas amostras de sedimento superficiais da zona costeira de Fortaleza, CE, Brasil.

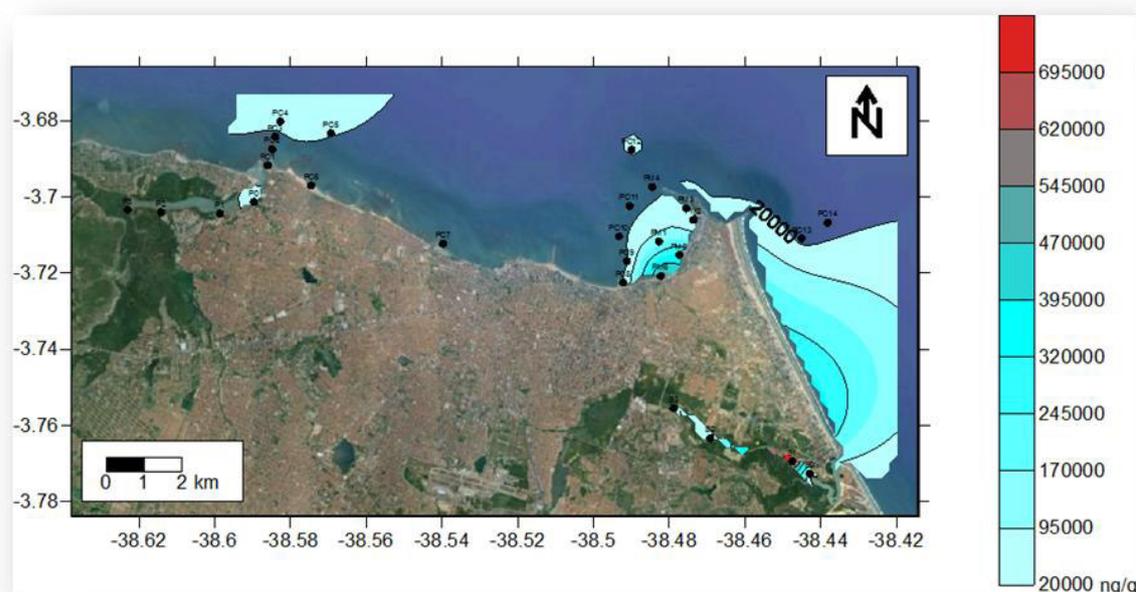


Fonte: O autor.

Razões geoquímicas a partir das concentrações individuais dos isômeros $\alpha\beta\text{C}_{31}22\text{S}$ e $\alpha\beta\text{C}_{31}22\text{R}$, bem como $\text{C}_{29}\alpha\beta$ e $\text{C}_{30}\alpha\beta$ foram usadas a fim de caracterizar resíduos de óleo na zona costeira de Fortaleza. Nas amostras de sedimentos da zona costeira de Fortaleza a razão $\alpha\beta\text{C}_{31}22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$ variaram de nd a 1,00. Para a razão $\text{C}_{29}\alpha\beta/\text{C}_{30}\alpha\beta$ variaram de nd a 2,27 (Tabelas 16 e 17).

Algumas evidências são observadas a fim de caracterizar se uma determinada amostra apresenta resíduos de óleo lubrificante em sua matriz: 1) A presença de MCNR verificada na análise cromatográfica; 2) Elevadas concentrações de hopanos e esteranos comparados à outros sub-produtos de petróleo; 3) Predomínio de biomarcadores de elevado peso molecular, uma vez que durante o processo de refino ocorrem perdas dos compostos mais leves por volatilização; 4) E por fim observa-se uma maior incidência de hopanos de C_{27} a C_{29} de configuração “R/S” bem como hopanos pentacíclicos C_{31} (WANG *et al.*, 2006). Diante do exposto e dos níveis quantificados para o composto $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$, sugere-se a contaminação dos sedimentos analisados por derivados de óleo (óleos lubrificantes) na zona costeira de Fortaleza (Figura 13).

Figura 13. Dispersão ambiental de biomarcadores (Σbiom) na zona costeira de Fortaleza, CE, Brasil.



Fonte: O autor.

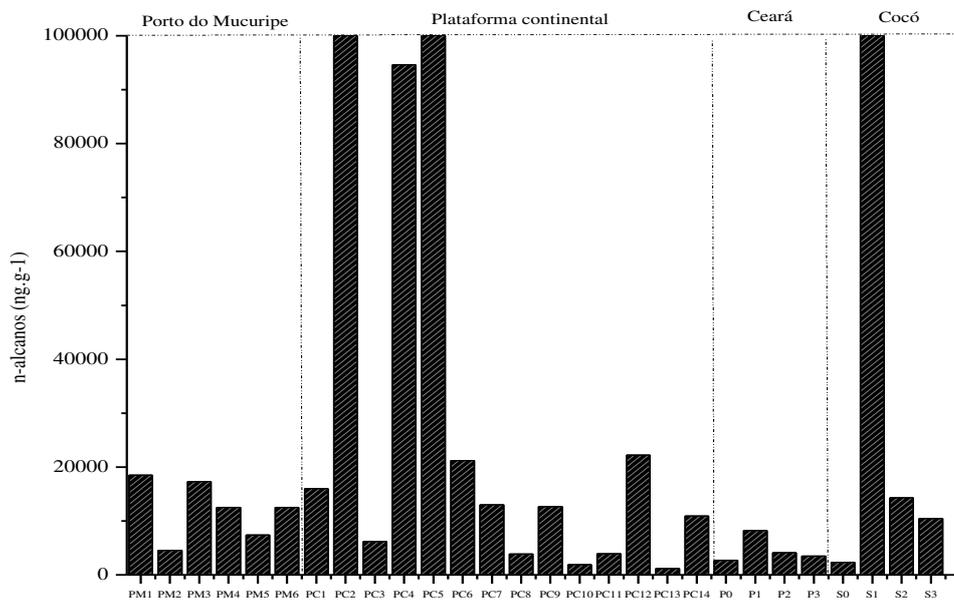
5.2.2. n-alcanos e isoprenóides

Os hidrocarbonetos alifáticos (HA) encontrados em áreas costeiras são originados principalmente de fontes antrópicas, decorrentes de atividades antropogênicas (resíduos de óleo combustível e derivados) e ou fontes biogênicas naturais terrestres (plantas vasculares) e marinhas (fito e zooplâncton). A presença de uma série de n-alcanos em sedimentos superficiais é um importante parâmetro na identificação e ocorrência das fontes de emissão destes compostos para o meio (ABOUL-KASSIM E SIMONEIT, 1996).

Os somatórios dos níveis de n-alcanos variaram 1141,39 - 287642,37 ng.g⁻¹ (Tabela 28, 29 e 30 - Material Suplementar) ao longo da área de estudo. Em todas as amostras analisadas foram detectados níveis de n-alcanos da série de n-C12 até n-C20, tendo destaque os níveis encontrados nos pontos PC6 (35782,87 ng.g⁻¹), PC5 (18063,59 ng.g⁻¹), PC1 (11919,82 ng.g⁻¹) (Tabela 29 – Material Suplementar) e PM6 (6974,9 ng.g⁻¹) (Tabela 28 – Material Suplementar) e S1 (287642,37 ng.g⁻¹) (Tabela 30 – Material Suplementar). O ponto PC1 e PM6 recebem aporte do continente trazido para a zona costeira através do rio Ceará e riacho Macéio, respectivamente. Petróleo e seus derivados de baixo ponto de ebulição (por exemplo, querosene, gasolina e diesel) apresentam predominância de n-alcanos com cadeias carbônicas de 12 até 20 átomos. (MARTINS, 2004).

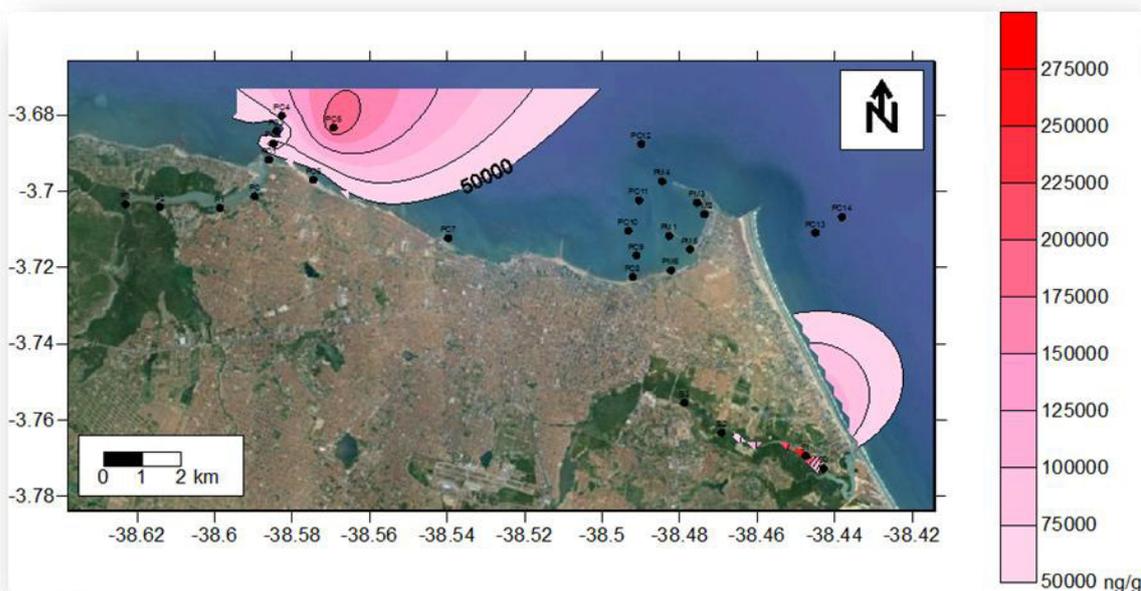
Os valores de Σn-alcanos variaram de 1141,39 (PC10) a 100.000 ng.g⁻¹ (PC2 e PC5) (Figuras 14 e 15). Distribuição semelhante foi também observada por ROSSI (2010) em estudo realizado em áreas portuárias de Santa Catarina. O ponto PC2 e S1 também recebem aporte de n-alcanos trazidos pelo rio Ceará e pelo rio Cocó, respectivamente. O ponto PC5 por sua vez está situado no entorno do emissário submarino de Fortaleza. Os níveis de Σn-alcanos calculados na zona costeira de Fortaleza estiveram acima aos verificados em estudos realizados em ambientes costeiros nacionais como em Ilha Grande-SP e Baía de Sepetiba-RJ (FIGUEIREDO *et al.*, 2008) e Canal de São Sebastião-SP (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004). Níveis semelhantes foram observados por ZHANG *et al.*, (2008) e JENG *et al.*, (2003) no Yellow River (920-2740 µg.g⁻¹) e em Taiwan (96,4-445,0 µg.g⁻¹), respectivamente.

Figura 14. \sum n-alcenos ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) detectados em sedimentos superficiais coletados na zona costeira de Fortaleza.



Fonte: O autor.

Figura 15. Dispersão ambiental de \sum n-alcenos ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) na zona costeira de Fortaleza, CE, Brasil.



Fonte: O autor.

Tabela 16. Razões diagnóstico dos alifáticos e HPAs usados para estimativa de fonte no Porto do Mucuripe e nos estuários do rio Ceará e rio Cocó.

<i>Alifáticos</i>	<i>PM1</i>	<i>PM2</i>	<i>PM3</i>	<i>PM4</i>	<i>PM5</i>	<i>PM6</i>	<i>P0</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>P3</i>	<i>S0</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>
Pri/Fit	1,27	0,84	0,99	0,95	1,36	0,66	1,13	1,65	1,52	1,08	2,73	0,30	1,09	0,92
Pri/n-C17	0,39	0,99	0,32	0,27	1,9	0,92	221,10	384,10	71,30	199,73	0,97	0,29	0,87	0,40
Fit/ n-C18	0,17	1,28	0,31	0,32	1,20	1,00	195,00	233,10	47,00	184,13	0,30	1,22	0,82	0,82
RTA	2,49	0,17	0,29	0,29	2,27	0,58	0,71	2,38	4,29	1,17	3,92	294,82	13,88	0,84
$\sum C_{\text{ímpares}}$	4592,08	151,47	2106,25	1171,93	2536,68	1780,2	418,37	3039,73	1604,55	768,76	819,92	238483,30	8796,31	2861,73
$\sum C_{\text{pares}}$	3664,01	511,6	1082,23	928,52	857,16	947,8	277,73	901,12	578,03	422,92	375,04	10498,70	1571,21	1381,49
IPC	1,25	0,3	1,95	1,26	2,96	1,88	1,51	3,37	2,78	1,82	2,19	22,72	5,60	2,07
$\alpha\beta C_{31} 22S/(22R+22S)$	0,64	nd	0,74	nd	0,65	0,66	0,77	0,00	0,00	nd	nd	0,85	0,69	1,00
C29 $\alpha\beta$ / C30 $\alpha\beta$	1,59	nd	2,02	nd	1,64	1,67	0,66	nd	0,59	nd	nd	0,27	0,62	nd
<i>HPAs</i>	<i>PM1</i>	<i>PM2</i>	<i>PM3</i>	<i>PM4</i>	<i>PM5</i>	<i>PM6</i>	<i>P0</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>P3</i>	<i>S0</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>	<i>S3</i>
\sum HPAs alquilados	89,5	284,37	3902,69	35,71	1423,28	67971,54	61,37	127,58	8,18	68,51	18,86	190,74	124,31	465,14
\sum HPAs (2-3)/(4-6) anéis	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,20	0,18	1,47	0,77	1,51	0,20	2,88	18,52
ant/ \sum HPA178	0,16	0,23	0,14	0,23	0,21	0,24	0,22	0,21	0,64	0,27	0,38	0,25	0,27	0,18
Fl/ \sum HPA202	0,47	0,43	0,47	0,57	0,54	0,52	0,55	0,59	0,55	0,52	0,47	0,43	0,42	0,49
BeA/ \sum HPA228	0,76	0,68	0,67	1,00	0,55	0,61	0,50	0,38	0,64	0,49	0,59	0,34	0,57	0,59
Ind/ \sum HPA276	0,48	0,47	0,42	0,50	0,48	0,42	0,46	0,46	0,66	0,49	0,63	0,08	0,51	0,45
% Per/ \sum HPAs	3,46	8,38	0,29	0,02	1,16	0,02	4,64	2,31	1,27	6,72	5,40	5,37	4,43	0,34

Fonte: O autor

IPC= Índice preferencial de carbono; $C_{\text{ímpares}}$ = C25-C33; C_{pares} = C26-C34

Pri=Pristano; Fit= Fitano

MCNR= Mistura complexa não resolvida

$\sum AT$ = Hidrocarbonetos alifáticos totais

RTA= Razão terrígeno/aquático

Tabela 17. Razões diagnóstico dos alifáticos e HPAs usados para estimativa de fonte na Plataforma Interna de Fortaleza-CE.

Alifáticos	PC1	PC2	PC3	PC4	PC6	PC5	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14
Pri/Fit	6,99	1,17	1,29	1,23	1,68	1,31	1,10	1,72	1,57	1,58	1,06	1,37	1,30	0,68
Pri/n-C17	1,00	1,62	1,88	0,22	0,01	0,13	0,20	0,01	0,01	0,21	0,18	0,13	0,11	0,14
Fit/ n-C18	0,090	0,875	1,16	0,23	0,19	0,15	0,13	0,16	0,09	0,11	0,15	0,11	0,10	0,12
RTA	0,07	0,02	0,70	0,62	0,04	0,02	0,25	0,71	0,48	0,29	0,16	0,67	0,32	0,11
$\Sigma C_{\text{ímpares}}$	751,03	242,43	869,45	750,99	872,47	1152,66	1384,41	573,96	1426,36	130	213,12	3511,63	63,96	522,32
ΣC_{pares}	626,45	346,09	832,4	614,97	819,14	952,64	1617,18	522,52	1273,58	128,63	347,51	3199,59	87,76	1031,51
IPC	1,20	0,70	1,04	1,22	1,07	1,21	0,86	1,10	1,12	1,01	0,61	1,10	0,73	0,51
$\alpha\beta C_{31} 22S/(22R+22S)$	1,00	0,01	1,00	0,17	0,71	1,00	nd	0,87	nd	nd	1,00	1,00	nd	nd
C29 $\alpha\beta$ / C30 $\alpha\beta$	0,57	nd	2,27	1,56	nd	nd	nd	1,98	nd	nd	0,72	1,13	nd	Nd
HPAs	PC1	PC2	PC3	PC4	PC6	PC5	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14
Σ HPAs alquilados	99,46	44,78	6,77	14,17	12,31	7,12	147,5	35,31	11,6	199,27	4,54	39,78	6,55	10,94
Σ HPAs (2-3)/(4-6) anéis	0,50	0,58	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
ant/ Σ HPA178	0,19	0,28	0,27	0,21	0,23	0,28	0,28	0,99	0,20	0,23	0,23	0,20	0,62	0,20
Fl/ Σ HPA202	0,53	0,50	0,47	0,50	0,54	0,53	0,53	0,48	0,54	0,50	0,53	0,46	0,52	0,50
BeA/ Σ HPA228	0,87	1,00	0,96	0,73	0,90	1,00	0,53	0,99	1,00	0,91	0,88	0,89	0,81	1,00
Ind/ Σ HPA276	0,55	0,31	0,52	0,49	0,54	0,42	0,46	0,17	0,51	0,65	0,31	0,48	0,23	0,08
% Per/ Σ HPAs	2,14	1,59	1,93	33,27	1,92	2,27	4,96	2,26	8,31	0,21	1,01	1,46	1,87	1,87

Fonte: O autor

IPC= Índice preferencial de carbono; $C_{\text{ímpares}}$ = C25-C33; C_{pares} = C26-C34

Pri=Pristano; Fit= Fitano

MCNR= Mistura complexa não resolvida

ΣAT = Hidrocarbonetos alifáticos totais

RTA= Razão terrígeno/aquático

Para estimar fontes de alifáticos (n-alcenos e biomarcadores) na zona costeira de Fortaleza foram usadas algumas razões obtidas de concentrações individuais, podendo ser evidenciados na Tabelas 18.

Tabela 18. Razões diagnóstico para estimativa de fonte de alifáticos (n-alcenos e biomarcadores) na zona costeira de Fortaleza-CE.

<i>Alifáticos</i>	<i>Razão</i>	<i>Fontes</i>
Pri/Fit	~ 1,0	Poluição por óleo in natura
Pri/n-C17	> 1,0	Óleo cru recente
Fit/n-C18	> 1,0	Óleo cru recente
RTA	> 1,0	Terrígenas
	< 1,0	Marinhas
IPC	> 1,0	Naturais
	< 1,0	Antrópicas (petróleo)
$\alpha\beta\text{C}31\ 22\text{S}/(22\text{R}+22\text{S})$	-	Óleo in natura

Fonte: Venturini *et al.*, 2015 modificado

Legenda: IPC (Índice preferencial de carbono) = Címpares (C25-C33) / Cpares (C26-C34)

Pri=Pristano; Fit= Fitano

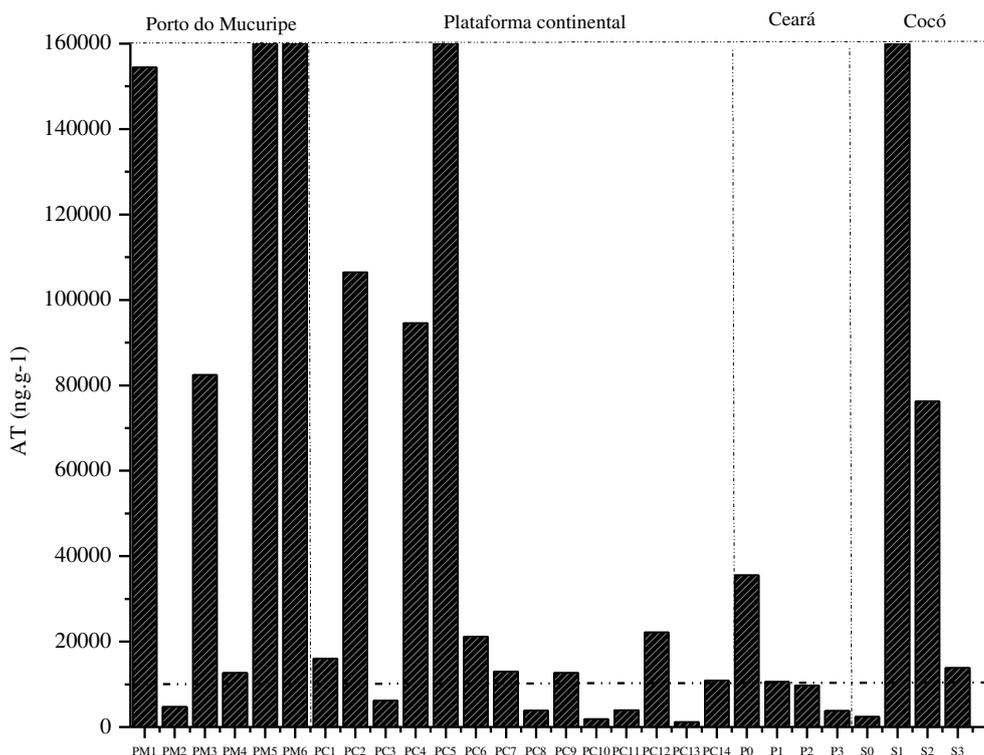
RTA= Razão terrígeno/aquático.

Altas concentrações de n-alcenos de cadeias ímpares curtas (n-C15, n-C17 e n-C19) indicam um aporte marinho associado ao fitoplâncton, zooplâncton, bem como algas bentônicas. Compostos de cadeia longa (n-C27, n-C29 e n-C31) estão relacionados à entrada de material terrígeno proveniente de ceras cuticulares e vegetais superiores de origem continental (PETERS *et al.*, 1993). $\sum C_{\text{ímpares}}(\text{n-C}25\text{-n-C}33)$ variou de 63,96 - 238483,30 ng.g⁻¹. $\sum C_{\text{pares}}(\text{n-C}26\text{-n-C}34)$ variou de 87,76 – 10498,70 ng.g⁻¹ (Tabelas 16 e 17). Nos pontos PM1 e PM5 observou-se uma tendência de aporte desses n-alcenos advindo do continente. A proximidade do ponto PM5 e PM6 à desembocadura do riacho Maceió é uma justificativa plausível, uma vez que essa é uma das principais rotas de lançamento de resíduos da cidade de Fortaleza para a zona costeira adjacente.

A contribuição de n-alcenos oriundo de fontes marinhas ou terrestres foi avaliada através da razão terrígeno/aquático (RTA) (PETERS *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2012). A RTA variou de 0,02 – 294,82 (Tabelas 16 e 17). Apenas nos pontos S1 e S2 obtivemos valores elevados de RTA indicando predominância de Alcanos provenientes de fontes terrígenas. Em todos os outros locais amostrados foram observados baixas razões de RTA (Tabelas 16 e 17). Baixas razões também foram observadas na Baía Laranjeiras por MARTINS *et al.* (2012) indicando forte predominância decorrente de fontes marinhas.

O índice preferencial de carbono (IPC) foi obtido da razão de n-alcenos de número ímpar de carbono sobre os pares (n-C25 a n-C34). Esse índice é usado na estimativa de fonte (marinha ou continental) de n-alcenos detectados em sedimento costeiro, quando não existem evidências de contaminação por óleo bruto (ABOUL-KASSIM AND SIMONEIT, 1996; MARTINS, 2004). Valores de IPC > 1,00 normalmente entre 4,00 e 6,00) indicam contribuição biogênica (plantas superiores). Valores de IPC < 1.0 apontam para um predomínio de fontes antrópicas (combustíveis fósseis) (ABOUL-KASSIM AND SIMONEIT, 1996). Valores de IPC variaram de 0,30 – 22,96 (Tabelas 16 e 17) indicando contribuições de fontes naturais (biogênicas/terrestres) sobre fontes antrópicas (IPC > 1) (Aboul-Kassim and Simoneit, 1996).

Figura 16. Σ AT (ng.g-1) detectados em sedimentos superficiais coletados na zona costeira de Fortaleza.



Fonte: O autor

Em contrapartida, em 8 locais de amostragem (PM2, PC2, PC7, PC11, PC13, PC14) observaram-se valores de IPC abaixo de (IPC < 1), indicando fontes antrópicas decorrentes do uso de petróleo e seus derivados nesses locais (ABOUL-KASSIM AND SIMONEIT, 1996).

Nos pontos PM2 e PM5 observou-se um predomínio de n-C29 e n-C31. Óleos lubrificantes e efluentes residuais provenientes de refinarias de óleo apresentam cadeias carbônicas superiores a 25 átomos de carbonos (MEDEIROS & BÍCEGO, 2004). Atividades portuárias associadas à presença de uma refinaria petroquímica no entorno dos pontos PM2 e PM5 podem explicar os níveis encontrados nessa região.

A área no entorno dos locais PC4 e PC5 recebem aporte de sedimento dragado do Porto do Mucuripe. Os isoprenóides pristano (pris) e fitano (fit) possuem origem tanto petrogênica quanto biogênica, sendo também sintetizados através de diagênese (VENTURINI *et al.*, 2015). As razões pris/fit calculadas na área de estudo variaram de 0,30 - 6,99 (Tabela 16 e 17). Razões de pris/fit $\approx 1,00$ indicam a ocorrência de entrada de óleo no meio (COLOMBO *et al.*, 1989; COMMENDATORE *et al.*, 2012).

Razões pris/n-C17 e fit/n-C18 são também usados para avaliar o grau de maturidade de um óleo, bem como estimar os efeitos causados por processos de degradação microbiana em n-alcanos, na qual a cinética de degradação é mais favorecida em relação aos isoprenóides pristano e fitano (COLOMBO *et al.*, 1989; BÍCEGO *et al.*, 2006). Foram obtidos na área de estudo valores de pris/n-C17 variando de 0,01 – 384,10; e para o fit/n-C18 variando de 0,10 – 233,10 indicando a entrada de óleo recente (Tabelas 16 e 17) (COLOMBO *et al.*, 1989, VENTUTINI *et al.*, 2015).

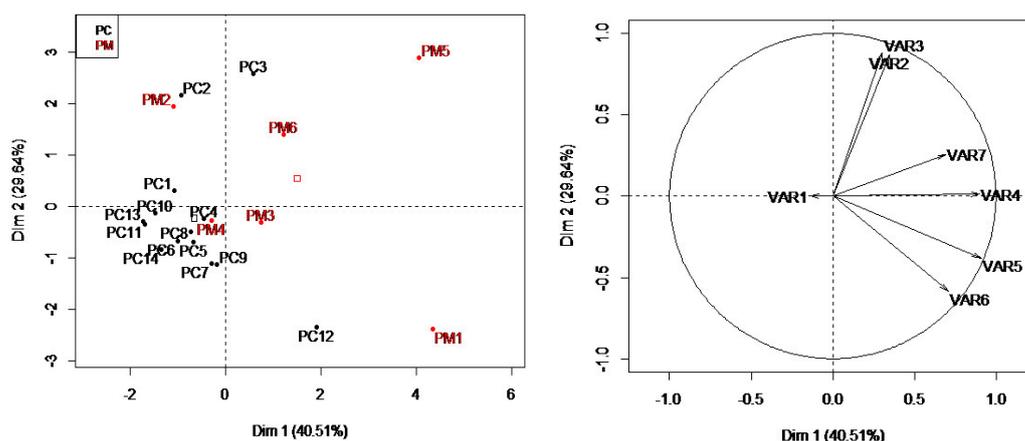
Os maiores valores para as razões pris/n-C17 e fit/n-C18 foram calculados nos pontos PC1, PC2, PC3, PM2, PM5 e PM6, pontos estes situados no entorno da área do Porto do Mucuripe (Tabelas 16 e 177). Lançamento direto advindos de galerias pluviais existentes ao longo da Vila do Mar, possivelmente explicam os níveis de marcadores moleculares nos pontos PC1, PC2 e PC3.

VENTURINI *et al.* (2015) em seu estudo realizado no Porto de Montevideú, concluiu que o transporte de insumos petroquímicos (óleo) para uma refinaria situada no entorno da área de amostragem, bem como o derramamento crônico acidental devido ao tráfego de navios mercantes e pequenas embarcações turísticas, são apontadas como principais rotas de entrada de óleo no ambiente.

Estudos ambientais têm usado análise multivariada como ferramenta para avaliar a distribuição de contaminantes em uma área, bem como estimar suas fontes. A análise de componentes principais tem bastante aplicação em estudos que envolvem múltiplas variáveis ambientais, tendo sido bastante relatado na literatura (VENTURINI *et al.*, 2015; DA SILVA *et al.*, 2010; MARTINS, 2005).

Segundo a PCA obtida a partir das razões diagnóstico de n-alcenos, há um agrupamento da grande maioria dos pontos coletados na plataforma continental em relação ao Porto do Mucuripe (Figura 17). A primeira componente principal (Dim1) explicou 40,51% do total de variância. A PC1 foi carregada negativamente com scores para razão pris/fit (Figura 17). Com isso, valores de pris/fit apresentaram forte grau de significância com os pontos coletados na plataforma continental; sugerindo forte indicativo de entrada de óleo nessa área. Os pontos PM1 e PC12 apresentaram forte grau de significância com o $\sum C_{\text{pares}}$ (Figuras 17). O ponto PM5 por sua vez apresentou forte correlação com os valores obtidos de pris/n-C17 e fit/n-C18, carregado positivamente pela segunda componente principal (Dim2) explicado por 29,64% (Figura 17), corroborando os valores anteriormente discutidos usando razões diagnóstico.

Figura 17. PCA para estimativa de fonte de entrada de alifáticos na zona costeira de Fortaleza baseado em razões diagnóstico.

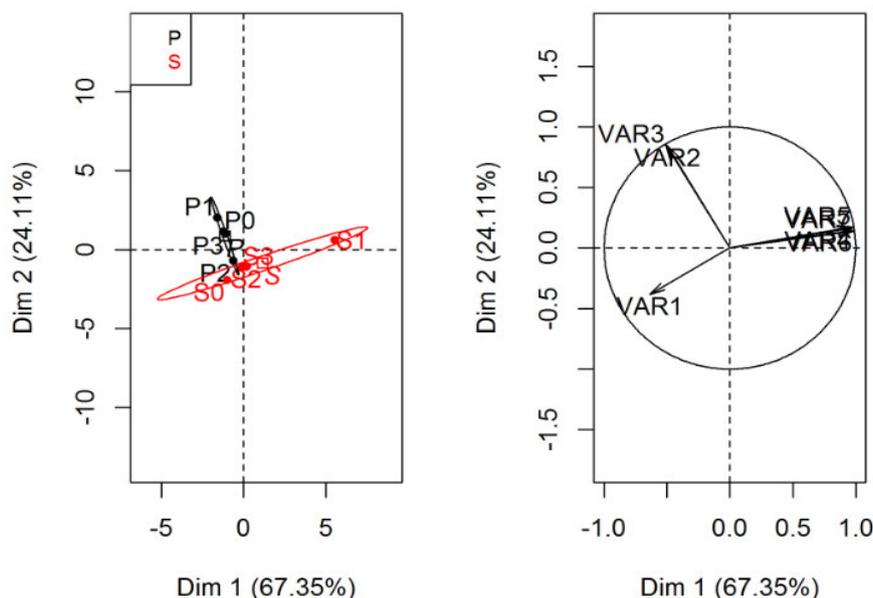


Fonte: O autor

Legenda: PC=Plataforma continental; PM=Porto do Mucuripe; VAR1 = pris/fit; VAR2 = pris/n-C17; VAR3 = fit/n-C18; VAR4 = RTA; VAR5 = $\sum C_{\text{ímpares}}$; VAR6 = $\sum C_{\text{pares}}$; VAR7 = IPC.

Segundo a PCA obtida a partir das razões diagnóstico de n-alcenos nas amostras dos estuários dos rios Cocó e Ceará, observou-se um agrupamento dos pontos coletados nos estuários dos rios Cocó e Ceará (Figura 18). A primeira componente principal (Dim1) explicou 67,35% do total de variância. A PC1 foi carregada negativamente com scores para razão pris/fit (Figura 18). Com isso, valores de pris/fit apresentaram forte grau de significância com os pontos coletados no estuário do rio Cocó; sugerindo forte indicativo de entrada de óleo nessa área.

Figura 18. PCA para estimativa de fonte de entrada de alifáticos nos estuários dos rios Cocó e Ceará baseado em razões diagnóstico.



Fonte: O autor

Legenda: P=Estuário do Ceará; S=Estuário do Cocó; VAR1 = pris/fit; VAR2 = pris/n-C17; VAR3 = fit/n-C18; VAR4 = RTA; VAR5 = $\sum C_{\text{ímpares}}$; VAR6 = $\sum C_{\text{pares}}$; VAR7 = IPC.

O ponto S1 apresentou forte grau de significância com o RTA, $\sum C_{\text{ímpares}}$, $\sum C_{\text{pares}}$ e IPC (Figura 18). Os pontos P0 e P1 na jusante do estuário do rio Ceará apresentou forte correlação com os valores obtidos de pris/n-C17 e fit/n-C18, carregado positivamente pela segunda componente principal (Dim2) explicado por 24,11% (Figura 18), corroborando os valores anteriormente discutidos usando razões diagnóstico.

5.3.3. HPAs

Os níveis de HPAs detectados na zona costeira de Fortaleza podem ser visualizados na Figura 19. O somatório dos níveis de HPAs ($\sum \text{HPAs}$) variaram de 34,88 - 68333,54 ng.g^{-1} ao longo da área estudo (Tabelas 31, 32 e 33 – Material Suplementar). O $\sum \text{HPAs}$ no Porto do Mucuripe variou de 65,27 - 68333,54 ng.g^{-1} (Tabela 31– Material Suplementar). Na plataforma continental o $\sum \text{HPAs}$ variou de 53,76 – 634,17 ng.g^{-1} (Tabela 32– Material Suplementar). Nos estuários dos rios Cocó e Ceará o $\sum \text{HPAs}$ variou de 34,88 – 3017,16 (Tabela 33 – Material Suplementar).

O perfil de distribuição de HPAs detectados em sedimento fornece importantes informações acerca da fonte de emissão da qual foi gerada. Razões diagnósticas baseadas em sua natureza físico-química são usadas para estimar a origem desses contaminantes no meio, identificando o tipo de processo que gerou cada hidrocarboneto e em sua respectiva matriz analítica (MAGI *et al.*, 2002).

Para estimar fontes de HPAs na zona costeira de Fortaleza foram usadas algumas razões obtidas de concentrações de pares de isômeros comumente relatados na literatura (YUNKER *et al.*, 2014; MACIEL *et al.*, 2015) podendo ser evidenciados na Tabela 19.

Tabela 19. Razões diagnósticas para estimativa de fonte de HPAs na zona costeira de Fortaleza-CE.

HPAs	RAZÃO	FONTES
\sum HPAs (2-3) / (4-6) anéis	> 1.0	Petrogênica
	< 1.0	Pirolítica
ant / \sum HPA178	< 0.10	Óleo
	> 0.10	Combustão
Fl / \sum HPA202	< 0.40	Óleo cru
	0.40 – 0.50	Combustão (combustíveis fósseis)
	> 0.50	Combustão de biomassa vegetal
BeA / \sum HPA228	< 0.20	Óleo
	0.20 – 0.35	Óleo in natura (Combustão)
	> 0.35	Combustão
Ind / \sum HPA276	< 0.20	Óleo in natura
	0.20 – 0.50	Derivados (combustíveis)
	> 0.50	Combustão
% Per / \sum HPAs	> 10%	Fontes terrestres

Fonte: Venturini *et al.*, 2015 modificado.

Legenda: ant = antraceno; Fl = Fluoranteno; BeA = Benzo[a,h]antraceno; Ind = Indeno[1,2,3-cd]pireno; Per = Perileno

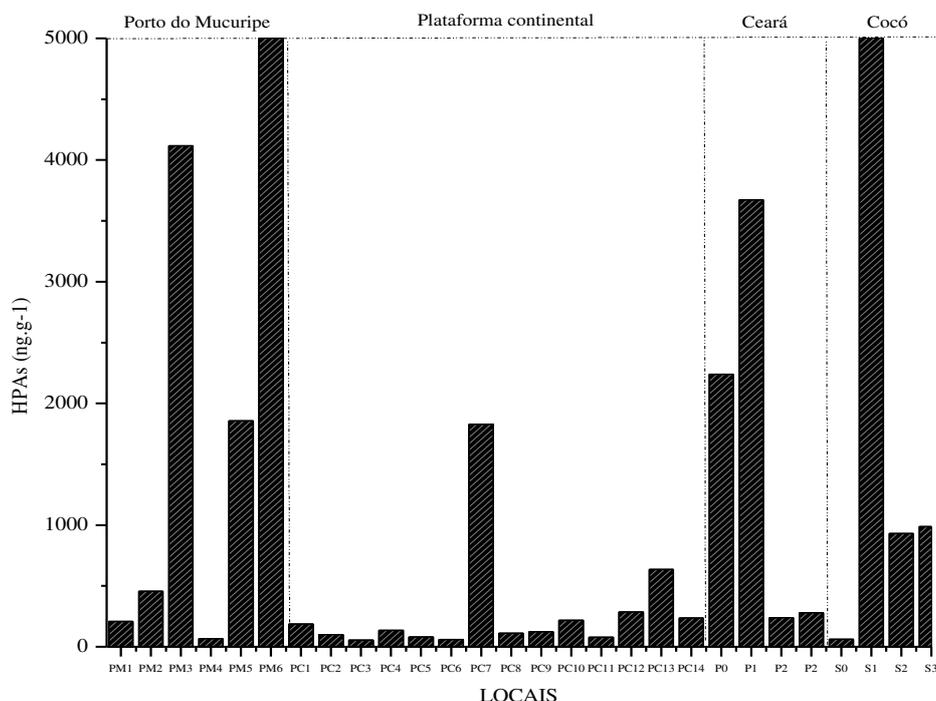
De acordo com a razão \sum HPAs (2-3)/(5-6)anéis observa-se uma predominância de fontes pirolíticas sobre fontes petrogênicas na zona costeira de Fortaleza (Tabelas 16 e 17). Nos pontos PM5, PM6 e PC7 foram obtidos baixos índices decorrentes das elevadas concentrações de HPAs de 5-6 anéis nesses locais. Os locais de coleta PM5 e PM6 no porto do Mucuripe, bem como o ponto S1 recebem influência direta do escoamento urbano de Fortaleza carregado através do riacho Maceió e do rio Cocó, corpos hídricos que apresentam elevados índices de poluição urbana. O aporte advindo da proximidade do emissário submarino, bem como os esgotos clandestinos ao

longo da vila do mar podem ser uma explicação plausível para os níveis detectados no ponto PC7.

Segundo TOLOSA (2004) valores de Σ HPAs abaixo de 100 ng.g^{-1} indicam ambientes com baixo grau de poluição. Em contrapartida, valores acima de 1000 ng.g^{-1} são característicos de zonas portuárias e industrializadas que recebem aporte de crônico de HPAs (BAUMARD *et al.*, 1998). Na área do Porto do Mucuripe os valores 17,5 (PC10) a $1680,2 \text{ ng.g}^{-1}$ (PC7) (média de $194,9 \text{ ng.g}^{-1}$). O Σ HPAs nos pontos PM3, PM5, PM6 (Porto do Mucuripe); PC7 (Plataforma Continental); P0, P1 (Estuário do Ceará) e S1 (Estuário do Cocó) encontram-se acima de 1000 ng.g^{-1} sugerindo forte impacto por Σ HPAs ao longo da zona costeira de Fortaleza (Figura 19).

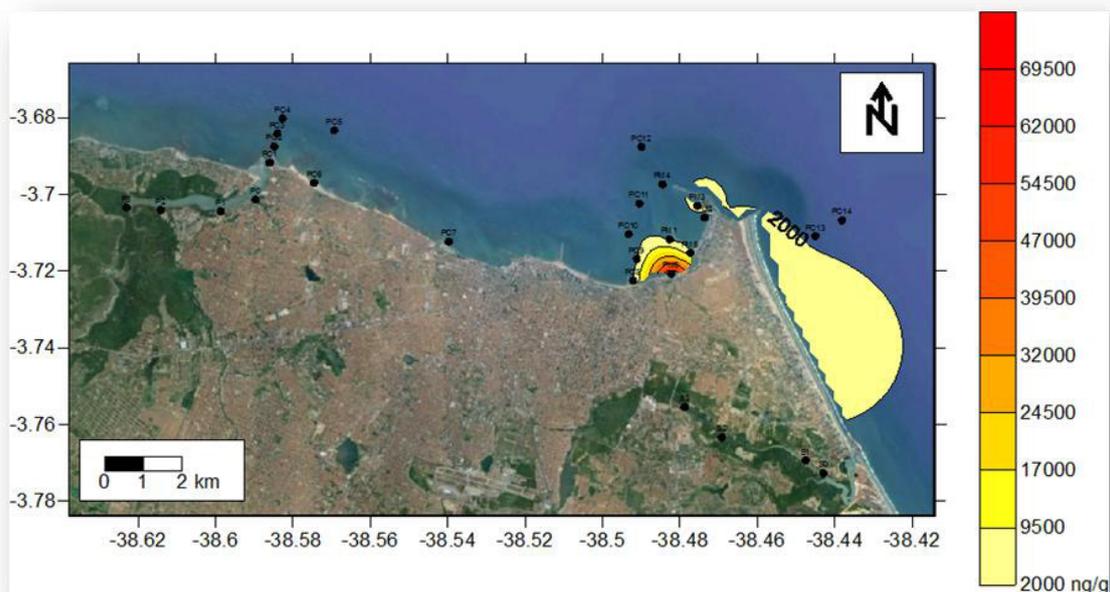
Em todas as amostras analisadas os valores obtidos para a razão Ant/178 estiveram acima de 0,1 ($> 0,1$), sugerindo aporte pirolítico (Tabelas 16 e 17) (YUNKER *et al.*, 2002). As razões obtidas para Fl/202 variaram de 0,42 a 0,59; tendo em alguns locais ultrapassado 0,50 ($> 0,50$); sugerindo combustão de combustíveis fósseis, bem como, de grama, madeira e carvão (VENTURINI *et al.*, 2015). Baseado nesses valores pode se observar uma predominância de fontes pirolíticas na área de estudo decorrentes de processos de queima destes insumos (Figuras 21a, 21b e 21c).

Figura 19. Σ HPAs (ng.g^{-1}) detectados em sedimentos superficiais coletados na zona costeira de Fortaleza.



Fonte: O autor

Figura 20. Dispersão ambiental de \sum HPAs (ng.g^{-1}) na zona costeira de Fortaleza, CE, Brasil.

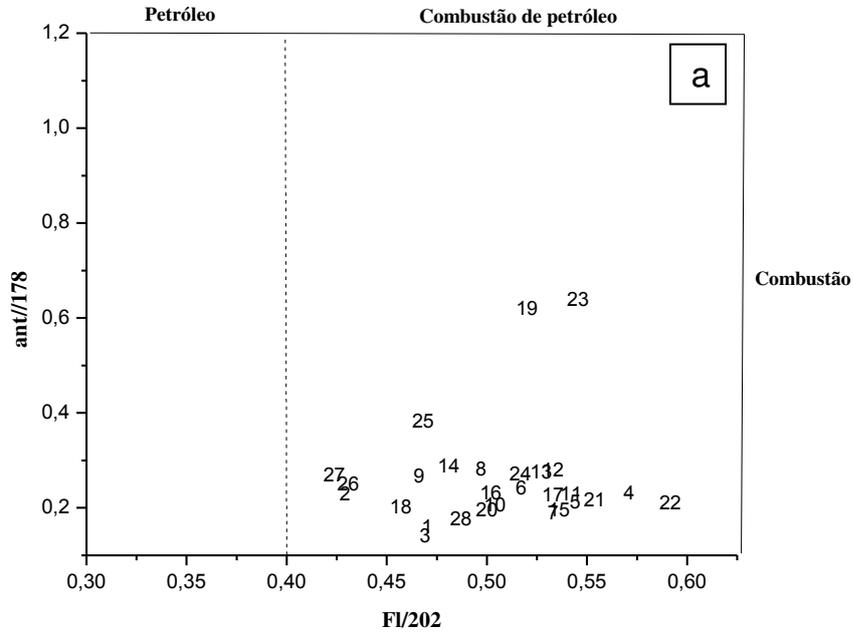


Fonte: O autor.

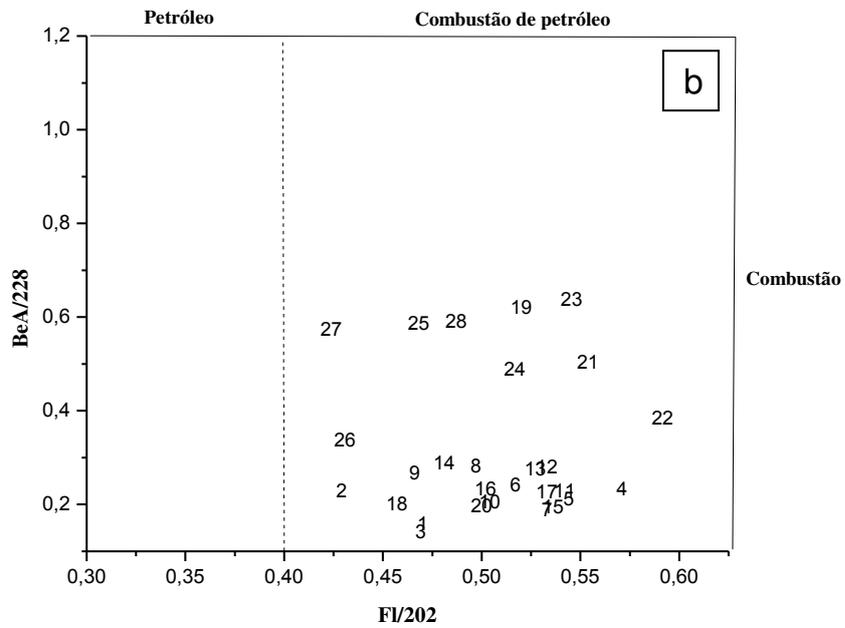
Somatório de HPA's alquilados (\sum HPA's alquilados) variou de 7,89 (PC11) – 67987,29 (PM6) ng.g^{-1} . Foram detectados também pela primeira vez níveis de \sum metilfenantreno em todas as amostras de sedimento analisadas. HPA's provenientes de derivados de petróleo (fontes petrogênicas) apresentam em sua composição quantidades significativas de HPA's alquilados (LIMA *et al.*, 2005).

As razões ant/178, BeA/228 e Ind/276 foram plotadas com Fl/202 em gráficos de dispersão do tipo “*cross-plot*” (Figuras 21a, 21b e 21c). A razão ant/178 mostrou que os HPA's são derivados de fontes de combustão (pirolíticas) em relação a fontes petrogênicas (Figura 21a). As razões obtidas para o BeA/228 e Ind/276 mostraram predominância de combustão de petróleo (Figura 21b e 21c). No entanto, em 3 locais de coleta (16=PC10, 23=P2, 25=S0) as razões obtidas para o Ind/276 indicaram uma leve tendência ao aporte proveniente de fontes de combustão de carvão e biomassa vegetal (petrogênicas) (Figura 21c). Cenário semelhante foi observado por BÍCEGO *et al.* (2006) e MARTINS *et al.* (2012) em amostras de sedimento do sistema estuarino de Santos Vicente-SP e da baía de laranjeiras, respectivamente. CAVALCANTE (2007) atribui aos níveis de HPA's detectados em Fortaleza as emissões veiculares, bem como queima de madeira como fonte energética em atividades comerciais.

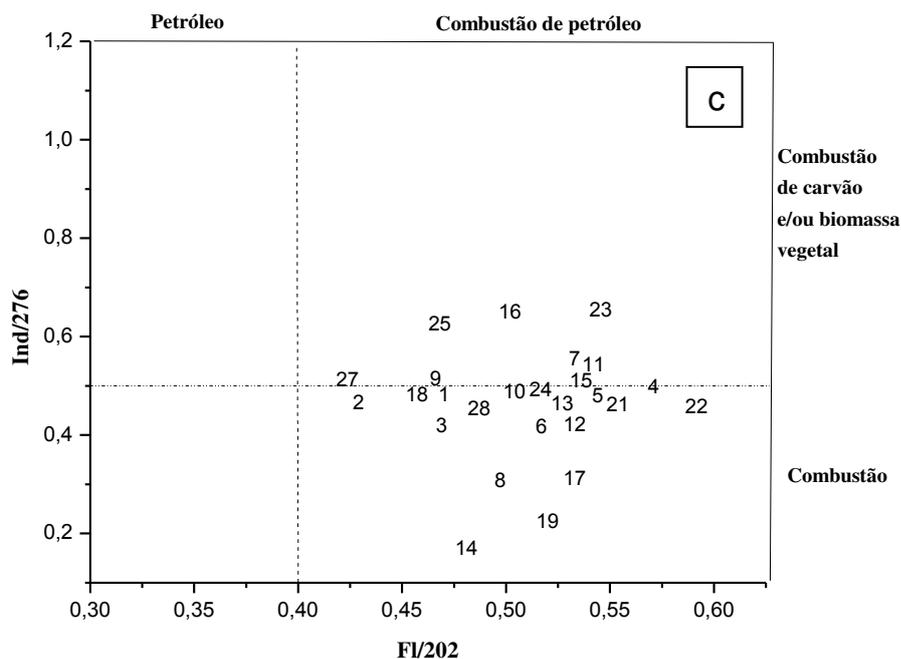
Figura 21. Estimativa de fontes de emissão de combustão de HPAs usando razões diagnósticas a. ant/178 x FI/202; b. BeA/228 x FI/202; c. Ind/276 x FI/202 na zona costeira de Fortaleza.



Fonte: O autor



Fonte: O autor

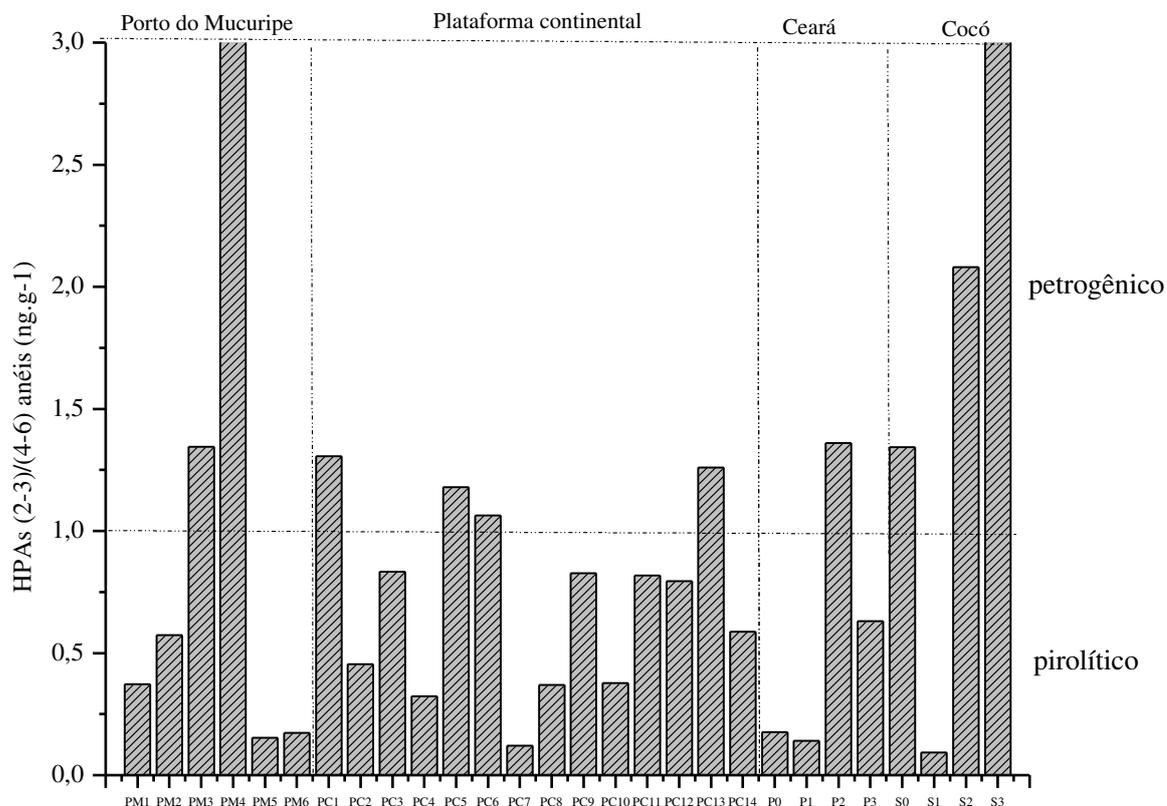


Fonte: O autor

Legenda: 1- 6 (Locais de PM1 a PM6); 7 - 20 (locais de PC1 a PC14), 21 - 24 (locais P0 a P3); 25 - 28 (Locais de S0 a S3).

Razões de $\% \text{Per}/\sum \text{HPAs}$ variaram de 0,02 – 33,27 % ao longo da zona costeira de Fortaleza (Tabelas 16 e 17). Elevadas razões de $\% \text{Per}/\sum \text{HPAs}$ são característicos de áreas com elevada produtividade biológica na qual são encontrados sedimentos em condições anóxicas, associados a um aporte continental terrestre trazido para zona costeira através de rios e estuários (VENKATESAN, 1998). Apenas no ponto PC4, obteve-se valores de $\% \text{Per}/\sum \text{HPAs} > 10$ (Tabelas 16 e 17) sugerindo nesse local uma predominância de *input* diagenético (BAUMARD *et al.*, 1998). Em todos os locais monitorados ao longo da área de estudo, as razões obtidas estiveram < 10 (Tabelas 16 e 17). Com isso, sugere-se uma predominância de aporte de fontes pirolíticas em relação a fontes petrogênicas na zona costeira de fortaleza (Figura 22).

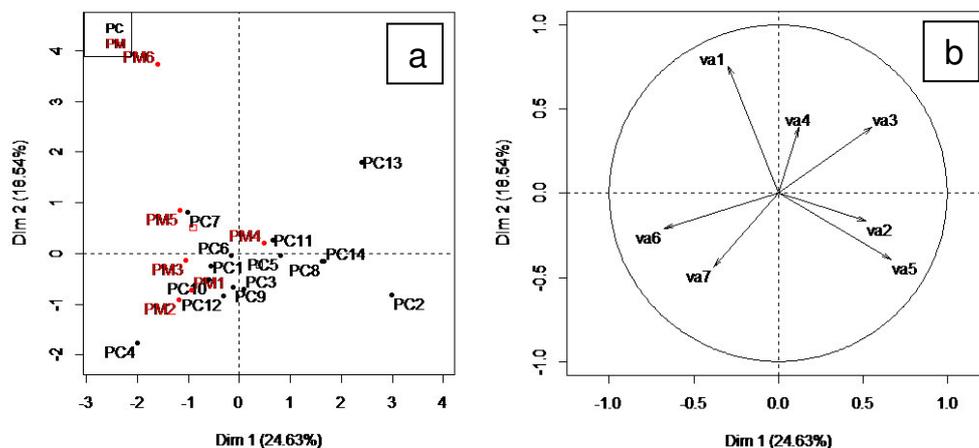
Figura 22. Estimativa de fontes petrogênicas x pirolíticas na avaliação de fontes de emissão de HPAs na zona costeira de Fortaleza.



Fonte: O autor

A Figura 23 mostra uma análise multivariada baseado nas concentrações individuais de HPAs em uma projeção das variáveis (razões diagnóstico e locais de amostragem), criando duas novas componentes principais (Dim1 e Dim2). Pode-se observar que as duas novas componentes geradas explicam respectivamente 24,63% (Dim1) e 16,54% (Dim2) da variância total separando os pontos PM6, PC13, PC2, PC4 do restante da área amostral (Figura 18). Na Figura 23, valores positivos de \sum HPAs alquilados, $\text{ant}/\sum\text{HPA178}$ e $\text{BeA}/\sum\text{HPA228}$ apresentam alto grau de significância com os pontos PM6, PC13 e PC2, respectivamente (Figura 23). Valores negativos por sua vez, correlacionam os valores calculados no ponto PC4 com a razão $\% \text{Per}/\sum\text{HPAs}$. Presença de HPAs alquilados indica uma predominância de fontes petrogênicas. Forte grau de correlação também foi verificada em 16 locais de amostragem com as razões $\text{Ind}/\sum\text{HPA276}$, $\% \text{Per}/\sum\text{HPAs}$, $\text{BeA}/\sum\text{HPA228}$, $\sum\text{HPAs (2-3)/(4-6) anéis}$, $\text{Fl}/\sum\text{HPA202}$, sugerindo uma multiplicidade de fontes na área de estudo (MARTINS, 2005).

Figura 23. a. PCA para estimativa de fonte de HPAs na zona costeira de Fortaleza baseado em razões diagnóstico. b. Gráfico de vetores (scores) a partir da PCA.



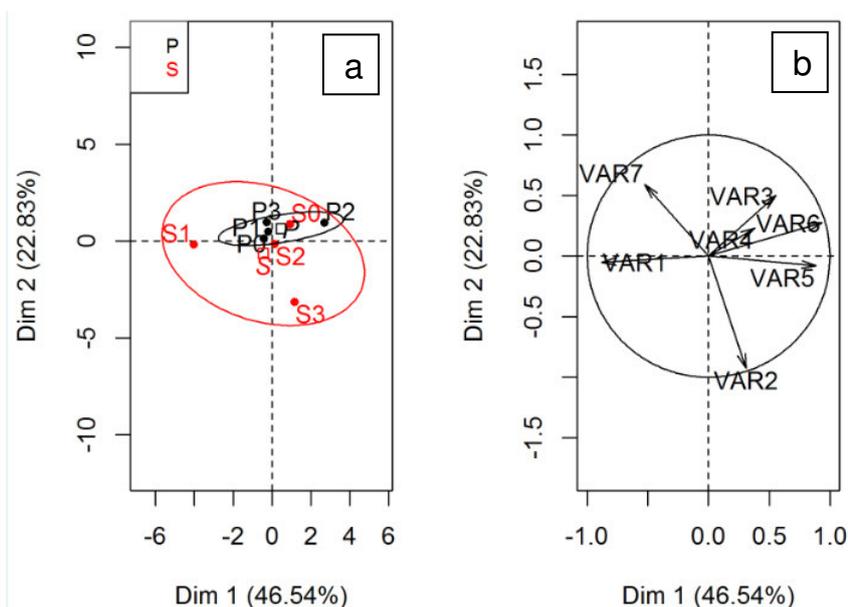
Fonte: O autor

Legenda: PC=Plataforma continental; PM=Porto do Mucuripe; va1 = \sum HPAs alugados; va2 = \sum HPAs (2-3)/(4-6) anéis; va3 = ant/ \sum HPA178; va4 = FI/ \sum HPA202; va5 = BeA/ \sum HPA228; va6 = Ind/ \sum HPA276; va7 = % Per/ \sum HPAs

De uma forma geral, as razões calculadas para estimativa de fonte de HPAs na zona costeira de Fortaleza sugerem, predominantemente, fontes decorrentes de processos de combustão de combustíveis fósseis (petróleo e seus derivados) em relação à biomassa (DA SILVA & BÍCEGO, 2010). Atividades de natureza antrópica (emissões veiculares e industriais) são alguns dos principais responsáveis pelos elevados níveis de HPAs detectados em sedimento dos estuários do rio Cocó e do rio Ceará, bem como da zona costeira de Fortaleza-CE (CAVALCANTE *et al.*, 2007; CAVALCANTE *et al.*, 2008; CAVALCANTE *et al.*, 2009).

A Figura 24 mostra uma análise multivariada baseado nas concentrações individuais de HPAs em uma projeção das variáveis (razões diagnóstico e locais de amostragem), criando duas novas componentes principais (Dim1 e Dim2). Pode-se observar que as duas novas componentes geradas explicam respectivamente 46,54% (Dim1) e 22,83% (Dim2) da variância total separando os pontos S1 e S3 do restante dos pontos coletados nos estuários dos rios Cocó e Ceará (Figura 24).

Figura 24. a. PCA para estimativa de fonte de HPAs nos estuários dos rios Cocó e Ceará baseado em razões diagnóstico. b. Gráfico de vetores (scores) a partir da PCA.



Fonte: O autor

Legenda: P=Estuário do Ceará; S=Estuário do Cocó; VA1 = \sum HPAS ALQUILADOS; VA2 = \sum HPAS (2-3)/(4-6) ANÉIS; VA3 = ANT/\sum HPA178; VA4 = FL/\sum HPA202; VA5 = BEA/\sum HPA228; VA6 = IND/\sum HPA276; VA7 = $\% PER/\sum$ HPAS.

Na Figura 24, valores positivos de ant/\sum HPA178, FL/\sum HPA202 e BeA/\sum HPA228 apresentam alto grau de significância com os pontos S0 e P2, respectivamente (Figura 24). Valores negativos por sua vez, correlacionam os valores calculados no ponto S3 com a razão \sum HPAS (2-3)/(4-6) anéis (Figura 24). Valores negativos por sua vez, correlacionam os valores calculados no ponto S1 com a razão \sum HPAs alquilados (Figura 24). Presença de HPAs alquilados indicam uma predominância de fontes petrogênicas (óleo) no estuário do rio Cocó. O aumento da frota veicular e da especulação imobiliária nos bairros que circundam o estuário do rio Cocó são indícios de entrada de óleo em derivados, impactando diretamente neste ambiente estuarino. Forte grau de correlação também foi verificada em todos os locais de amostragem com as razões Ind/\sum HPA276, $\% Per/\sum$ HPAs, BeA/\sum HPA228, \sum HPAs (2-3)/(4-6) anéis, Fl/\sum HPA202, sugerindo uma multiplicidade de fontes na área de estudo (MARTINS, 2005).

5.3. Caracterização sedimentar e avaliação dos fatores governantes no transporte e deposição de marcadores moleculares na zona costeira de Fortaleza

Os valores obtidos na caracterização granulométrica das amostras de sedimento superficial da zona costeira podem ser evidenciados na Tabela 20. O teor de finos (% lama) variou de 0,10 % (local PC7) até 98,50% (local PM1) com uma média de 21,3% (Tabela 20). Observa-se uma predominância de sedimentos com textura arenosa em relação à fração lamosa (silte e argila) nas amostras da zona costeira de Fortaleza. Nos pontos situados na porção interna do Porto de Mucuripe PM1, PM2, PM3, PM5 e PM6 verificaram-se elevados percentuais de finos (média de 95,79%). Ambientes costeiros de alta energia são caracterizados por depósitos de sedimentos grossos e bem selecionados, enquanto que os de baixa energia observam-se sedimentos com elevados teores de finos (% lama) e mal selecionados (MENDES, 1984).

Os teores de carbono orgânico (% CO) variaram de nd – 2,7% (média de 1,06%) e os níveis de carbonato de cálcio (% CaCO₃) de 6,24 - 46,172% (média 20,09 %), sendo os níveis mais elevados observados no entorno do Porto de Mucuripe (pontos PM5 e PM6) indicando uma maior deposição nesses locais. BURUAEN *et al.*, (2012) observaram níveis semelhantes de % CaCO₃ (5,74 – 36,96%), % areia (59,18 – 99,92 %) e % finos (nd- 24,03 %) no porto do Mucuripe. A matriz sedimentar da costa cearense apresenta composição do substrato de natureza orgânica derivado de algas calcárias (BURUAEN *et al.*, 2012; FREIRE *et al.*, 2004). Sedimentos da plataforma interna apresentam textura arenosa com baixos níveis de finos (<2.5%), contendo na sua composição materiais siliciclásticos, incluindo areia quartzosa, feldspato, minerais pesados e argila (FREIRE *et al.*, 2004).

Os percentuais de carbono orgânico (%CO) variaram de (0,93 – 8,14) em ambiente estuarino dos rios Cocó e Ceará (Tabela 20). Valores semelhantes foram reportados anteriormente por CAVALCANTE *et al.* (2009) nesses locais. O carbono orgânico em áreas estuarinas é transportado por via aquática (*runoff*), bem como despejos residuais industriais (MASOOD *et al.*, 2016). Efluentes domésticos provenientes de ligações clandestinas, como aos observados ao longo da zona costeira e no estuário dos rios Cocó e Ceará, contém quantidades significativas de carga de material de natureza orgânica (MASOOD *et al.*, 2016).

Tabela 20. Caracterização das amostras de sedimentos superficiais da zona costeira de Fortaleza.

Locais	%CO	% Areia	% Lama (silte+argila)	%CaCO ₃
PM1	2,36	1,50	98,50	37,02
PM2	2,33	6,84	93,16	18,30
PM3	2,06	6,32	93,68	28,70
PM4	1,00	63,99	36,01	20,80
PM5	2,69	4,24	95,76	37,02
PM6	2,49	2,11	97,88	46,17
PC1	0,51	87,0	6,00	7,90
PC2	0,05	97,8	2,20	17,06
PC3	nd	70,2	1,20	37,85
PC4	0,87	19,7	80,2	18,30
PC6	nd	94,5	1,30	7,07
PC5	nd	67,5	1,00	7,49
PC7	0,18	88,0	0,10	22,05
PC8	0,37	11,6	88,40	20,38
PC9	0,25	81,0	18,80	6,24
PC10	0,65	85,25	14,74	10,81
PC11	0,21	62,2	37,8	14,98
PC12	0,99	62,7	37,1	8,74
PC13	0,48	88,9	1,20	14,14
PC14	0,50	96,9	1,60	20,80
P0	1,23	79,22	19,30	nd
P1	1,55	85,17	14,76	nd
P2	2,10	79,32	19,92	nd
P3	1,13	90,16	9,75	nd
S0	0,93	87,89	12,00	nd
S1	8,14	55,58	43,58	nd
S2	1,52	85,17	14,41	nd
S3	1,35	77,43	22,44	nd

Fonte: O autor

nd = não detectado

Especialmente, altas concentrações de Σ biom, Σ n-alc e Σ HPAs foram detectados em todas as amostras analisadas ao longo da área de estudo. Estudos prévios indicam que em ecossistemas aquáticos, o sedimento atua como veículo de dispersão de COHs em zonas costeiras auxiliando nos processos de transporte e deposição MASOOD et al. (2016).

Correlações de Pearson (p) foram usadas para avaliar o grau de correlação existentes entre os Σ biom, Σ n-alc, Σ HPAs e as frações que compõem a matriz sedimentar (%CO, %lama e %areia). Coeficientes de Pearson ($p > 0,500$) foram atribuídos como forte grau de correlação estatística dos dados, sendo os valores abaixo deste patamar ($p < 0,500$) com baixo grau de significância estatística.

Σ biom apresentou forte correlação tanto com o %CO quanto ao teor de finos (%lama) ao longo da área de estudo (Tabela 21). Destaca-se os coeficientes obtidos nas amostras coletadas nos estuários dos rios Cocó e Ceará em relação %CO ($p = 0,987$) e o %lama ($p = 0,987$), indicando alto grau de significância. A deposição ambiental Σ biom ao longo da área de estudo pode ser regida pelos %CO e o %Lama depositado na matriz sedimentar.

Tabela 21. Correlação de Pearson (p) entre o Σ biom e os parâmetros do sedimento superficial dos estuários dos rios Ceará e Cocó, Fortaleza-CE, Brasil.

	P0	P1	P2	P3	S0	S1	S2	S3	r (pearson)
Σ biom	32792,20	2390,70	5617,98	327,36	62,53	782723,92	61964,80	3409,04	
%CO	1,23	1,55	2,10	1,13	0,93	8,14	1,52	1,35	0,99
% Areia	79,22	85,17	79,32	90,16	87,89	55,58	85,17	77,43	-0,91
% Lama (silte+argila)	19,30	14,76	19,92	9,75	12,00	43,58	14,41	22,44	0,92

Fonte: O autor.

O mesmo comportamento foi observado para o Σ n-alc onde verificou-se uma forte correlação tanto com o %CO quanto ao teor de finos (%lama) ao longo da área de estudo. Em ambiente estuarino (rios Cocó e Ceará) obteve-se elevados valores de “p” em relação %CO ($p = 0,990$) e o %lama ($p = 0,919$), indicando alto grau de significância dos dados (Tabela 22). Com isso, a dinâmica ambiental Σ n-alc nos estuários dos rios Cocó e Ceará pode ser regida pelos %CO e o %lama.

Tabela 22. Correlação de Pearson (p) entre o Σ n-alc e os parâmetros do sedimento superficial dos estuários dos rios Ceará e Cocó, Fortaleza-CE, Brasil.

	P0	P1	P2	P3	S0	S1	S2	S3	r (pearson)
(Σ n-alc)	2709,45	8219,61	4099,83	3467,37	2306,45	287642,37	14298,19	10430,95	
%CO	1,23	1,55	2,10	1,13	0,93	8,14	1,52	1,35	0,99
% Areia	79,22	85,17	79,32	90,16	87,89	55,58	85,17	77,43	-0,91
% Lama (silte+argila)	19,30	14,76	19,92	9,75	12,00	43,58	14,41	22,44	0,92

Fonte: O autor.

Nas amostras coletadas na Plataforma continental interna e no Porto do Mucuripe foram observados baixos coeficientes, indicando baixo de grau de correlação entre o Σ n-alc e os %CO, %lama e %areia (Material Suplementar).

Interações semelhantes com a fração de %CO e %lama foram obtidas em relação aos níveis Σ HPAs apresentando forte correlação tanto com o %CO ($p = 0,974$) quanto ao %lama ($p = 0,912$) em ambiente estuarino dos rios Cocó e Ceará (Tabela 23). Assim como em relação ao Σ n-alc, a mobilidade de Σ HPAs detectados nas amostras

provenientes da Plataforma continental interna e no Porto do Mucuripe não está associada a matriz sedimentar, indicando baixo de grau de correlação com o %CO, %lama e %areia.

Tabela 23. Correlação de Pearson (p) entre o Σ HPAs e os parâmetros do sedimento superficial dos estuários dos rios Ceará e Cocó, Fortaleza-CE, Brasil.

	P0	P1	P2	P3	S0	S1	S2	S3	r (pearson)
Σ HPAs	2238,21	3672,87	238,71	279,82	61,97	19046,48	931,50	988,42	
%CO	1,23	1,55	2,10	1,13	0,93	8,14	1,52	1,35	0,97
% Areia	79,22	85,17	79,32	90,16	87,89	55,58	85,17	77,43	-0,91
% Lama (silte+argila)	19,30	14,76	19,92	9,75	12,00	43,58	14,41	22,44	0,91

Fonte: O autor.

A deposição ambiental Σ HPAs em zonas estuarinas são influenciadas por vários fatores, tais como o conteúdo de carbono orgânico (%CO) e do percentual de finos (%Lama) (YANG et al., 1999; LUO et al., 2004).

A dispersão de HPAs associados ao sedimento são afetados pelo teor de carbono orgânico (%CO) (MASOOD et al., 2016). MASOOD *et al.* (2016) determinou que fontes antrópicas de emissão são os principais responsáveis pelo *input* de HPAs encontradas em sedimento no estuário do rio Selangor (Malásia). Elevados níveis de HPAs (Σ HPAs) detectados em sedimentos normalmente apresentam elevados teores de carbono orgânico em sua composição (YANG, 2000). Isto ocorre porque sedimentos que possuem tamanho reduzido do grão apresentam maior proporção volume-área superficial, e conseqüentemente, tem maiores teores de carbono orgânico (HE *et al.*, 2014) tendo maior tendência de reter contaminantes em sua superfície (CHIOU *et al.*, 1998). Simpson *et al.* (1996) sugere fortes correlações entre os níveis de HPAs e o %CO em locais altamente poluídos.

5.4. Análise qualitativa da mistura complexa não resolvida (MCNR) usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCXGC)

A mistura complexa não resolvida (MCNR) é composta por uma série de compostos, onde técnicas cromatográficas convencionais (GC) não são capazes de resolver. A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCXGC) surgiu nos últimos anos como uma técnica capaz de “abrir” amostras de alta complexidade química, sendo possível identificar com clareza grupos de compostos que compõem a MCNR (READMAN, 2002).

O critério de escolha adotado para análise usando GCXGC foi à presença de MCNR, observada após análise usando GC. Com isso, as amostras selecionadas foram PM5, PM6 e PC8 (Figuras 25, 26, 27). Cada analito pode ser representado em um cromatograma GCXGC por um “spot”. Segundo a escala de cores adotado nos cromatogramas obtidos neste estudo (Figuras 25, 26, 27), quanto mais próximo da cor vermelho o spot apresentar, maior a quantidade do composto extraído da matriz analítica (sedimento) e separado na coluna cromatográfica. “Spots” que apresentam cores verdes, indicam por sua vez pequenas quantidades do analito na coluna. Todas as análises realizadas dos cromatogramas neste estudo foram de natureza qualitativa (Figuras 25, 26, 27).

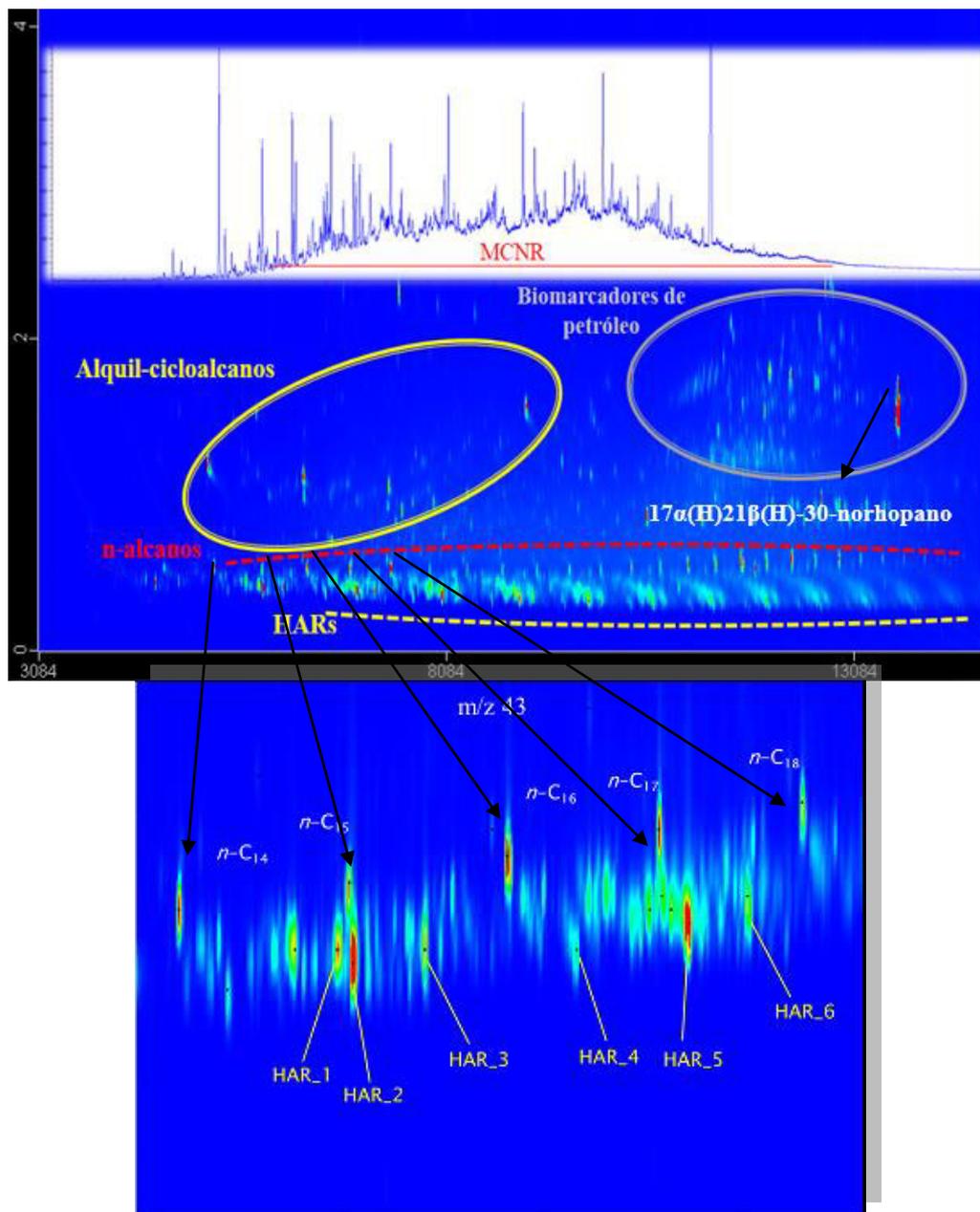
Nos pontos PM5, PM6 e PC8 observamos a presença de uma série de hidrocarbonetos altamente ramificados (HARs) e alquil-cicloalcanos, bem como n-alcanos previamente identificados usando GC (Figuras 25, 26, 27).

O hopano $17\alpha(H)21\beta(H)$ -30-norhopano apresentou grande incidência na amostra (mancha vermelha). No ambiente, o hopano $17\alpha(H)21\beta(H)$ -30-norhopano é reconhecidamente um recalcitrante usado em estudos de biodegradação e fotooxidação.

HARs são definidos como uma série de alcanos de cadeia aberta e ramificada C_{3n} ($n=4-10$) (GREENWOOD et al., 2004). Não se sabe ao certo sua estrutura nem tampouco sua fonte no ambiente, tendo os poucos estudos na literatura relatando sua presença em sedimentos superficiais em uma vinícola do sul da Austrália (DURKAY, 2002; DURKAY et al., 2003), bem como em extratos de sedimentos antigos do Neoproterozóico (GREENWOOD, 2004). Especulações acerca de ocorrências naturais de HARs no ambiente são levantadas por GREENWOOD (2004) devido à participação de bactérias redutoras nos ciclos biogeoquímicos do enxofre e do nitrogênio.

Outra hipótese foi levantada por GREENWOOD (2006) onde ele correlaciona a presença de HARs com compostos extraídos de polipropileno (PP) disponíveis comercialmente, sugerindo assim uma fonte antrópica. Traços de HARs detectados em amostras sedimentares foram atribuídos à contaminação laboratorial causado pelo uso de insumos plásticos (sacos de polietileno) durante a coleta e preparo de amostras (GROSJEAN et al., 2007; GREENWOOD et al., 2009; BROCKS, et al., 2008). Esta hipótese foi prontamente descartada em nosso estudo uma vez que todo o material usado durante a fase experimental é de natureza metálica, sendo confirmado através da análise de amostra “branco”, onde não foram observados traços de HARs.

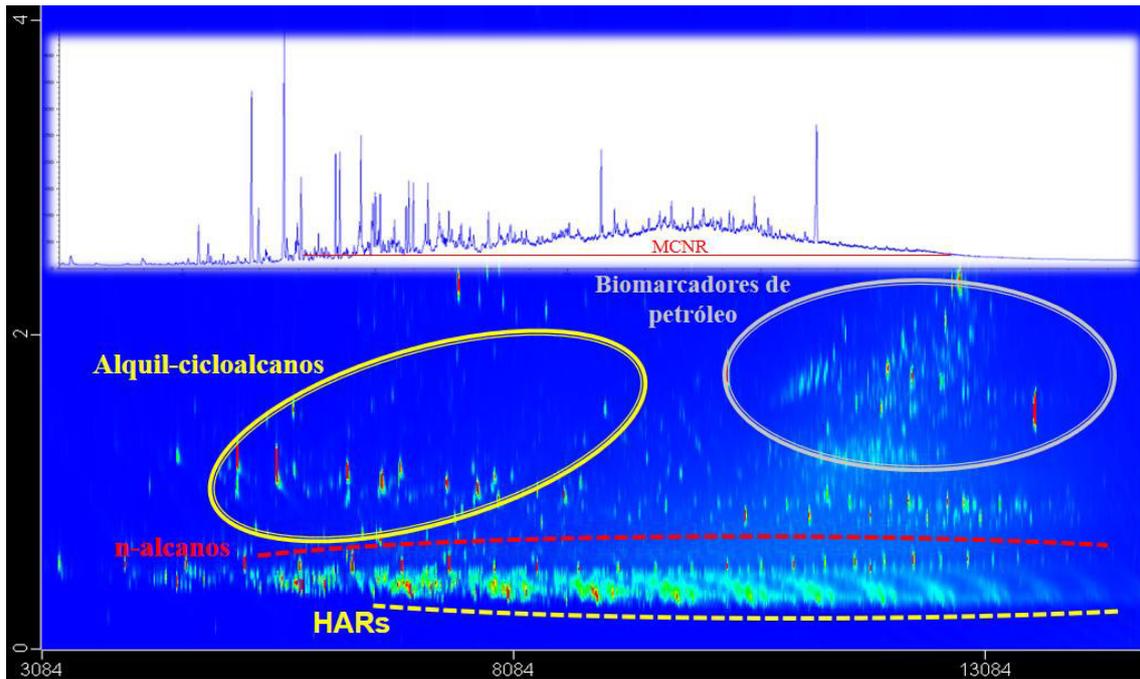
Figura 25. Cromatograma da amostra PM5 obtido por GCxGC-FID.



Fonte: O autor

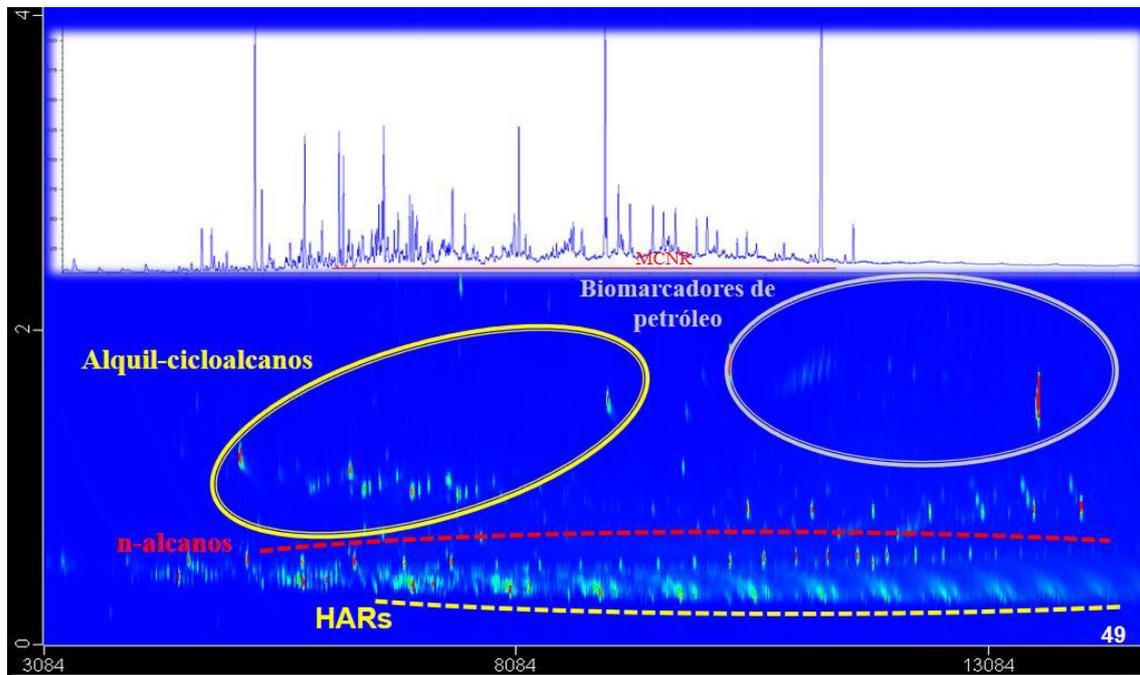
Níveis elevados de biomarcadores detectados usando técnicas unidimensionais (GC) foram confirmadas nas amostras PM5 e PM6 foram confirmados nas análises por GCXGC. Hidrocarbonetos de origem petrogênica podem ser atribuídas aos pontos PM1, PM3, PM5 e PM6 segundo as razões diagnóstico (Tabelas 16 e 17). Nestas locais foram calculadas as maiores áreas de MCNR, na qual indica *input* de óleo residual, geralmente intemperizado ou degradado. Isso se dá porque seus componentes são resistentes a processos de biodegradação e tendem a se depositar no sedimento (READMAN *et al.*, 2002).

Figura 26. Cromatograma da amostra PM6 obtido por GCxGC-FID.



Fonte: O autor

Figura 27. Cromatograma da amostra PC8 obtido por GCxGC-FID.



Fonte: O autor

5.5. Estimativa do impacto ecológico

Sedimentos são conhecidos por “sequestrar” contaminantes orgânicos hidrofóbicos (por ex. organoclorados, bifenilas policloradas e HPAs) (McCREADY *et al.*, 2000). Altas concentrações destas classes têm sido frequentemente detectadas em sedimentos de portos, lagos e estuários localizados próximos a áreas urbanizadas e industrializadas (BRIAN AND LANGSTON, 1992). Para isso, foram criados guias de avaliação da qualidade de sedimento por órgãos ambientais em todo o mundo com o propósito inicial de proteger a fauna que vive nesses ambientes dos efeitos deletérios relacionados a contaminantes associado ao sedimento. Não apenas isso, esses guias têm auxiliado na identificação de áreas contaminadas prioritárias e do tipo de substância química responsável pelo impacto (LONG *et al.*, 1995), bem como programa de monitoramento e dispersão ambiental de contaminantes associados ao sedimento (CRANE, 2003).

A grande importância socioeconômica de áreas costeiras trouxe a necessidade da elaboração do chamado *Sediment Quality Guidelines* (guias de qualidade do sedimento) pelo Conselho Canadense de Ministros do Meio Ambiente-CCME buscando avaliar parâmetros de significância toxicológica em sedimentos de ambientes aquáticos (Tabela 24) (CANADÁ, 2002). Como critérios de avaliação foram estabelecidos o padrão de qualidade temporário (PQT) e o nível de efeito provável (NEP) que estimam o grau de significância toxicológica correspondentes aos níveis de compostos químicos presentes em sedimentos, atuando como uma ferramenta na tomada de decisões governamentais de monitoramento ambiental (CANADÁ, 2002).

28% das amostras analisadas no Porto do Mucuripe estiveram acima do NEP para o dibenzo[a,h]antraceno (Figura 23). Em 15% das amostras observaram-se níveis abaixo do PQT onde não são verificados efeitos biológicos evidentes causados por este composto (LONG *et al.*, 1995). Para todos os outros HPAs monitorados pela norma, os níveis detectados em todas as amostras analisadas do Porto do Mucuripe (100%) estiveram abaixo do PQT (Tabela 24) não representando níveis de impacto ecológico na área.

Esses guias são considerados uma importante arma utilizada em estudos de avaliação da contaminação em sedimentos marinhos e estuarinos (LONG ET AL. 1995; QUIROZ *et al.*, 2010). As concentrações de marcadores moleculares em sedimento

abaixo do PQT, normalmente não provocam efeitos adversos sobre os organismos aquáticos, enquanto as concentrações acima do NEP estão associadas a efeitos biológicos adversos (CANADÁ, 2002).

Foram usados como parâmetro para estimar o nível de qualidade ambiental das amostras de sedimento da zona costeira de Fortaleza os seguintes HPAs: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, fluoranteno, fluoreno, 2metilnaftaleno, naftaleno, fenantreno e pireno. As classes de marcadores moleculares dos n-alcenos, biomarcadores, bem como os outros HPAs monitorados neste estudo não foram contemplados nas normas usadas como referência neste trabalho. Os níveis de HPAs usados para avaliação da qualidade ambiental dos sedimentos coletados na zona costeira de Fortaleza estão listados na Tabela 24.

Tabela 24. Avaliação do potencial de impacto ambiental dos marcadores moleculares em sedimentos do Porto do Mucuripe.

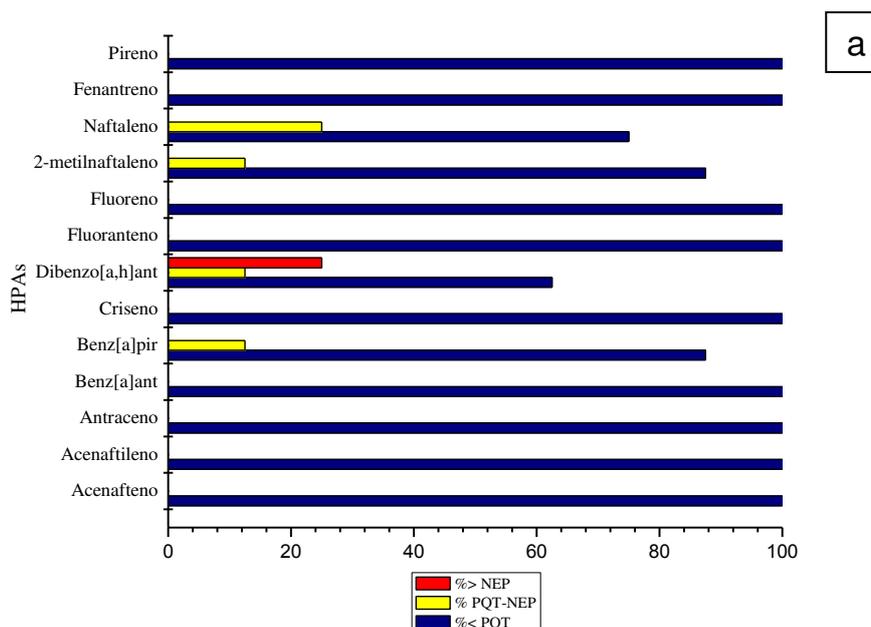
Compostos	Porto do Mucuripe (ng.g ⁻¹)	Plataforma interna (ng.g ⁻¹)	Estuário Cocó-Ceará (ng.g ⁻¹)	Conama 344, Março de 2004 (ng.g ⁻¹)	Canadian Sediment Quality, 2002 (ng.g ⁻¹)	NOAA (Long et al., 1995) (ng.g ⁻¹)
Acenafteno	<LD	<LD	<LD	16 – 500	6,71 - 88,9	16 – 500
Acenaftileno	<LD	<LD-17,92	<LD	44 – 640	5,87 – 128	44 – 640
Antraceno	1,02 – 7,83	1,02-32,45	1,47 – 10,99	85,3 – 1100	46,9 – 245	85,3 – 1100
Benz[a]antraceno	0,05 – 6,57	0,05-5,98	0,3 – 5,41	74,8 - 693	74,8 - 693	261 – 1600
Benz[a]pireno	<LD – 20,07	0,31-161,82	0,24 – 136,69	88,8 - 763	88,8 - 763	430 – 1600
Criseno	0,06 – 6,45	0,08-2,35	<LD – 4,69	108 - 846	108 - 846	384 – 2800
Dibenzo[a,h]antraceno	<LD – 151,82	<LD-525,79	<LD – 436,63	6,22 – 135	6,22 – 135	63,4 – 260
Fluoranteno	0,03 – 24,38	0,06-37,19	0,12 – 6,91	600 – 5100	113 – 1494	600 – 5100
Fluoreno	0,14 – 6,94	0,14-5,86	<LD – 14,02	19 – 540	21,2 – 144	19 – 540
2-metilnaftaleno	<LD – 14,00	<LD-0,50	<LD – 53,92	70 – 670	20,2 – 201	70 – 670
Naftaleno	<LD – 15,36	<LD-2,23	<LD – 248,79	160 – 2100	34,6 – 391	160 – 2100
Fenantreno	3,36 – 28,96	2,35-85,20	0,83 – 35,56	240 – 1500	86,7 - 544	240 – 1500
Pireno	0,30 – 9,27	0,04-9,27	0,10 – 4,77	665 – 2600	153 – 1398	665 - 2600

Fonte: O autor

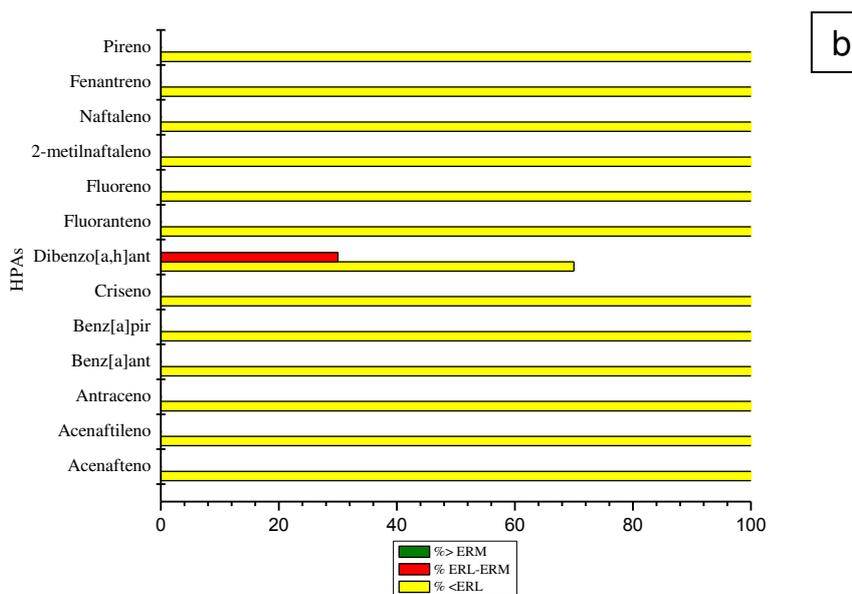
Legenda: <LD = Abaixo do limite de detecção

Segundo CONAMA (2004) que avalia a qualidade de sedimentos de áreas de dragagem observamos que aproximadamente 28% das amostras analisadas encontram-se com níveis de dibenzo[a,h]antraceno acima do nível III de qualidade previsto na norma (Figura 28c). Em 15% das amostras analisadas encontram-se com níveis de naftaleno acima do nível III de qualidade previsto na norma (Figura 28c).

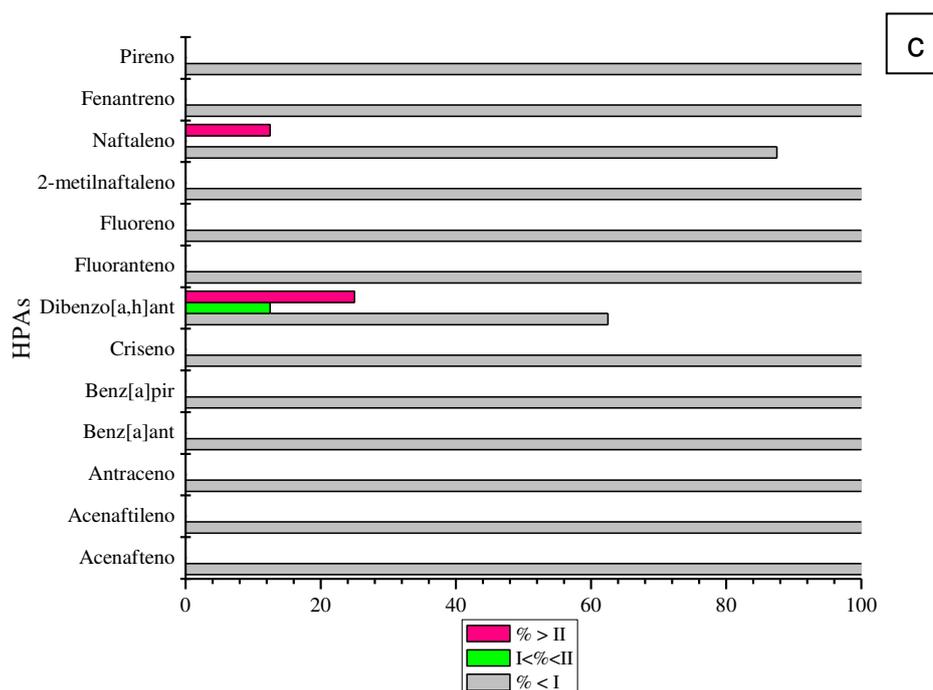
Figura 28. Avaliação da qualidade ambiental de sedimento do Porto do Mucuripe segundo a. CCME (2002), b. NOAA (1995) e c. CONAMA(2004).



Fonte: O autor.



Fonte: O autor.



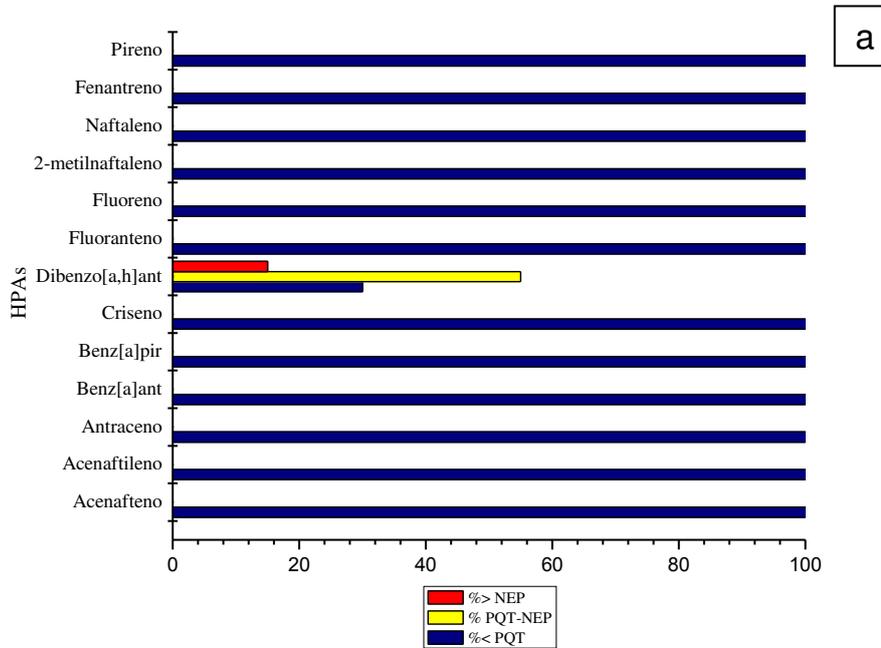
Fonte: O autor.

No ponto PM6, a concentração do dibenzo[a,h]antraceno (151,82 ng.g⁻¹) e do \sum HPAs (6833,54 ng.g⁻¹) ultrapassaram o NEP (135 ng.g⁻¹) e o ERM (44,792 ng.g⁻¹) respectivamente, representando um impacto potencial a biota segundo (CCME, 2002; LONG *et al.*, 1995). A mesma tendência foi verificada por CAVALCANTE (2007) em estuários de Fortaleza. Níveis elevados de HPAs de cinco anéis (23300,00 ng.g⁻¹) também foram detectados em sedimentos do porto de Sidney-Austrália (McCREADY *et al.*, 2000, NGUYEN *et al.*, 2014). Emissões oriundas de atividades metalúrgicas como usinas siderúrgicas, fábricas de produção de ligas de ferro e fundições, onde ocorre combustão do coque a elevadas temperaturas, são apontadas como justificativa para as altas concentrações de \sum HPAs mensuradas na baía de Santander-Espanha (VIGURI *et al.*, 2002).

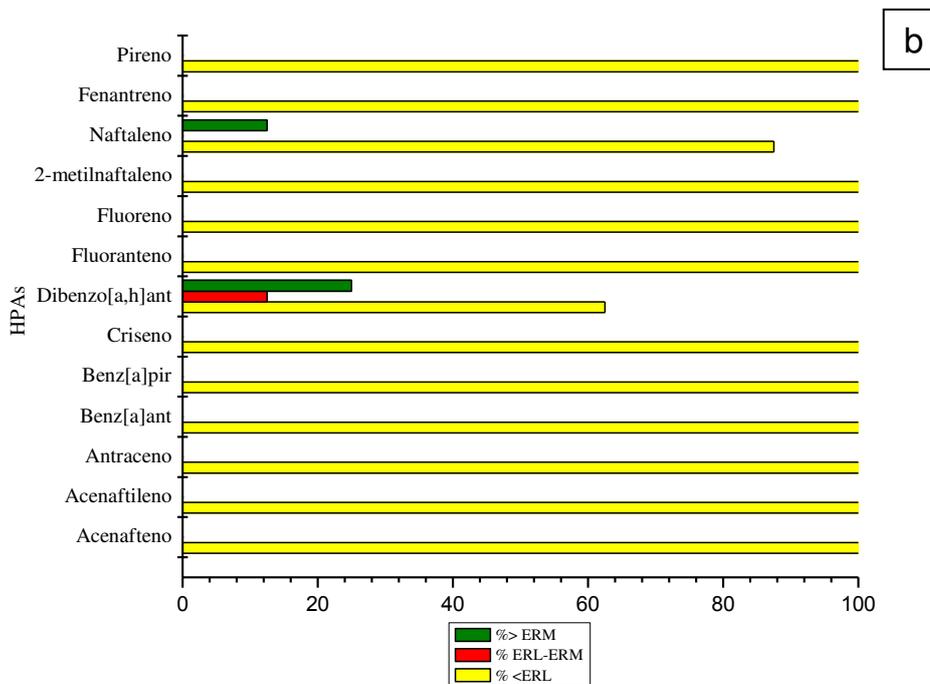
Perfil semelhante pode ser observado quando o estudo foi conduzido no estuário dos rios Cocó e Ceará (Figura 29a, 29b, 29c). 20% das amostras analisadas estiveram acima do NEP para o dibenzo[a,h]antraceno segundo CCME (2002) (Figura 24). Segundo NOAA (1995), 15% das amostras observaram-se níveis de naftaleno acima do ERM. Já para o dibenzo[a,h]antraceno, 58% das amostras ultrapassaram os

níveis permitidos pela norma (Figura 29a e 29c), sugerindo um alto potencial de impacto ecológico causados por estes HPAs (LONG *et al.*, 1995).

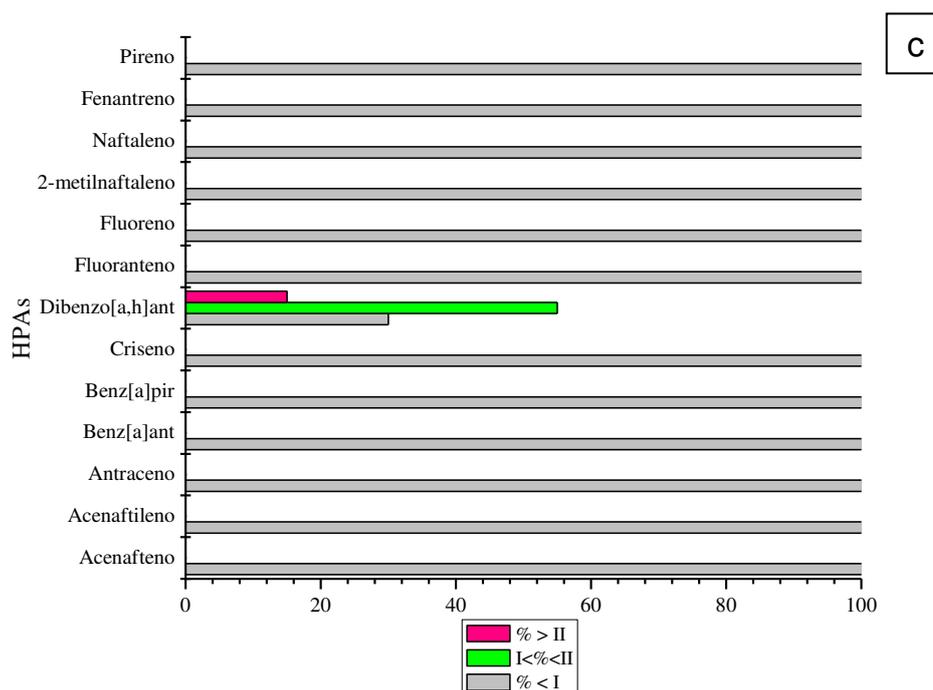
Figura 29. Avaliação da qualidade ambiental de sedimento dos estuários do rio Cocó e Ceará segundo a. CCME (2002), b. NOAA (1995) e c. CONAMA(2004).



Fonte: O autor.



Fonte: O autor.

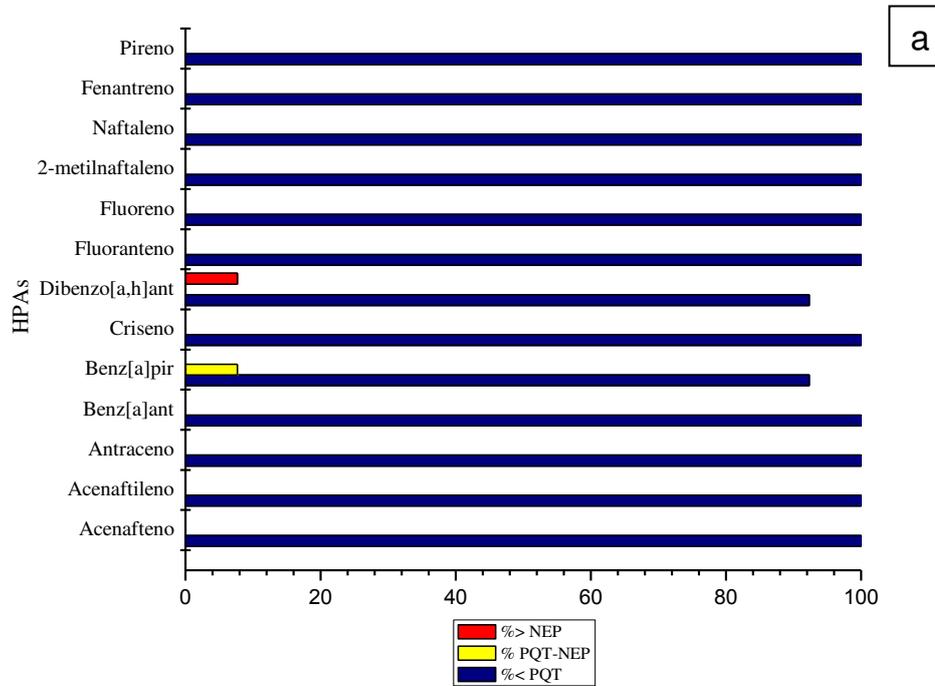


Fonte: O autor.

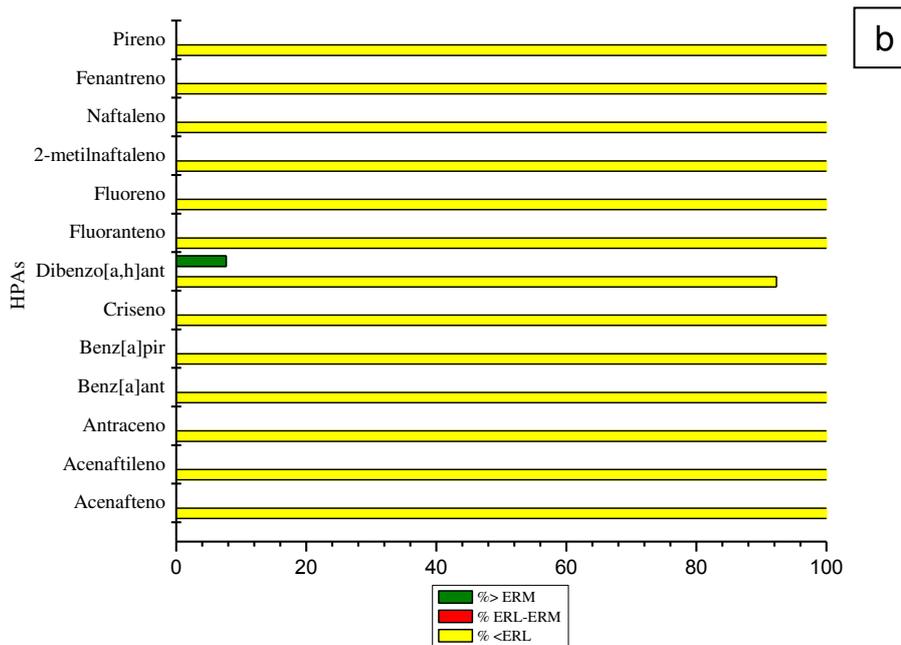
Na Baía de Todos os Santos-BA e no estuário do rio Jaguaribe-CE as concentrações de benzo[a]pireno estiveram acima do NEP (SANT'ANNA JR. *et al.*, 2010; ANDRADE, 2012). Nas amostras do Porto do Mucuripe, este composto foi detectado em 6 dos 7 locais de amostragem, não ultrapassando o PQT em nenhuma amostra. Contudo, é importante destacar a presença deste composto na zona costeira de Fortaleza que possui reconhecidas propriedades ecotoxicológicas em animais (cancerígeno), e que uma vez estando presente no ambiente, pode vir a ser incorporado na cadeia alimentar afetando seres humanos, podendo afetar a reprodução e desenvolvimento de diversos organismos (SANT'ANNA JR. *et al.*, 2010). O dibenzo[a,h]antraceno está presente na lista dos 16 HPAs prioritários pela U.S. EPA que apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas (LIU *et al.*, 2012, Cai *et al.*, 2007) podendo apresentar potencial fitotóxico no meio (HAMDI *et al.*, 2007; MANZO *et al.*, 2008). Na área da plataforma continental interna foram verificadas apenas níveis acima do NEP para o dibenzo[a,h]antraceno em 10% das amostras monitoradas (Figura 30). Níveis de benzo[a]pireno estiveram acima do PQT e abaixo do NEP na área de

plataforma (Figura 30) indicando a possibilidade de efeitos adversos aos organismos da aquáticos (LONG *et al.*, 1995).

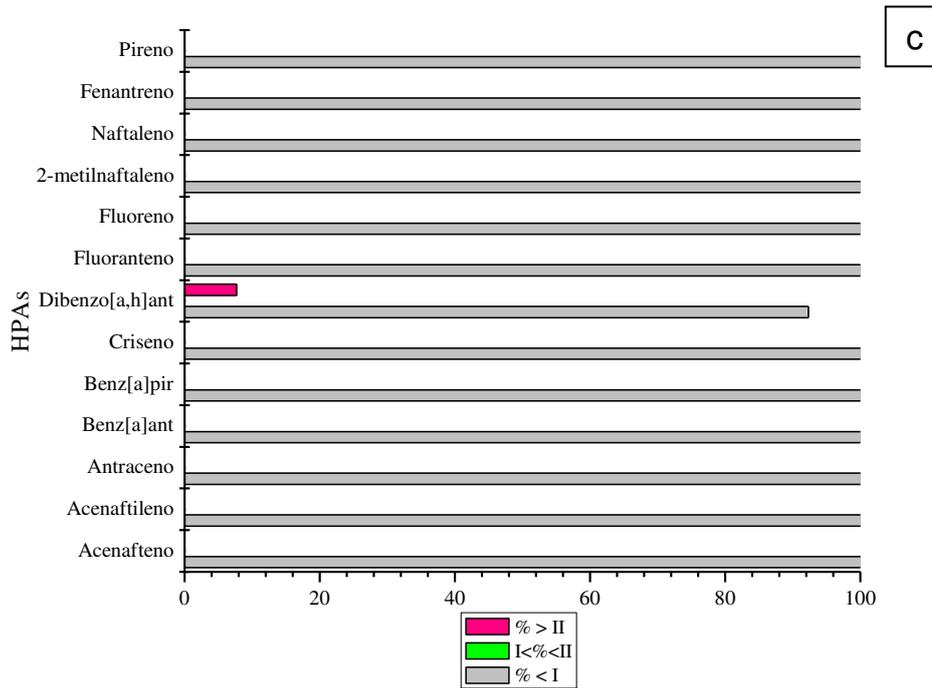
Figura 30. Avaliação da qualidade ambiental de sedimento da Plataforma Continental Interna segundo a. CCME (2002), b. NOAA (1995) e c. CONAMA (2004).



Fonte: O autor.



Fonte: O autor.



Fonte: O autor.

Determinação dos níveis de concentração de compostos em sedimentos indicam que uma determinada área está contaminada (NOAA, 1991) todavia, apenas dados acerca da concentração destes compostos não são suficientes para determinar os efeitos adversos causados em recursos vivos (LONG *et al.*, 1995). Para tal, são necessárias medições de outros parâmetros como, por exemplo, testes de toxicidade e bioacumulação para determinar significância biológica de contaminantes associados ao sedimento (BURTON, 1992).

6. CONCLUSÕES

A precisão do método analítico usado foi considerada eficiente na identificação, separação e quantificação das classes de marcadores moleculares monitorados. A eficiência do método de extração variou de 64,43 % e 126,29 % sendo considerados valores aceitáveis segundo guias de qualidade;

Através das técnicas cromatográficas (GC) foram possíveis a quantificação das seguintes classes de marcadores moleculares: HPAs (parentais e alquilados); n-alcanos e isoprenóides (pristano e fitano) e biomarcadores de petróleo (hopanos e esteranos) nas amostras de sedimento superficial da zona costeira de Fortaleza.

Através de análises por GCXGC foi determinado pela primeira vez a composição da MCNR em estudos ambientais no estado do Ceará, onde foi possível verificar a presença de n-alcanos e isoprenóides, alquil-cicloalcanos, biomarcadores de petróleo e hidrocarbonetos altamente ramificados (HAR) associados à contaminação por óleo e derivados, bem como evidências do uso de plásticos (polipropileno), respectivamente;

A deposição ambiental Σ biom ao longo da área de estudo é regida pelos %CO e o %Lama depositado na matriz sedimentar. O mesmo comportamento foi observado para o Σ n-alc e Σ HPAs onde verificou-se uma forte correlação tanto com o %CO quanto ao teor de %Lama em ambiente estuarino (rios Cocó e Ceará).

A análise da matriz sedimentar da área de estudo mostrou uma característica predominantemente arenosa das amostras coletadas na Plataforma Continental; diferente da textura lamosa observada na porção interna do Porto de Fortaleza; em ambos com baixos teores de carbono orgânico;

Foram detectadas também HPAs de 4-6 anéis sugerindo contribuição proveniente da queima de biomassa, carvão e óleo bruto nos pontos coletados próximos ao porto do Mucuripe, rio Ceará, riacho Macéio e do emissário submarino de Fortaleza. Uma predominância de fontes pirolíticas (combustão de óleo e derivados) em relação a fontes petrogênicas foram verificadas na área de estudo segundo estudo com razões diagnóstico para HPAs, corroboradas através de análise multivariada usando PCA. A presença de n-alcanos, biomarcadores de petróleo e MCNR sugerem forte tendência no aporte de hidrocarbonetos associados a fontes petrogênicas e pirolíticas ao longo da zona costeira de Fortaleza, sugerindo multiplicidade de fontes;

Avaliação do impacto ecológico mostrou que os níveis de dibenzo[a]antraceno, naftaleno e benzo[a]pireno foram considerados com elevado potencial de efeito à biota e aos seres humanos segundo guias de qualidade ambiental nacionais (CONAMA) e internacionais (NOAA e CCME).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AEPPLI, C.; CARMICHAEL, C. A.; NELSON, R. K.; LEMKAU, K. L.; GRAHAM, W. M. REDMOND, M. C.; VALENTINE, D. L.; REDDY, C. M. Oil Weathering after the Deepwater Horizon Disaster Led to the Formation of Oxygenated Residues. *Environmental Science Technology*, v. 46, p. 8799-8807, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA); *Resolução RE nº 899*, de 29/05/2003.

AGUASOLOS. EIA/RIMA. Ponte sobre o rio Ceará e avenida de ligação a CE-225 (consolidação). Fortaleza, 1995: SUMOV/AGUASOLOS, v.1 e v.3.

ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E.; JAFFREZO, J. L. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys part 1: concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment*, v. 42, 43 e 54, 2008.

ALVES, F. A. O. V. Pesquisa de Agrotóxicos Organoclorados em Sedimentos e Rizo - sedimentos do Estuário do Rio Douro. 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 2005.

ANDRADE, M. V. F. Avaliação do impacto de atividades antrópicas no Rio Jaguaribe – O uso de hidrocarbonetos aromáticos como marcadores de fontes. 2012. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

ASSOCIAÇÃO GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS (GARP): *Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos* (apostila), 1999.

BAUDO, R.; GIESY, J.; MUNTAU, H. Sediments: Chemistry and Toxicity of inplace Pollutants. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 12–20, 1990.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology Chemistry*, v. 17, p. 765–776, 1998.

BERTILSSON, S.; WIDENFALK, A. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth – influence of water chemistry. *Hydrobiologia*, v. 469, p. 23-32, 2002.

BÍCEGO, C. M.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G. T.; MONTONE, R. C.; DA SILVA, D. A. M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, p. 1784–1832, 2006.

BRANDINI, F. P.; LOPES, R. M.; GUTSSIT, K. S.; SPACH, H. L.; SASSI, R. *Planctologia na plataforma continental do Brasil: diagnose e revisão*. Paraná: REVIZEE, 196 p, 1997.

BROCKS, J. J.; GROSJEAN, E.; LOGAN, G. A. Assessing biomarker syngeneity using branched alkanes with quaternary carbon (BAQC) and other plastic contaminants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 72, p. 871–888, 2008.

BERTHOUEX, P. M.; BROWN, L. C. *Statistic for environmental engineers*, 2º ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 489 f., 2002.

BIEGER, T.; HELLOU, J.; ABRAJANO JR., T. A. Petroleum biomarkers as tracers of lubricating oil contamination. *Marine pollution bulletin*, v.32, p.270-274, 1996.

BOEHM, P. D.; NEFF, J. M. PAGE, D. S. Assesment of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the waters of Prince William Sound after Exxon Valdez oil spill:1989-2005. *Marine pollution bulletin*, v. 54, p. 339-367, 2007.

BOULOUBASSI, I. & SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbons markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica acta*, v. 16, p. 145-161, 1993.

BURTON. C. A., JR. 1992. *Sediment toxicity assesment*. Lewis Publishers. Chelsea, Masrachusetu. 457 pp.

BURUAEM, L. M. Avaliação de risco ecológico da contaminação de sedimentos e material dragado na região do porto do Mucuripe-ce através de métodos ecotoxicológicos avaliação de risco ecológico da contaminação de sedimentos e material dragado na região do porto do Mucuripe-ce através de métodos ecotoxicológicos. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará, 2013, 155 pág. (<http://www.teses.ufc.br>).

BURUAEM, L. M.; HORTELLANI, M. A.; SARKIS, J. E.; LOTUFO, L. V. C.; ABESSA, D. M. S. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, p. 479-488, 2012.

BRANDÃO, R. L. Sistema de Informações para Gestão e Administração Territorial da Região Metropolitana de Fortaleza – Projeto SINFOR: Diagnóstico Geoambiental e os Principais Problemas de Ocupação do Meio Físico da Região Metropolitana de Fortaleza, 1995.

BRITO, N. M.; JÚNIOR, O. P. A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. *Pesticidas. Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, vol. 13, p. 129 - 146, 2003.

CAI, Q. Y.; MO, C. H.; WU, Q. T.; ZENG, Q. Y.; KATSOYIANNIS, A. Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. *Chemosphere*, v. 68, p. 1751–1762, 2007.

CANADÁ. Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life, 1999. Atualizado em 2002.

CAVALCANTE, R. M.; Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará, 2007, p. 72–76. (<http://www.teses.ufc.br>).

CAVALCANTE, R. M.; LIMA, D. M.; CORREIA, L. M.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S. Extraction techniques and clean-up procedure to PAHs determination in sediment from Ceara coast. *Química Nova*, v. 31, p. 1371–1377, 2008.

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

CHANG, B.V.; SHIUNG, S.Y.; YUAN, S.Y. Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. *Chemosphere*, v. 48, p. 717-724, 2002.

CHEN, W.; KAN, A. T.; FU, G.; TOMSON, M. B. Factors affecting the release of hydrophobic organic contaminants from natural sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 19, p. 2401 - 2408, 2000.

CHIOU, C. T.; MCGRODDY, S. E.; KILE, D. E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soilsand sediments. *Environmental Science Technology*, v. 32, p. 264–269, 1998.

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

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

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

CRANE, M. Proposed development of Sediment Quality Guidelines under the European Water Framework Directive: a critique. *Toxicology Letters*, v. 142, p. 195-206, 2003.

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

CLARK, R. C. & BLUMER, M. Distribution of n-parafines in marine organisms and sediment. *Limnology Oceanography*, v. 12, p. 79-87, 1967.

DAMSTÉ, J. S. S.; DUIN, A. C. T. V.; HOLLNDER, D., KOHNEN, M. E. L., DE LEEUW, J. W. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59, 5141-5147, 1995.

DA SILVA, D. A. M.; BÍCEGO, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. *Marine Environmental Research*, v. 69, p. 277-286, 2010.

DE LUCA, G.; FURESI, A.; LEARDI, R.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine chemistry*, v. 85, p.15-32, 2004.

DURKAY, M. S. Use of Hydrocarbons in Winery Wastewater to Establish Hydraulic Connectivity in a Fractured Rock Aquifer, in a Clare Valley Winery, SA. BSc Honours Dissertation, University of Adelaide, SA, 2002.

DURKAY, M. S.; AROURI, K. R.; MCKIRDY, D. M. Use of hydrocarbons in winery wastewater to establish hydraulic connectivity in a fractured rock aquifer: a pilot study in the Clare Valley, South Australia. In: 21st International Meeting on Organic Geochemistry, Krakow, Poland, p. 365–366 (Book of Abstracts Part II), 2003.

EISERBECK, C.; NELSON, R. K.; GRICE, K.; CURIALE, J.; REDDY, C. R. Comprehensive study of applications and comparison of sophisticated chromatographic techniques including comprehensive two-dimensional gas chromatography for characterizing higher plant biomarkers in a range of tertiary oils and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 87, p. 299-322, 2012.

EHLERS, G. A. C.; LOIBNER, A. P. Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterization and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution*, vol. 141, p. 494 - 512, 2006.

ELMQUIST, M.; ZENCAK, Z.; GUSTAFSSON, O. A 700 year record of black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons near the EMP air monitoring station in Aspövreten, Sweden. *Environmental science technology*, v. 41, p.6926-6932, 2007.

FABRI, D.; VASSURA, I.; SUN, C. G.; SNAPE, C. E.; MCRAE, C.; FALLICK, A. E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal lagoon by molecular and isotopic characterisation. *Marine Chemistry*, v. 84, p. 123-135, 2003.

FIEC – Federação das Indústrias do Estado do Ceará. Guia Industrial do Ceará 2014. Fortaleza. 2014.

FIGUEIREDO, L. H. M.; WAGENER, A. L. R.; DAGAUT, J.; SALIOT, A. Non-aromatic hydrocarbons in recent sediments of sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 19, p. 516-527, 2008.

FREIRE, G. S. S.; LIMA, S.; MAIA, L. P.; LACERDA, L. D. Geochemistry of continental shelf sediments of the Ceara coast, NE Brazil. In: Lacerda, L.D., Santelli, R.

E., Duursma, E. K., Abrao, J. J. (Eds.), Facets of Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environments, Springer Verlag, Berlin, p. 365-378, 2004.

FRYSINGER, G. S. AND R. B. GAINES. Separation and identification of petroleum biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal Separation Science*, v. 24, p. 87-96, 2001.

FRYSINGER, G.; GAINES, R. B.; XU, L.; REDDY, C. M. Resolving the unresolved complex mixture in petroleum-contaminated sediments. *Environmental Science Technology*, v. 37, p. 1653-1662, 2003.

FARIAS, C. O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A. L. R.; SCOFIELD, A. L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry*, v. 39, p. 289-307, 2008.

GREENWOOD, P. F.; LENGKEEK, N. A.; PIGGOTT, M. J., PIERCE, K. Structural identification and mass spectral interpretation of C_{3n} highly branched alkanes in sediment and aquatic extracts and evidence for their anthropogenic origin. *Organic Geochemistry*, v. 40, p. 1055–1062, 2009.

GREENWOOD, P. F.; AROURI, K. R.; LOGAN, G. A; SUMMONS, R. E. Abundance and geochemical significance of C_{2n} dialkylalkanes and highly branched C_{3n} alkanes in diverse meso- and neoproterozoic sediments. *Organic Geochemistry*, v. 35, p. 331–346, 2004.

GREENWOOD, P. F. The GCMS correlation of highly branched C_{3n} alkanes detected in extent and ancient sediments with series of polypropylene oligomers. *Organic Geochemistry*, v. 37, p.755–771, 2006.

GROSJEAN, E.; LOGAN, G. A. Incorporation of organic contaminants into geochemical samples and an assessment of potential sources: examples from Geoscience Australia marine survey S282. *Organic Geochemistry*, v. 38, p. 853–869, 2007.

GOUGH, M. A. & ROWLAND, J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*, v. 344, p. 648-650, 1990.

HAMDI, H.; BENZARTI, S.; MANUSADŽIANAS, L.; AOYAMA, I.; JEDIDI, N. Bioaugmentation and biostimulation effects on PAH dissipation and soil ecotoxicity under controlled conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 39, p. 1926–1935, 2007.

HARRIS, K. A.; YUNKER, M. B.; DANGERFIELD, N.; ROSS, P. S. Sediment-associated aliphatic and aromatics hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea others. *Environmental Pollution*, v. 159, p. 2655-2674.

HE, X.; PANG, Y.; SONG, X.; CHEN, B.; FENG, Z.; MA, Y. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Guan River Estuary, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 80, p. 52-58, 2014.

INMETRO. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos - DOQCGCRE- 008. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, 35 p, 2003.

IPLAN – Instituto de Planejamento do Município de Fortaleza. Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano de Fortaleza.- Síntese Diagnóstica. Fortaleza, 1991.

JENG, W. L.; LIN, S.; KAO, S. J. Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep-Sea Research II*, v. 50, p. 1179-1201, 2003.

JENKE, D. R. *Instrument Science Technology*, v. 26, n 1, 1998.

KIM, M.; KENNICUTT, M. C.; YAORONG, Q. Source characterization using compound composition and stable carbon isotope ratio of PAHs in sediments from lakes, harbor and shipping waterway. *Science total environment*, v. 389, p. 367-377, 2008.

LAMAS, F.; IRIGARAY, C.; OTEO, C.; CHACON, J. Selection of the most appropriate method to determine the carbonate content for engineering purposes with particular regard to marls. *Engineer geologist*, v. 81, p. 32-41, 2005.

LANÇAS, F. Validação de métodos cromatográficos de análise. Editora Rima: São Paulo, p. 9-28, 2004.

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

LICHTFOUSE, E.; RULLKOTTER, J. Accelerated transformation of organic matter below the silica transition zone in immature sediments from the Japan Sea. *Organic Geochemistry*, v. 21, p. 517-523, 1994.

LIMA, A. L. C.; FARRINGTON, J. W.; REDDY, C. M. Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment—A Review. *Environmental Forensics*, v. 6, p. 109–131, 2005.

LIU, L.Y.; WANG, J. Z.; WEI, G. L.; GUAN, Y. F.; WONG, C. S.; ZENG, E. Y. Sediment records of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the continental shelf of China: implications for evolving anthropogenic impacts. *Environmental Science and Technology*, v. 46, p. 6497–6540, 2012.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; SMITH, S. L.; CALDER, F. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environment Management*, v. 19, p. 81–97, 1995.

LONG, E. R.; MACDONALD, D. D.; Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems. *Human Ecological Risk Assessment*, v. 4, p. 1019–1039, 1998.

LUO, X. M.; LIU, C. M.; HE, M. C. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soils and sediments: a review. *Ecological Environmental Science*, v. 13, p. 394–398, 2004.

MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; LAMARDO, E. Z. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Marine pollution bulletin*, 2015. In press.

MCCREADY, S.; SLEE, D. J.; BIRCH, J. F.; TAYLOR, S. E. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, v. 40,p. 999–1006, 2000.

MADUREIRA, L. A. S. Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do oceano atlântico norte. *Química Nova*, v. 25, nº5, p.814-824, 2002.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; DI CARRO, M.; *Environmental Pollution*, v. 119, p. 91, 2002.

MANZO, S.; DE NICOLA, F.; PICIONE, F.D.; MAISTO, G.; ALFANI, A. Assessment of the effects of soil PAH accumulation by a battery of ecotoxicological tests. *Chemosphere*, v. 71, p. 1937–1944, 2008.

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C.; FIGUEIRA, R. C. C.; ANGELLI, J. L. F.; COMBI, T.; GALLICE, W. C.; MANSUR, A. V.; NARDES, E.; ROCHA, M. L; WISNIESKI, E.; CESCHIM, L. M. M.; RIBEIRO, A. P. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). *Science of the Total Environment*, v. 417, p. 158–168, 2012.

MARTINS, C. C. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP: Um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. 2005. Tese de Doutorado, 237 folhas, Universidade de São Paulo.

MASOOD, N.; ZAKARIA, M. P.; HALIMOON, N.; ARIS, A. Z.; MAGAM, S. M.; KANNAN, N.; MUSTAFA, S.; ALI. M. M.; KESHAVARZIFARD, M.;

VAEZZADEH, V.; ALKHADHER, S. A. A.; ODAINI, N. A. A. Anthropogenic waste indicators (AWIs), particularly PAHs and LABs, in Malaysian sediments: Application of aquatic environment for identifying anthropogenic pollution. *Marine Pollution Bulletin*, v. 102, p. 160–75, 2016.

MECHLINSKA, A.; GDANIEC-PIETRYKA, M.; WOLSKA, L.; NAMIESNIK, J. Evolution of models for sorption of PAHs and PCBs on geosorbents. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 28, n. 4, 2009.

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

MENDES, J. C. *Elementos de estratigrafia*. São Paulo: T. A. Queiroz, 1984.

MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. *Princípios de Oceanografia de Estuários*. São Paulo, SP, Edusp, 2002.

MITRA, S.; DELLAPENNA, T. M.; DICKHUT, R. M. Polycyclic aromatic hydrocarbon distribution within Lower Hudson River estuarine sediments: Physical mixing vs sediment geochemistry. *Estuarine coastal and shelf science*, v. 49, p. 311-326, 1999.

MORRISON, R. & R. BOYD. *Química Orgânica*, Trad: Silva, M. A. 12ª Ed. Fundação Calouste / Gulbenkian, Lisboa.

MUHLEN, C. V.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC x GC). *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 765-775, 2006.

NATTER, M.; KEEVAN, J.; WANG, Y.; KEIMOWITZ, A. R.; OKEKE, B. C.; SON, A.; LEE, M.-K. Level and degradation of Deepwater Horizon spilled oil in coastal marsh sediments and pore-water. *Environmental Science Technology*, v. 46 (11), p. 5744–5755, 2012.

NGUYEN, T. C.; LOGANATHAN, P.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; SLEE, D.; STEVENSON, G.; NAIDU, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 104, p. 339–348, 2014.

NOAA. 1991. Second Summary of Data on Chemical concentrations in sediments from the National Status and Trends Program, Technical Memorandum NOS OMA 59.

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

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

PAN COST, R. D.; BOOT, C. S. The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, v. 92, p. 239-261, 2004.

PAVLOVA, A.; IVANOVA, R. Determination of petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in sludge from wastewater treatment basins. *J Environ Monit*, v. 5, p. 319-323, 2003.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.

PETERS, E. C.; GASSMAN, N. J.; FIRMAN, J. C.; RICHMOND, R. H.; POWER, E. A. Ecotoxicology of tropical marine ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 16, p. 12–40, 1997.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, 1155 folhas, 2005.

PANCOST, R. D.; BOOT, C. S. The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry*, v. 92, p. 239-261, 2004.

QUIROZ, R.; GRIMALT, J.O.; FERNANDEZ, P. Toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from European high mountain lakes. *Ecotoxicological and Environmental Safety*. v. 73, p. 559–564, 2010.

RADOVIC', J. R.; AEPPLI, C.; NELSON, R. K.; JIMENEZ, N.; REDDY, C. R.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Assessment of photochemical processes in marine oil spill fingerprinting. *Marine Pollution Bulletin*, v.79, p. 268–277, 2014.

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

RIBANI, M.; BOTTOLI; C. B. G.; COLLINS; C. H.; JARDIM; I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n.5, 2004.

ROSSI, C. R. O. Determinação de biomarcadores e compostos organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do estado de santa catarina, brasil. 152 folhas, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2010.

SABER, D.; MAURO, D.; SIRIVEDHIN, T. Environmental forensics investigation in sediments near a former manufactured gas plant site. *Environmental forensics*, v.7, p.65-75, 2006.

SANT'ANNA JR. N; BERETTA, M.; TEIXEIRA, S. M; TAVARES, T. M.; Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais na Baía de Todos

os Santos – Nordeste do Brasil. *Tropical Oceanography*, Recife, v. 38, n. 1, p. 60-75, 2010.

SHEN, G.; TAO, S.; WEI, S.; ZHANG, Y.; WANG, R.; WANG, B.; LI, W.; SHEN, H.; HUANG, Y.; CHEN, Y.; CHEN, H.; YANG, Y.; WANG, W.; WANG, X.; LIU, W.; SIMONICH, S. L. M. Emissions of parent, nitro, and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from residential wood combustion in rural China. *Environmental Science Technology*, v. 46, p. 8123-8130, 2012.

SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physical Chemistry Earth*, v. 12, p. 229-237, 1980.

SEYFFERT, B. H. Distribuição e identificação das principais fontes naturais e antrópicas de hidrocarbonetos e esteróides no Complexo Estuarino no Paranaguá (Paraná, Br). 189 folhas. Tese de Doutorado, FURG, Rio Grande, Agosto/2008.

SIMPSON, C. D.; MOSI, A. A.; CULLEN, W. R.; REIMER, K. J. Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial marine sediments from Kitimat Harbour, Canada. *The Science of the Total Environment*, v. 181, p. 265–278, 1996).

SOUZA, A. S.; TORRES, J. P. M.; MEIRE, R. O.; NEVES, R. C.; COURI, M. S.; SEREJO, C. S. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*, v. 73, p. 186 – 192, 2008.

STOUT, S. A. AND Z. WANG. *Standard Handbook of Oil Spill Environmental Forensics – Fingerprinting and Source Identification*. Eds. Elsevier. Chapter 8; pp. 339-448, 2016.

STOUT, S. A.; MAGAR, V. X.; UHLER, R. M.; McCARTHY, K. J.; EMSBOM-MATTINGLY. Chemical fingerprinting of hydrocarbons. In: Murphy, BL, Morrison

RD (eds). Introduction to environmental forensics, 1st edn, Academic, New York, NY, p.137-260, 2002.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; FAJGELJ, A.; WILLETTS, P.; WOOD, R. Pure Applied Chemistry, v. 71, p. 337, 1999.

TOLOSA, I.; BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. Environmental Science & Technology, v. 30, p. 2495-2503, 1996.

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

TREMBLAY, L.; KOHL, S. D.; RICE, J. A.; GAGNE, J - P. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. Marine Chemistry, vol. 96, p. 21– 34, 2005.

UNEP (UNITED ENVIRONMENT PROGRAMME). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments, reference methods for marine pollution studies. 97 p. 1991.

VASCONCELOS, F. P.; FREIRE, G. S. S. Estudo preliminar dos aspectos hidrodinâmicos e sedimentológicos do estuário do Cocó, Estado do Ceará. Arquivos de Ciências do Mar. Fortaleza: UFC, 1987.

VESSMAN, J.; STEFAN, R.I.; STADEN, J.F.V.; DANZER, K.; LINDMER, W.; BURNS, D. T.; FAJGELJ, A.; MULLER, H. Pure Applied Chemistry, v. 73, p. 1381, 2001.

VENTURINI, N.; BÍCEGO, M. C.; TANIGUCHI, S.; SASAKI, S. T.; GARCÍA-RODRIGUEZ, E. B.; MUNIZ, P. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. Marine pollution bulletin, v. 91, p. 461–475, 2015.

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

VIGURI, J.; VERDE, J.; IRABIEN, A. Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere*, v. 48, p.157–165, 2002.

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

YAN, B.; ABRAJANO, T. A.; BOPP, R. F.; CHAKY, D. A.; BENEDICT, L.; CHILLRUD, S. N. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbon inputs into Central Park Lake, New York City, *Environmental Science and Technology*, v. 39, p. 7012-7019, 2005.

YANG, S. L. Tidal wetland sedimentation in the Yangtze Delta. *Journal Coastal Research*, v. 15, p. 1091–1099, 1999.

YANG, G. P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environmental Pollution*, v. 108, p. 163–171, 2000.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v. 33, p. 489-515, 2002.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*, v. 34, nº 11, p. 1525-1541, 2003.

WANG, Z.; FINGAS, M.; SERGY, G. Study of 22-years-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environment Science and Technology*, v. 28, p. 1733-1746, 1994.

WANG, X. C.; ZHANG, Y. X.; CHEN, R. F. Distributions and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, p. 1139-1149, 2001.

WANG, Z.; FINGAS, M.; LAMBERT, P.; ZENG, G.; YANG, C.; HOLLEBONE, B. Characterization and identification of the Detroit River mystery oil spill (2002). *Journal Chromatography A*, v. 1038, p. 201-214, 2004.

WANG, X. C.; SUN, S.; MA, H. Q.; LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, p. 129-138, 2006.

WANG, W.; JARIYASOPIT, N.; SCHRLAU, J.; JIA, Y.; TAO, S.; YU, T.-W.; DASHWOOD, R. H.; ZHANG, W.; WANG, X.; SIMONICH, S. L. M. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM_{2.5} during the Beijing Olympic Games. *Environmental Science Technology*, v. 45, p. 6887-6895, 2011.

WEBER, W. J.; LEBOEUF, E. J.; YONG, T. M.; HUANG, W. Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights draw from polymer sciences—Review. *Water Research*, vol. 35, p. 853 - 868, 2001.

ZAGHDEN, H.; KALLEL, M.; ELLEUCH, B.; OUDOT, J.; SALIOT, A. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, v. 105, p. 70 – 89, 2007.

ZAKARIA, M. P.; TAKADA, H.; TSUTSUMI, S.; OHNO, K.; YAMADA, J.; KOUND, E.; KUMATA, H. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental science technology*, v.36, p.1907-1918, 2002.

ZHANG, L.; ZHANG, J.; GONG, M. Size distributions in suspended particles from Yellow River. *Applied Geochemistry*, v. 24, p. 1168-1174, 2008.

ZAGHDEN, H.; KALLEL, M.; ELLEUCH, B.; OUDOT, J.; SALIOT, A. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, v. 105, p. 70 – 89, 2007.

8. MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela 25. Níveis de biomarcadores (ng.g-1) detectados nas amostras de sedimento superficial do porto de Fortaleza-CE, Brasil.

<i>Biomarcadores</i>	<i>PM1</i>	<i>PM2</i>	<i>PM3</i>	<i>PM4</i>	<i>PM5</i>	<i>PM6</i>
aaa-colestano	292,06	160,46	232,25	191,08	564,14	524,79
aBB-colestano	1032,36	18,19	138,97	<LD	2097,23	2119,72
17a(H)21B(H)-30-norhopano	52781,1	<LD	30630,84	<LD	143553,16	234647,71
aaa20R24R-etilcolestano	1162,7	<LD	774,9	<LD	2314,71	5475,18
17a(H)-22.29.30-trisnorhopano	2615,64	<LD	1040,19	<LD	6694,80	12757,35
17a(H)21B(H)-hopano	33266,48	<LD	15168,99	<LD	87608,58	140657,97
17a(H)21B(H)-22R-homohopano.	13095,08	<LD	3194,41	<LD	29446,28	38249,98
17a(H)21B(H)-22S-homohopano	23714,33	<LD	9220,44	<LD	53910,14	74074,28
aBB20R24S-metilcolestano	5013,54	<LD	2957,04	<LD	5381,84	17310,70
aBB20R24R-etilcolestano	2980,04	<LD	1777,38	<LD	5474,08	6181,65
Σ biom	135953,3	178,65	65135,41	191,08	337045,00	531999,30

Fonte: o autor.

Tabela 26. Níveis de biomarcadores (ng.g-1) detectados nas amostras de sedimento superficial da plataforma interna de Fortaleza-CE, Brasil.

<i>Biomarcadores</i>	<i>PC1</i>	<i>PC2</i>	<i>PC3</i>	<i>PC4</i>	<i>PC6</i>	<i>PC5</i>	<i>PC7</i>	<i>PC8</i>	<i>PC9</i>	<i>PC10</i>	<i>PC11</i>	<i>PC12</i>	<i>PC13</i>	<i>PC14</i>
aaa-colestano	163,98	59,54	81,27	206,70	93,71	78,84	105,31	56,73	81,55	43,65	78,03	227,08	33,59	75,05
aBB-colestano	152,16	0,00	85,37	408,97	39,61	421,71	157,98	77,51	41,78	<LD	0,00	451,10	0,00	202,80
17a(H)21B(H)-30-norhopano	969,95	1611,37	1185,51	10125,28	7064,73	4156,02	1354,09	6235,36	3486,38	<LD	72,56	4856,16	<LD	<LD
aaa20R24R-etilcolestano	191,91	122,07	157,35	1428,37	196,96	126,65	243,47	234,78	314,23	<LD	67,86	820,31	36,63	130,26
17a(H)-22.29.30-trisnorhopano	308,33	1732,94	44,47	1853,72	1284,50	599,83	423,24	663,52	251,90	<LD	0,00	2074,93	<LD	281,05
17a(H)21B(H)-hopano	1709,62	<LD	521,82	6479,87	<LD	<LD	1303,05	3148,80	<LD	<LD	100,67	4303,50	<LD	<LD
17a(H)21B(H)-22R-homohopano.	<LD	12245,01	<LD	18988,14	3222,16	<LD	<LD	327,85	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
17a(H)21B(H)-22S-homohopano	1290,11	113,69	1562,94	3849,17	8080,70	638,54	<LD	2144,98	<LD	<LD	1065,14	8529,81	<LD	<LD
aBB20R24S-metilcolestano	219,23	73,65	234,89	2861,41	310,93	<LD	377,16	199,28	<LD	<LD	0,00	3529,48	<LD	<LD
aBB20R24R-etilcolestano	286,52	266,94	149,12	840,92	688,20	60,84	325,41	263,76	352,32	<LD	106,32	831,81	<LD	221,50
Σ biom	5291,81	16225,22	4022,74	47042,54	20981,50	6082,43	4289,71	13352,56	4528,15	43,65	1490,58	25624,20	70,22	910,66

Fonte: o autor.

Tabela 27. Níveis de Biomarcadores (ng.g⁻¹) detectados nas amostras de sedimento superficial dos estuários dos rios Cocó e Ceará.

Biomarcadores	Estuário- Ceará				Estuário-Cocó			
	P0	P1	P2	P3	S0	S1	S2	S3
aaa-colestano	101,06	189,13	105,24	210,06	52,15	3085,48	274,26	85,65
aBB-colestano	213,48	133,06	< LD	< LD	< LD	79213,74	646,67	4,08
17a(H)21B(H)-30-norhopano	12615,92	< LD	3106,65	< LD	< LD	340864,84	25209,31	< LD
aaa20R24R-etilcolestano	266,68	443,06	< LD	117,30	< LD	14205,65	1041,08	88,92
17a(H)-22.29.30-trisnorhopano	983,44	< LD	< LD	< LD	10,38	10613,17	695,07	330,87
17a(H)21B(H)-hopano	8364,96	< LD	1839,45	< LD	< LD	91443,53	15716,57	589,97
17a(H)21B(H)-22R-homohopano.	1920,40	1625,45	566,64	< LD	< LD	29537,26	4547,24	< LD
17a(H)21B(H)-22S-homohopano	6503,06	< LD	< LD	< LD	< LD	161917,63	9938,10	1908,56
aBB20R24S-metilcolestano	1207,86	< LD	< LD	< LD	< LD	20658,59	2998,27	5,66
aBB20R24R-etilcolestano	615,34	< LD	< LD	< LD	< LD	31184,03	898,23	395,33
∑biom	32792,2	2390,7	5617,98	327,36	62,53	782723,92	61964,8	3409,04

Fonte: o autor.

Tabela 28. Níveis de n-alcenos (∑n-alc) detectados nas amostras de sedimento superficial do Porto de Fortaleza-CE, Brasil.

COMPOSTOS	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	PM6
n-C10	<LD	<LD	4,79	1,41	<LD	<LD
n-C11	2,39	32,66	184,81	498,74	<LD	414,96
n-C12	35,62	57,55	197,21	366,72	27,90	355,46
n-C13	233,66	227,36	524,01	1456,63	179,55	644,14
n-C14	1004,05	284,01	1151,31	1402,35	336,51	1200,03
n-C15	466,97	204,97	605,60	1258,80	230,13	630,16
n-C16	2597,34	369,89	2528,65	2006,03	519,42	1808,11
n-C17	570,84	197,80	1015,41	1072,49	202,16	670,44
pristano	29,70	29,56	166,94	108,20	181,29	72,73
n-C18	657,66	141,96	1000,08	653,54	192,36	592,18
fitano	26,27	19,11	94,33	61,97	534,62	44,18
n-C19	316,22	129,90	3014,83	465,12	497,22	801,84
n-C20	221,16	31,12	714,04	172,46	85,24	272,54

n-C21	80,67	41,46	1141,14	158,42	245,67	200,54
n-C22	52,22	17,21	205,80	64,93	44,80	82,39
n-C23	42,35	13,46	125,76	106,94	34,89	50,23
n-C24	58,30	15,87	150,11	93,77	44,82	69,77
n-C25	110,49	31,71	232,25	179,30	72,75	115,65
n-C26	239,50	169,83	248,18	207,54	64,02	121,90
n-C27	353,79	45,00	398,15	272,39	177,84	169,94
n-C28	587,03	124,63	293,98	244,88	174,03	173,30
n-C29	1373,25	7,73	658,47	326,22	1270,68	593,88
n-C30	933,66	88,69	243,20	228,22	213,68	154,55
n-C31	1644,03	37,31	282,26	217,67	665,44	462,94
n-C32	1013,11	79,77	127,86	136,34	139,20	157,37
n-C33	1110,53	29,72	535,13	176,34	349,96	437,77
n-C34	890,72	48,68	169,01	111,54	266,23	340,70
n-C35	1005,75	2032,57	531,71	216,30	229,17	1683,67
n-C36	900,89	21,31	6,53	122,11	92,21	117,09
n-C37	933,23	3,97	648,00	70,62	161,05	32,00
n-C38	999,44	16,73	111,20	48,89	156,76	53,58
(\sum n-alc)	18490,84	4551,54	17305,96	12505,47	7389,6	12524,04
\sum AT	154444,1	4730,19	82441,37	12696,55	344434,6	544523,3

Fonte: o autor.

<LD= abaixo do limite de detecção

\sum AT= Soma dos alifáticos totais (alcanos e biomarcadores)

\sum n-alc=Soma dos n-alcanos

Tabela 29. Níveis de n-alcanos (\sum n-alc) detectados nas amostras de sedimento superficial da Plataforma Continental, Brasil.

ALCANOS	PC1	PC2	PC3	PC4	PC6	PC5	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14
n-C10	n.d	n.d	0,70	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1,01	nd	n.d	n.d	n.d	n.d
n-C11	661,57	61,87	403,26	3,76	414,18	98,84	186,88	138,93	556,76	nd	23,21	873,84	n.d	622,67
n-C12	525,50	60,52	192,25	66,22	251,32	108,23	172,20	98,79	503,86	7,03	91,99	546,91	5,16	413,33
n-C13	1054,60	173,42	727,71	265,16	670,96	385,84	731,71	313,93	1085,29	62,06	313,63	1556,06	23,59	1266,57
n-C14	1534,37	270,66	570,49	845,35	893,96	631,42	806,40	428,96	1723,00	286,67	563,65	1781,35	85,44	1263,40
n-C15	3537,05	5600,54	406,97	277,98	24271,89	11269,68	2667,01	207,85	664,17	165,13	231,75	1117,92	42,94	768,68

Diagnóstico da Contribuição de Fontes de Poluição na Costa de Fortaleza usando Marcadores Moleculares de Petróleo e Cromatografia Bidimensional Abrangente

Oliveira, A.H.B.

n-C16	1831,10	332,95	606,14	808,94	1158,48	1110,01	1293,13	388,68	2043,05	539,27	658,41	2813,63	179,19	1356,35
n-C17	646,61	2305,09	256,44	225,94	7259,12	3559,78	467,52	140,35	651,49	153,01	249,12	1107,78	53,67	583,04
pristano	143,78	25,03	32,43	44,83	86,72	41,07	98,47	25,09	87,74	17,12	34,55	130,64	7,25	113,39
n-C18	523,24	104,62	176,40	201,33	408,29	406,40	529,80	106,98	523,16	164,76	212,42	1002,30	72,67	418,78
fitano	122,54	19,44	26,27	26,75	66,06	37,33	57,10	16,02	55,67	16,13	25,13	100,39	10,68	59,23
n-C19	2060,08	269,47	263,78	358,47	757,43	409,37	837,67	219,27	755,18	39,63	436,49	1469,08	33,08	905,76
n-C20	207,27	45,41	36,27	103,63	111,42	182,86	259,72	29,01	128,64	49,77	70,55	332,67	35,85	100,43
n-C21	339,39	72,34	133,20	95,31	265,68	98,27	455,13	113,08	198,24	29,36	88,83	370,05	25,96	273,17
n-C22	85,89	42,80	41,96	55,14	94,68	80,18	93,53	26,27	84,53	14,90	24,19	256,06	363,68	57,09
n-C23	586,26	43,30	42,24	49,43	175,09	49,97	64,11	27,54	67,55	13,21	154,06	239,11	16,57	237,20
n-C24	75,82	75,76	80,08	62,55	130,09	96,53	124,01	52,82	131,36	18,55	27,40	453,32	13,76	45,82
n-C25	98,92	55,24	125,81	92,47	171,88	134,96	191,83	82,91	191,82	26,58	33,91	558,99	14,67	73,85
n-C26	88,22	87,21	172,17	72,64	219,47	183,65	606,33	109,53	269,59	41,65	46,86	708,80	18,25	704,38
n-C27	132,67	55,25	254,76	122,99	267,03	217,57	384,67	135,60	328,88	31,12	46,05	823,96	15,78	76,07
n-C28	157,80	75,35	230,28	101,66	288,23	228,60	411,73	145,83	362,17	46,95	60,31	934,90	24,21	116,81
n-C29	189,21	50,46	243,18	248,27	348,98	257,51	427,18	171,60	424,39	17,75	48,72	1074,61	13,78	119,11
n-C30	125,49	40,55	182,55	89,67	211,41	175,55	258,91	122,40	285,02	24,07	38,64	709,17	17,45	79,58
n-C31	96,27	29,27	149,54	160,68	166,54	176,76	176,18	93,79	247,64	54,40	47,83	580,97	11,38	62,34
n-C32	88,49	30,16	140,06	129,75	164,02	131,39	253,28	78,79	195,49	12,34	67,71	485,39	12,09	61,84
n-C33	233,96	52,21	96,16	126,58	198,23	85,67	204,55	90,06	233,63	0,15	36,61	473,10	8,35	190,95
n-C34	166,45	112,82	107,34	221,25	69,51	99,95	86,93	65,97	161,31	3,62	133,99	361,33	15,76	68,90
n-C35	280,32	46,68	150,16	5281,22	620,43	260,41	289,07	104,85	185,41	9,03	81,50	683,79	12,02	393,88
n-C36	91,10	95945,76	90,61	83908,74	155723,28	130,53	61,88	40,76	173,22	6,09	42,68	354,32	n.d	201,47
n-C37	179,30	276,63	138,73	461,27	1000,05	379,81	748,83	225,88	241,38	17,10	38,48	118,15	8,16	156,07
n-C38	98,81	69,23	112,11	62,99	290,02	164,17	27,98	41,44	97,03	9,65	5,36	176,98	n.d	108,96
(\sum n-alc)	15962,08	106430	6190,05	94570,97	196754,5	21192,31	12973,74	3842,98	12657,68	1877,1	3934,03	22195,57	1141,39	10899,12
\sum AT	15962,08	106430	6190,05	94570,97	196754,5	21192,31	12973,74	3842,98	12657,68	1877,1	3934,03	22195,57	1141,39	10899,12

Fonte: o autor.

Tabela 30. Níveis de n-alcenos (Σ n-alc) detectados nas amostras de sedimento superficial dos estuários do rio Cocó e rio Ceará.

COMPOSTOS	<i>Estuário - Ceará</i>				<i>Estuário - Cocó</i>			
	P0	P1	P2	P3	S0	S1	S2	S3
n-C10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,24	<LD	<LD
n-C11	106,43	78,98	28,15	37,39	<LD	87,75	129,56	105,81
n-C12	58,21	89,30	39,80	43,49	3,43	66,77	104,33	116,88
n-C13	194,01	367,60	178,09	215,05	42,51	174,14	330,76	305,73
n-C14	201,46	553,63	269,16	257,70	113,15	279,25	383,31	424,35
n-C15	119,83	343,22	158,67	178,19	74,14	298,16	244,64	1028,35
n-C16	247,92	527,07	355,59	383,26	175,68	355,57	386,81	584,80
n-C17	113,36	306,21	118,63	139,67	69,09	191,44	223,16	1028,55
pristano	21,60	43,60	6,13	21,22	8,62	568,55	16,29	22,57
n-C18	98,52	198,80	128,30	139,49	64,45	243,54	122,09	247,08
fitano	16,37	28,87	9,01	17,75	10,26	332,46	67,59	25,20
n-C19	188,46	413,53	29,06	191,56	32,28	272,74	121,56	329,05
n-C20	36,72	86,74	82,75	91,97	25,08	119,24	55,65	171,47
n-C21	71,43	143,33	55,79	71,65	18,71	157,63	60,83	152,29
n-C22	19,71	41,59	27,16	30,37	14,19	44,13	31,11	49,16
n-C23	15,10	66,70	31,85	25,97	15,98	171,62	52,47	39,89
n-C24	24,67	60,18	34,24	42,09	25,60	129,23	64,41	53,12
n-C25	45,23	228,30	105,81	81,88	47,55	4692,02	221,58	100,29
n-C26	6,66	126,44	74,04	70,76	51,15	478,70	138,48	119,38
n-C27	75,02	411,97	218,59	133,59	117,25	15315,85	750,30	262,76
n-C28	73,64	232,96	133,29	106,44	95,85	3073,83	436,99	279,05
n-C29	127,62	1509,62	724,94	289,39	430,59	202648,65	6720,78	708,18
n-C30	69,26	240,25	175,35	94,14	100,65	2412,83	436,33	403,81
n-C31	95,06	608,03	370,81	173,29	140,52	6792,08	710,02	1027,97
n-C32	70,16	217,47	105,60	88,92	74,00	2284,36	348,53	414,46
n-C33	75,43	281,81	184,39	90,62	84,02	9034,70	393,64	762,54
n-C34	58,01	84,00	89,75	62,66	53,40	2248,99	210,88	164,79
n-C35	138,19	506,74	99,90	303,78	131,95	33950,38	1026,36	1077,24

n-C36	16,38	104,65	87,29	41,65	32,39	833,35	171,23	84,15
n-C37	178,53	282,25	93,83	32,46	120,87	193,09	142,11	228,15
n-C38	146,46	35,77	83,86	10,97	133,09	191,08	196,39	113,88
(Σ n-alc)	2709,45	8219,61	4099,83	3467,37	2306,45	287642,37	14298,19	10430,95

Fonte: o autor.

Tabela 31. Níveis de HPAs (ng.g-1) detectados nas amostras de sedimento superficial do Porto de Fortaleza-CE, Brasil.

HPAs	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	PM6
Naftaleno	<LD	2,91	15,36	11,53	<LD	11,39
2-metilnaftaleno	<LD	1,34	14,00	3,42	<LD	0,79
1-metilnaftaleno	<LD	<LD	9,34	2,23	<LD	<LD
1,6-dimetilnaftaleno	<LD	4,54	34,01	1,59	0,25	<LD
1,2-dimetilnaftaleno	<LD	<LD	7,87	0,50	<LD	<LD
2,3,5-trimetilnaftaleno	<LD	0,52	3,57	2,20	<LD	<LD
Bifenil	<LD	<LD	1,16	<LD	<LD	<LD
Acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibenzofuran	0,99	1,52	2,32	0,89	0,68	1,23
Fluoreno	1,48	3,98	6,94	0,95	1,43	1,48
1-metilfluoreno	1,84	3,85	4,89	1,05	2,55	1,87
Dibenzotiofeno	1,90	4,87	3,62	1,23	3,31	2,59
4,6-dimetildibenzotiofeno	0,70	2,31	3,02	0,69	2,25	1,43
Fenantreno	16,86	18,00	44,36	7,99	28,96	16,07
Antraceno	3,22	5,38	7,34	2,43	7,83	5,13
Carbazol	5,52	21,18	11,90	4,29	11,79	10,19
1-metilfenantreno	2,94	1,25	5,40	0,64	1,37	4,00
9-etil-10-metilfenantreno	5,93	6,29	9,00	0,04	29,07	15,89
Fluoranteno	6,69	8,38	10,18	0,03	24,38	14,84
Pireno	2,03	3,58	2,91	0,03	4,10	3,19
1-metilpireno	5,73	9,94	8,94	0,09	32,02	17,53
benzo(a)antraceno	3,80	6,57	6,06	0,05	6,53	5,15

Trifenileno	1,76	4,70	4,46	0,00	26,02	10,97
Criseno	2,75	4,95	5,03	0,06	6,45	5,35
6-metilcriseno	1,08	2,36	1,39	0,02	7,70	1,65
6-etilcriseno	3,87	3,48	0,00	0,01	33,32	15,75
benz(b)fluoranteno	1,08	1,61	3,47	0,01	22,34	11,05
benz(k)fluoranteno	1,08	1,61	3,47	0,01	0,53	22,34
benzo(e)pireno	2,07	3,14	5,14	0,00	16,24	10,86
benzo(a)pireno	3,32	3,81	3,39	0,00	20,07	9,32
Perileno	7,23	38,21	11,88	0,00	21,53	16,78
dibenzo(a,h)antraceno	38,61	14,57	46,42	<LD	93,74	151,82
indeno(1,2,3-cd)pireno	4,49	6,21	5,03	0,01	25,47	14,21
benzo(g,h,i)perileno	4,80	7,07	6,94	0,01	27,48	19,75
C1-naftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C2-naftaleno	<LD	<LD	29,28	<LD	<LD	<LD
C3-naftaleno	<LD	<LD	54,61	8,62	<LD	<LD
C4-naftaleno	<LD	<LD	59,67	<LD	<LD	<LD
C1-Fluoreno	<LD	<LD	10,72	<LD	3,21	<LD
C2-Fluoreno	15,56	46,32	660,81	<LD	297,57	19677,01
C3-Fluoreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C1-dibenzotiofeno	<LD	<LD	41,93	<LD	2,95	<LD
C2-dibenzotiofeno	<LD	<LD	19,01	<LD	<LD	<LD
C3-dibenzotiofeno	<LD	<LD	137,69	<LD	21,15	<LD
C4-dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C1-fenantreno	57,60	198,93	2787,36	14,66	1031,07	48276,25
C2-fenantreno	<LD,	<LD	10,18	<LD	0,18	<LD
C3-fenantreno	<LD	12,51	<LD	<LD	<LD	<LD
C4-fenantreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C1-pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	6,84	<LD
C2-pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	6,03	<LD
C3-pireno	<LD4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C4-pireno	<LD	0,39	<LD	<LD	7,02	<LD

C1-criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	17,03	<LD
C2-criseno	<LD	1,52	<LD	<LD	5,56	<LD
C3-criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Σ HPAs	208,9	456,19	4116,6	65,27	1855,49	68333,54

Fonte: o autor.

Tabela 32. Níveis de HPAs (ng.g^{-1}) detectados nas amostras de sedimento superficial da Plataforma interna de Fortaleza-CE, Brasil.

HPAs	PC1	PC2	PC3	PC4	PC6	PC5	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14
Naftaleno	1,92	<LD	<LD	<LD	2,23	<LD	<LD	<LD	1,43	<LD	<LD	10,69	<LD	0,99
2-metilnaftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,50	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1-metilnaftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,53	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1,6-dimetilnaftaleno	9,94	<LD	0,41	<LD	1,37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,29	7,13
1,2-dimetilnaftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,43	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,3,5-trimetilnaftaleno	0,20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,72	<LD	<LD	0,86	<LD	<LD
Bifenil	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD
Acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	17,92	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibenzofuran	1,00	<LD	0,06	0,27	0,65	0,05	1,99	0,05	1,11	0,08	0,24	2,96	1,46	0,75
Fluoreno	2,56	0,26	0,73	0,98	0,85	0,67	5,86	0,40	3,32	0,14	0,80	5,49	1,12	1,46
1-metilfluoreno	2,43	0,83	1,29	1,11	1,65	1,52	5,47	1,96	2,62	0,52	1,48	4,61	2,95	1,69
Dibenzotiofeno	2,45	1,18	1,60	1,83	2,23	2,04	7,05	1,57	3,14	0,53	1,00	5,26	2,05	2,34
4,6-dimetildibenzotiofeno	1,35	0,63	0,86	0,84	1,48	1,01	2,60	0,78	1,49	0,19	0,46	3,08	0,63	1,17
Fenantreno	17,64	5,78	8,69	11,37	13,44	9,15	85,20	7,69	19,33	3,36	9,82	32,82	2,35	14,09
Antraceno	4,15	2,27	3,16	2,96	4,01	3,55	32,45	3,13	4,72	1,02	2,90	8,29	3,85	3,46
Carbazol	14,24	6,50	5,90	10,76	12,20	10,47	19,86	5,81	14,46	2,03	5,18	22,74	32,20	15,32
1-metilfenantreno	2,49	0,61	1,73	0,81	1,79	2,25	5,30	0,98	1,13	0,60	0,80	2,31	0,97	0,79
9-etil-10-metilfenantreno	2,10	0,77	0,90	1,93	1,30	0,97	41,43	0,89	2,00	1,52	1,04	3,73	0,13	0,06
Fluoranteno	1,84	0,78	1,03	1,90	1,10	0,85	37,19	0,96	1,73	1,51	0,91	4,44	0,12	0,06
Pireno	0,96	0,56	0,79	0,88	0,73	0,62	3,52	0,63	1,03	9,27	0,58	1,66	0,11	0,04
1-metilpireno	2,69	1,63	1,68	2,70	1,98	1,80	34,90	1,86	3,00	2,23	1,78	6,00	0,29	0,10
benzo(a)antraceno	1,55	0,96	0,93	1,75	1,15	1,02	5,98	1,05	1,67	1,17	0,95	2,91	0,23	0,05
Trifenileno	0,40	<LD	0,07	1,02	0,21	<LD	30,40	0,02	<LD	0,21	0,24	0,71	0,07	0,00
Criseno	1,43	0,94	1,01	1,13	1,10	0,87	2,31	0,95	1,46	1,47	0,83	2,35	0,25	0,08
6-metilcriseno	1,66	0,39	0,68	0,51	0,95	0,85	0,91	1,09	0,69	1,37	0,39	1,17	0,35	0,04

*Diagnóstico da Contribuição de Fontes de Poluição na Costa de Fortaleza usando Marcadores Moleculares de
Petróleo e Cromatografia Bidimensional Abrangente*

Oliveira, A.H.B.

6-etilcriseno	2,53	3,62	2,94	5,83	3,35	2,67	142,56	2,34	4,27	0,68	3,35	8,85	3,05	3,81
benzo(b)fluoranteno	3,46	1,91	2,37	5,49	2,98	2,02	49,75	2,16	6,69	0,53	1,92	10,18	2,82	3,09
benzo(k)fluoranteno	2,82	3,09	3,46	1,91	2,37	5,49	2,98	2,02	49,75	2,16	6,69	1,92	10,18	2,82
benzo(e)pireno	3,75	1,89	2,22	4,57	3,32	3,54	88,74	3,25	4,43	0,53	2,12	15,04	3,46	3,52
benzo(a)pireno	3,23	2,13	1,77	4,65	1,12	0,89	161,82	0,55	4,61	0,31	0,55	13,35	3,09	1,91
Perileno	3,98	1,57	1,04	45,13	1,55	1,35	90,64	2,53	10,27	0,45	0,78	4,16	11,85	3,39
dibenzo(a,h)antraceno	<LD	3,53	<LD	<LD	<LD	<LD	525,79	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno(1,2,3-cd)pireno	9,24	5,85	6,14	8,97	7,98	4,84	139,65	7,24	13,21	0,78	3,85	24,25	2,93	5,39
benzo(g,h,i)perileno	7,41	13,15	5,76	9,35	6,69	6,60	161,02	35,08	12,61	0,42	8,46	25,98	10,03	62,20
C1-naftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C2-naftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	12,02	<LD	<LD	<LD	<LD	23,74	<LD	<LD
C3-naftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C4-naftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,28	<LD	<LD	<LD	<LD	37,32	<LD	<LD
C1-Fluoreno	<LD	12,48	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	47,64	26,06
C2-Fluoreno	<LD	12,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	192,69	34,87
C3-Fluoreno	<LD	16,31	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	53,04	23,96
C1-dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	13,14	<LD
C2-dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	123,62	<LD
C3-dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,45	<LD
C4-dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	181,99	<LD	<LD	5,30	<LD
C1-fenantreno	17,21	<LD	<LD	6,11	<LD	<LD	52,47	28,92	<LD	<LD	26,91	<LD	48,06	<LD
C2-fenantreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,19	<LD
C3-fenantreno	61,79	<LD	<LD	2,78	3,24	<LD	5,63	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	20,63	17,62
C4-fenantreno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C1-pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,61	<LD	<LD	0,38	<LD	<LD	<LD	<LD
C2-pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,76	<LD	<LD	3,48	<LD	<LD	<LD	<LD
C3-pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,98	<LD
C4-pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,57	<LD
C1-criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	44,62	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,91	<LD
C2-criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	20,30	<LD
C3-criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ΣHPAs	186	98,56	53,76	135,63	80,65	59,6	1827,7	111,89	123,6	216,77	77,34	285,02	634,17	235,44

Fonte: o autor.

Tabela 33. Níveis de HPAs (ng.g-1) detectados nas amostras de sedimento superficial da Plataforma interna dos estuários do rio Cocó e Ceará, Fortaleza-CE, Brasil.

HPAs	Estuário - Ceará				Estuário - Cocó			
	P0	P1	P2	P2	S0	S1	S2	S3
Naftaleno	7,26	18,11	< LD	< LD	< LD	20,02	50,55	248,79
2-metilnaftaleno	< LD	5,22	< LD	< LD	< LD	3,09	7,57	53,92
1-metilnaftaleno	< LD	1,52	< LD	< LD	< LD	1,27	14,9	45,41
1,6-dimetilnaftaleno	< LD	3,04	< LD	< LD	< LD	24,58	0,28	14,99
1,2-dimetilnaftaleno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5,26
2,3,5-trimetilnaftaleno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,71	< LD	5,23
Bifenil	< LD	2,29	< LD	< LD	< LD	1,76	0,15	8,62
Acenaftileno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Acenafteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Dibenzofuran	1,05	1,81	< LD	0,48	< LD	0,22	1,1	1,12
Fluoreno	1,54	3,92	< LD	2,2	0,46	14,02	1,63	4,4
1-metilfluoreno	1,1	3,29	0,76	3,33	0,7	8,75	2,9	6,14
Dibenzotiofeno	2,14	4,57	0,56	3,55	1,55	12,56	4,03	12,91
4,6-dimetildibenzotiofeno	1,6	4,89	0,35	2,27	0,83	16,57	2,65	16,14
Fenantreno	17,45	35,56	0,83	19,67	4,63	32,66	14,62	21,05
Antraceno	4,83	9,46	1,47	7,38	2,87	10,99	5,41	4,55
Carbazol	8,36	12,34	2,99	15,1	5,95	12,34	11,24	10,1
1-metilfenantreno	1,74	3,59	0,56	4,4	0,68	16,85	1,3	2,8
9-etil-10-metilfenantreno	4,99	6,91	0,12	2,78	0,22	3,61	1,28	0,94
Fluoranteno	4,02	4,77	0,1	2,6	0,25	4,77	1,74	0,99
Pireno	0,66	0,88	0,14	1,21	0,25	2,66	0,82	0,48
1-metilpireno	4,63	5,41	0,3	3,54	0,47	3,31	2,14	1,3
benzo(a)antraceno	1,1	4,27	0,17	2,23	0,29	1,82	1,14	0,71
Trifenileno	3,46	4,39	< LD	1,47	0,04	4,69	0,45	0,19
Criseno	0,95	1,3	0,17	1,41	0,34	2,93	1,07	1,15
6-metilcriseno	0,29	0,52	0,09	0,62	0,11	1,99	0,5	0,38
6-etilcriseno	20,68	37,58	1,02	11,13	1,51	96,67	3,83	3,18
benz(b)fluoranteno	7,62	12,5	1,02	5,05	0,9	95,49	2,72	2,47

benz(k)fluoranteno	13,56	23,75	0,23	6,47	0,99	5,62	2,05	1,36
benzo(e)pireno	19,88	29,85	0,24	8,2	1,02	136,69	5,94	6,39
benzo(a)pireno	14,88	18,14	0,17	10,29	1,7	75,84	7,47	1,69
Perileno	115,35	430,99	< LD	< LD	< LD	436,63	< LD	< LD
dibenzo(a,h)antraceno	28,33	42,97	1,35	18,62	3,59	28,04	9,88	3,68
indeno(1,2,3-cd)pireno	33,01	50,83	0,71	19,15	2,14	336,06	9,36	4,41
benzo(g,h,i)perileno	320,48	784,67	13,35	153,15	31,49	1413,21	168,72	490,75
C1-naftaleno	7,26	18,11	< LD	< LD	< LD	20,02	50,55	248,79
C2-naftaleno	< LD	5,22	< LD	< LD	< LD	3,09	7,57	53,92
C3-naftaleno	< LD	1,52	< LD	< LD	< LD	1,27	14,9	45,41
C4-naftaleno	< LD	3,04	< LD	< LD	< LD	24,58	0,28	14,99
C1-Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5,26
C2-Fluoreno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,71	0	5,23
C3-Fluoreno	< LD	2,29	< LD	< LD	< LD	1,76	0,15	8,62
C1-dibenzotiofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C2-dibenzotiofeno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
C3-dibenzotiofeno	1,05	1,81	< LD	0,48	< LD	0,22	1,1	1,12
C4-dibenzotiofeno	1,54	3,92	< LD	2,2	0,46	14,02	1,63	4,4
C1-fenantreno	1,1	3,29	0,76	3,33	0,7	8,75	2,9	6,14
C2-fenantreno	2,14	4,57	0,56	3,55	1,55	12,56	4,03	12,91
C3-fenantreno	1,6	4,89	0,35	2,27	0,83	16,57	2,65	16,14
C4-fenantreno	17,45	35,56	0,83	19,67	4,63	32,66	14,62	21,05
C1-pireno	4,83	9,46	1,47	7,38	2,87	10,99	5,41	4,55
C2-pireno	8,36	12,34	2,99	15,1	5,95	12,34	11,24	10,1
C3-pireno	1,74	3,59	0,56	4,4	0,68	16,85	1,3	2,8
C4-pireno	4,99	6,91	0,12	2,78	0,22	3,61	1,28	0,94
C1-criseno	4,02	4,77	0,1	2,6	0,25	4,77	1,74	0,99
C2-criseno	0,66	0,88	0,14	1,21	0,25	2,66	0,82	0,48
C3-criseno	4,63	5,41	0,3	3,54	0,47	3,31	2,14	1,3
Σ HPAs	1,1	4,27	0,17	2,23	0,29	1,82	1,14	0,71

Fonte: o autor.

Tabela 34. Correlação de Pearson (p) entre o Σ biom e os parâmetros do sedimento superficial do Porto do Mucuripe, Fortaleza-CE, Brasil.

	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	PM6	p (pearson)
Σ biom	135953,30	178,65	65135,41	191,08	337045,00	531999,30	
%CO	2,36	2,33	2,06	1,00	2,69	2,49	0,59
% Areia	1,50	6,84	6,32	63,99	4,24	2,11	-0,46
% Lama (silte+argila)	98,50	93,16	93,68	36,01	95,76	97,88	0,46

Fonte: O autor.

Tabela 35. Correlação de Pearson (p) entre o Σ n-alc e os parâmetros do sedimento superficial do Porto do Mucuripe, Fortaleza-CE, Brasil.

	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	PM6	r (pearson)
(Σ n-alc)	18490,84	4551,54	17305,96	12505,47	7389,60	12524,04	
%CO	2,36	2,33	2,06	1,00	2,69	2,49	-0,20
% Areia	1,50	6,84	6,32	63,99	4,24	2,11	-0,01
% Lama (silte+argila)	98,50	93,16	93,68	36,01	95,76	97,88	0,01

Fonte: O autor.

Tabela 36. Correlação de Pearson (p) entre o Σ HPAs e os parâmetros do sedimento superficial do Porto do Mucuripe, Fortaleza-CE, Brasil.

	PM1	PM2	PM3	PM4	PM5	PM6	r (pearson)
Σ HPAs	208,90	456,19	4116,60	65,27	1855,49	68333,54	
%CO	2,36	2,33	2,06	1,00	2,69	2,49	0,29
% Areia	1,50	6,84	6,32	63,99	4,24	2,11	-0,26
% Lama (silte+argila)	98,50	93,16	93,68	36,01	95,76	97,88	0,26

Fonte: O autor.

Tabela 37. Correlação de Pearson (p) entre o Σ biom e os parâmetros do sedimento superficial da Plataforma Continental interna, Fortaleza-CE, Brasil.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC6	PC5	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14	r (pearson)
Σ biom	5291,81	16225,22	4022,74	47042,54	20981,50	6082,43	4289,71	13352,56	4528,15	43,65	1490,58	25624,20	70,22	910,66	
%CO	0,51	0,05	nd	0,87	nd	nd	0,18	0,37	0,25	0,65	0,21	0,99	0,48	0,50	0,54
% Areia	87,00	97,80	70,20	19,70	94,50	67,50	88,00	11,60	81,00	85,25	62,20	62,70	88,90	96,90	-0,54
% Lama (silte+argila)	6,00	2,20	1,20	80,20	1,30	1,00	0,10	88,40	18,80	14,74	37,80	37,10	1,20	1,60	0,59

Fonte: O autor.

Tabela 38. Correlação de Pearson (p) entre o Σ n-alc e os parâmetros do sedimento superficial da Plataforma Continental interna, Fortaleza-CE, Brasil.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC6	PC5	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14	r (pearson)
(Σ n-alc)	15962,08	106430,00	6190,05	94570,97	196754,50	21192,31	12973,74	3842,98	12657,68	1877,10	3934,03	22195,57	1141,39	10899,12	
%CO	0,51	0,05	nd	0,87	nd	nd	0,18	0,37	0,25	0,65	0,21	0,99	0,48	0,50	0,01
% Areia	87,00	97,80	70,20	19,70	94,50	67,50	88,00	11,60	81,00	85,25	62,20	62,70	88,90	96,90	0,12
% Lama (silte+argila)	6,00	2,20	1,20	80,20	1,30	1,00	0,10	88,40	18,80	14,74	37,80	37,10	1,20	1,60	-0,04

Fonte: O autor.

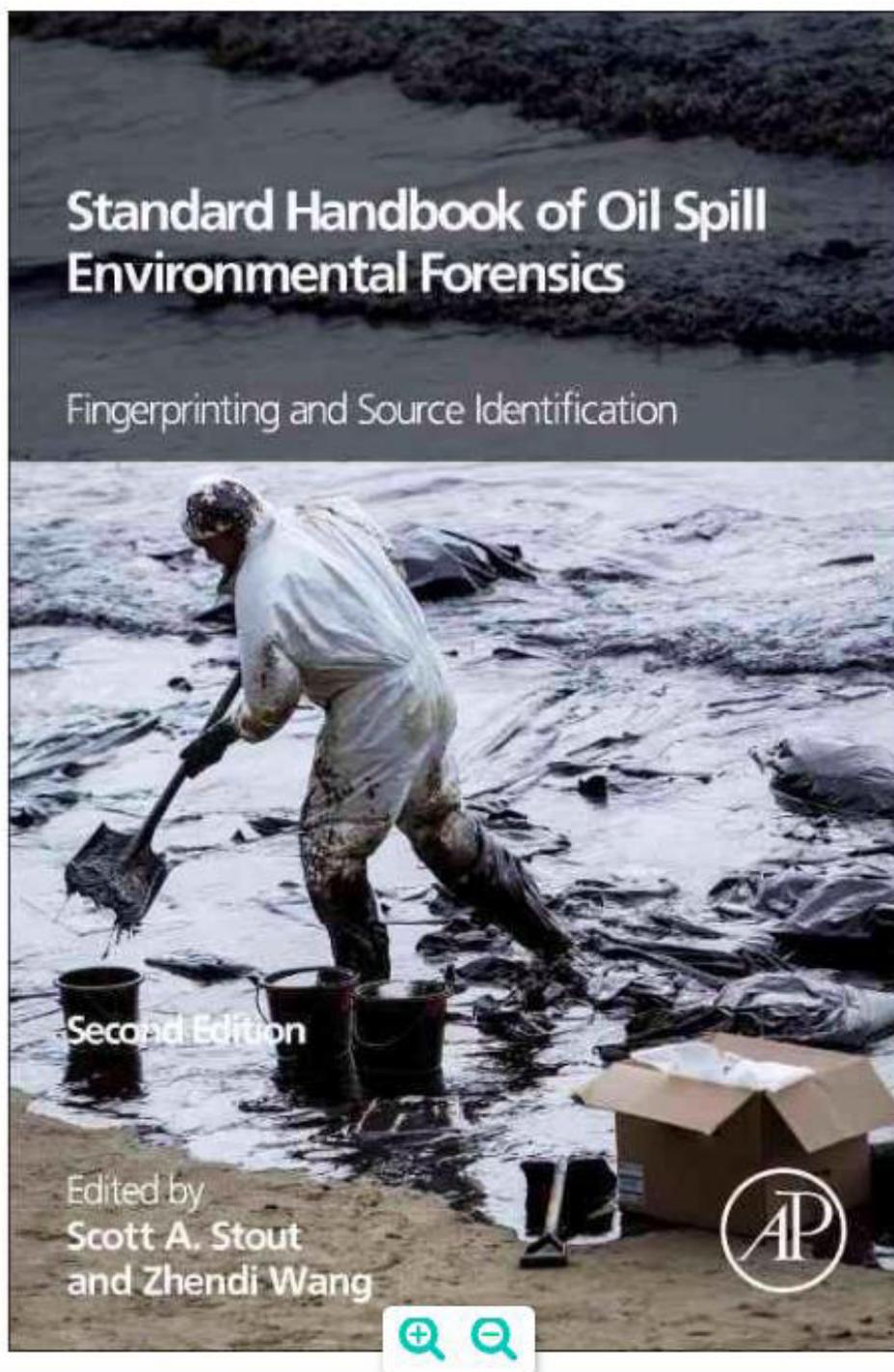
Tabela 39. Correlação de Pearson (p) entre o Σ HPAs e os parâmetros do sedimento superficial da Plataforma Continental interna, Fortaleza-CE, Brasil.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC6	PC5	PC7	PC8	PC9	PC10	PC11	PC12	PC13	PC14	r (pearson)
Σ HPAs	186,00	98,56	53,76	135,63	80,65	59,60	1827,70	111,89	123,60	216,77	77,34	285,02	634,17	235,44	
%CO	0,51	0,05	nd	0,87	nd	nd	0,18	0,37	0,25	0,65	0,21	0,99	0,48	0,50	-0,22
% Areia	87,00	97,80	70,20	19,70	94,50	67,50	88,00	11,60	81,00	85,25	62,20	62,70	88,90	96,90	0,23
% Lama (silte+argila)	6,00	2,20	1,20	80,20	1,30	1,00	0,10	88,40	18,80	14,74	37,80	37,10	1,20	1,60	-0,24

Fonte: O autor.

9. PUBLICAÇÕES GERADAS DURANTE O CURSO

9.1. Capítulo de Livro: *Chapter 8: Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) in studying the source, transport and fate of petroleum hydrocarbons in the environment.*



9.2. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate". *Science of the Total Environment*, v. 542, p.254-263, 2016.

Science of the Total Environment 542 (2016) 254–263



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate



André H.B. Oliveira ^a, Rivelino M. Cavalcante ^{a,*}, Wersângela C. Duavi ^a, Gabrielle M. Fernandes ^a, Ronaldo F. Nascimento ^b, Maria E.L.R. Queiroz ^c, Kamila V. Mendonça ^d

^a Laboratory for Assessment of Organic Contaminants (LACOr), Institute of Marine Sciences, Federal University of Ceará (LABOMAR-UFC), Av. Abolição, 3207-Meirales, CEP: 60165-081 Fortaleza, CE, Brazil

^b Laboratory of Analysis Traces (LAT), Department of Chemistry, Federal University of Ceará, CEP: 60000-000 Fortaleza, CE, Brazil

^c Laboratory of Environmental Chemistry (LAQIA), Department of Chemistry, Federal University of Viçosa, CEP: 36570-900 Viçosa, MG, Brazil

^d Laboratory of Economics, Law and Sustainability (LEDS), Institute of Marine Sciences, Federal University of Ceará, CEP: 60165-081 Fortaleza, CE, Brazil

HIGHLIGHTS

- The legacy of the use of banned OCPs was evaluated in the Brazilian tropical semi-arid region.
- The temporal pattern indicates the application of DDTs in the past and possibly recent pollutant input.
- A high ecological risk is estimated to γ -HCH and heptachlor.
- The heptachlor, γ -HCH and HCB concentrations depend on the organic and inorganic fractions of sediment, whereas the α -endosulfan and DDTs solely on the organic fraction.

GRAPHICAL ABSTRACT



9.3. Contamination of aquatic environments by 'urban pesticides': the case of Cocó and Ceará Rivers. Fortaleza - Ceará. Brazil. *Química Nova (Impresso)*. v. 38. p. 1678-7064. 2015.

<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150055>

Quim. Nova, Vol. 38, No. 5, 622-630, 2015

CONTAMINAÇÃO DE AMBIENTES AQUÁTICOS POR "AGROTÓXICOS URBANOS": O CASO DOS RIOS COCÓ E CEARÁ, FORTALEZA – CEARÁ, BRASIL

Wersângela C. Duav^a, Allyne F. Gama^a, Pollyana C. V. Morais^a, André H. B. de Oliveira^a, Ronaldo F. do Nascimento^b e Rivelino M. Cavalcante^{a,*}

^aInstituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, 60165-081 Fortaleza – CE, Brasil

^bDepartamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 09/09/2014; aceito em 20/01/2015; publicado na web em 14/04/2015

CONTAMINATION OF AQUATIC ENVIRONMENTS BY "URBAN PESTICIDES": THE CASE OF COCÓ AND CEARÁ RIVERS, FORTALEZA - CEARÁ, BRAZIL. Pesticides are used mostly in rural areas for agriculture, but urban pest control, public health campaigns, and household and veterinary products can also be important sources of these contaminants. This aim of this study was to estimate household pesticide contamination in sediments of two urban estuaries due to pest control: Cocó and Ceará rivers located in the metropolitan area of Fortaleza, Ceará, Brazil. Cypermethrin and malathion were found in both rivers. Cypermethrin levels had the same magnitudes as other studied urban areas and were highest in the estuary, while malathion was similar in both fluvial and estuarine zones.

Keywords: pest control; estuarine zones; household cleaning products.

9.4. Removal of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent. Desalination and Water Treatment (Print). v. X. p. 1-14. 2015.



[Click for updates](#)

Desalination and Water Treatment

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>

Removal of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent

Sarah Abreu Moreira^a, Diego Quadros Melo^b, Ari C. Alves de Lima^a, Francisco Wagner Sousa^a, André Gadelha Oliveira^b, André Henrique B. Oliveira^b & Ronaldo Ferreira Nascimento^b

^a Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Tecnologia, Bloco 713-CEP: 60455-900, Fortaleza, Ceará, Brazil

^b Laboratório de Análise Traço, Departamento de Química Analítica e Físico Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Centro de Ciências, Bloco 940-CEP: 60451-970, Fortaleza, Ceará, Brazil

Published online: 23 Apr 2015.

To cite this article: Sarah Abreu Moreira, Diego Quadros Melo, Ari C. Alves de Lima, Francisco Wagner Sousa, André Gadelha Oliveira, André Henrique B. Oliveira & Ronaldo Ferreira Nascimento (2015): Removal of Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using cashew peduncle bagasse as an eco-friendly biosorbent, Desalination and Water Treatment, DOI: [10.1080/19443994.2015.1037355](https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1037355)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1037355>

9.5. Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. Química Nova (Impresso). v. 36. p. 462-467. 2013.

Quim. Nova, Vol. 36, No. 3, 462-467, 2013

Nota Técnica

INVENTÁRIO DE AGROTÓXICOS E RISCO DE CONTAMINAÇÃO QUÍMICA DOS RECURSOS HÍDRICOS NO SEMIÁRIDO CEARENSE

Allyne F. Gama, André H. B. de Oliveira e Rivelino M. Cavalcante*

Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Av. Abolição, 3207, 60165-081 Fortaleza – CE, Brasil

Recebido em 30/3/12; aceito em 24/9/12; publicado na web em 18/2/13

INVENTORY OF PESTICIDES AND RISK OF CHEMICAL CONTAMINATION OF HYDRIC RESOURCES IN THE SEMIARID CEARENSE. The first diagnosis of risk of environmental contamination was conducted for an area of intense agricultural activity in the semiarid cearense (Baixo Jaguaribe and Litoral de Aracati area). We verified the use of 201 rural products (pesticides) in the region, comprising 151 active ingredients. Regarding the active ingredients evaluated, 15.9% were associated with sediment and 29.8% were dissolved in surface water. The study showed that 13.2% to 36.4% of the active ingredients evaluated were classified as potential contaminants of groundwater resources. The study also revealed the most abundant pesticides and which environmental compartment must be evaluated.

Keywords: risk assessment; semiarid cearense; pollution.